



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Instituto de Química
Programa de Pós Graduação em Química- Mestrado e Doutorado



SÍNTESE DE Nb₂O₅ MESOPOROSO PARA APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Douclasse Campos de Castro

Orientador: Prof. Dr. Amilcar Machulek Jr.
Co-Orientador: Prof. Dr. Marco A. U. Martines

Campo Grande – 2014



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Instituto de Química
Programa de Pós Graduação em Química- Mestrado e Doutorado



SÍNTESE DE Nb₂O₅ MESOPOROSO PARA APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Douclasse Campos de Castro

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química - Curso de Mestrado - da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul para obtenção do título de Mestre em Química (área de Concentração: Química)

Orientador: Prof. Dr. Amilcar Machulek Jr.
Co-Orientador: Prof. Dr. Marco A. U. Martines

Campo Grande – 2014

Dedicatória

Aos meus parentes e todos os colegas/amigos do LP6, nos grupos de Fotoquímica & Eletroquímica Aplicada e Química de Superfície & Moléculas Bioativas.

Agradecimentos

A Deus por tudo.

Aos Professores Dr. Amilcar Machulek Jr. e Dr. Marco A. U. Martines pelo voto de confiança, oportunidade para meu crescimento acadêmico e profissional, paciência na orientação e esclarecimentos.

Aos Professores Dr. Lincoln Carlos Silva de Oliveira e Glaucia Braz Alcantara pelas medidas termogravimétricas e RMN durante a realização do trabalho.

Aos Professores Dr. Silvio César de Oliveira e Renato Falcão Dantas pelos esclarecimentos precisos sobre Processos Oxidativos Avançados.

Aos senhores Celestino Gonçalves De Oliveira e Ademar Alves Ferreira pela atenção e ilimitados cuidados na tramitação da documentação na secretaria da Pós Graduação.

Aos Professores e toda a equipe da Pós-Graduação em Química da UFMS.

A Juliana Jorge e Roberto Medeiros Silveira pelo acompanhamento na síntese.

A Ana Paula Pereira da Rosa pela supervisão nos testes de fotocatalise e revisão do trabalho e Andréa Haruko Arakaki que também auxiliou na revisão do trabalho.

Ao Rodrigo Pereira Cavalcante, Silvanice Lopes, Luiz Felipe Praça, Keurisson L. Magalhaes, Luís Leonardo e Fabio Lima pela monitoria na caracterização das amostras.

Ao Fabio Gozzi e Lucas Sandim pela recepção e parceria em todos os momentos.

Ao Diego Vieira Guelfi pela presença em todas as batalhas durante os duros e irrecuáveis momentos e principalmente no auxílio durante a confecção da *Glove Box*.

A Ana Paula Floriano, Dayana Doffinger, Rebeca Fabbro Cunha, Genilson R. da Silva, Thalita Ferreira da Silva, Juliana C. F. Karnopp, Edita Gil, Silvana P. Pereira, Teresa M. Cossa.

A Estélia Estêvão Munlia pela complementariedade, confiança apoio moral e companheirismo.

Aos órgãos financiadores: CAPES, CNPq, FUNDECT-MS, CEMES e CNRS.

Aos governos de Moçambique e Brasil.

