



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Programa de Pós Graduação em Química - Mestrado



**SÍNTESE DE FOTOCATALISADORES POR MÉTODO DE MOLTEN
SALT E TERMOOXIDAÇÃO DE COMPLEXOS DE Ti E Nb PARA
APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE AMBIENTAL**

Ana Paula Floriano Santos

Prof. Dr. Amilcar Machulek Junior

Campo Grande- 2012



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Programa de Pós Graduação em Química - Mestrado



SÍNTESE DE FOTOCATALISADORES POR MÉTODO DE MOLTEN SALT E TERMOOXIDAÇÃO DE COMPLEXOS DE Ti E Nb PARA APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE AMBIENTAL

Ana Paula Floriano Santos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química – nível de Mestrado – da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, para obtenção do título de Mestre em Química (área de concentração: Química).

Prof. Dr. Amilcar Machulek Junior

Campo Grande- 2012

“À minha mãe que me proveu tudo que eu precisei para concluir mais esta jornada e me apoiou e incentivou desde o início.”

Agradecimentos

Aos meus pais, pela vida, apoio e amor;

Ao Prof. Dr. Amilcar Machulek Junior pela orientação, paciência e pela oportunidade concedida de fazer parte de seu grupo de pesquisa, e pelo meu crescimento intelectual, profissional e pessoal;

Aos Professores Dr. Fauze J. Anaissi, Samuel Leite e Lincoln Oliveira por todo apoio fornecido durante a pesquisa.

Aos professores do programa de pós-graduação e graduação da UFMS;

Aos colegas, Hebert, Keurison, Luiz Felipe, Marcelo, Thiago e Filipe pelo auxílio nas medidas;

Aos amigos e parceiros de laboratório, Rodrigo Cavalcante, Fábio Gozzi, Dayana Doffinger, Juliana Jorge, Roberto Medeiros, Vitor Ruffo;

À Ana Paula Pereira, companheira e parceira no dia a dia, uma amizade para se levar para além das paredes do laboratório;

Ao Daniel Aigner, por ser tão importante pra mim, me ajudando a pensar melhor e ver a situação como um todo antes de agir e me incitando a sempre a ser o melhor que eu puder;

À Universidade Federal de Mato Grosso do Sul;

Ao CNPq, Capes e FUNDECT pelo apoio financeiro.

*“What if I say I'm not like the others
What if I say I'm not just another one of your plays
You're the pretender
What if I say that I'll never surrender”
(The pretender – Foo Fighters)*

Resumo

SANTOS, A. P. F. **Síntese de fotocatalisadores por método de Molten Salt e termooxidação de complexos de Ti E Nb para utilização em Fotocatálise Ambiental. 2012.** Dissertação de mestrado – Programa de pós-graduação – mestrado em Química. Fundação Universidade Federal do Mato Grosso do Sul. Campo Grande.

A crescente demanda e necessidade de fontes de água limpa devido ao rápido desenvolvimento da industrialização, crescimento populacional e longas estiagens tem se tornado um problema global. Várias tecnologias avançadas têm sido recentemente utilizadas no tratamento de efluentes. Os processos oxidativos avançados têm se destacado devido aos resultados satisfatórios na remoção de diversos compostos orgânicos. Neste contexto, o principal objetivo deste trabalho foi sintetizar partículas de TiO_2 pelo método de Molten Salt e TiO_2 , Nb_2O_5 e composições por termooxidação de complexos de titânio e nióbio com 8-hidroquinolina como ligante para aplicação em fotocatalise. Para o teste da atividade fotocatalítica dos óxidos sintetizados foi utilizado o composto modelo Azul de Metileno. A caracterização dos materiais sintetizados se deu por difração de raios X, espectroscopia de infravermelho, reflectância difusa, análise elementar, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva. Para testar a atividade fotocatalítica, foram realizados experimentos de fotodegradação do substrato modelo, onde foi observado que o óxido $TiO_2[K]$ foi o melhor dentre os sintetizados por Molten Salt se igualando em relação a degradação e se diferenciando por taxa de mineralização correspondente a metade da obtida com o P25, diferença relativizada devido à sua síntese demandar menor quantidade de energia, o que cumpre um dos princípios da química verde, que deve ser levado em consideração em se tratando de síntese para aplicações ambientais. Dentre os complexos sintetizados por termooxidação dos complexos de 8-hidroquinolina a composição 10% Nb se destacou como maior taxa de degradação, por sua cristalinidade mais semelhante ao P25 e apenas recobrimento com Nb e não a incorporação do mesmo em sua rede cristalina como observado na composição 50%.

Palavras chave: Fotocatálise heterogênea; TiO_2 ; Nb_2O_5 ; complexos de 8-hidroquinolina.

Abstract

SANTOS, A. P. F. **Synthesis of photocatalysts by Molten Salt Method and termooxidação complexes of Ti and Nb for use in Environmental Photocatalysis. 2012.** Dissertation - graduate program - Masters in Chemistry. Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande.

The growing demand and need for clean water sources due to the rapid development of industrialization, population growth and long droughts have become a global problem. Many advanced technologies have recently been used in wastewater treatment. The advanced oxidation processes have been shown a satisfactory outcome due to the removal of various organic compounds. In this context, the main objective of this study was to synthesize TiO_2 particles by Molten Salt Synthesis and TiO_2 , Nb_2O_5 and compositions by thermooxidation of titanium and niobium with 8-hydroquinoline complexes for application in photocatalysis. To test the photocatalytic activity of the synthesized oxides the model compound Methylene Blue was used. The characterization of the synthesized materials was done by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, diffuse reflectance, elemental analysis, scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy. To test the photocatalytic activity, experiments were performed to model the photodegradation of the substrate, where it was observed that the oxide TiO_2 [K] is the best among the synthesized by Molten Salt equaling against degradation and differentiating through mineralization rate corresponding half of that obtained with the P25, due to the difference in relative synthesis require less energy, which fulfills one of the principles of green chemistry, which should be taken into consideration when dealing with synthesis for environmental applications. Among the complexes synthesized by the thermooxidation of 8-hydroquinoline complexes, the composition is 10% Nb had the higher rate of degradation, probably because of its crystallinity more similar to P25 and just covering with Nb and not incorporating the same in its crystal lattice as observed in the composition of 50%.

Key words: heterogeneous photocatalysis; TiO_2 ; Nb_2O_5 ; 8-hydroxyquinoline complexes.

Lista de figuras

Figura 1	Estruturas cristalinas do TiO ₂ : (a) Rutilo, (b) Anatase e (c) Brookite.....	17
Figura 2	Diagrama simplificado do processo de fotocatalise heterogênea ocorrendo em uma partícula de semicondutor irradiado.....	18
Figura 3	Estrutura química da 8-hidroxiquinolina.....	20
Figura 4	Estrutura química do Azul de Metileno.....	24
Figura 5	Esquema do Espectrômetro FTIR com destaque para o amostrador.....	33
Figura 6	Esquema do equipamento para Reflectância difusa.....	34
Figura 7	Esquema do reator adaptado e reator com a solução de Azul de Metileno.....	35
Figura 8	Esquema de diluição das concentrações para a curva de calibração.....	37
Figura 9	Curva TG dos compostos TiOQ.0,5H ₂ O e NbOQ ₃ .H ₂ O em atmosfera de ar sintético, fluxo de 60 mL/min, razão de aquecimento de 20°C/min em cadinho de Pt como suporte e temperatura variando entre ambiente e 900°C.....	39
Figura 10	Comparativo entre as termogravimetrias das misturas em proporção de 50:50 em proporção molar e de massa.....	40
Figura 11	MEV: (a) Aeroxide [®] P25 Evonik, (b) TiO ₂ sintetizado, (c) Nb ₂ O ₅ sintetizado, (d) mistura mecânica 50:50 e (e) mistura reprecipitada 50:50.....	44
Figura 12	Reação de complexação do titânio com a 8-hidroxiquinolina.....	45
Figura 13	Material desconhecido aderido à barra magnética.....	46
Figura 14	Curva TG do composto TiOQ _x .XH ₂ O em atmosfera de ar sintético, fluxo de 60 mL/min, razão de aquecimento de 20°C/min em cadinho de Pt como suporte e temperatura variando entre ambiente e 900°C.....	47
Figura 15	Espectro FTIR do TiO ₂ sintetizado e P25 em pastilha de KBr em um intervalo de 400 a 4000 nm.....	49
Figura 16	Cinética de degradação fotocatalítica do Prossulfuron catalisado por Degussa P25 e TiO ₂ [A].....	51
Figura 17	Curva TG do composto TiOSO ₄ .H ₂ SO ₄ .H ₂ O em atmosfera de ar sintético, fluxo de 60 mL/min, razão de aquecimento de 20°C/min em cadinho de Pt como suporte e temperatura variando entre ambiente e 900°C.....	52
Figura 18	MEV (a) TiO ₂ sintetizado, (b) 10% Nb, (c) 50% Nb, (d) Nb ₂ O ₅ sintetizado, (e) TiO ₂ [K] e (f) TiO ₂ [Na].....	54
Figura 19	Espectros de difração de raios-X para o TiO ₂ sintetizado por método de Molten Salt. (a) com NaNO ₃ como fase fundida e (b) com KNO ₃ como fase fundida.....	56

Figura 20	Espectros de difração de raios-X para os óxidos sintetizados por termooxidação dos complexos de titânio e nióbio. (a) TiO_2 , (b) 10%Nb, (c) 50% Nb e (d) Nb_2O_5	57
Figura 21	Espectros de FTIR dos grupos: (a) termooxidação dos complexos de titânio e nióbio e (b) síntese por método Molten Salt.....	58
Figura 22	Gráfico da absorbância em função da energia (eV) para a determinação do E_{gap} do fotocatalisador P25.....	59
Figura 23	Espectro de absorção UV-Vis do Azul de Metileno.....	61
Figura 24	Curva de calibração do Azul de Metileno.....	61
Figura 25	Acompanhamento da degradação do Azul de Metileno (0,40 mM) no intervalo de 200 nm a 750 nm conforme a coleta de amostras durante o ensaio fotoquímico com TiO_2 P25 ($0,5\text{g.L}^{-1}$) à temperatura ambiente (25 – 30°C), utilizando lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 80W de potência.....	62
Figura 26	Gráfico normalizado comparativo da degradação do Azul de Metileno (0,40 mM) utilizando os catalisadores sintetizados por termooxidação dos complexos de titânio e nióbio com 8-hidroxiquinolina ($0,5\text{g.L}^{-1}$) com temperatura mantida em 30°C, utilizando lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 80W de potência.....	63
Figura 27	Gráfico normalizado comparativo da degradação do Azul de Metileno (0,40 mM) utilizando os catalisadores sintetizados por método de Molten Salt ($0,5\text{g.L}^{-1}$) com temperatura mantida em 30°C, utilizando lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 80W de potência.....	65
Figura 28	Gráfico normalizado comparativo da mineralização do Azul de metileno do Azul de Metileno (0,40 mM) utilizando o P25 e o $\text{TiO}_2[\text{K}]$ ($0,5\text{g.L}^{-1}$) com temperatura mantida em 30°C, utilizando lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 80W de potência.....	66

Lista de tabelas

Tabela 1	Massa necessária de cada complexo para síntese das composições Nb-Ti.....	28
Tabela 2	Grupos de degradação separados por metodologia de síntese...	36
Tabela 3	Área superficial específica calculada pelo método BET.....	43
Tabela 4	Porcentagens em massa obtidas por EDS para a mistura 50:50 dos óxidos misturados de forma mecânica e através de reprecipitação obtidos em um tempo de aquisição de 60s.....	45
Tabela 5	Comparação entre as porcentagens em massa de cada elemento obtidas teórica e experimentalmente.....	47
Tabela 6	Comparação entre as porcentagens em massa de cada elemento obtidos teórica e experimentalmente considerando a hidratação do complexo.....	48
Tabela 7	Massas calculada teoricamente para a síntese de 0,5g de TiO ₂ , Nb ₂ O ₅ e as misturas 10% e 50% em Nb.....	50
Tabela 8	Porcentagens em massa obtidas por EDS para as composições 10% Nb e 50% Nb obtidos em um tempo de aquisição de 10s....	53
Tabela 9	Valores de E _{gap} para os fotocatalisadores.....	59

Sumário

Resumo.....	vii
Abstract.....	viii
Lista de figuras.....	ix
Lista de tabelas.....	xi
1 Introdução.....	14
1.1 Processos oxidativos avançados.....	14
1.2 Fotólise Direta.....	15
1.3 Fotocatálise Heterogênea.....	16
1.4 Pentóxido de Nióbio como fotocatalisador em POAs.....	19
1.5 Complexos de titânio e nióbio com 8-hidroquinolina.....	20
1.6 Óxidos mistos, titanatos e niobatos na fotocatálise.....	21
1.7 Química Verde.....	22
1.8 Síntese das nanopartículas de TiO ₂ pela técnica de molten-salt.....	22
1.9 Azul de Metileno.....	23
2 Objetivos.....	24
2.1 Objetivos específicos.....	24
3 Metodologia.....	25
3.1 Estudo do comportamento térmico dos complexos de Titânio e Nióbio e síntese do TiO ₂ , Nb ₂ O ₅ e misturas 50:50 mecânica e reprecipitada.....	25
3.2 Caracterização do TiO ₂ , Nb ₂ O ₅ e misturas 50% (mecânica e reprecipitada) por MEV/EDS e BET.....	26
3.3 Síntese do complexo de titânio com ligante 8-hidroxiquinolina.....	26
3.4 Caracterização do complexo de titânio e 8-hidroxiquinolina.....	27
3.5 Síntese do TiO ₂ , Nb ₂ O ₅ e misturas 10% e 50% em Nb por termooxidação dos complexos de Ti e Nb.....	28
3.6 Síntese das nanopartículas de TiO ₂ pelo método de Molten-Salt.....	29
3.7 Caracterização dos óxidos.....	29
3.7.1 Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersa (EDS).....	29
3.7.2 Difração de raios X (DRX).....	31

3.7.3	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	32
3.7.4	Espectroscopia de Reflectância Difusa.....	33
3.8	Ensaio de degradação do Azul de Metileno.....	35
3.8.1	Montagem do reator.....	35
3.8.2	Experimentos de fotólise e fotocatalise.....	36
3.8.3	Monitoramento dos experimentos de degradação	36
3.8.3.1	Espectrofotometria UV-visível.....	36
3.8.3.1.1	Curva de calibração.....	37
3.8.3.1.2	Análise de carbono orgânico total (COT).....	38
4	Resultados de Discussão.....	38
4.1	Estudo do comportamento térmico dos complexos de Titânio e Nióbio e síntese do TiO ₂ , Nb ₂ O ₅ e misturas 50:50 mecânica e reprecipitada.....	38
4.2	Caracterização do TiO ₂ , Nb ₂ O ₅ e misturas 50% (mecânica e reprecipitada) por Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Energia Dispersa (EDS) e Sorção de N ₂ por método BET.....	42
4.3	Síntese do complexo de titânio com ligante 8-hidroxiquinolina.....	45
4.4	Caracterização do complexo de titânio e 8-hidroxiquinolina.....	46
4.5	Síntese do TiO ₂ , Nb ₂ O ₅ e misturas 10% e 50% em Nb.....	49
4.6	Síntese das nanopartículas de TiO ₂ pelo método de Molten-Salt.....	50
4.7	Caracterização dos óxidos.....	53
4.7.1	Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersa (EDS).....	53
4.7.2	Difração de raios X (DRX).....	55
4.7.3	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	57
4.7.4	Espectroscopia de Reflectância Difusa.....	58
4.8	Ensaio de degradação do Azul de Metileno.....	60
4.8.1	Montagem do reator.....	60
4.8.2	Experimentos de fotólise e fotocatalise.....	60
4.8.3	Monitoramento dos experimentos de degradação	60
4.8.3.1	Espectrofotometria UV-visível.....	60
4.8.3.1.1	Curva de calibração.....	60

4.8.3.1.1 Espectrofotometria UV-visível.....	62
4.8.3.1.2 Análise de carbono orgânico total (COT).....	65
5 Conclusões.....	67
6 Referências Bibliográficas.....	68

1 Introdução

1.1 Processos Oxidativos Avançados

A crescente demanda e necessidade de fontes de água limpa devido ao rápido desenvolvimento da industrialização, crescimento populacional e longas estiagens tem se tornado um problema global. Com esta demanda crescente, várias soluções e estratégias práticas têm sido adotadas para produzir mais fontes viáveis de água (CHONG *et al*, 2010).

O tratamento químico de águas superficiais e subterrâneas contaminadas assim como efluentes contendo biocidas ou compostos não biodegradáveis é parte de uma estratégia de longo prazo para melhorar a qualidade de nossas fontes de água potável por eliminação de materiais tóxicos de origem antropogênica antes da liberação da água usada nos ciclos naturais (LEGRINI *et al*, 1993). Os métodos convencionais de purificação de água freqüentemente não são efetivos no tratamento de compostos orgânicos recalcitrantes (BAIRD, 2002).

Mesmo sendo economicamente viáveis, os processos biológicos convencionais nem sempre provêm resultados satisfatórios, especialmente para tratamento de efluentes industriais, visto que muitas das substâncias produzidas pela indústria química são tóxicas ou resistentes ao tratamento biológico (STEBER & WIERICH, 1986; BOWERS *et al.*, 1989; ADAMS *et al.*, 1996; PULGARÍN and KIWI, 1996; GARCÍA *et al.*, 2001; MUÑOZ & GUIEYSEE, 2006; LAPERTOT *et al.*, 2006) o que faz com que exista a procura por métodos mais efetivos para a eliminação destes compostos, onde se encaixam os processos oxidativos avançados (POA) (OLLER *et al*, 2011).

Os processos oxidativos avançados podem ser amplamente descritos como métodos de oxidação baseados na formação de espécies altamente reativas tais como (primariamente, mas não exclusivamente) radicais hidroxila nos mecanismos, levando a destruição dos poluentes alvo (MANTAZAVINOS, 2004). Ao longo dos últimos 30 anos, a pesquisa e o desenvolvimento envolvendo POA têm sido particularmente grandes por duas razões: (a) a diversidade de tecnologias envolvidas – Fotocatálise hetero e homogênea baseada em radiação UV ou solar, eletrólise, ozonização, reagente de Fenton, ultrassom, oxidação de ar úmido, radiação ionizante, microondas, plasma pulsado e reagente ferrato – e (b) as áreas

de aplicação potencial – Tratamento de efluentes industriais e hospitalares, remoção de patógenos, compostos persistentes, micropoluentes e metais pesados e condicionamento e estabilização de lodo biológico para estações de tratamento de água (COMNINELLIS, 2008). Dependendo das propriedades do curso de água a ser tratado e o objetivo do tratamento, POA podem ser empregados tanto sozinhos quanto acoplados com outros processos físico-químicos e biológicos (KLAVARIOTI *et al*, 2009).

O radical hidroxila é um dos agentes oxidantes mais poderosos conhecidos. A taxa de reação de oxidação de um composto mediante a ação do radical hidroxila (da ordem de $10^8 - 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.) é geralmente várias vezes maior do que a do ozônio molecular sob as mesmas condições (KLEISER & FRIMMEL, 2000). As reações entre radicais hidroxila e a matéria orgânica natural procedem de 3 maneiras diferentes: (i) por adição do radical às duplas ligações, (ii) por abstração de átomos de hidrogênio e (iii) por mecanismo de reação onde o radical recebe um elétron de um substituinte orgânico (MATILAINEN, 2010).

Nos últimos anos, observou-se um crescente número de publicações evidenciando os POAs como processos promissores e eficazes na destruição de poluentes refratários (MACHULEK *et al*, 2009; SALAH *et al*, 2004, CHONG *et al*, 2010; JAMIL, 2011; LAMSAL, *et al*, 2011; AHMED,2012). Os processos oxidativos avançados são diferenciados quanto à forma de produção dos radicais hidroxila, podendo ser classificados em duas principais classes: os processos heterogêneos e os processos homogêneos com uso ou não de radiação UV (HUANG *et al*, 1993).

1.2 Fotólise direta

A fotólise-UV é amplamente usada para propósitos de desinfecção. Ela envolve a interação da luz com as moléculas e compostos alvo, induzindo uma série de reações fotoquímicas. A fotólise direta depende da habilidade do composto em absorver a luz emitida (MATILAINEN, 2010).

Atualmente, o tratamento de água por meios de irradiação UV é um método estabelecido para desinfecção de água potável. É importante salientar que mesmo quando radiação UV é combinada com outros oxidantes como ozônio ou peróxido de hidrogênio, os caminhos da fotólise tem um grande papel na remoção dos compostos orgânicos. Mesmo quando a radiação UV é usada para tratamento de

água (desinfecção), pode degradar compostos orgânicos fotoinstáveis como consequência da absorção de luz. Além disso, nos estudos fotocatalíticos é muito importante saber a extensão da fotólise no processo para controlar esta interferência e avaliar a eficácia do catalisador (DANTAS *et al*, 2010).

1.3 Fotocatálise Heterogênea

Fotocatálise utilizando semicondutores tem sido aplicada a uma variedade de problemas ambientais para purificação de ar e água. Ela tem se mostrado muito útil para a destruição de microorganismos como bactérias (IRELAND *et al*, 1993) e vírus (SORGREN & SIERKA, 1994), inativação de células cancerígenas (CAI *et al*, 1992), para controle de odores (SUZUKI, 1993), a quebra fotolítica de água para a geração de hidrogênio (BORGARELLO *et al*, 1981), para a fixação de nitrogênio (KHAN & RAO, 1991) e para a limpeza de óleo (NAIR, LUO & HELLER, 1993).

Semicondutores podem agir como sensibilizadores para processos redox de luz reduzida devido sua estrutura eletrônica que é caracterizada por uma banda de valência cheia e uma banda de condução vazia (HOFFMANN *et al*, 1995). Existem pelo menos duas reações ocorrendo simultaneamente: a primeira envolvendo oxidação, a partir de vazios fotogerados, e a segunda envolvendo redução, a partir de elétrons fotogerados. Ambos os processos devem ser balanceados em razão do próprio catalisador não sofrer uma transformação, o que é, afinal, um dos requisitos básicos para um catalisador (FUJISHIMA *et al*, 2008).

O dióxido de titânio está perto de ser um fotocatalisador ideal em vários aspectos. Por exemplo, é relativamente barato, altamente estável quimicamente, e as lacunas fotogeradas são altamente oxidantes (+2,53 V versus o eletrodo de hidrogênio padrão em solução de pH 7). Após a reação com água, estas lacunas podem produzir radicais (HO^\bullet), em que o potencial redox é levemente diminuído. Ambos são mais positivos do que o potencial redox para o ozônio. O potencial redox para os elétrons da banda de condução é -0.52 V, que é negativo o suficiente para reduzir O_2 a superóxido, ou peróxido de hidrogênio. Dependendo das condições exatas, as lacunas, HO^\bullet radicals, O_2^- , H_2O_2 e mesmo o O_2 podem desempenhar um papel importante nos mecanismos de reação fotocatalítica (FUJISHIMA & ZHANG, 2006). A atividade fotocatalítica e o mecanismo de reação

do TiO_2 são influenciados pela estrutura, defeitos e impurezas, morfologia da superfície e interface, entres outros fatores. (ZIOLLI & JARDIM, 1998).

O fotocatalisador TiO_2 mais utilizado é o Aeroxide[®] TiO_2 P25 (Evonik, antiga Degussa), que mostra melhor performance, especialmente sob radiação UV, provavelmente devido à presença simultânea de anatase e rutilo (DI PAOLA *et al*, 2011). O TiO_2 possui 3 formas cristalinas: anatase, rutilo e brookite, sendo que as duas primeiras são as mais estudadas em fotocatalise (figura 1) (MO & CHING, 1995).

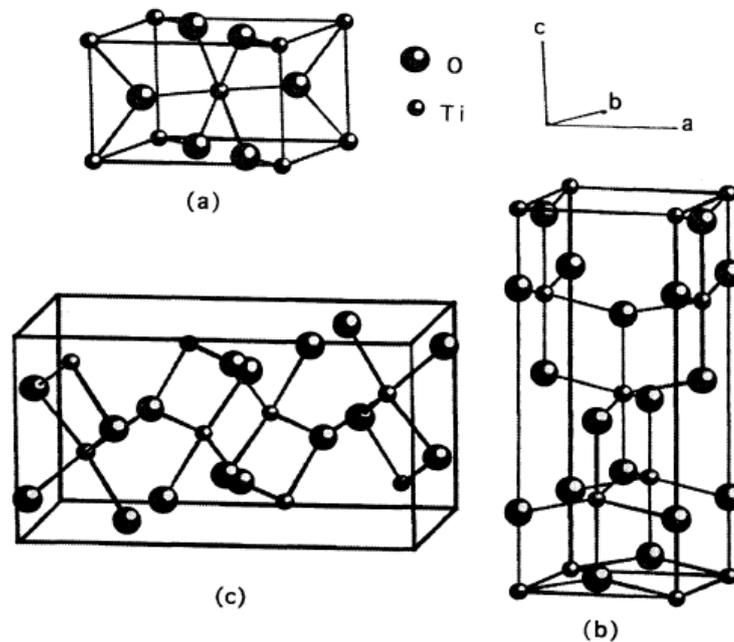


Figura 1. Estruturas cristalinas do TiO_2 : (a) Rutilo, (b) Anatase e (c) Brookite (MO & CHING, 1995).

Ambos, rutilo e anatase, foram intensivamente estudados para aplicação em fotocatalise e fotoeletroquímica, mas a anatase é a forma mais ativamente investigada (BERGER, TANG & LEVY, 1993). Foi pontuado que o nível de Fermi na forma anatase é maior do que no rutilo aproximadamente 0,1 eV (MARUSKA & GHOSH, 1978). Também é sabido que a anatase tem um papel chave no processo de injeção de células fotoquímicas solares com alta eficiência de conversão (GRATZEL, 1991). Além disso, tem sido reportado que o filme fino de anatase tem propriedades elétricas e ópticas diferentes dos filmes de rutilo (TANG *et al*, 1994). A diferença essencial é que os filmes de anatase parecem ter um maior intervalo de absorção óptica e menor massa eletrônica efetiva, resultando em maior mobilidade

para os portadores de carga. Estas propriedades são benéficas para futuras aplicações em optoeletrônica e outros dispositivos. (MO & CHING, 1995).

Propriedades eletrônicas tais como o band gap tem um papel importante para a fotocatalise heterogênea. A fase anatase do TiO_2 possui o maior band gap (3,2 eV) comparado com as outras duas fases, rutilo (3,0 eV) e brookite (SHON *et al*, 2008). O TiO_2 anatase é mais popular como fotocatalisador embora a fase rutilo tem se provado efetiva sob certas circunstâncias (WANG, YU & SUN, 2006).

Os princípios básicos da fotocatalise heterogênea pode ser resumido em pequenos passos, como mostra a figura 2.

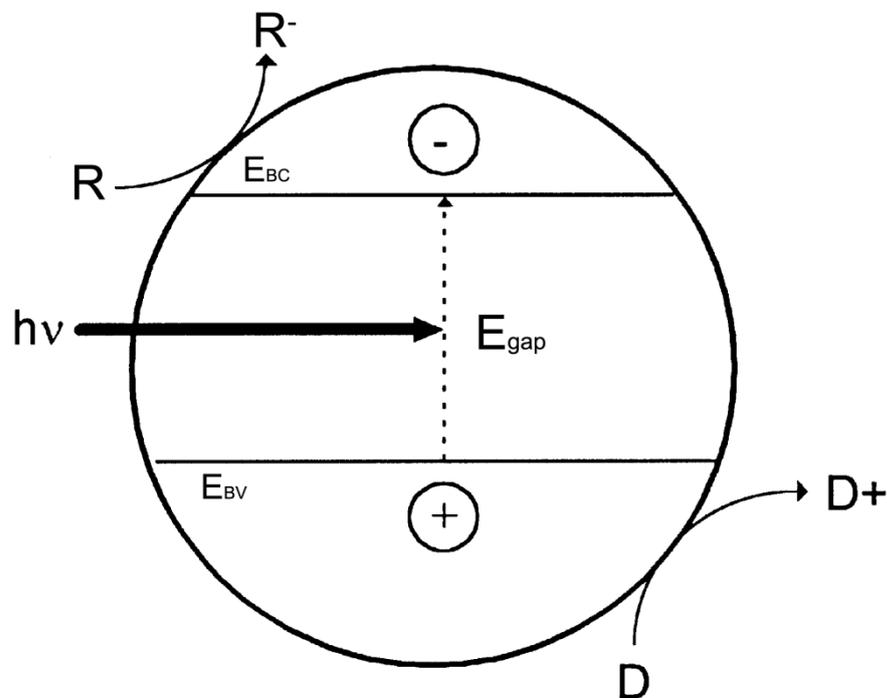


Figura 2 - Diagrama simplificado do processo de fotocatalise heterogênea ocorrendo em uma partícula de semicondutor irradiado (LITTER, 1999).

Um semicondutor é caracterizado por uma estrutura de banda eletrônica em que o maior nível de energia ocupado, chamado banda de valência (E_{BV}), e o menor estado de energia não ocupado, chamado banda de condução (E_{CB}), são separados por uma band gap. Somente fótons com energias maiores do que a energia do band gap (E_g) podem resultar na excitação dos elétrons da banda de valência, onde promovem as possíveis reações. A absorção de fótons com energia menor que E_g ou de maior comprimento de onda geralmente causam a dissipação de energia na

forma de calor (AHMED et al, 2010). Quando um fóton de energia maior ou igual à quantidade de energia da band gap é absorvido por uma partícula de semicondutor, um elétron da banda de valência é promovido pra a banda de condução (e^-) com a geração simultânea de uma vacância (h^+) na banda valência (HENDERSON, 2011).

Os pares eletron/lacuna (e^-/h^+) podem ser recombinados na superfície ou no tronco da partícula em alguns nanosegundos ou podem ser aprisionadas na superfície onde podem reagir com as especies doadoras (D) ou receptoras (R) adsorvidas ou próximas à superfície do semicondutor. Sendo assim, reações redox anódicas e catódicas podem ser iniciadas (LITTER,1999).

A ativação do TiO_2 por radiação UV pode ser representada pelas seguintes equações:



A pesquisa em fotocatalise heterogênea tem sido destinada a modificar algumas propriedades morfológicas e eletrônicas do TiO_2 para o aumento da sua eficiência. Tais pesquisas visam a geração de nanoparticulas em pó com altas áreas superficiais específicas, a fim de aumentar a adsorção de filmes em vidros ou outros suportes para aumentar a possibilidade das espécies reagentes se adsorverem. Cabe lembrar, que o suporte diminui a área superficial fazendo com que seja necessária maior adsorção para o aumento de eficiência. Dopagem, carga e sensibilização do TiO_2 , foram sobretudo, destinados para deslocar a absorção de luz para a região do visível e/ou aumentar o tempo de vida dos pares elétron-lacuna fotoproduzidos (DI PAOLA *et al*, 2012).

1.4 Pentóxido de Nióbio como fotocatalisador em POAs

Materiais baseados no nióbio são catalisadores efetivos em numerosas aplicações catalíticas: redução da poluição, oxidação seletiva, reações de conversão de hidrocarbonetos, hidrogenação e desidrogenação, hidrotreatamento, hidrogenação do monóxido de carbono, fotoquímica e eletroquímica, e polimerização (WACHS *et*

al, 1996). A abundância do nióbio na Terra é de 20 ppm (CARVALHO, *et al*, 2009) e o principal produtor mundial de nióbio é o Brasil, com cerca de 60% da produção total.

O pentóxido de nióbio é um sólido branco, considerado inerte, embora reaja com HF e se solubilize em álcalis fundidos. O N_2O_5 é a forma óxido mais estável do nióbio. (LEE, 1999).

O N_2O_5 possui um band gap próximo ao do TiO_2 (3,4 eV na nióbia e 3,2 eV na titânia) porém, alterações na nióbia como dopagem com metais, não metais e tratamento com substâncias como o peróxido de hidrogênio, tornam possível a diminuição da band gap, reduzindo a quantidade de energia necessária para a ativação do fotocatalisador. (ESTEVES *et al*, 2008).

Uma grande vantagem da nióbia utilizada como suporte de metais é que quando usada deste modo as propriedades da nióbia são melhoradas enquanto sua alta seletividade é mantida (NOWAK, 1999).

1.5 Complexos de titânio e nióbio com 8-hidroquinolina

O 8-Quinolinol ou 8-hidroxiquinolina (C_9H_7NO) e seus derivados tem sido amplamente utilizados como reagentes analíticos (HOLLINGSHEAD, 1956) e a síntese de complexos metálicos em diversas aplicações tem sido estudada ao longo dos anos (TAKANO *et al*, 2009; WILLIAMS *et al*, 2008; UEHARA *et al*, 1997; BORG & TJÄLVE, 1989).

A 8-hidroxiquinolina (figura 3), é um agente quelante bidentado muito estável que reage com a maioria dos metais para a formação de complexos (LEE, 1999).

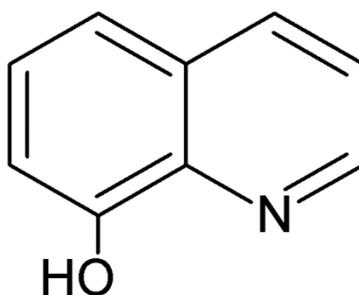


Figura 3. Estrutura química da 8-hidroxiquinolina

Os complexos formados com 8-quinolinol têm por característica uma grande estabilidade e estequiometria bem definida, tornando-os muito úteis na síntese de cerâmicas.

Quando se realiza a termooxidação dos complexos de 8-hidroxiquinolina, o óxido obtido é totalmente livre de resíduos carbonáceos, devido a uma particularidade do complexo precursor, cujo ligante não é degradado durante a ação térmica e é liberado para a atmosfera integralmente (JUIZ, 1997). O que permite obter óxidos com alta pureza no final.

1.6 Óxidos mistos, titanatos e niobatos na fotocatalise

Processos catalíticos têm sido aplicados para a solução de diversos problemas ambientais, pois provêm reações rápidas, de baixo custo e com alta seletividade. O interesse em materiais contendo óxidos de nióbio vem crescendo nos últimos anos devido ao fato de que este material pode ser aplicado em diversos tipos de estudo, sendo usado tanto como catalisador quanto como suporte catalítico. O uso do óxido de nióbio no Brasil se tornou de grande interesse devido à abundância natural deste material no país (CANTÃO *et al*, 2010).

O processo é iniciado com a incidência de radiações UV no semiconductor que gera a formação de estados de energia/ pares elétron-lacuna (e^-/h^+) que migram para a superfície, pronto para iniciar as reações químicas redox. Oxigênio está presente sobre todo Nb_2O_5 e age como um receptor de elétrons para formar íons radicais superóxido ($O_2^{\cdot-}$), equação 3, enquanto grupos OH adsorvidos e moléculas de H_2O são disponíveis como doadores de elétrons para se obter os radicais hidroxila (HO^{\cdot}), mostrado na equação 4. Ambas as espécies são fortemente oxidantes e capazes de degradar compostos orgânicos (PATIL *et al*, 2011).



A mistura de óxidos de Nióbio com TiO_2 tem recebido atenção considerável pelos pesquisadores na área de catálise devido a possibilidade de aumento da

atividade catalítica graças à presença do átomo metálico de fora da estrutura base. A adição de Nb_2O_5 ao pó de titânia aumenta significativamente a atividade fotocatalítica e a superfície ácida do catalisador (CUI *et al*, 1995). Nióbio em uma razão muito maior do que 6% em massa reage com o TiO_2 formando titanatos (GAO, *et al*, 1996), isto porque o Nióbio tem grande afinidade pelo oxigênio, o que lhe confere grande tendência de reagir com o substrato óxido (WAGNER *et al*, 2001).

1.7 Química Verde

Química verde pode ser genericamente definida como a redução consciente e/ou eliminação de materiais de partida, reações, reagentes, solventes e condições de reações perigosas e resíduos associados aos processos de manufatura (MAO *et al*, 2007).

Os produtos ou processos da química verde podem ser divididos em três grandes categorias: (i) o uso de fontes renováveis ou recicladas de matéria-prima; (ii) aumento da eficiência de energia, ou a utilização de menos energia para produzir a mesma ou maior quantidade de produto; (iii) evitar o uso de substâncias persistentes, bioacumulativas e tóxicas (LENARDÃO *et al*, 2003).

A metodologia apresentada neste trabalho para a síntese das partículas de TiO_2 se encaixa neste conceito de química verde devido à menor quantidade de energia demandada para síntese em comparação com os métodos utilizados inicialmente para a síntese de partículas de semicondutores. A síntese por método de Molten Salt precisa de uma temperatura de cerca de 450°C (variando conforme o sal utilizado como fase fundida). Para critério de comparação, sínteses de estado sólido necessitariam de temperaturas muito mais elevadas (cerca de 900°C) (MANDAL, SHENOI & GHOSH, 2010).

1.8 Síntese das nanopartículas de TiO_2 pela técnica de molten-salt

A síntese pelo método de Molten Salt (SMS) é um método onde um sal ou mistura de sais no estado fundido são usados como meio altamente reativo. Neste método, ocorre uma mistura mais íntima das partículas e um aumento na difusão, que acelera a formação da estrutura do produto. Comparado à reação de estado sólido a SMS é mais rápida e a fase e o hábito cristalino de certas orientações

(dependendo da energia relativa de superfície) podem ser obtidos a baixa temperatura (ROY *et al*, 2008). Misturas eutéicas de sais são usualmente empregadas para reatividade máxima à mínima temperatura. A SMS é baseada na condição de que o material produzido deve ser termodinamicamente mais estável (menos solúvel) no sal do que o material de partida (ROY *et al*, 2011).

Como toda técnica de preparação, a SMS também possui algumas desvantagens. Primeiro, se a reação é realizada em nitratos de metais alcalinos, para obtenção do produto alvo, após a reação a fase fundida solidificada deve ser extraída por grandes quantidades de água. Além disso, os sólidos obtidos podem reter quantidades significativas dos metais alcalinos adsorvidos vindos da fase fundida adsorvidos ou mesmo ligados quimicamente. Isto é desejável em algumas vezes, particularmente se o sólido alvo é um composto contendo o metal alcalino como, por exemplo, um óxido misto de Li-Ni-Mn em fase fundida de LiNO_3 . Todavia, para a maior parte das aplicações catalíticas a presença de impurezas de metais alcalinos deve ser evitada (RACIULETE *et al*, 2010).

A formação destes materiais está diretamente ligada a variáveis como, por exemplo: temperatura, proporção entre mistura reacional utilizada, tempo e velocidade de resfriamento e duração da reação entre outras (MAO *et al*, 2007).

1.9 Azul de Metileno

Um total de 15% da produção mundial total de corantes é perdido durante o processo de tintura e liberado nos efluentes têxteis. A liberação destes efluentes coloridos no ecossistema é uma fonte dramática de poluição estética, eutrofização e perturbação da vida aquática. Métodos físicos (como a adsorção), biológicos e químicos (cloração, ozonização) são os mais frequentemente usados. Os processos tradicionais para o tratamento destes efluentes provaram ser insuficientes para purificar a grande quantidade de águas residuárias de diferentes operações de tintura e lavagem têxtil (LACHEB *et al*, 2002).

Azul de metileno, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$, um corante catiônico, é normalmente usado na tintura de papéis, tecidos, na pintura de bambu, madeira, na manufatura de tinta, tintura temporária para cabelos e propósitos analíticos químicos e biológicos (JIAN-XIAO *et al*, 2011).

Como corante citológico ele age tingindo componentes celulares carregados negativamente como ácidos nucleicos, quando administrados no leito linfático de um tumor durante uma cirurgia oncológica, pode tingir linfonodos de drenagem a partir do tumor, assim, ajudar na localização visual de nódulos linfáticos sentinela tumorais. Quando administrado intravenosamente em pequenas doses, este agente pode converter metemoglobina a hemoglobina (NATIONAL CANCER INSTITUTE / USA, 2012).