Resumo

Este estudo teve por objetivo a síntese e caracterização de óxido de nióbio mesoporoso para aplicação em fotocatalise heterogênea. Para tal, empregou-se o método sol-gel e utilizou-se Tween 80 como *template* e NbCl_5 como precursor. Variaram-se parâmetros como velocidade de agitação, temperatura de envelhecimento e de calcinação, a fim de otimizar a rota sintética. As amostras foram caracterizadas por Análise térmica (TGA) e por Difração de raios-X, Isotermas de Adsorção de Nitrogênio e Área superficial específica (BET), Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia de Refletância Difusa (ERD). Com base na técnica de DRX, verificou-se a formação de uma mistura das fases amorfa e hexagonal, com maior predominância da fase amorfa nas amostras calcinadas a 450 °C e ortorrômbica para as de 650 °C. A técnica de MEV complementada pela MET confirmou a formação de partículas no tamanho nanométrico e a BET a formação de partículas com tamanho mesoporoso. O aumento da temperatura de envelhecimento e velocidade de agitação contribuiu para a obtenção de estruturas relativamente organizadas e uma diminuição da energia de *Band Gap*. As amostras calcinadas a 450 °C apresentaram maior porosidade e área superficial específica, comparativamente às calcinadas a 650 °C. Para testes de fotocatalise, usou-se o pesticida Metilviologênio como substrato. Os testes de fotodegradação foram monitorados por espectroscopia de UV-Vis e análise de carbono orgânico dissolvido, para avaliação da degradação e taxa de mineralização, respectivamente. As amostras calcinadas a 450° apresentaram-se mais eficientes nos teste fotocatalíticos, com uma taxa de degradação e mineralização em torno de 90% e 20 %, respectivamente.

Palavras chaves: Nanopartícula mesoporosa, Catalise heterogênea, Processo oxidativo avançado, Metilviologênio.

Abstract

In this work, we aimed mesoporous Nb₂O₅ synthesis for heterogeneous photocatalyst application. Were employed sol-gel's method and Tween 80 and NbCl₅ as template and precursor. To optimize the synthetic route, parameters such as agitation speed, aging and calcining temperature were varied. The samples were characterized by Thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction, Nitrogen isotherms Adsorption and Specific surface area, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), energy dispersive X-ray analysis, scanning electron microscopy (SEM), Transmission electron microscopy (TEM) and Diffuse reflectance spectroscopy. Based on the XRD technique, it was observed amorphous and hexagonal phase mixture at 450 °C calcined sample and hexagonal for 650 °C calcined samples. SEM and TEM confirmed the nanometric particle formation, and the mesoporous structure formation was confirmed by BET and X-ray diffraction analysis. Aging temperature and stirring speed contributed to obtain relatively structures arranged and a decrease in energy Band Gap. The calcined samples at 450 °C showed higher porosity and specific surface area compared to calcined at 650 °C. For photocatalysis tests, was used the pesticide Methyl Viologen as substrate. The samples calcined at 450 ° were more efficient in photocatalytic test, with 90% and 20% as degradation and mineralization rate, respectively.

Keywords: Mesoporous nanoparticle, heterogeneous catalysis, advanced oxidation process, Methyl Viologen.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fórmula estrutural do Metilviologênio.....	15
Figura 2: Esquema representativo da foto-ativação da partícula de um semicondutor. .	19
Figura 3: Esquema de reações na superfície de óxidos metálicos (Ti, Nb ou Zn) fotoexcitados pela luz.....	20
Figura 4: Posição das bandas de condução e de valência e valores	22
Figura 5: Classe dos materiais porosos.	25
Figura 6: Esquema de formação do agregado micelar.....	26
Figura 7: Fórmula estrutural do Tween 80.	27
Figura 8: Diagrama energético da molécula de Nb ₂ O ₅	30
Figura 9: Glove Box.....	34
Figura 10: Representação esquemática do perfil de calcinação das amostras.....	36
Figura 11: Fluxograma descritivo do método de síntese do Nb ₂ O ₅ mesoporoso.	37
Figura 12: Esquema representativo da reflexão especular e difusa.....	45
Figura 13: a) Montagem do reator; b) lâmpada de vapor de mercúrio com bulbo e sem bulbo.	46
Figura 14: Espectros de RMN -1H: a) Isopropanol e b) Isopropóxido de Nióbio.	49
Figura 15: Curvas TGA/DTG de amostra sintetizada com envelhecimento de 45 °C e agitação mínima.	50
Figura 16: Difractogramas dos fotocatalisadores: a) B450; b) T8035mi450; c) T8035M450; d) T8045mi450; e) T8045M450; f) B650; g) T8035mi650; h) T8035M650; i) T8045mi650; j) T8045M650.	52
Figura 17: Isoterma de adsorção-dessorção da amostra T8035M450.	54
Figura 18: Distribuição do tamanho de poros da amostra T8035M450.....	55
Figura 19: Isoterma de adsorção-dessorção da amostra T8035M650.	55
Figura 20: Espectros de FTIR de óxido de nióbio calcinado e sem tratamento térmico.	56
Figura 21: Espectro de EDS mostrando a quantificação elementar da amostra.	57
Figura 22: Imagens de MEV das amostras: a) B450, b) B650.	58
Figura 23: Imagens de MEV das amostras a) T8035mi450, b) T8035M450; c) T8045mi450; d) T8045M450	59
Figura 24: Imagens de MEV das amostras a) T8035mi650, b) T8035M650; c) T8045mi650; d)T8045M650.	60