Ainda que não seja considerado um corante muito tóxico, o Azul de Metileno pode revelar efeitos muito nocivos aos seres vivos. Após a inalação, sintomas como dificuldade em respirar, vômito, diarreia e náuseas podem ocorrer em humanos (MOHABANZI *et al*, 2011).

A estrutura do azul de metileno (figura 3) é relativamente estável comparada a outros corantes, possivelmente devido à grande conjugação de duplas ligações, então os métodos de tratamento tradicionais usados para águas residuais com corantes não podem degradá-lo efetivamente, o que faz dele nosso objeto experimental (JIAN-XIAO *et al*, 2011).

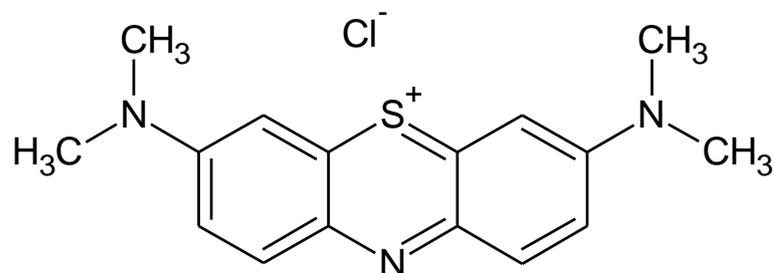


Figura 4. Estrutura química do Azul de Metileno

2 Objetivos

Sintetizar novos catalisadores para a utilização em Processos Oxidativos Avançados (POA) para a degradação do corante Azul de Metileno.

2.1 Objetivos específicos

- Preparar dióxido de titânio pelo método Molten Salt;

- Preparar novos óxidos derivados dos novos complexos de nióbio e titânio 8-hidroxiquinolina por oxidação térmica;
- Caracterizar os materiais, utilizando espectroscopia de infravermelho, isotermas de sorção de N₂, difração de raios X, reflectância difusa, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva;
- Testar a capacidade fotocatalítica dos materiais na degradação do composto alvo Azul de Metileno.

3 Metodologia

3.1 Estudo do comportamento térmico dos complexos de Titânio e Nióbio e síntese do TiO₂, Nb₂O₅ e misturas 50:50 mecânica e reprecipitada

Inicialmente foram utilizados complexos fornecidos pelo Prof. Dr. Serghei A. Juiz, do curso de química da UFMS (JUIZ, 1997). O estudo do comportamento térmico dos complexos foi realizado a fim de confirmar a estequiometria dos complexos e acompanhar a reação para verificação da formação de um novo semiconductor ou apenas a mistura mecânica dos óxidos dos metais utilizados. Duas formas de mistura dos complexos foram utilizadas: a mistura mecânica – somente junção e homogeneização por métodos físicos – e a mistura reprecipitada e três proporções foram estudadas (em relação à quantidade de Nb): 0%, 50% e 100%.

A mistura reprecipitada dos dois complexos foi realizada pesando massas iguais de ambos, depois foram solubilizados em ácido acético:água (Ácido acético glacial P.A. 99,7% – Vetec) na proporção 3:1 a 70°C (elevar mais a temperatura significaria a decomposição do ligante) e precipitados com NH₄OH (Hidróxido de amônio P.A. [NH₃: 28 – 30%] – Vetec) à temperatura ambiente até pH 7-8 (pH mais alto pode levar à ressolubilização do complexo ou à formação de um hidróxido do metal). A mistura foi filtrada em papel de filtro quantitativo e equipamento de filtração à vácuo. O material filtrado foi levado à estufa e seco a 60°C (novamente visando a não decomposição do complexo) por aproximadamente 30 min.

Para esse estudo foi utilizado um sistema termoanalisador TGA-Q50 da TA Instruments, com suporte de amostra de platina, razão de aquecimento de 20°C/min,

atmosfera de ar sintético com fluxo de 60 mL/min e variação de temperatura de ambiente a 900°C. O estudo do comportamento térmico foi realizado para verificação de temperatura ideal para síntese, optando por escolher a temperatura mínima para a oxidação total (no caso de termogravimetria, total formação do resíduo) dos complexos para obtenção dos óxidos desejados.

3.2 Caracterização do TiO₂, Nb₂O₅ e misturas 50% (mecânica e reprecipitada) por MEV/EDS e BET.

As medidas de MEV e EDS foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura da UFMS (MULTILAM) situado na Física/UFMS. Os equipamentos utilizados foram um microscópio JEOL modelo JSM-6380LV e um aparelho de EDS Thermo Noran System Six. Para preparação da amostra foi utilizado um Sputter de ouro da Denton Vacuum.

Os testes de sorção de N₂ foram realizados em um analisador Quantachrome, modelo Nova 1200e no laboratório de Química Ambiental da USP pelo Dr. Thiago Hewler. Todas as amostras foram submetidas às análises e comparadas ao Aeroxide[®] TiO₂ P25 (Evonik).

3.3 Síntese do complexo de titânio com ligante 8-hidroxiquinolina

A síntese do complexo quinolina-titânio foi necessária para que houvesse material suficiente para a síntese das composições Ti-Nb a serem estudadas. O complexo de Níobio já se encontrava sintetizado e algumas análises foram realizadas para confirmação da estequiometria do mesmo.

O procedimento, descrito no trabalho de Juiz (1997) para a síntese do complexo de nióbio consta na mistura de duas soluções: (a) solução de dióxido de titânio (TiO₂ 98% - Vetec) em ácido fluorídrico (HF 48% – Mallincrodt) aquecida a 70°C e filtrada para remoção de partículas não dissolvidas e (b) solução de 8-HQ (8-hidroxiquinolina 99% - Merck) foi preparada em H₂O:HAc (Ácido acético glacial P.A. 99,7% – Vetec) na proporção 1:3 (v/v). As soluções obtidas [(a) e (b)] foram unidas e seu volume aumentado para 500 mL a fim de subir o pH do meio. Em seguida a mistura foi precipitada com NH₄OH (Hidróxido de amônio P.A. [NH₃: 28 – 30%] – Vetec) até que o pH se encontrasse entre 7 e 8 (pH de precipitação do complexo,

aumentar muito o pH poderia resultar na ressolubilização do mesmo). O precipitado foi deixado em descanso por 24h para decantação e posteriormente filtrado à vácuo utilizando uma bomba a vácuo Marconi modelo 057/1, Kitassato, funil de Büchner, papel de filtro quantitativo com poro de 8 μ m. A lavagem foi realizada com água ultrapura e o material foi seco a aproximadamente 50°C (temperatura ideal para evitar a decomposição do complexo) por 24h.

3.4 Caracterização do complexo de titânio e 8-hidroxiquinolina

Para que a estequiometria da síntese fosse a mais acurada possível, algumas análises foram necessárias para a confirmação da estequiometria dos complexos. A fim de obter a hidratação do complexo uma análise termogravimétrica foi realizada para ambos os complexos em um sistema termoanalisador TGA-Q50 da TA Instruments, com suporte de amostra de platina, atmosfera de N₂ com fluxo 40 mL/min na balança e atmosfera de ar sintético com fluxo 60 mL/min no forno, com ganho de temperatura de 20°C/min variando entre 0°C e 900°C. Devido à algumas dúvidas surgidas durante a elucidação do resíduo formado na análise do complexo de titânio foi realizada uma análise de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) em pastilha de KBr (Brometo de potássio *para IV* – Spectrosol), realizada na Química/UFMS, comparando o resíduo gerado na oxidação térmica com o titânio P-25 (TiO₂ P-25 – Evonik Industries).

A análise da quantidade de cada elemento presente nos complexos se fez necessária para a confirmação do número de ligantes presentes em cada complexo. A medida foi realizada em um Analisador Elementar modelo FLASH EA1112 CHNS-O da Thermofinnigan, que permite análise de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio, Enxofre e Oxigênio. O sistema é baseado na combustão completa da amostra, seguida por redução, separação cromatográfica e detecção dos produtos em Detector de Condutividade Térmica. O software Eager 300 foi utilizado para obtenção dos resultados.

3.5 Síntese do TiO₂, Nb₂O₅ e misturas 10% e 50% em Nb por termooxidação dos complexos de Ti e Nb

Para os óxidos simples (TiO₂ e Nb₂O₅) a metodologia foi apenas pesar a massa necessária, calculada por uma relação de proporção simples (mostrada abaixo), e levá-los ao forno Mufla, atentando ao caso de se usar cadinho de alumina quando trabalhando com nióbio devido a corrosão observada em testes prévios com cadinho de porcelana.

As composições adotadas para o estudo foram as seguintes: 0%, 10%, 50% e 100% em quantidade de Nb. Na tabela 1 são mostradas as massas utilizadas para a síntese de cada proporção.

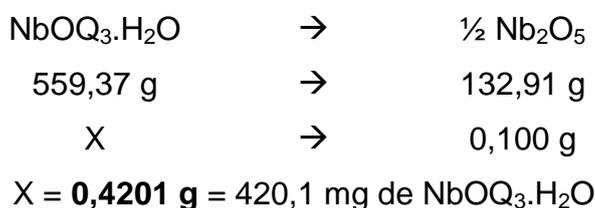
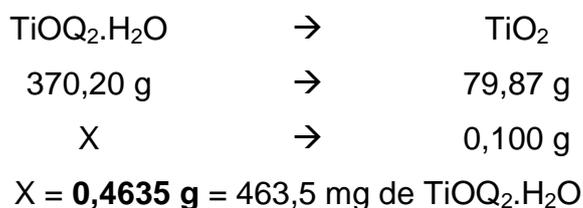


Tabela 1. Massa necessária de cada complexo para síntese das composições Nb-Ti

	TiOQ ₂ .H ₂ O (g)	NbOQ ₃ .H ₂ O (g)
0%	0,4635	0
10%	0,4172	0,0420
50%	0,2318	0,2101
100%	0	0,4201

Para as proporções Nb:Ti 1:10 (Nb10%) e Nb:Ti 1:1 (Nb 50%) a metodologia utilizada foi a pesagem seguida de ressolubilização dos complexos em H₂O:HAc (Ácido acético glacial P.A. 99,7% – Vetec) 1:3 a uma temperatura de ±70°C seguida de reprecipitação com NH₄OH (Hidróxido de amônio P.A. [NH₃: 28 – 30%] – Vetec). A mesma metodologia de filtragem, lavagem e secagem utilizada na síntese do

complexo é utilizada e as misturas são levadas ao forno juntamente dos complexos puros. Para as misturas também foi utilizado o cadinho de alumina.

A reação de termooxidação acontece em um forno Mufla Marconi modelo MA 385/3 com programação de rampa de aquecimento de 0 a 650°C com taxa de aquecimento de 3°C/min e patamar estável em 650°C (temperatura observada em análise termogravimétrica de ambos complexos como mínima para total formação do resíduo, no caso o produto desejado da síntese) por 4h.

3.6 Síntese das nanopartículas de TiO₂ pelo método de Molten-Salt

Foram realizadas duas sínteses onde foi utilizado o $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4$ (Oxissulfato de titânio - complexo sulfúrico-hidratado – Aldrich, grau de síntese) como precursor de titânio, enquanto a fase fundida foi formada por NaNO_3 (nitrato de sódio 99% P.A. – Vetec) ou KNO_3 (nitrato de potássio 99% P.A. – Vetec).

Ambas as sínteses foram realizadas em cadinho de porcelana com capacidade para 50mL em um forno Mufla Marconi modelo MA 385/3 com programação de rampa de temperatura de 0 a 450°C por 2h e patamar estável em 450°C por 4h.

Após resfriamento da amostra foi feita a lavagem do material para remoção dos nitratos em excesso bem como os resíduos formados que não são interessantes para o aproveitamento do material.

3.7 Caracterização dos óxidos

3.7.1 Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersa (EDS)

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca.

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe

incidente. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um spot menor que 4 nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletadas por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo.

A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados.

A microanálise eletrônica consiste na medida de raios-X característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. As linhas de raios-X característicos são específicas do número atômico da amostra e, o seu comprimento de onda ou sua energia podem ser utilizados para identificar o elemento que está emitindo a radiação.

O detector de raios-X e o MEV são concepções alternativas de projeto do mesmo instrumento básico, isto é, partem do mesmo princípio físico para resultados diferenciados. O feixe de elétrons é suficientemente energético para ionizar camadas profundas dos átomos e produzir também a emissão de raios-X, além da emissão de outras partículas como os elétrons retroespalhados utilizados na formação da imagem.

Dois tipos de detectores que captam raios-X característicos podem ser utilizados: por dispersão de energia (EDS) ou por dispersão em comprimento de onda (WDS).

A técnica de EDS considera o princípio de que a energia de um fóton (E) está relacionada com a frequência eletromagnética (ρ) pela relação $E = h\rho$, onde "h" é a constante de Planck. Fótons com energias correspondentes a todo espectro de raios-X atingem o detector de raios-X quase que simultaneamente, e o processo de

medida é rápido, o que permite analisar os comprimentos de onda de modo simultâneo.

A interpretação dos espectros é facilitada por uma base de dados que contém, para cada elemento, as energias e a intensidade das raias que as produziu. É possível localizar, para cada energia do espectro, a lista dos elementos que possuem uma raia neste domínio energético. E, também para cada elemento, fazer aparecer sobre o espectro um diagrama em barras representando a posição e as energias das raias deste elemento. Cabe salientar que os elementos em quantidade inferior a 0,2% em massa não poderão ser detectados.

As etapas para a preparação de amostras metálicas ou de semicondutores para microscopia eletrônica de varredura são basicamente cinco, isto é, seleção da amostra, seguida de corte, embutimento, lixamento, polimento e ataque químico da superfície. A amostra que não necessitar passar por nenhuma das etapas citadas acima deve passar por um rigoroso processo de limpeza e secagem antes de ser colocada dentro da câmara do MEV. As amostras espessas e porosas podem reter umidade dificultando a obtenção do vácuo ideal na câmara do MEV, até neste caso é aconselhado o uso da estufa ou de acondicionamento em dessecador por alguns dias até a secagem completa. Amostras particuladas (pó), mesmo muito finas, podem também passar por processo de limpeza e secagem (quando for adequado à investigação). Para evitar que partículas contaminem a coluna do MEV, recomenda-se mesmo após fixação no stub e a metalização, submetê-las a jatos de gás (nitrogênio) para assegurar que as mesmas estejam em boas condições de adesão. (DEDAVID, GOMES & MACHADO, 2007).

As imagens de microscopia e análise química dos elementos foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) de bancada modelo TM3000 da Hitachi equipado com um analisador de elementos (EDS) modelo ED3000 da Swift. Para as análises as amostras foram secas sobre um suporte de alumínio do tipo stub. Os ensaios foram realizados no LabMat do CEDETEG/UNICENTRO em Guarapuava/PR em parceria com o Prof. Dr. Fauze Jacó Anaissi.

3.7.2 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X é utilizada para se obter características estruturais de materiais, permite determinar as fases cristalinas formadas nos processos de

sínteses. O funcionamento do difratômetro consiste basicamente na geração de raios X através do bombardeamento de elétrons em um alvo metálico, fazendo com que os elétrons mais internos sejam ejetados do átomo constituinte do metal, e conseqüentemente, os elétrons das camadas externas decaem emitindo os raios X. No equipamento se obtém um registro gráfico dos sinais, que as reflexões originam, nos detectores eletrônicos de radiação. Os raios X atingem a amostra e são espalhados coerentemente, dando informações sobre a estrutura cristalina do material (BLEICHER; SASAKI, 2000).

Os difratogramas de raio X foram obtidos em um difratômetro de raios X modelo D2 Phaser da Bruker, que utiliza cátodo de cobre com emissão $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). O potencial na fonte foi de 30 kv e a corrente de 10 mA. Os padrões de raios-X foram obtidos na faixa compreendida entre 4° e 90° (2θ) num passo de $0,2^\circ$ a cada segundo. Os ensaios foram realizados no LabMat do CEDETEG/UNICENTRO em Guarapuava/PR em parceria com o Prof. Dr. Fauze Jacó Anaissi.

3.7.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A região espectral do infravermelho compreende radiação com números de onda no intervalo de aproximadamente 12.800 a 10 cm^{-1} ou comprimentos de onda de $0,78$ a $1.000 \text{ }\mu\text{m}^1$. Os espectros infravermelhos de absorção, emissão e reflexão de espécies moleculares podem ser racionalizados supondo-se que todos se originam de diversas variações de energia causadas por transições de moléculas de um estado vibracional ou rotacional de energia para outro.

É conveniente pensar em um espectro derivado de um experimento como composto de m medidas individuais de transmitância, em frequências ou intervalos de comprimentos de onda igualmente espaçados, chamados elementos de resolução. A qualidade do espectro – isto é a quantidade de detalhes espectrais – aumenta conforme o número de elementos de resolução torna-se maior, ou conforme os intervalos de frequência entre as medidas tornam-se menores.

A espectroscopia com transformada de Fourier difere da espectroscopia normal porque todos os elementos de resolução para um espectro são medidos simultaneamente, reduzindo de forma significativa o tempo necessário para

obtenção de um espectro, para qualquer relação sinal-ruído escolhida (SKOOG, 2002).

As medidas de FTIR foram realizadas no Laboratório de Óptica e Fotônica da Física/UFMS em um Espectrômetro modelo Spectrum 100 da Perkin Elmer, com amostrador para pastilha, mostrado na figura 5.

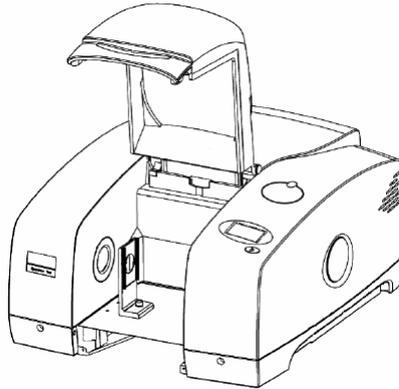


Figura 5. Esquema do Espectrômetro FTIR com destaque para o amostrador.
(Spectrum 100 User's Guide, 2005)

O pastilhamento das amostras foi realizado usando o brometo de potássio (KBr *para IV* – Spectrosol) como solvente e prensado na Química/UFMS em uma prensa com pressão de 15 T. As amostras foram pastilhadas com o intervalo de 12h antes da realização da análise, portanto foram mantidas em dessecador para evitar a hidratação das pastilhas, o que é prejudicial aos resultados devido à largura da banda de estiramento O-H da água atrapalhar a leitura de possíveis bandas referentes aos compostos estudados. A resolução usada foi de 2cm^{-1} e foi feita a média dos espectros a partir de 20 varreduras. Também foi utilizada uma pastilha de KBr pura para fazer a linha base para evitar a interferência do KBr nas medidas das amostras.

3.7.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa

Os ensaios de refletância difusa foram realizados utilizando um espectrômetro modelo USB 4000 da Ocean Optics no laboratório de Óptica e Fotônica da Física/UFMS onde se encontravam o desktop a lâmpada de xenônio pulsada e a fibra óptica bifurcada (Ocean Optics), necessários para a realização do

experimento. O experimento consistiu na análise das amostras através do comportamento refletivo da mesma. O sulfato de bário (BaSO_4 99% Aldrich) foi usado como referência em 100%.

O sistema é constituído de: fonte de luz pulsante, onde se conecta a ponta com seis feixes de fibras; (b) o espectrômetro onde fica conectada a ponta da fibra com o detector; (c) a fibra bifurcada, cuja ponta onde as fibras se unem está direcionada para a amostra; (d) porta amostra e aparato para apoio da ponta com sete feixes e (e) computador para leitura e tradução dos estímulos recebidos no detector. Na figura 6 um esquema do equipamento é apresentado.

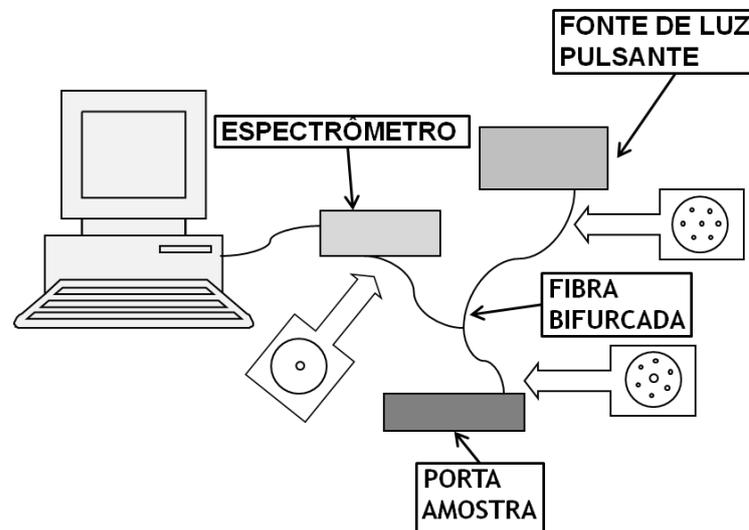


Figura 6. Esquema do equipamento para reflectância difusa

A técnica de reflectância difusa é amplamente utilizada para a avaliação do E_g e das estruturas de bandas de semicondutores opacos e sólidos, porém existem diversas maneiras de realizar o tratamento destas medidas experimentais. Nowak, Kauch e Szperlich (2009) descreveram 11 métodos e isto pode gerar uma flutuação de valores de E_g encontrados em publicações científicas. O método de Wood & Tauc (1972) foi escolhido por tratar de amostras amorfas como o Nb_2O_5 ou cristalinas como o Aerioxide[®] TiO_2 P25.

O espectro (reflectância X comprimento de onda) é obtido no SpectraSuite e a conversão para absorbância é feita diretamente no programa. A conversão de nm para eV (elétron-volt – unidade de energia) deve ser realizada. A tangente gerada a partir do prolongamento da inclinação da curva de absorbância indica a medida experimental da energia de band gap (E_g) do material analisado.

3.8 Ensaio de degradação do Azul de Metileno

3.8.1 Montagem do reator

A lâmpada utilizada foi uma lâmpada de mercúrio de alta pressão de 80 W (HPL-N 80W da Phillips), sem encapsulamento. Esta se encontrava dentro de um tubo de quartzo com encamisamento para refrigeração através de circulação de água com temperatura controlada em cerca de $30^{\circ}\text{C}(\pm 3^{\circ}\text{C})$ por um banho ultratermostatizado modelo MA-184 da Marconi. Para maior homogeneidade do sistema, foi usado uma barra magnética associada a um agitador modelo SpeedSafe™ da Hanna Instruments. Um béquer de 400 mL foi usado como reator adaptado devido à necessidade de se usar um pequeno volume para degradação. O esquema do reator pode ser visto na figura 7.

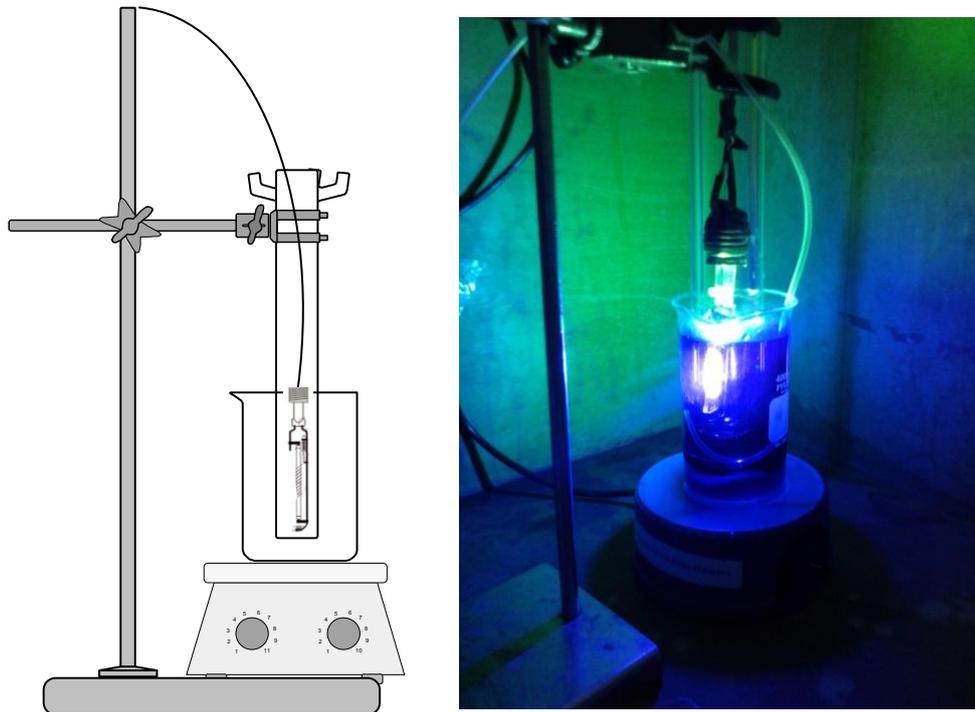


Figura 7. Esquema do reator adaptado e reator com a solução de Azul de Metileno

3.8.2 Experimentos de fotólise e fotocatalise

Foram realizados 2 conjuntos de ensaios utilizando o Azul de Metileno (Azul de Metileno 82% – Aldrich) como substrato na concentração de 0,4 mM (75 ppm de carbono) (OGINO *et al*, 2008) ambos usando fotólise (somente utilizando luz para degradação) como controle de degradação ocorrida sem auxílio dos catalisadores. O Azul de Metileno foi selecionado devido a sua forte adsorção à superfícies de óxidos metálicos, absorção óptica bem definida, e boa resistência à degradação causada pela luz (CHIN *et al*, 2010).

Todas as degradações utilizaram a concentração de catalisador padrão de 0,5 g/L (LACHHEB *et al*, 2002) e o pH da solução não foi alterado para um pH fixo pré determinado, se mantendo em $4 \pm 0,3$ (pH original do azul de metileno).

Os experimentos foram divididos em 2 grupos (tabela 2) com a fotólise como controle de degradação.

Tabela 2. Grupos de degradação separados por metodologia de síntese.

COMPLEXOS	MOLTEN SALT
Nb ₂ O ₅	TiO ₂ [Na]
50%	TiO ₂ [K]
10%	TiO ₂ P-25 da Evonik
TiO ₂	

Nos ensaios realizados foi mantido o mesmo regime de coleta de amostras (2 mL em cada retirada): 0min, 5min, 10min, 15min, 20min, 40min, 60min, 80min e 100min. Para os catalisadores, uma coleta 30 min antes que a lâmpada fosse ligada, foi retirada para observação de alteração por adsorção do Azul de Metileno na superfície do catalisador.

3.8.3 Monitoramento dos experimentos de degradação

3.8.3.1 Espectrofotometria UV-visível

A espectroscopia de absorção molecular está baseada na medida da transmitância T ou absorbância A de soluções contidas em células transparentes

tendo um determinado caminho óptico b . De forma comum, a concentração c de um analito absorvente está relacionada linearmente à absorbância, conforme apresentado na equação 5, onde o ϵ representa a absorvidade molar do composto a ser estudado (SKOOG *et al*, 2002).

$$A = -\log T = \epsilon \cdot b \cdot c \quad (5)$$

Um espectro ultravioleta-visível é essencialmente um gráfico da absorbância versus o comprimento de onda na faixa do ultravioleta e/ou visível (SILVERSTEIN *et al.*, 1979).

Análises de espectrofotometria de absorção foram efetuadas na região do ultravioleta-visível (de 200 a 750 nm) para as amostras coletadas durante a degradação do Azul de Metileno. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro UV-Vis, modelo U-3000 da Hitachi com velocidade de leitura de 600 nm/min usando cubetas de quartzo de 1,0 cm de caminho ótico como porta amostra. Todas as amostras foram diluídas com água ultrapura na razão 1:24 para que se mantivessem com absorção inferior ou igual a 1.

3.8.3.1.1 Curva de calibração

A curva de calibração foi realizada a partir de diluições de uma solução mãe com absorbância igual a 1. A partir desta solução foram feitas diluições 1:1 (v/v) até que se obtivessem cinco concentrações (figura 8).

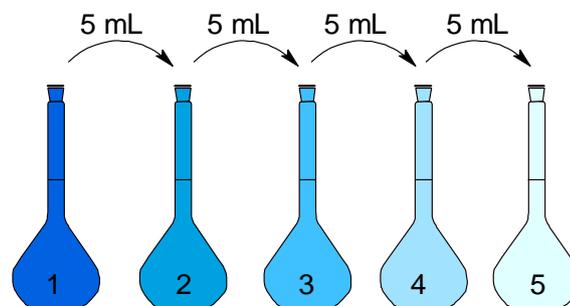


Figura 8. Esquema de diluição das concentrações para a curva de calibração

3.8.3.2 Análise de carbono orgânico total (COT)

A quantidade de COT foi determinada utilizando um analisador de carbono orgânico total modelo Multi N/C 2100 da Analytik Jena. A técnica é fundamentada na oxidação catalítica a elevadas temperaturas e na determinação de carbono por um detector infravermelho. As análises foram realizadas com ensaios em duplicata (devido à pequena quantidade de amostra disponível) de 250,0 µL de amostra cada injeção, totalizando 4 injeções. O resultado de COT é dado pela diferença entre o carbono total (CT) e o carbono inorgânico (CI) calculados através dos resultados gerados pelas injeções.

4 Resultados e discussão

4.1 Estudo do comportamento térmico dos complexos de Titânio e Nióbio e síntese do TiO₂, Nb₂O₅ e misturas 50:50 mecânica e reprecipitada

A figura 9 mostra os processos de termodecomposição dos dois complexos precursores (respectivamente Ti e Nb). É possível observar as perdas de massas referentes à desidratação das amostras bem como referentes à perda das 8-hidroxiquinolinas ligantes.

Para o complexo de titânio a curva TG mostra a estequiometria de 1Ti:1Q, com perda de água que é referente a 0,5 mol de água de hidratação, mostrado nos cálculos a seguir:

$$\begin{aligned} \text{TiOQ} \cdot n\text{H}_2\text{O} (208,02 + 18,02 \cdot n)\text{g} &\rightarrow 100\% \\ \text{TiOQ} (208,02\text{g}) &\rightarrow 96,935\% \\ 96,935 (208,02 + 18,02n) &= 20802 \\ 1746,77 \cdot n &= 637,58 \\ n &= 0,4 \approx 0,5 \text{ mol de H}_2\text{O} \end{aligned}$$

Para o complexo de nióbio a curva TG mostra a estequiometria de 1Nb:3Q, com hidratação de 1 mol de água. Os cálculos foram realizados da mesma forma como fora calculada a hidratação do complexo de titânio.

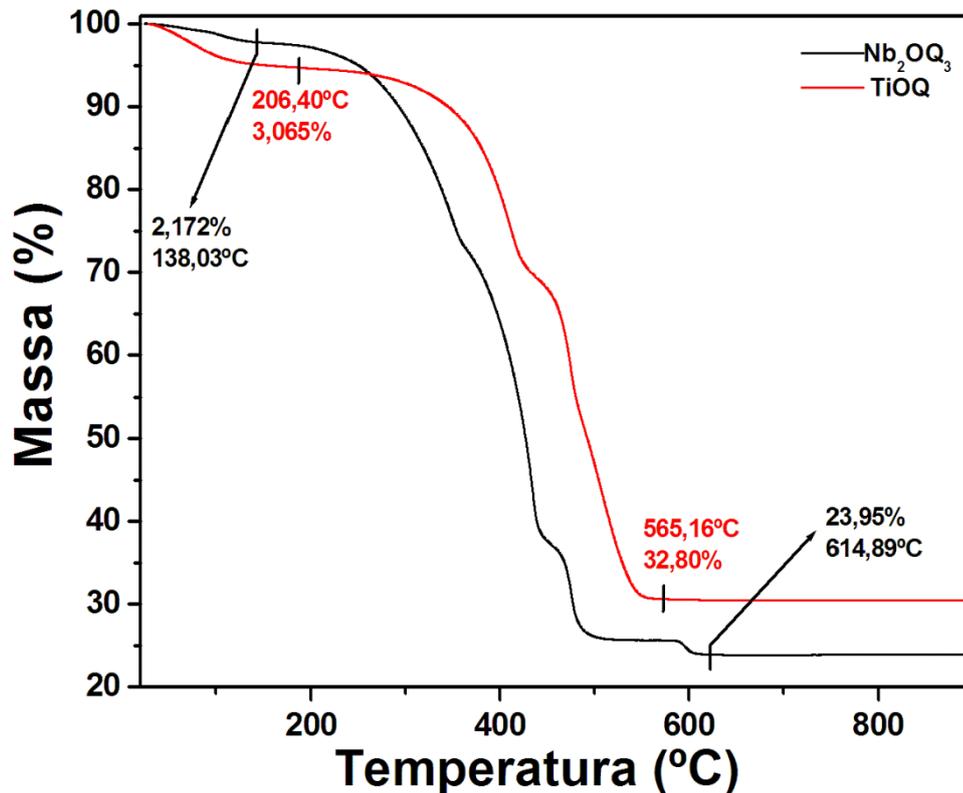


Figura 9. Curva TG dos compostos $\text{TiO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em atmosfera de ar sintético, fluxo de 60 mL/min, razão de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ em cadinho de Pt como suporte e temperatura variando entre ambiente e 900°C .

Na figura 10, três metodologias são utilizadas para visualizar a interação entre os dois complexos na formação de um novo material. Foram realizadas misturas 50:50 em proporção molar e de massa, sendo que esta última realizada por duas metodologias diferentes: mistura mecânica e mistura reprecipitada. A curva em preto na figura 10 foi obtida utilizando-se a proporção em relação mol/mol. Observando as curvas na figura 9, é possível observar que na mistura 50:50 em proporção molar a característica de degradação da curva relativa ao complexo de nióbio, incluindo o último degrau de decomposição, possui uma maior influência no modo como a curva se apresenta. Isto porque o átomo de nióbio tem massa várias vezes maior que o átomo de titânio ($\text{Nb} = 92,91 \text{ u.a.}$ e $\text{Ti} = 47,87 \text{ u.a.}$) e em se tratando de uma análise onde a massa é um dos parâmetros temos uma quantidade de Nb quase duas vezes maior do que de Ti em massa, fazendo com que as características do complexo de Nb fossem mais destacadas. Esta similaridade entre as curvas sugere que houve apenas a mistura mecânica e formação dos óxidos Nb_2O_5 e Ti_2O_3 respectivamente

como resíduos da decomposição do NbOQ_3 e do TiOQ . Na mesma figura a curva em vermelho, com proporção 50:50 (m/m), permite observar que as características dos complexos puros não são nitidamente visualizados, porém sem confirmação de formação de um material diferente dos óxidos formados por mistura mecânica. Ainda na figura 10, a curva em azul foi mantida a proporção 50:50 (m/m), porém com solubilização da mistura e reprecipitação e posterior lavagem. Pode-se observar uma mudança no perfil de termodecomposição com relação ao resíduo gerado, nos levando a crer que houve formação de um novo material, com maior interação entre Ti e Nb em uma possível nova estrutura, sendo necessários mais estudos a fim de elucidar a estequiometria e estrutura da nova substância.

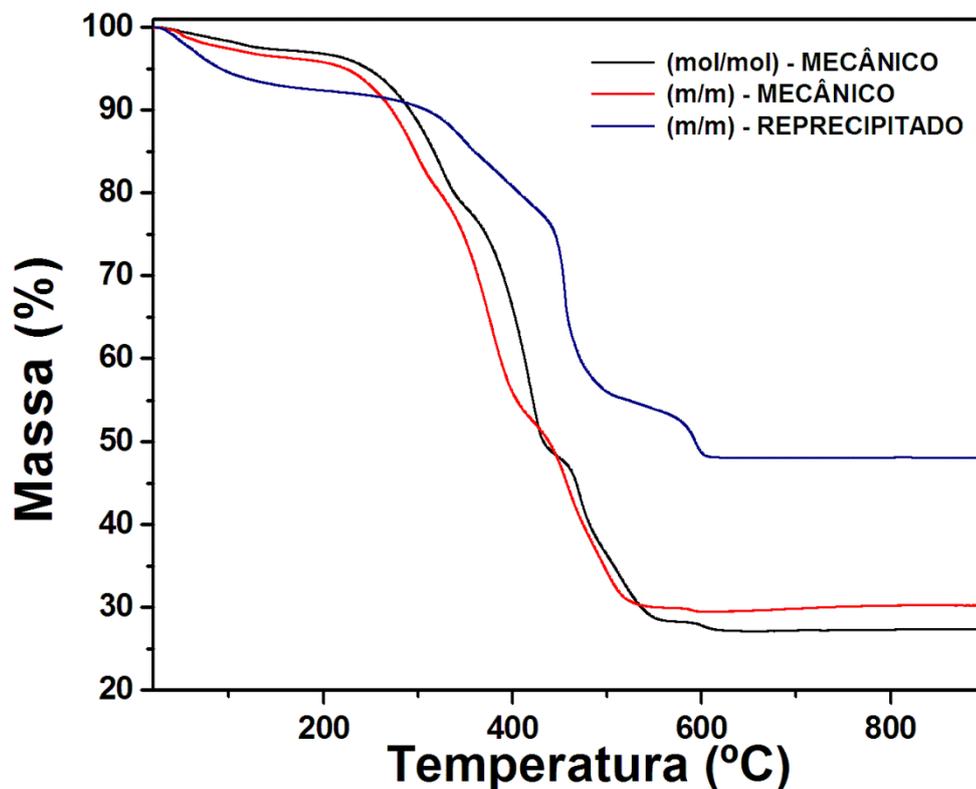
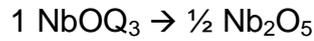


Figura 10. Comparativo entre as termogravimetrias das misturas em proporção de 50:50 em proporção molar e em massa realizadas em atmosfera de ar sintético, fluxo de 60 mL/min, razão de aquecimento de 20°C/min em cadinho de Pt como suporte e temperatura variando entre ambiente e 900°C.

Utilizando a porcentagem de resíduo gerado (no caso o produto de interesse da síntese) nas análises térmicas foram calculadas as massas de complexos

necessárias para gerar 1g do material final para as análises de caracterização dos óxidos.

Para o Nb_2O_5 foram utilizados os seguintes cálculos:

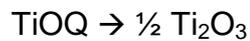


$$100\% \rightarrow 25\%$$

$$X\text{g} \rightarrow 1\text{g}$$

$$X = 4\text{g}$$

Para o Ti_2O_3 os cálculos foram os seguintes:



$$100\% \rightarrow 35\%$$

$$Y\text{g} \rightarrow 1\text{g}$$

$$Y = 2,86\text{g}$$

Para a mistura mecânica foi tomado hipoteticamente que 50% do resíduo era formado pelo complexo de nióbio e 50% era formado pelo complexo de titânio, sendo assim:

Mistura mecânica dos complexos \rightarrow mistura mecânica dos óxidos

$$100\% \rightarrow 30\%$$

$$W\text{g} \rightarrow 1\text{g}$$

$$W = 3,5\text{g}, \text{ ou seja, } 1,75\text{g de cada complexo}$$

Para a mistura que foi solubilizada e reprecipitada foi realizado o mesmo tipo de cálculo:

Mistura reprecipitada \rightarrow novo material

$$100\% \rightarrow 50\%$$

$$Z\text{g} \rightarrow 1\text{g}$$

$$Z = 2\text{g da mistura, ou seja, } 1\text{g de cada complexo.}$$

A porcentagem de erro na relação entre massa teórica e experimental obtida foi relativamente pequena, obtendo o mínimo de perda de massas durante a síntese

dos óxidos sem tratamento especial. As massas obtidas para o Nb_2O_5 , Ti_2O_3 e a mistura mecânica foram respectivamente: 0,9960g, 0,8714g e 0,9684g.

Houve um grande desvio do ideal em relação à massa da mistura reprecipitada devido a todo o procedimento realizado para obtenção do material levado ao forno Mufla. Durante a filtração e transferência para o cadinho de alumina houve significativa perda de massa no líquido sobrenadante da solução precipitada dos complexos e parte que ficou retida no papel de filtro utilizado. O procedimento de precipitação teve que ser realizado duas vezes, devido interferência do hidróxido de amônio utilizado, levando a um rendimento de aproximadamente 50% do esperado, obtendo assim 0,5300g do suposto novo material.