Figura 25: Imagens de microscopia de transmissão eletrônica das amostras: a) T8035M e b) T8045M.	61
Figura 26: Espectros de Absorbância.	62
Figura 27: Determinação dos valores de <i>Band gap</i>	63
Figura 28: Espectro de absorção UV-Vis da fotodegradação do Metilviologênio (0,2 mM) utilizando Nb ₂ O ₅ T8035M450.	64
Figura 29: Curvas dos experimentos de fotodegradação do Metilviologênio.	65
Figura 30: Curvas das taxas de mineralização dos testes fotocatalíticos.	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Distribuição da água no mundo	14
Tabela 2: Uso mundial do Metilviologênio (%)	15
Tabela 3: Propriedades físico-químicas do Metilviologênio.....	16
Tabela 4: Listas dos diferentes POAs	18
Tabela 5: Códigos dos catalisadores sintetizados.....	37
Tabela 6: Características dos anodos mais usados na difratometria de raios-X.....	39
Tabela 7: Sequência de amostragem durante a fotocatalise	47
Tabela 8: Parâmetros estruturais dos catalisadores analisados por isotermas de adsorção de N ₂	53

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CMC	Concentração micelar crítica
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
DL ₅₀	Dose letal mediana
g	grama
HO [•]	Radical hidroxila
IDA	Limite máximo de ingestão diária
K	Kelvin
Kg	Quilograma
L	Litro
mL	Mililitro
nm	nanômetro
POAs	Processos oxidativos avançados
ppm	Parte por milhão
PQ	Paraquat
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 Metilviologênio	14
1.1.1 Estrutura Química e Propriedades Físico-químicas do Metilviogênio	15
1.2 Processos Oxidativos Avançados	17
1.2.1 Fotocatálise heterogênea	18
1.3 Síntese de Nanomateriais	22
1.3.1 Método sol-gel hidrolítico	23
1.3.2 Método dos precursores poliméricos	23
1.3.3 Método hidrotérmico	24
1.3.4 Método solvotérmico	24
1.4 Material mesoporoso	24
1.5 Templates poliméricos	26
1.5.1 Polisorbato 80	27
1.6 Síntese de gel a partir de alcóxidos	28
1.7 Nióbio	28
1.7.1 Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5)	29
2 OBJETIVOS	32
2.1 Objetivos específicos	32
3 PARTE EXPERIMENTAL	33
3.1 Equipamentos utilizados	33
3.2 Reagentes	33
3.3 Síntese do isopropóxido de nióbio	34
3.3.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio	34
3.4 Síntese de Nb_2O_5 mesoporoso pelo método sol-gel	35
3.5 Técnicas de caracterização	38
3.5.1 Análise Térmica	38
3.5.2 Análise por difração de raios-X	39
3.5.3 Isotermas de Adoção de Nitrogênio	40
3.5.4 Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier	40
3.5.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva	42
3.5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura	43

3.5.8 Espectroscopia de Refletância Difusa	44
3.6 Testes da eficiência fotocatalítica dos catalisadores.....	45
3.6.3 Monitoramento dos experimentos de fotodegradação	47
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
4.1 Síntese de isopropóxido de nióbio	49
4.1.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio.....	49
4.2 Síntese do óxido de nióbio mesoporoso	50
4.2.1 Análise térmica	50
4.2.2 Análise por difração de raios-X.....	51
4.2.3 Isotermas de Adsorção de Nitrogênio e medida da área superficial específica	53
4.2.4 Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier	56
4.2.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	57
4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura	57
4.2.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão	61
4.2.8 Espectroscopia de Refletância Difusa	62
4.3 Teste de Fotodegradação	63
5 CONCLUSÕES.....	68
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

1 INTRODUÇÃO

O monitoramento ambiental pode ser definido como uma amostragem sistemática do ar, da água, do solo e da biota a fim de estudar o meio ambiente e as derivações do conhecimento deste processo (DROBA *et al.*, 2013). Dessa maneira, o monitoramento pode ser conduzido através do estabelecimento de uma linha de base ambiental, possibilitando a avaliação dos efeitos das ações antrópicas.

Sobre o meio ambiente existem duas grandes divisões a serem citadas que são: ambiente físico, que envolve os fatores físicos externos, como ar, água e terra (ambiente abiótico) e, o ambiente de vida (Biótico), constituído por todos os organismos vivos (DROBA *et al.*, 2013).

No ambiente terrestre existem quatro segmentos: a litosfera, a hidrosfera, a atmosfera e a biosfera. Entretanto, a hidrosfera é praticamente constituída por água nos seus três estados e alguns elementos e íons dissolvidos (sódio, magnésio, cálcio, cloretos e sulfatos), cobrindo cerca de 70% da superfície terrestre e, acumula muitos poluentes, assim como, é um vetor de difusão (DROBA *et al.*, 2013). Uma estimativa da distribuição da água no mundo pode ser observada na Tabela 1.

Existem várias fontes específicas de poluição da água, dentre elas, podem se destacar duas grandes categorias: fontes pontuais, que tem sido uma tubulação de uma instalação industrial de descarga de efluentes enviando diretamente para um rio, e fontes não pontuais, quando fertilizantes em campos agrícolas são transportados/escoados para correntes de água, através das chuvas. Fazem parte da lista dos poluentes ambientais mais perigosos, os hidrocarbonetos (aromáticos, PHAs), hidrocarbonetos halogenados (PCBs, dioxinas, CFC), e pesticidas (inseticidas, herbicidas, fungicidas, rodenticidas) (DE MELLO-FARIAS *et al.*, 2011). Tais compostos são considerados praticamente letais para os animais e, muitos destes são gerados/enviados para o meio ambiente por uma variedade de processos químicos industriais, assim como pelos esgotos domésticos ou aplicações agrícolas, como é o caso dos pesticidas utilizados na agricultura (RAMANI, 2011). Neste trabalho, para os estudos de degradação, selecionou-se o herbicida Metilviologênio por ser um dos pesticidas mais difundidos no mundo.

Tabela 1: Distribuição da água no mundo

96,5 %	Oceanos		
2,5 %	Água doce	68,6 %	Gelo Polar
		30,1 %	Águas subterrâneas
		0,97 %	Outro gelo e neve
		0,33 %	Pântanos
		0,26 %	Lagos
		0,047 %	Humidade do Solo
		0,037 %	Água Atmosférica
		0,006%	Rios
		0,003 %	Água Biológica
0,93 %	Águas subterrâneas (Salina)		
0,0062 %	Lagos (Salina)		

Fonte: Dados baseados em (DROBA *et al.*, 2013).