4.2 Caracterização do TiO_2 , Nb_2O_5 e misturas 50% (mecânica e reprecipitada) por MEV/EDS e BET

A área superficial dos materiais foi obtida através de um ensaio de sorção de N_2 , onde se obtém o volume de nitrogênio molecular adsorvido na superfície do material em uma determinada pressão. A partir do gráfico gerado, várias características do material podem ser obtidas, entre elas a área superficial de grande interesse para o presente trabalho. Através de um método matemático conhecido como BET (Brunnauer, Emmett e Teller) e utilizando as variáveis adquiridas na medida de sorção de N_2 é possível o cálculo da área superficial. A literatura relata que a área superficial para o óxido P25 é de aproximadamente $74 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, observando-se a Tabela 3 nota-se que a área superficial experimental encontrada para este óxido foi próxima, sendo $73,99 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. A mesma tabela mostra a área calculada para os demais óxidos. As misturas mostraram possuir uma maior área em relação aos óxidos puros de titânio e nióbio. Dentre as misturas pudemos observar uma variação de cerca de 10 m^2 entre as duas, levando à conclusão de que o processo de reprecipitação dos complexos levaria à obtenção de áreas mais próximas da apresentada pelo P25.

Tabela 3. Área superficial específica calculada pelo método BET

	Área superficial específica (m ² g ⁻¹)
TiO ₂ P25	73,990
TiO ₂	29,202
Nb ₂ O ₅	13,015
Mistura mecânica 50:50 (m/m)	48,294
Mistura reprecipitada 50:50 (m/m)	58,891

Na figura 11 temos as imagens de MEV. É possível observar a semelhança entre o P-25 e o TiO₂ sintetizado, entretanto a análise foi mais significativa para a caracterização das misturas de óxidos realizadas. Observamos que quando apenas misturamos mecanicamente os dois complexos precursores dois tipos de aglomerados de partículas foram formados, sendo que um estudo mais específico nos pontos seria ideal para confirmação desta afirmação. Por outro lado, quando os complexos são solubilizados e reprecipitados antes da oxidação térmica, é possível observar a uniformidade das partículas, levando a crer que houve formação de outro tipo de óxido. Nos gráficos de EDS visualizaram-se os elementos que se encontram na amostra analisada, confirmando a presença de Titânio e Nióbio. Na figura 11e observaram-se picos de energia relativos ao silício e ao alumínio, provavelmente incorporados ao material durante o processo de secagem ou transferência do cadinho para novo recipiente.

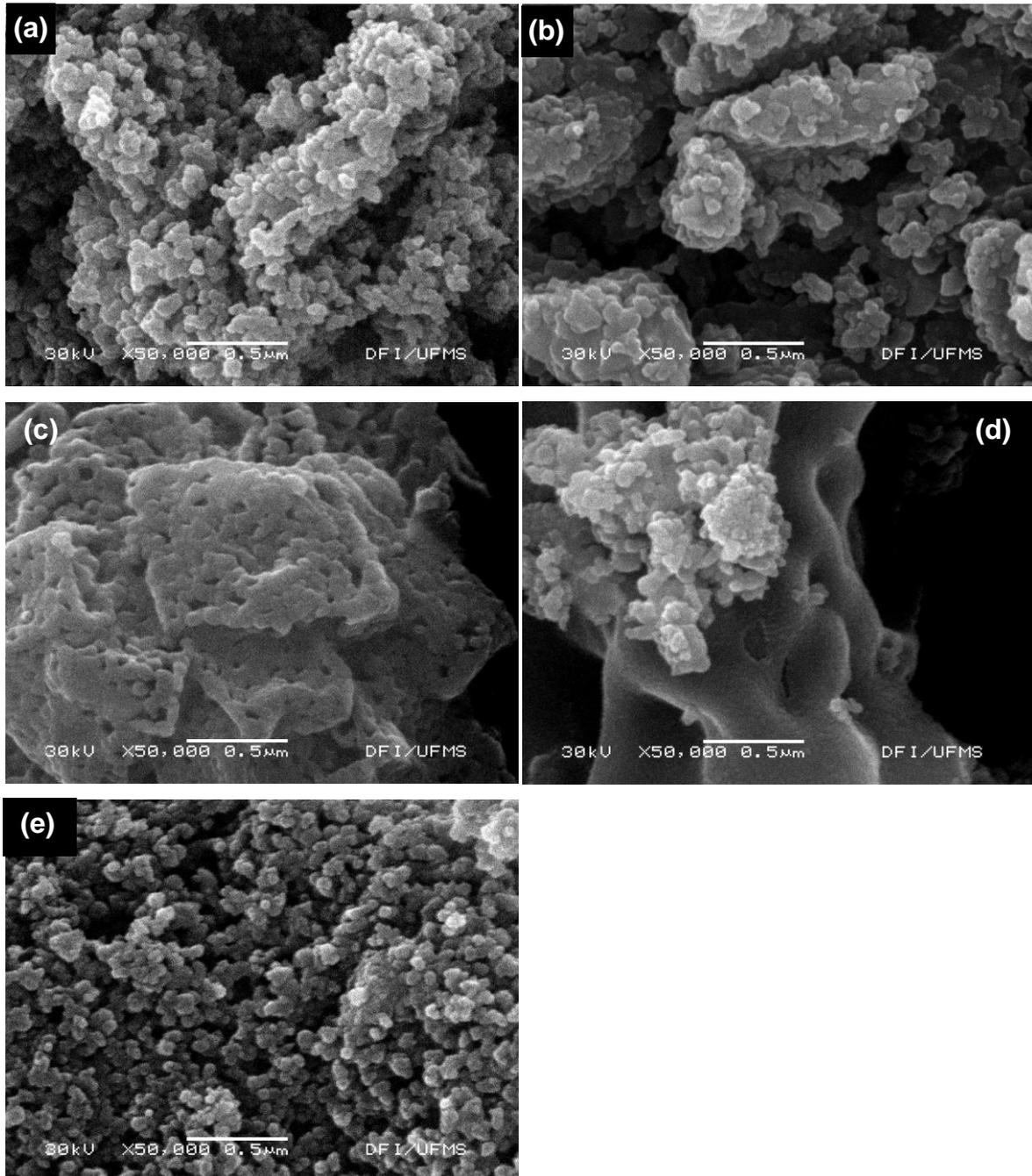


Figura 11. MEV: (a) Aeroxide[®] P25 Evonik, (b) TiO₂ sintetizado, (c) Nb₂O₅ sintetizado, (d) mistura mecânica 50:50 e (e) mistura reprecipitada 50:50.

As proporções encontradas experimentalmente no EDS feito de cada amostra são mostradas na tabela 4 para as misturas mecânica e reprecipitada 50:50.

Tabela 4. Porcentagens em massa obtidas por EDS para a mistura 50:50 dos óxidos misturados de forma mecânica e através de reprecipitação obtidos em um tempo de aquisição de 60s.

	Porcentagem experimental (em massa)	
	Ti	Nb
Mistura mecânica	39%	61%
Mistura reprecipitada	52%	42%

4.3 Síntese do complexo de Titânio e 8-hidroxiquinolina

A reação pode ser descrita pela equação 9.



Inicialmente o complexo se mostrou amarelo-alaranjado esperado, porém, durante a adição do hidróxido de amônio, a solução adquiriu coloração esverdeada inesperada, retornando à sua coloração normal após repouso para decantação. O decorrer das mudanças pode ser observado na figura 12.



Figura 12. Reação de complexação do titânio com a 8-hidroxiquinolina

Após a decantação do complexo pode-se observar a aglomeração do material desconhecido ao redor da barra magnética utilizada na reação (figura 13).



Figura 13. Material desconhecido aderido à barra magnética

O material desconhecido se mostrou pouco solúvel em água, possuindo um sobrenadante amarelo ouro característico da presença de 8-hidroxiquinolina dissolvida, levando à possibilidade de uma cristalização forçada da mesma. Outra possibilidade é a formação de um tipo de hidróxido de titânio.

4.4 Caracterização do complexo de titânio e 8-hidroxiquinolina

A análise elementar foi realizada a fim de confirmar as proporções dos elementos presentes na estrutura do complexo. Foram realizados cálculos e estes foram comparados com os resultados obtidos da análise (Tabela 5).

$$\begin{aligned}
 \text{TiOQ} &= 208,02 \text{ g/mol} \rightarrow \text{TiC}_9\text{H}_6\text{NO}_2 & \text{C} &= 12,01 \times 9 = 108,09 \text{ g/mol} \\
 208,02 \text{ g} & \rightarrow & 100\% & \\
 108,09 \text{ g} & \rightarrow & \text{X} & \\
 & & \text{X} &= 51,96\% \text{ de C}
 \end{aligned}$$

Tabela 5. Comparação entre as porcentagens em massa de cada elemento obtidas teórica e experimentalmente.

	TEÓRICO		EXPERIMENTAL
	TiOQ	TiOQ ₂	-
C	51,96	61,38	56,54
H	2,91	3,44	3,71
N	6,73	7,96	7,25
O	15,38	13,59	12,84

Mesmo obtendo os resultados experimentais e com o erro embutido às medidas, ainda não é possível visualizar se realmente havia um ou dois ligantes no complexo.

Através da análise térmica do complexo (figura 14) foi possível obter o grau de hidratação, necessário para rever os cálculos de análise elementar. A partir do gráfico gerado, foi possível confirmar a hidratação do complexo como sendo TiOQ_x.H₂O.

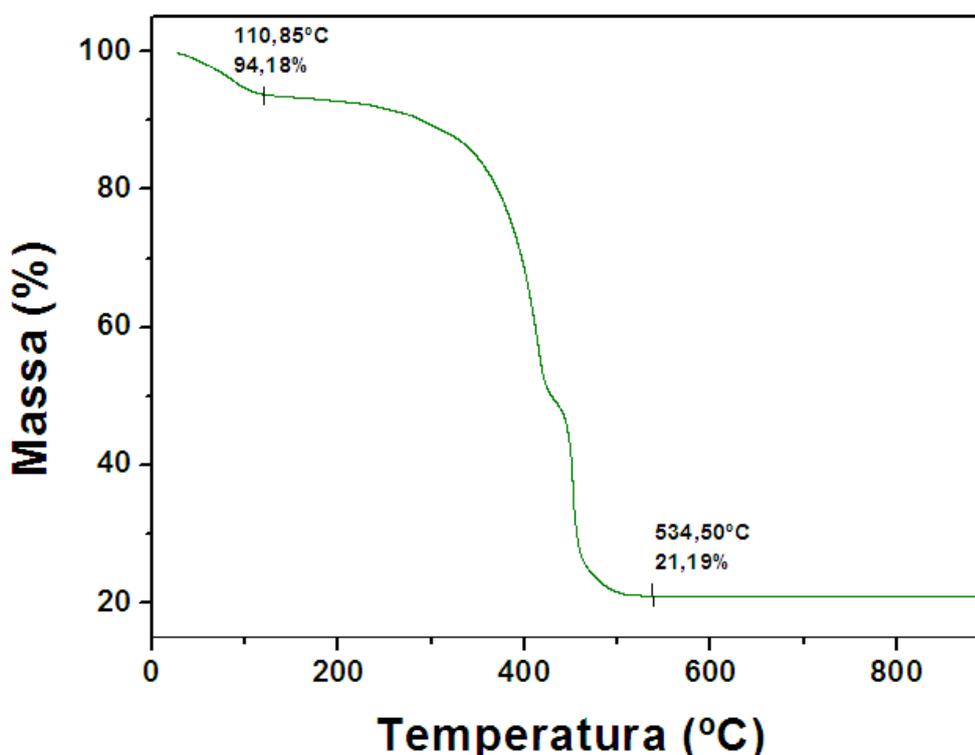


Figura 14. Curva TG do composto TiOQ_x.XH₂O em atmosfera de ar sintético, fluxo de 60 mL/min, razão de aquecimento de 20°C/min em cadinho de Pt como suporte e temperatura variando entre ambiente e 900°C

Utilizando cálculos simples obteve-se a hidratação do complexo.

$$\text{TiOQ} \cdot n\text{H}_2\text{O} (208,02 + 18,02 \cdot n)\text{g} \rightarrow 100\%$$

$$\text{TiOQ} (208,02\text{g}) \rightarrow 94,18\%$$

$$94,18 (208,02 + 18,02n) = 20802$$

$$1697,12 \cdot n = 1210,68$$

$$n = 0,7 \approx 1 \text{ mol de H}_2\text{O}$$

Logo, após a constatação que o complexo era monohidratado, o cálculo de porcentagens foi refeito (tabela 6), comprovando que existem dois ligantes 8-hidroxiquinolina no complexo com titânio, sendo ele então descrito como $\text{TiOQ}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Tabela 6. Comparação entre as porcentagens em massa de cada elemento obtidos teórica e experimentalmente considerando a hidratação do complexo.

	TEÓRICO		EXPERIMENTAL
	TiOQ.H ₂ O	TiOQ ₂ .H ₂ O	-
C	47,82	58,40	56,54
H	3,57	3,82	3,71
N	6,20	7,57	7,25
O	21,24	12,96	12,84

O resíduo da oxidação térmica do complexo realizada durante o estudo de termogravimetria, foi utilizado para confirmar a formação de TiO_2 por comparação dos espectros de FTIR do TiO_2 sintetizado e do P25 (figura 15), pois é possível observar que as bandas características da titânia apresentadas no P25 também são vistas na titânia sintetizada apenas com transmitância e intensidades diferentes. El-Kemary e colaboradores (2011) observou o mesmo comportamento para o P25.

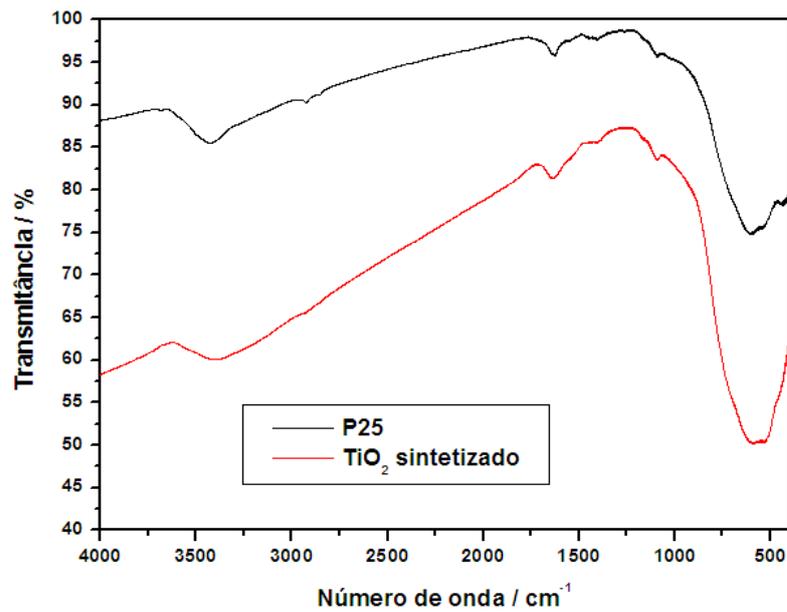
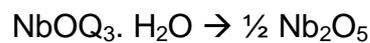


Figura 15. Espectro FTIR do TiO₂ sintetizado e P25 em pastilha de KBr em um intervalo de 400 a 4000 cm⁻¹.

4.5 Síntese do TiO₂, Nb₂O₅ e misturas 10% e 50% em Nb

Utilizando regras de 3 simples (considerando os resíduos formados como sendo TiO₂ e Nb₂O₅) foram calculadas as massas de complexos necessárias para gerar 0,5g do material final para as análises de caracterização das cerâmicas.

Para o 100% Nb (Nb₂O₅) foram utilizados os seguintes cálculos:



$$559,37 \rightarrow 132,91$$

$$X\text{g} \rightarrow 0,5\text{g}$$

$$X = 2,1043\text{g}$$

A tabela 7 mostras os resultados para as demais composições:

Tabela 7. Massas calculada teoricamente para a síntese de 0,5g de TiO_2 , Nb_2O_5 e as misturas 10% e 50% em Nb.

Óxido	Massa de complexo (g)	
	$\text{NbOQ}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{TiOQ}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
50%	1,0521	1,1588
10%	0,2104	2,0858
0% (TiO_2)	0	2,3175

As massas obtidas estão dentro do esperado, levando em consideração a perda de massa por erro de operador (perdas durante pesagem, adesão do material à espátula durante transferência).

Houve um pequeno desvio do ideal em relação à massa da mistura reprecipitada devido a todo o procedimento realizado para obtenção do material levado ao forno Mufla. Durante a filtração e transferência para o cadinho de alumina houve significativa perda de massa no líquido sobrenadante da solução precipitada dos complexos e parte que ficou retida no papel de filtro utilizado. Houve uma perda de cerca de 20% de massa em relação ao teórico.

4.6 Síntese das nanopartículas de TiO_2 por método de Molten-Salt

O método de Molten Salt consiste na diminuição da temperatura de síntese através do uso de sais de metais alcalinos (geralmente nitratos). Baseado nas informações obtidas por Docters (2004) foram escolhidos os nitratos utilizados. Eles sintetizaram os óxidos e o testaram na degradação do Prossulfuron, obtendo o seguinte gráfico de degradação:

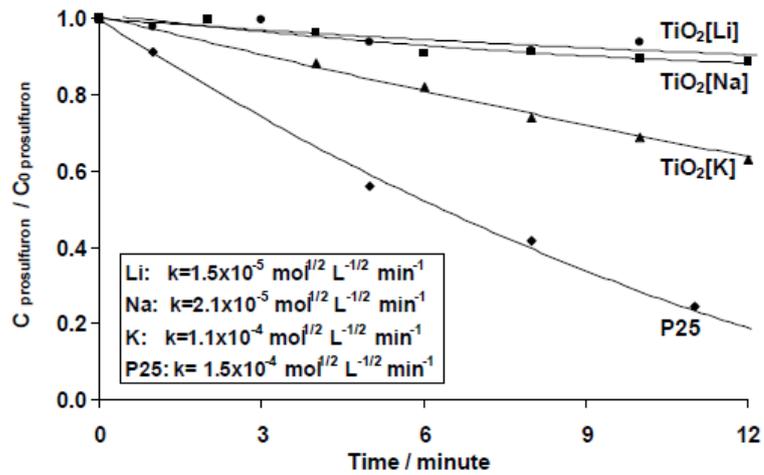
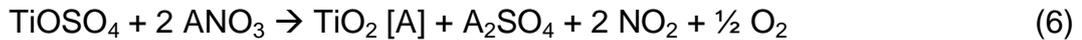


Figura 16. Cinética de degradação fotocatalítica do Prossulfuron catalisado por Degussa P25 e $\text{TiO}_2[\text{A}]$ (retirado de DOCTERS, 2004).

A figura 16 mostra a taxa cinética das degradações realizadas. Dentre os 3 nitratos escolhidos pelo grupo o KNO_3 e o NaNO_3 foram os que apresentaram melhor cinética em comparação ao P25, sendo escolhidos como alvo de estudo do presente trabalho.

A reação de síntese obedeceu a equação 6 (DOCTERS *et al*, 2004):



Uma explicação do por que utilizar este método se dá por observação da curva TG do oxissulfato de titânio (figura 17) utilizado como precursor. Como pode ser observado na figura 16, a temperatura de total oxidação do precursor a TiO_2 é de cerca de 630°C .

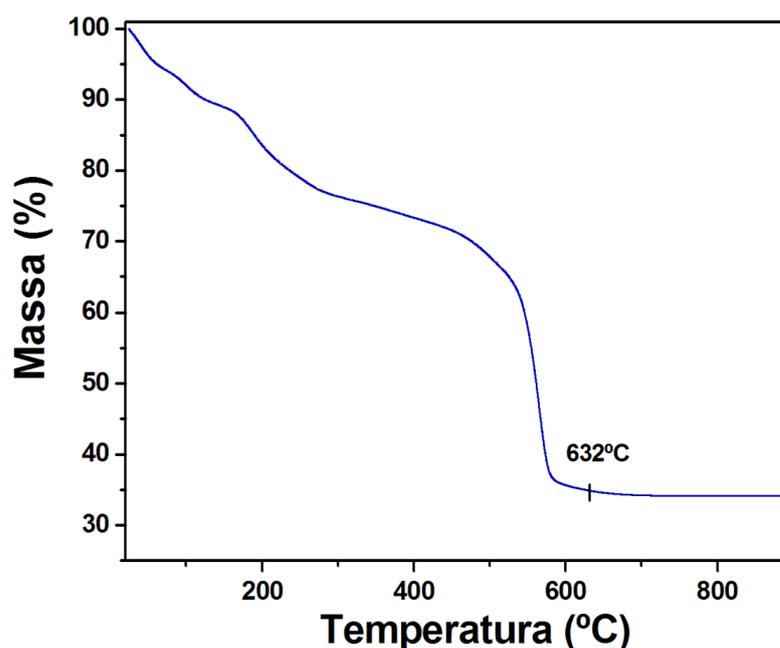


Figura 17. Curva TG do composto $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em atmosfera de ar sintético, fluxo de 60 mL/min, razão de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ em cadinho de Pt como suporte e temperatura variando entre ambiente e 900°C

Quando utilizamos de um meio de sal fusionado (cujo ponto de fusão está entre 300°C a 400°C) abaxamos a temperatura necessária para que a oxidação aconteça, provendo um meio bastante homogêneo e diminuindo o gasto energético para que a síntese se realize. Esta redução de gasto energético está entre os princípios da química verde, o que faz com que seja relevante esta metodologia (MAO *et al*, 2007).

Na primeira síntese foram utilizados 10,46g de oxissulfato de titânio para o excesso de 51,26g de nitrato de sódio. Na segunda foram utilizados 10,44g de oxissulfato de titânio e 61,01g de nitrato de potássio. Esta quantidade foi calculada para a obtenção de 3g de TiO_2 .

Os nitratos são muito solúveis em água, porém foram necessárias entre quatro e cinco lavagens (cada uma com cerca de 0,5 L de água ultrapura) para garantir a limpeza do óxido. O rendimento está dentro do esperado, 2,9061g para o TiO_2 [Na] e 2,9551g para o TiO_2 [K].

4.7 Caracterização dos óxidos

4.7.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersa (EDS)

Na tabela 8 é possível observar o gráfico de EDS dos óxidos de composição 50% Nb e 10% Nb. As porcentagens em massa corresponde ao esperado para a composição 10%. A diferença do valor inicialmente pensado para a proporção 50% Nb para o valor encontrado de 32% pode ser devido à presença de óxido de silício presente no cadinho utilizado, ou contaminação da amostra durante transferência de invólucro.

Tabela 8. Porcentagens em massa obtidas por EDS para as composições 10% Nb e 50% Nb obtidos em um tempo de aquisição de 10s.

	Porcentagem experimental (em massa)	
	Ti	Nb
10% Nb	90%	10%
50% Nb	62%	32%

Nas microscopias (figura 18) foi possível observar que houve uma aglomeração das partículas não sendo possível uma estipulação razoável do tamanho das partículas presentes. Pode-se observar o grau de aglomeração das partículas maior nas microscopias referentes às proporções 10% e 50% em Nb (imagens c e d respectivamente), provavelmente devido ao tratamento prévio de ressolubilização e reprecipitação dos complexos. Outro provável motivo para o não reconhecimento de partículas com forma bem definida deve-se à ampliação da imagem, considerando que uma maior ampliação com melhor resolução mostrasse partículas com formatos mais definidos.

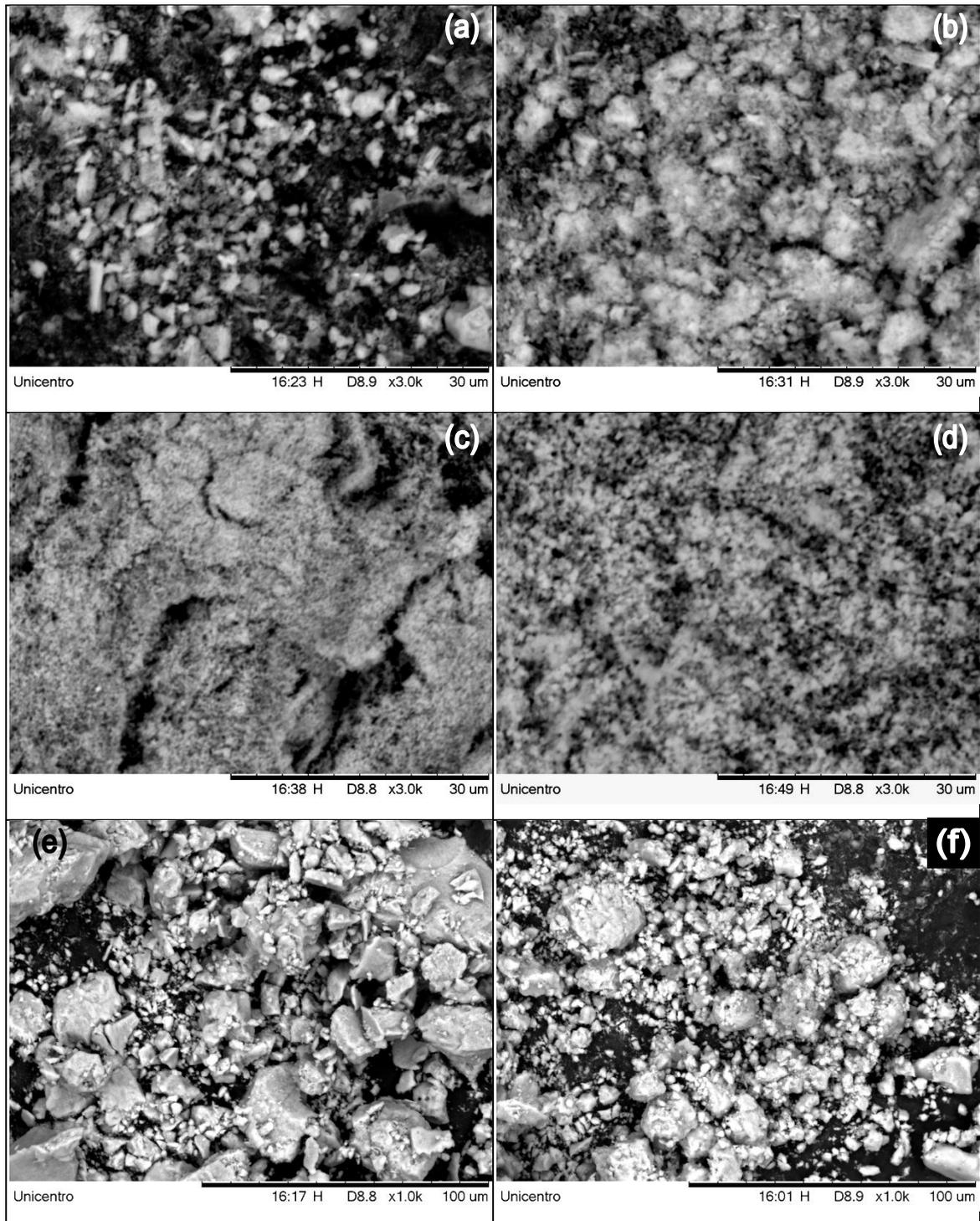


Figura 18. MEV (a) TiO₂ sintetizado, (b) 10% Nb, (c) 50% Nb, (d) Nb₂O₅ sintetizado, (e) TiO₂[K] e (f) TiO₂[Na].

As imagens relacionadas aos óxidos sintetizados pelo método de Molten Salt (18e para TiO₂[K] e 18f para TiO₂[Na]) apresentaram formas de aglomeração distintas entre eles, característica obtida provavelmente da diferença de nitrato de

metal alcalino utilizado em sua síntese. Deve ser considerada também a etapa de secagem como influência na formação das aglomerações.

4.7.2 Difração de Raios X (DRX)

Nesta etapa foi analisada a estrutura cristalina dos óxidos puros (TiO_2 e Nb_2O_5) e misturas (10% e 50% Nb) por difração de raios X. Os grupos de óxidos foram separados em duas imagens (agrupados por tipo de síntese) para melhor comparação, onde temos os difratogramas correspondentes à síntese pelo método de Molten Salt na figura 18 e à termooxidação dos complexos de Ti e Nb na figura 19.

Cada pico foi indexado de acordo com fichas padrões, localizadas em bases de dados específicas para difração de raios X em materiais inorgânicos.

Os parâmetros de rede de cada amostra, quando possível, foram calculados usando o método de mínimos quadrados, usando a posição (valor de 2θ) para cada pico indexado, valendo-se da lei de Bragg.

A concentração de cada fase, quando possível, foi calculada seguindo as intensidades dos picos de perfil. Quando se há muitos picos pouco definidos, é comum usar a razão dos picos mais intensos de cada fase. Contudo, quando se há uma mistura de intensidades compondo um mesmo pico, não foi possível calcular com precisão as concentrações de cada fase, como é o caso das amostras em que surgem a fase $\text{Ti}(\text{Nb}_2\text{O}_7)$.

De acordo com Ohtani e colaboradores (2010) o TiO_2 P25 pode variar na composição de rutilo e anatase desde 20:80 até 30:70, respectivamente, devido a heterogeneidade do óxido.

Nas sínteses pelo método de Molten Salt (figura 19) observou-se a presença somente da fase anatase, enquanto que os óxidos sintetizados por termooxidação dos complexos de 8-hidroxiquinolina com titânio e nióbio mostraram uma maior diversidade de fases cristalinas presentes.

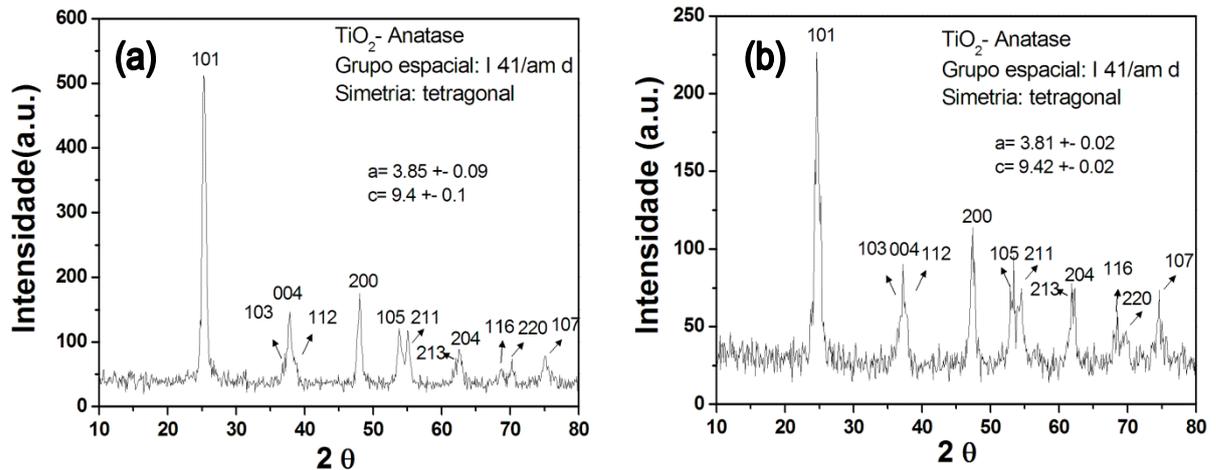


Figura 19. Espectros de difração de raios-X para o TiO_2 sintetizado por método de Molten Salt: (a) com NaNO_3 como fase fundida e (b) com KNO_3 como fase fundida.

Na figura 20a é possível observar o TiO_2 sintetizado a partir do $\text{TiOQ}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. A proporção anatase-rutilo encontra-se inferior ao encontrado na literatura para o P25, porém, por ser uma diferença pequena é esperado que o comportamento seja semelhante. O difratograma presente na figura 20b já se encontra dentro da faixa esperada para composição do TiO_2 P25 todavia, este corresponde à composição 10% Nb e a não observação de picos relacionados ao Nb foi inesperada, mostrando que o Nb não foi incorporado à rede cristalina ou formou óxidos, indicando provável deposição do metal na superfície do TiO_2 .

A formação de vários picos diferentes do observado para as fases anatase e rutilo podem ser observadas no difratograma da figura 19c que corresponde à composição 50% Nb. No total, quatro compostos diferentes compõe esta mistura: TiO_2 anatase e rutilo e Nb_2O_5 , até então esperadas na composição e a formação de um novo composto o $\text{Ti}(\text{Nb}_2\text{O}_7)$.

O Nb_2O_5 formado foi confirmado como tendo estrutura cristalina bem definida como ortorrômbica (figura 20d), seu espectro comparativo foi obtido na base de dados CRYSTMET[®].

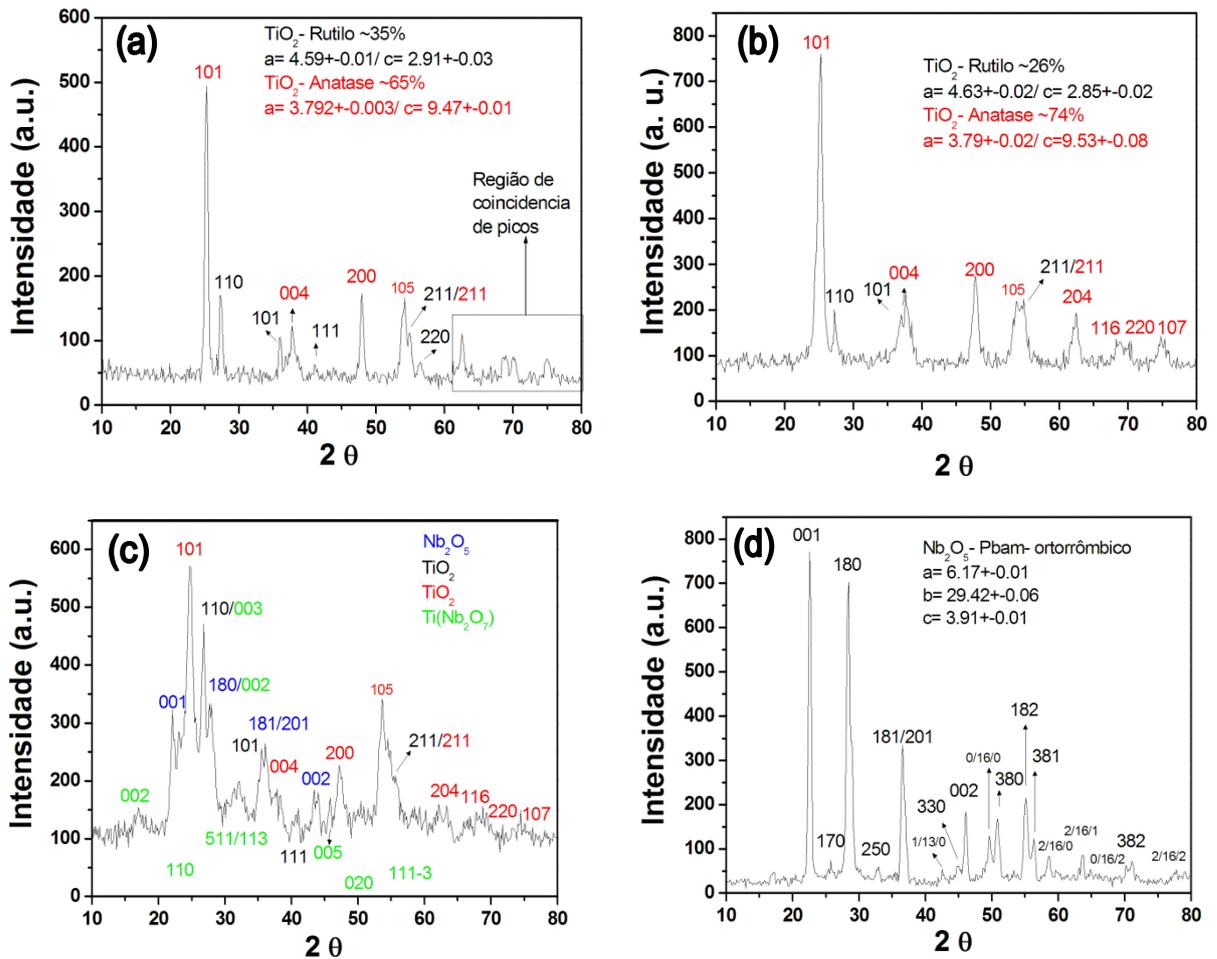


Figura 20. Espectros de difração de raios-X para os óxidos sintetizados por termooxidação dos complexos de titânio e nióbio: (a) TiO_2 , (b) 10%Nb, (c) 50% Nb e (d) Nb_2O_5 (SUGIYAMA & TAKÉUCHI, 2001; CRYSTMET[®])

4.7.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho é uma das técnicas mais utilizadas para verificar a composição de amostras. Sua utilização é mais voltada para verificação de compostos orgânicos, mas também pode ser usada para elucidação de compostos inorgânicos. Os espectros de infravermelho de todos os óxidos apresentaram bandas entre 3000 a 3500 cm^{-1} , provavelmente referente a estiramento OH provenientes de água adsorvida nos materiais. Bandas de absorção próxima a 600 cm^{-1} são observadas, indicando a presença de ligações O-Ti-O (figura 21). El-Kemary e colaboradores (2011) observaram as mesmas bandas de absorção para o óxido de titânio puro.

Era suposto que as proporções 10%, 50% em Nb e o Nb_2O_5 apresentassem diferentes localizações de banda, o que não foi observado, o que não é de muita ajuda na confirmação do composto analisado. O principal motivo da semelhança entre as bandas dos óxidos de Ti e Nb se deve à natureza da ligação metal-oxigênio, que é muito parecida nos dois metais. Pelos resultados de DRX se pode supor que a composição 10% Nb apresentaria realmente o mesmo espectro que o TiO_2 puro por parecer que apenas um recobrimento do TiO_2 foi realizado, enquanto na proporção 50% Nb não pôde ser confirmada nenhuma alteração estrutural devido aos picos característicos incidirem na mesma faixa de comprimento de onda.

Na figura 21b o resultado é o esperado, visto que como a síntese geraria apenas o TiO_2 , em razão de comparação os espectros deveriam mesmo ser iguais. Pequenas diferenças em relação à transmitância dos espectros pode ser explicado por se tratar de amostras pastilhadas, onde não pode ser afirmado com certeza se houve a utilização da mesma quantia de material e KBr no processo de pastilhamento.

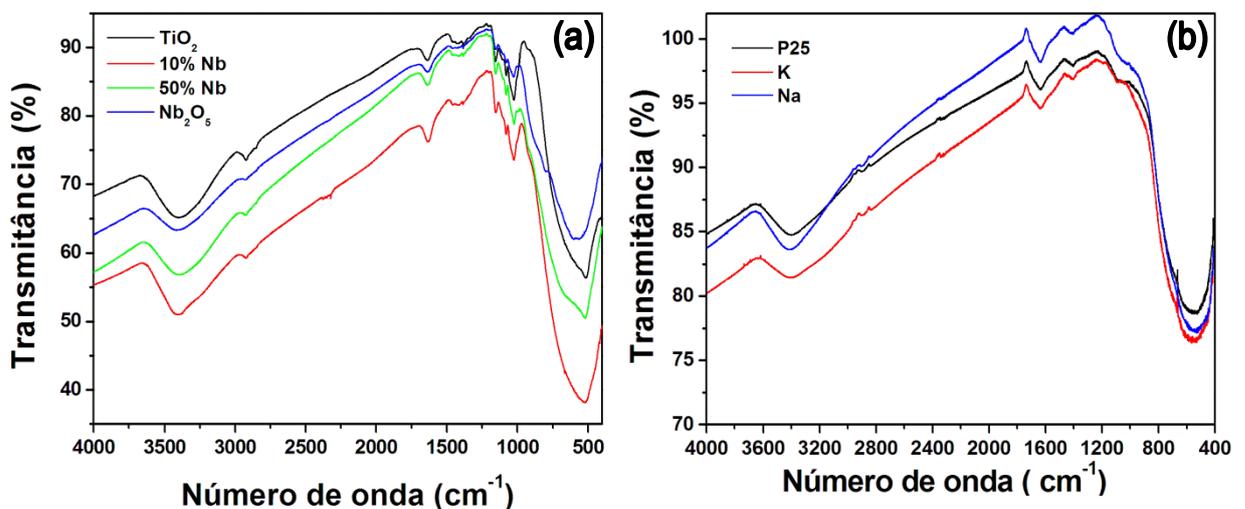


Figura 21. Espectros de FTIR dos grupos: (a) termoxidação dos complexos de titânio e nióbio e (b) síntese por método Molten Salt.

4.7.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa

A extrapolação da curva de absorção obtida forneceu o valor de E_{gap} para os óxidos. O valor do E_{gap} indica a quantidade de energia necessária para que este catalisador seja ativado. Um material com E_{gap} menor terá um potencial de ativação

maior pois a quantidade de energia necessária para a ativação do catalisador será menor, podendo ser ativado com luz visível.

A Figura 22 representa o gráfico do óxido de titânio P25, e o mesmo foi realizado para obtenção do E_{gap} dos demais fotocatalisadores.

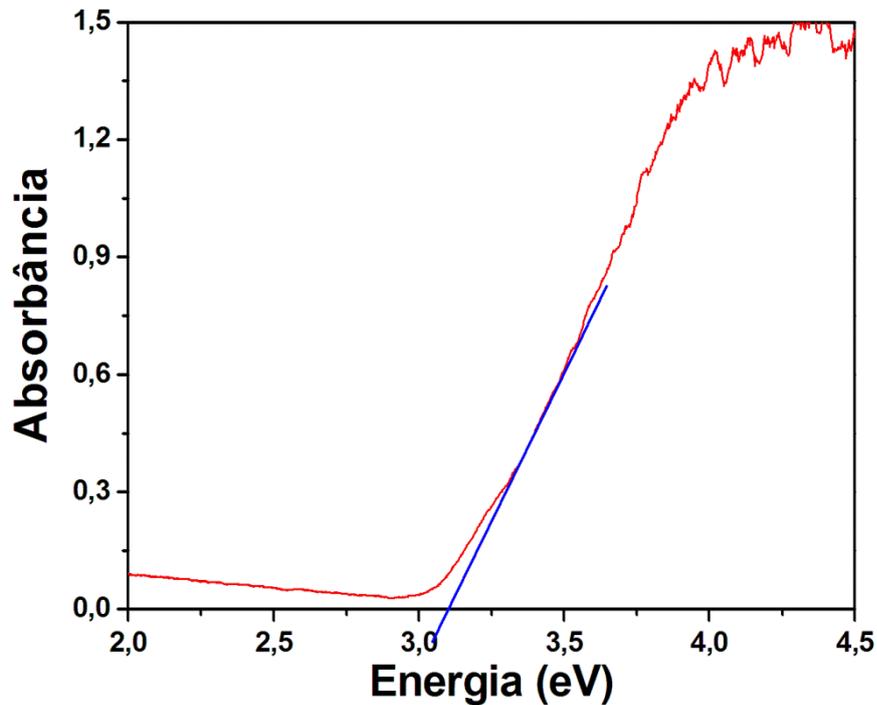


Figura 22. Gráfico da absorvância em função da energia (eV) para a determinação do E_{gap} do fotocatalisador P25.

Os dados de E_{gap} de todos os fotocatalisadores estudados neste trabalho estão reunidos na Tabela 9.

Tabela 9. Valores de E_{gap} para os fotocatalisadores

Material	E_{gap} (eV)
P-25	3,13
TiO ₂ [K]	3,13
TiO ₂ [Na]	3,15
TiO ₂	2,81
10%Nb	2,91
50%Nb	2,97
Nb ₂ O ₅	3,07

A partir da Tabela 9 observa-se que o valor experimental do E_{gap} para o óxido P25 (3,1 eV) está próximo ao descrito na literatura (3,2 eV) (WANG, YU & SUN, 2006). O Nb_2O_5 sintetizado teve uma grande diferença do E_{gap} visto em literatura (3,4 eV) (ESTEVES *et al*, 2008), o que nos leva a crer que esta diferença possa ser gerada pela diferença da fase cristalina observada nas medidas de DRX. De fato, todos os catalisadores sintetizados por termooxidação dos complexos de titânio e nióbio apresentaram E_{gap} menor do que o esperado, provavelmente devido às fases cristalinas presentes nos mesmos e também devido à temperatura de síntese utilizada. As duas misturas (10% e 50% Nb) apresentaram E_{gap} semelhante, porém uma devido à presença de um novo composto (50% - niobato de titânio), enquanto a mistura 10% teve o aumento relacionado com a presença de Nióbio adsorvido em sua superfície. Os óxidos sintetizados pelo método de Molten Salt possuem E_{gap} semelhantes ao P25 como esperado.

4.8 Ensaio de degradação do Azul de Metileno

4.8.1 Montagem do reator

Os experimentos foram realizados em regime de batelada, coletando uma amostra de 2 mL a cada intervalo de tempo. Todas as degradações foram acompanhadas por espectrofotometria UV-vis, além de alguns casos (P-25, e $\text{TiO}_2[\text{K}]$) em que a visualização a olho nu do desaparecimento da cor era possível.

4.8.2 Experimentos de fotólise e fotocatalise

4.8.3 Monitoramento dos experimentos de degradação

4.8.3.1 Espectrofotometria UV-visível

4.8.3.1.1 Curva de calibração

A absorção máxima do azul de metileno é localizada em torno de 654 nm (figura 23) proveniente dos grupos cromóforos do corante, que possui diversas duplas ligações conjugadas.

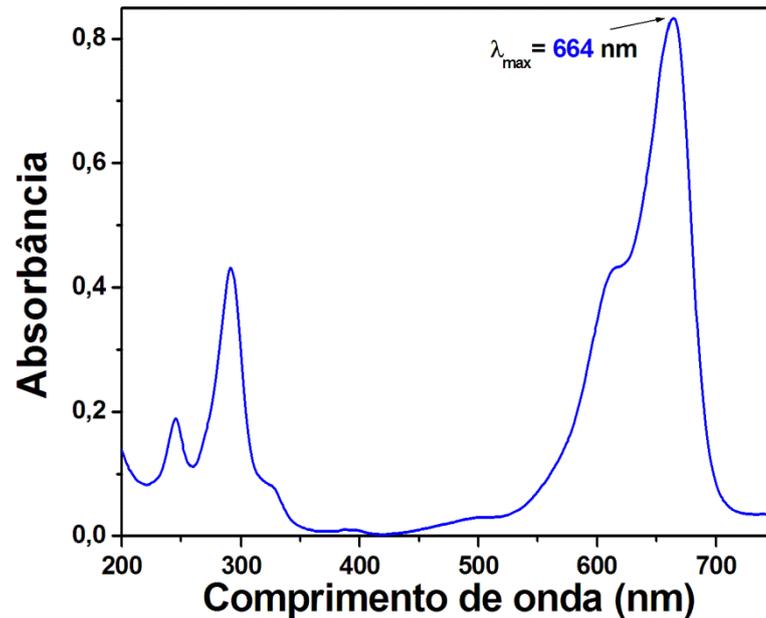


Figura 23. Espectro de absorção UV-Vis do Azul de Metileno (40 ppm) à temperatura ambiente (25 – 30°C) diluído em 1:25 (Azul de metileno: água) para obtenção de espectro com absorbância menor ou igual a 1.

A curva de calibração (figura 24) foi realizada para que através da correlação entre absorbância ($\lambda_{\text{max}}=664 \text{ nm}$) e concentração fosse possível obter a concentração de Azul de metileno conforme a absorção apresentada nas análises das amostras.

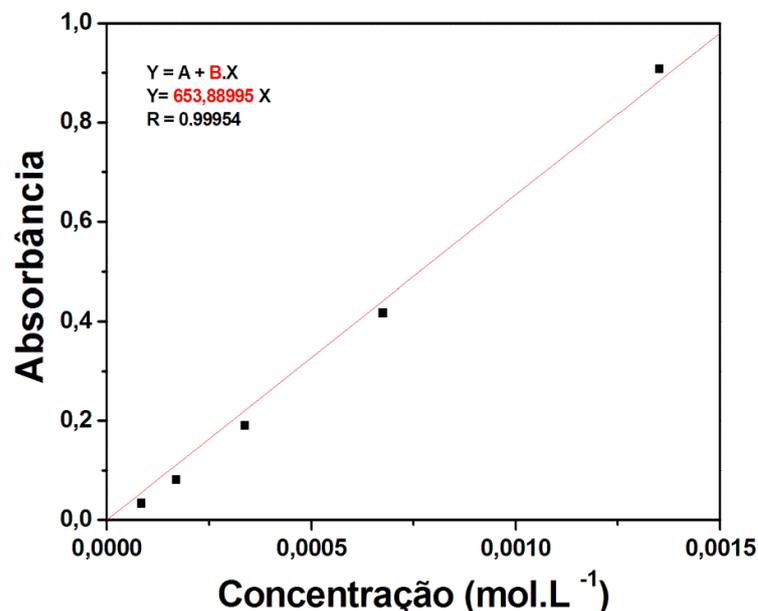


Figura 24. Curva de calibração do Azul de Metileno

4.8.3.2 Espectrofotometria UV-visível

A figura 25 mostra o acompanhamento com espectrofotometria UV-visível do Azul de Metileno. As análises espectroscópicas mostraram que a degradação causa um decréscimo significativo na banda de absorção conforme o tempo de degradação. Não foi notada a formação de nenhuma banda de absorção proveniente de possíveis subprodutos que absorvem nesta região, o que não exclui a possibilidade de formação de subprodutos, apenas indica que a absorção de tais produtos ocorrem em comprimentos de onda fora da faixa de estudo para o Azul de Metileno ou ocorrem nos mesmo comprimentos de onda, sendo assim mascarados pelo pico de absorção do mesmo.

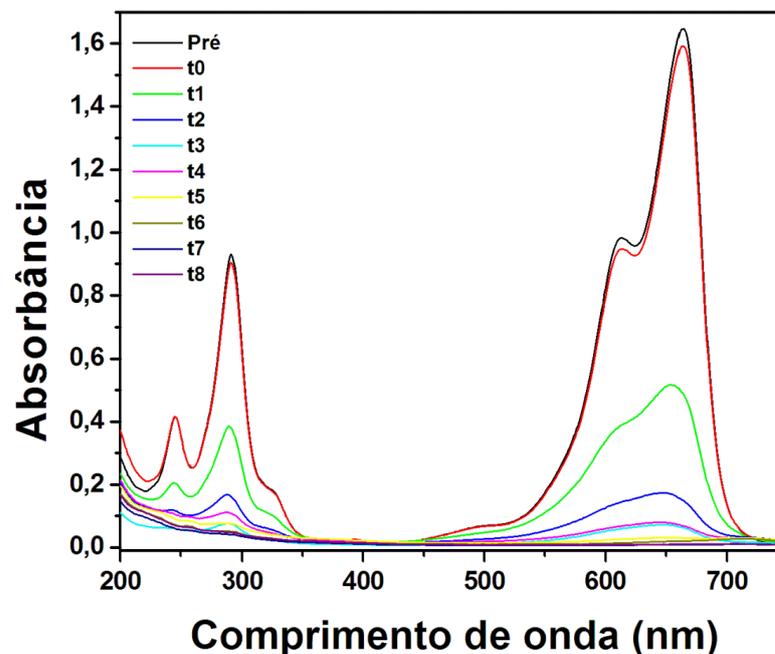


Figura 25. Acompanhamento da degradação do Azul de Metileno (0,40 mM) no intervalo de 200 nm a 750 nm conforme a coleta de amostras durante o ensaio fotoquímico com TiO_2 P25 ($0,5\text{g.L}^{-1}$) à temperatura ambiente (25 – 30°C), utilizando lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 80W de potência.

A partir dos gráficos gerados e utilizando o Origin como ferramenta de trabalho, foram obtidas as absorbâncias máximas para cada situação de coleta em cada uma das degradações realizadas. Utilizando a curva de calibração foram calculadas as concentrações a partir das absorbâncias encontradas e gerado um

gráfico normalizado de cada grupo de catalisadores para comparação da degradação do Azul de metileno a fim de encontrar o catalisador com mais taxa de degradação.

No gráfico da figura 26 são comparadas as degradações com os produtos das termooxidações. Nele é possível observar que a composição 10%Nb foi a que obteve maior taxa de degradação (43,4%), seguida da composição 50% Nb (26,8%) e do Nb_2O_5 (25,6%). A degradação superior das duas composições, se dá principalmente ao fato de ser observado em DRX a formação de ambas as fases anatase e rutilo, aproximando as das características do Aeroxide[®] TiO_2 P25. O baixo rendimento pode ter ocorrido por causa da aglomeração das partículas, observada nas imagens de MEV, o que pode ter gerado uma diminuição na possível área superficial dos catalisadores, que poderá ser confirmada nos testes de Sorção de N_2 a serem realizados nas amostras. A taxa de degradação do TiO_2 sintetizado foi inferior à taxa de fotólise, sendo suprimida do gráfico por não se encaixar nos propósitos de degradação por sua influência negativa na taxa de 17,3% de fotólise.

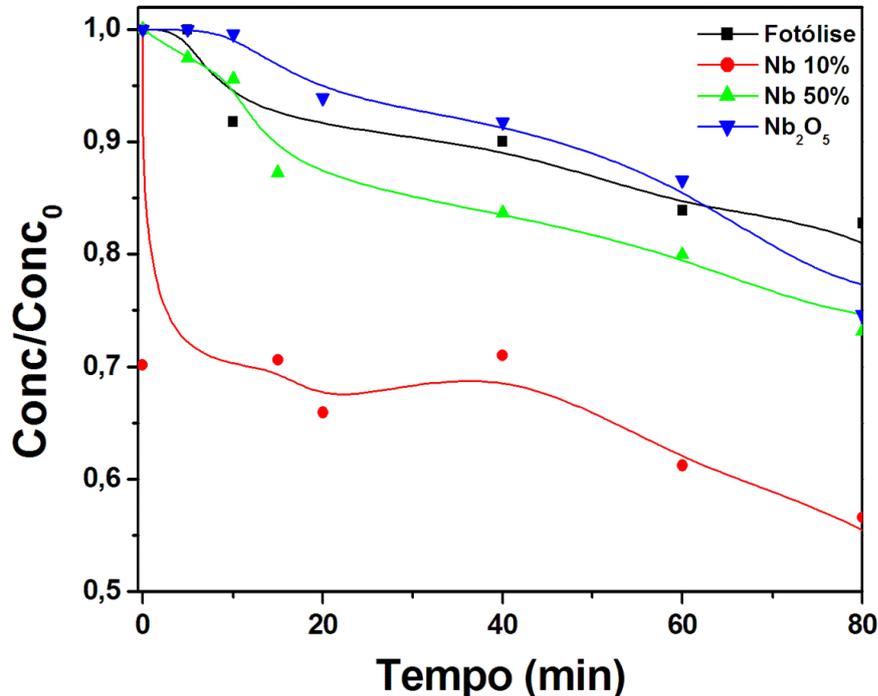


Figura 26. Gráfico normalizado comparativo da degradação do Azul de Metileno (0,40 mM) utilizando os catalisadores sintetizados por termooxidação dos complexos de titânio e nióbio com 8-hidroxiquinolina ($0,5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) com temperatura mantida em 30°C , utilizando lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 80W de potência.

Na figura 27 temos a comparação entre os dois óxidos sintetizados por método Molten Salt e o P25. Pode-se observar que o $\text{TiO}_2[\text{K}]$ obteve taxa de degradação praticamente igual ao P25, respectivamente 99,1% e 99,8% enquanto o $\text{TiO}_2[\text{Na}]$ degradou apenas 61% do Azul de Metileno. A aglomeração observada nas imagens de MEV dos dois óxidos pode ser o motivo da menor taxa de degradação para o $\text{TiO}_2[\text{Na}]$. Mesmo que a aglomeração de partículas observada para o $\text{TiO}_2[\text{K}]$ fosse maior do que para o $\text{TiO}_2[\text{Na}]$, a taxa de degradação do $\text{TiO}_2[\text{K}]$ foi significativamente maior, seguindo o observado por Docters e colaboradores(2004), talvez podendo ser explicado por uma diferença considerável na área superficial destes dois óxidos, que serão futuramente analisados por BET para obtenção das mesmas. Através dos dados de DRX não é possível encontrar diferenças entre os dois óxidos, visto que sua cristalinidade é a mesma (anatase), não sendo de grande valia para explicar os fenômenos ocorridos na degradação do Azul de Metileno. Em relação à cor característica do Azul de Metileno, nas degradações utilizando o P25 e o $\text{TiO}_2 [\text{K}]$ foi observada a total descoloração da solução enquanto que na degradação utilizando $\text{TiO}_2[\text{Na}]$ o azul característico permaneceu. Testes de toxicologia serão necessários para a avaliação da toxicidade final da solução após fotocatalise, para avaliação da possibilidade de terminar o tratamento do material em lagoas de tratamento biológico.

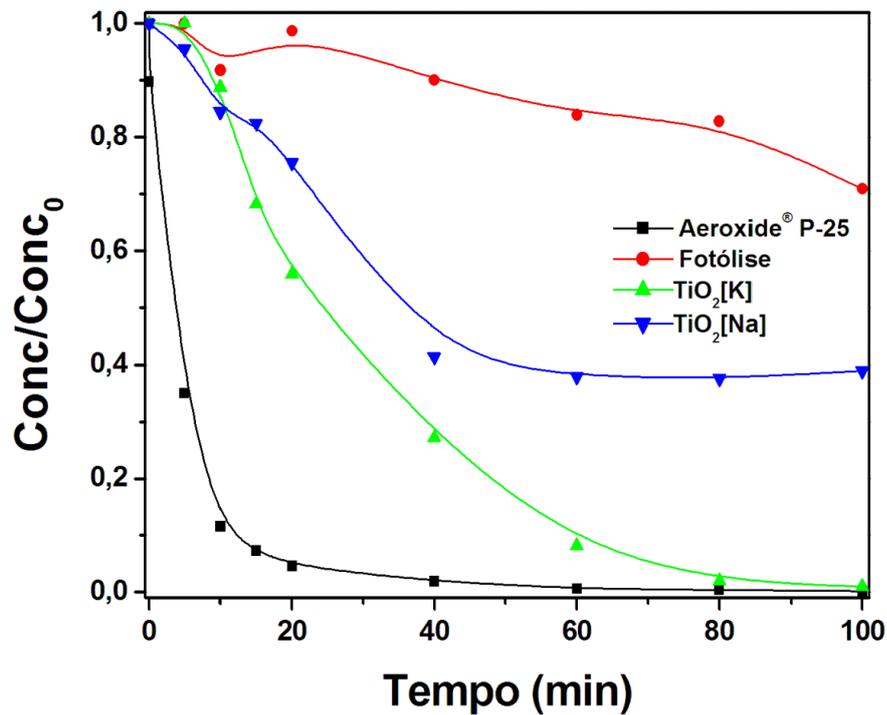


Figura 27. Gráfico normalizado comparativo da degradação do Azul de Metileno (0,40 mM) utilizando os catalisadores sintetizados por método de Molten Salt ($0,5\text{g.L}^{-1}$) com temperatura mantida em 30°C , utilizando lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 80W de potência.

4.8.3.3 Análise de carbono orgânico total (COT)

Para confirmar se o $\text{TiO}_2[\text{K}]$ realmente se comportou o mais semelhante possível com o P25, foram realizadas medidas de Carbono Orgânico Total (COT) para a observação da mineralização do Azul de Metileno pelos dois catalisadores (gráfico 28).

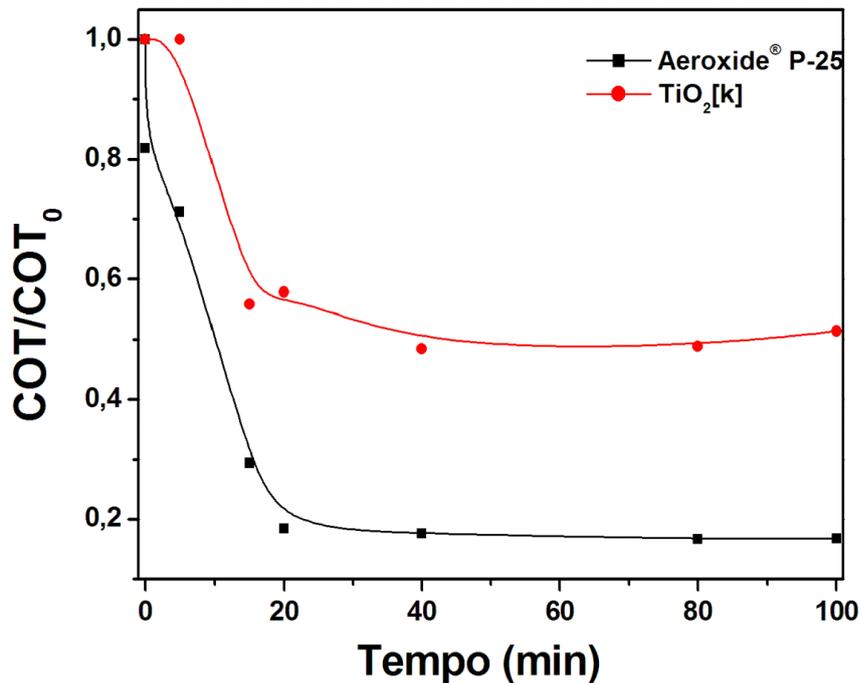


Figura 28. Gráfico normalizado comparativo da mineralização do Azul de metileno do Azul de Metileno (0,40 mM) utilizando o P25 e o TiO₂[K] (0,5g.L⁻¹) com temperatura mantida em 30°C, utilizando lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 80W de potência.

A diferença entre os dois catalisadores ficou marcante, visto que o P25 mineralizou 83% do azul de metileno enquanto que o TiO₂[K] mineralizou apenas 49%, mostrando que apesar de boa degradação ainda não mineralizava totalmente o substrato de trabalho. A mineralização do substrato não está intrinsecamente ligada ao desaparecimento da cor, como pode ser observado na figura 28, mesmo com a diferença de quase 50% entre os dois catalisadores em relação à taxa de mineralização ambos apresentaram total desaparecimento da cor. Indicando que os possíveis subprodutos formados não influenciam na coloração final da solução degradada, abrindo possibilidade de novos estudos para a verificação de quais subprodutos seriam formados e qual a toxicidade dos mesmos.

5 CONCLUSÕES

Foram preparados novos materiais para a aplicação em processos oxidativos avançados. Os fotocatalisadores foram caracterizados por difrações de raios X, área superficial (somente teste inicial dos complexos, ainda em fase de análise das sínteses finais), espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva. Após a caracterização dos materiais foi realizado o estudo fotocatalítico através da degradação do corante Azul de Metileno.

Através das medidas de caracterizações observou-se que os óxidos sintetizados apresentaram aglomeração e não uniformidade de partícula impossibilitando a medida de tamanho por MEV.

Nos experimentos de degradação notou-se que os óxidos sintetizados por termooxidação dos complexos apresentaram baixa eficiência e permanência da cor relativa ao Azul de Metileno, por outro lado a síntese pelo método de Molten Salt se mostrou efetiva pelo alto nível de degradação em comparação com o P25. Mesmo apresentando degradação semelhante ao P25, foi possível observar a diferença entre o $\text{TiO}_2[\text{K}]$ e o P25 por suas taxas de mineralização. A descoloração da solução ocorreu nos casos do $\text{TiO}_2[\text{K}]$ e o P25 tendo um pequeno decréscimo em $\text{TiO}_2[\text{Na}]$. Testes de toxicologia serão necessários para confirmar se o material não mineralizado por $\text{TiO}_2[\text{K}]$ é tóxico ou pode ser enviado para tratamento em lodo biológico.

A síntese por método de Molten Salt está no grupo de reações da nova química verde para síntese de fotocatalisadores. Pequenos incômodos como a grande quantidade de água utilizada na remoção do nitrato utilizado e subprodutos gerados pode ser contornada pelo uso de extrator Soxlet. Cálculos relacionados à economia de energia feita pelo uso desta metodologia (cujo óxido resultante degradou totalmente o poluente alvo) serão realizados para verificar se compensa o fato de não ocorrer total mineralização do produto.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, C.D.; SPITZER, S.; COWAN, R.M. Biodegradation of non-ionic surfactants and effects of oxidative pre-treatment. *Journal of Environmental Engineering*, 122, 477–83, **1996**.

AHMED, S.; RASUL, M.G.; MARTENS, W. N.; BROWN, R.; HASHIB, M.A. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. *Desalination*, 261, 3–18, **2010**.

AHMED,S. Impact of Operating Conditions and Recent Developments in Heterogeneous Photocatalytic Water Purification Process, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42, 601–675, **2012**.

BAIRD, C. *Química Ambiental*. 2ª edição. Porto Alegre: Bookman. 622 p, **2002**.

BERGER, H.; TANG, H.; LEVY, F. Growth and Raman spectroscopic characterization of TiO₂ anatase single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 130, 108-112, **1993**.

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. Apostila: introdução à difração de raios X em cristais. Universidade Federal do Ceará, **2000**. Disponível em: <<http://www.fisica.ufc.br/raiosx/download/apostila>>. Acesso em: 20 de junho 2012.

BORG,K.; TJÄLVE, H. Uptake of ⁶³Ni²⁺ in the central and peripheral nervous system of mice after oral administration: Effects of treatments with halogenated 8-hydroxyquinolines. *Toxicology*, 54, 1, 59–68, **1989**.

BORGARELLO, E.; KIWI, J.; PELIZZETTI, E.; VISCA, M.; GRATZEL, M. Photochemical cleavage of water by photocatalysis. *Nature*, 289, 158, **1981**.

BOWERS, A.R.; GADDIPATI P.; ECKENFELDER JR,W.W.; MONSEN R.M. Treatment of toxic or refractory wastewater with hydrogen peroxide. *Water Science Technology*, 21, 477–86, **1989**.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemical*, v. 60, p. 309-319, **1938**.

CAI, R.; HASHIMOTO, K.; KUBOTA, Y.; FUJISHIMA, A. Increment of photocatalytic killing of cancer cells using titanium dioxide with the aid of superoxide dismutase. *Chemistry Letters*, 3, 427–430, **1992**.

CARVALHO, K. T. G.; SILVA, A. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; GONÇALVES, M.; MAGRIOTIS, Z. M. Nióbia sintética modificada como catalisador na oxidação de corante orgânico: utilização de H₂O₂ E O₂ atmosférico como oxidantes. *Química Nova*, 32, 6, 1373-1377, **2009**.

CHIN, S.; PARK, E.; KIM, M.; JURNG, J. Photocatalytic degradation of methylene blue with TiO₂ nanoparticles prepared by a thermal decomposition process. *Powder Technology*, 201, 171–176, **2010**.

CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water research*, 44, 2997 – 3027, **2010**.

CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water research*, 44, 2997 – 3027, **2010**.

COMNINELLIS C, KAPALKA A, MALATO S, PARSONS SA, POULIOS I, MANTZAVINOS D. Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* , 83,769–76, **2008**.

CRYSTMET[®] Project for Windows 98, 2000, NT or XP, version 4.7.0: metals database. [S.I]: Toth Information Systems, **2006**.

CUI, H.; DWIGHT, K.; SOLED, S.; WOLD, A. Surface Acidity and Photocatalytic Activity of Nb₂O₅/TiO₂ Photocatalysts. *Journal of Solid State Chemistry*, 115, 187-191, **1995**.

DANTAS, R.F.; ROSSITER, O.; TEIXEIRA, A. K.R.; SIMÕES, A.S.M.; DA SILVA, V.L. Direct UV photolysis of propranolol and metronidazole in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 158, 143–147, **2010**.

DEDAVID, B. A; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras – Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre : EDIPUCRS, **2007**.

DI PAOLA, A.; GARCÍA-LÓPEZ, E.; MARCÌ, G.; PALMISANO, L. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. *Journal of Hazardous Materials*, 211–212, 3–29, **2012**.

DOCTERS, T.; CHOVELON, J. M.; HERRMANN, J. M.; DELOUME, J. P. Syntheses of TiO₂ photocatalysts by the molten salts method: Application to the photocatalytic degradation of Prosulfuron[®] *Applied Catalysis B: Environmental*, 50, 219–226, **2004**.

EL-KEMARY, M., ABDEL-MONEAM, Y.; MADKOUR, M.; EL-MEHASSEB, I. Enhanced photocatalytic degradation of safranin-O by heterogeneous nanoparticles for environmental applications. *Journal of Luminescence*, p. 570-576, **2011**.

ESTEVES, A.; OLIVEIRA, L. C. A.; RAMALHO, T. C.; GONCALVES, M.; ANASTACIO, A. S.; CARVALHO, H. W.P. New materials based on modified synthetic Nb₂O₅ as photocatalyst for oxidation of organic contaminants, *Catalysis Communications*, 10, 330 – 332, **2008**.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chimie*, 9, 750–760, **2006**.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, 63, 515-582, **2008**.

GAO, Y.; LIANG, Y.; CHAMBERS, S.A. Synthesis and characterization of Nb-doped TiO₂(110) surfaces by molecular beam epitaxy, *Surface Science*, 348, 17-27, **1996**.

GARCÍA, M.T.; RIBOSA, I.; GUINDULAIN, T.; SÁNCHEZ-LEAL, J.; VIVES-REGO, J. Fate and effect of monoalkyl quaternary ammonium surfactants in the aquatic environment. *Environmental Pollution*, 111, 169–75, **2001**.

GRATZEL, M. The Artificial Leaf, *Molecular Photovoltaics Achieve Efficient Generation of Electricity from Sunlight*. *Coordination Chemistry Reviews*, 111, 167–174, **1991**.

HENDERSON, M.A. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis, *Surface Science Reports*, 66, 185–297, **2011**.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95, 69-96, **1995**.

HOLLINGSHEAD, R. G. W. *Oxine and its Derivatives*, vols. I, II, III, IV, Butterworths, London, 1954. **1956**.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment, *Waste Management*, 13, p.361-377, **1993**.

IRELAND, J. C.; KLOSTERMANN, P.; RICE, E. W.; CLARK, R. M. Inactivation of *Escherichia coli* by titanium dioxide photocatalytic oxidation. *Applied and Environmental Microbiology*, 59, 5, 1668–1670, **1993**.

JAMIL, T.S.; GHALYB, M. Y.; EL-SEESY, I. E.; SOUAYAD, E. R.; NASRA, R. A. A comparative study among different photochemical oxidation processes to enhance the biodegradability of paper mill wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 185, 353–358, **2011**.

JIAN-XIAO, L. V.; YING, C.; GUO-HONG, X.; LING-YUN,Z.; SU-FEN, W. Decoloration of methylene blue simulated wastewater using a UV-H₂O₂ combined system. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 01.1, 45-51, **2011**.

JUIZ,S.A.; LELES, M. I. G.; CAIRES, A. C. F.; BORALLE, N.; IONASHIRO, M. Thermal decomposition of the magnesium, zinc, lead and niobium chelates derived from 8-quinolinol, *Journal of thermal analysis*, 50, p.625-632, **1997**.

KHAN, M. M. T.; RAO, N. N. Stepwise reduction of coordinated dinitrogen to ammonia via diazinido and hydrazido intermediates on a visible light irradiated Pt/CdS · Ag₂S/RuO₂ particulate system suspended in an aqueous solution of K[Ru(EDTA-H)Cl]₂H₂O *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 56, 101-111, **1991**.

KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*, 35, 402–417, **2009**.

KLEISER, G., FRIMMEL, F.H. Removal of precursors for disinfection by-products (DBPs) – differences between ozone- and OH-radical-induced oxidation. *Science of the Total Environment*, 256, 1–9, **2000**.

LACHHEB, H.; PUZENAT, E.; HOUAS, A.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. *Applied Catalysis B: Environmental*, 39, 75–90, **2002**.

LAMSAL, R.; WALSH, M. E.; GAGNON, G. A. Comparison of advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter. *Water research*, 45, 3263 – 3269, **2011**.

LAPERTOT, M.; PULGARÍN, C.; FERNÁNDEZ-IBAÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; PÉREZ-ESTRADA, L.; OLLER, I.; GERNJAK, W.; MALATO, S. Enhancing

biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo- Fenton. *Water Research*, 40, 1086–94, **2006**.

LEE, J. D. *Química inorgânica não tão concisa*. Ed. Edgar Blücher Ltda., 5ª edição, **1999**.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical Processes for Water Treatment. *Chemical Reviews*, 93, 671-698, **1993**.

LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R. A.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, A. C. F.; SILVEIRA, C. C. “GREEN CHEMISTRY” – os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. *Química Nova*, Vol. 26, No. 1, 123-129, **2003**.

LITTER, M.I. Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems, *Applied Catalysis B: Environmental*, 23, p. 89 -114, **1999**.

MACHULEK, A.; VAUTIER-GIONGO, C.; MORAES, J. E.; NASCIMENTO, C. A. O.; QUINA, F. H. Laser flash photolysis study of the photocatalytic step of the photo-Fenton reaction in saline solution. *Photochemistry and Photobiology*, 82, n.1, p.208-212, **2006**.

MANDAL, D.; SHENOI, M.R.K.; GHOSH, S.K. Synthesis & fabrication of lithium-titanate pebbles for ITER breeding blanket by solid state reaction & spherodization. *Fusion Engineering and Design*, 85, 5, 819–823, **2010**.

MANTZAVINOS D, PSILLAKIS E. Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79: 431–54, **2004**.

MAO, Y.; PARK, T.; ZHANG, F.; ZHOU, H.; WONG, S. S. Environmentally Friendly Methodologies of Nanostructure Synthesis. *Small*, 3, 7, 1122 – 1139, **2007**.

MARUSKA, H. P.; GHOSH, A. K. Photocatalytic decomposition of water at semiconductor electrodes. *Solar Energy*, 20, 443-458, **1978**.

MATILAINEN, A.; SILLANPÄÄ, M. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 80, 351–365, **2010**.

MO, S. & CHING, W. Y. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. *Physical Review B*, 51, 19, 23-32, **1995**.

MOHABANSI, N.P.; PATIL, V. B.; YENKIE, N. A comparative study on photo degradation of Methylene Blue dye effluent by Advanced Oxidation Process by using TiO₂/ZnO photocatalyst. *RASĀYAN Journal of Chemistry*, 4, 4, 814-819, **2011**.

MUÑOZ, R.; GUIEYSEE, B. Algal–bacterial processes for the treatment of hazardous contaminants: a review. *Water Research*, 40, 2799–815, **2006**.

NAIR, M.; LUO, Z. H.; HELLER, A. Rates of photocatalytic oxidation of crude oil on salt water on buoyant, cenosphere-attached titanium dioxide *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32, 2318-2323, **1993**.

NATIONAL CANCER INSTITUTE. NCI Drug Dictionary. EUA, 1999. Disponível em: <<http://www.cancer.gov/drugdictionary?cdrid=41780>> Acesso em: 15 jun. **2012**.

NOVAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews*, 99, p. 3603-3624, **1999**.

NOWAK, M.; KAUCH, B.; SZPERLICH, P. Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSi using diffuse reflectance spectroscopy. *Review of Scientific Instruments*, 80, 4, 046107(1-3), **2009**.

OGINO, C.; DADJOUR, M. F.; IIDA, Y.; SHIMIZU, N. Decolorization of methylene blue in aqueous suspensions of titanium peroxide. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 551–556, **2008**.

OHTANI, B.; PRIETO-MAHANEY, O. O.; LI, D.; ABE, R. What is Degussa (Evonik) P25?. Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 179-182, **2010**.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. *Science of the Total Environment*, 409, 4141–4166, **2011**.

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

PULGARÍN, C.; KIWI, J. Overview on photocatalytic and electrocatalytic pretreatment of industrial non-biodegradable pollutants and pesticides. *Chimia*, 50, 50–5, **1996**.

QUANTACHROME INSTRUMENTS. Manual de operação - Isotermas de BET.

RACIULETE, M.; KACHINA, A.; PUZENAT, E.; AFANASIEV, P. Preparation of nanodispersed titania using stabilized ammonium nitrate melts. *Journal of Solid State Chemistry*, 183, 2438–2444, **2010**.

ROY, B.; AHRENKIEL, S. P.; FUJIERER, P.A. Controlling the Size and Morphology of TiO₂ Powder by Molten and Solid Salt Synthesis. *Journal of the American Ceramic Society*, 91, 8, 2455–2463, **2008**.

ROY, B.; FUJIERER, P.A.; AICH, S. Synthesis of TiO₂ scaffold by a 2 step bi-layer process using a molten salt synthesis technique. *Powder Technology*, 208, 657–662, **2011**.

SALAH, N. H.; BOUHELASSA, M.; BEKKOUCHE, S.; BOULTIF, A. Study of photocatalytic degradation of phenol, *Desalination*, 166, p. 347-354, **2004**.

SHON, H.; PHUNTSO, S.; OKOUR, Y.; CHO, D.; KIM, K. S.; LI, H.; NA, S.; KIM, J. B.; KIM, J. Visible Light Responsive Titanium Dioxide (TiO₂). *Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry*, 19, 1, 1-16, **2008**.

SJOGREN, J. C.; SIERKA, R. A. Inactivation of Phage MS2 by Iron-Aided Titanium Dioxide Photocatalysis. *Applied and Environmental Microbiology*, 60, 344-347, **1994**.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. trad. CARACELLI, I. *Princípios de Análise Instrumental*, 5ª ed., Porto Alegre: Bookman, **2002**.

STEBER, J.; WIERICH, P. Properties of hydroxyethano diphosphonate affecting environmental fate: degradability, sludge adsorption, mobility in soils, and bioconcentration. *Chemosphere*, 15, 929–45, **1986**.

SUGIYAMA, K.; TAKÉUCHI, Y. The crystal structure of rutile as a function of temperature up to 1600°C. *Zeitschrift für Kristallographie*. 194, 3-4, 305-313, **2001**.

SUZUKI, K. In *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*; Ollis, D. F., Al-Ekabi, H., Eds.; Elsevier: Amsterdam, **1993**.

TAKANO, K.; SUNATSUKI, Y.; KOJIMA, M.; KINOSHITA, I.; SHIBAHARA, T. Synthesis and characterization of 8-quinolinolato vanadium(IV) complexes. *Inorganica Chimica Acta* 362, 3201–3207, **2009**.

TANG, H.; PRASAD, K.; SANJINES, R.; SCHMID, P. E.; LEVY, F. Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films. *Journal of Applied Physics*, 75, 2042-2047, **1994**.

UEHARA, N.; JINNO, K.; HASHIMOTO, M.; SHIJO, Y. Selective fluorometric determination of indium(III) by high-performance liquid chromatography with 2-methyl-8-quinolinol based on a ligand-exchange reaction of silanol groups. *Journal of Chromatography A*, 789, 1–2, 395–401, **1997**.

WAGNER, T.; MARIEN, J.; DUSCHERB, G. Cu, Nb and V on (110) TiO₂ (rutile): epitaxy and chemical reactions, *Thin Solid Films* 398 –399, 419–426, **2001**.

WANG, Y. Q.; YU, X. J.; SUN, D. Z. Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of TiO₂-xN_x nanocatalyst. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 144, pp. 328–333, **2006**.

WILLIAMS, J. A. G.; DEVELAY, S.; ROCHESTER, D. L.; MURPHY, L. Optimising the luminescence of platinum(II) complexes and their application in organic light emitting devices (OLEDs). *Coordination Chemistry Reviews*, 252, 23–24, 2596–2611, **2008**.

WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. *Physical Review B*, 5, 3144-3151, **1972**.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. *Química Nova*, 21, 3, 219 – 325 , **1998**.