1.1 Metilviologênio

Metilviologênio é um herbicida de contato, não seletivo, de baixo custo, e altamente tóxico. Um herbicida de contato, segundo Ahrens (1994) é aquele que mantém-se inerte ou se movimenta de forma muito limitada numa planta, causando danos nas partes que entram em contato direto com os tecidos das plantas. Normalmente tem um efeito rápido e agudo, podendo se manifestar em questão de horas.

O Metilviologênio vem sendo comercializado ao longo dos últimos 60 anos e, segundo Pesticide Actions Network Asia & The Pacific (PANAP, 2011) é um dos herbicidas mais utilizados no mundo, e na maioria dos países é aplicado sem restrição para mais de 100 culturas. Pertencente à classe dos herbicidas bipiridílicos e é comercialmente conhecido por Paraquat[®] (PQ, 1-1'-dimetil-4-4'-bipiridilo). A nomenclatura Metilviologênio deve-se ao fato de quando na forma reduzida formar um composto de cor azul ou violeta.

Sintetizado em 1882 como indicador redox, vem sendo amplamente usado como herbicida desde 1962 (ZHANG *et al.*, 2012). Segundo a Tabela 2, o Brasil é o terceiro

país que mais utiliza Metilviologênio, sendo precedido pelos Estados Unidos e pela Coreia do Sul. Este composto faz parte dos herbicidas autorizados em Moçambique na agricultura com grande incidência no cultivo da cana de açúcar (*Saccharum officinarum* L.) (Ministério da Planificação e Desenvolvimento, 2013).

Tabela 2: Uso mundial do Metilviologênio (%)

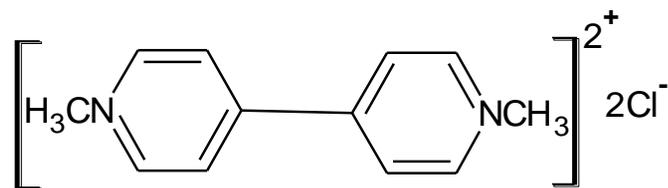
Ásia		45
América	Do Sul	17
	Do Norte	15
	Central	12
Europa		8
África		2
Oceania		1

Fonte: Pesticides Actions Networks Europe (PAN EUROPE, 2007)

1.1.1 Estrutura Química e Propriedades Físico-químicas do Metilviogênio

É um composto quaternário de amônio, constituído por dois anéis piridílicos unidos de modo que os átomos de nitrogênio posicionem-se diametralmente opostos **(Erro! Fonte de referência não encontrada.)**.

Figura 1: Fórmula estrutural do Metilviologênio.



Fonte: (PANAP, 2011)

É um sólido cristalino, incolor e higroscópico. Apresenta elevada polaridade sendo bastante solúvel em água, ligeiramente solúvel em metanol e praticamente insolúvel sem solventes orgânicos. Torna-se estável em meio levemente ácido ou neutro, entretanto pode ser hidrolisado em soluções fortemente alcalinas. Em formulação aquosa não é inflamável nem explosivo, World Health Organization (WHO, 2008). Algumas propriedades físico químicas podem ser observadas na Tabela 3.

Tabela 3: Propriedades físico-químicas do Metilviologênio

Densidade	1,240 – 1,260 g/L (20 °C)
Ponto de fusão	300 °C
Solubilidade em água	700 g/L (20 °C)
pH de formulações líquidas	6,7 – 7,5
Volatilidade	---

Fonte: WHO, 2008.

É extremamente tóxico, podendo causar intoxicações em seres humanos e animais. O limite máximo de ingestão diária (IDA) é de 0,004 mg Kg⁻¹ e é classificado como classe 1 (ANVISA, 2003), isto é, altamente perigoso ao meio ambiente e extremamente tóxico (DL₅₀ ≤ 5 mg kg⁻¹). Em geral, nos humanos, a ingestão de PQ em quantidades superiores a 20 mg por Kg do peso corporal pode resultar em morte, como consequência de falhas respiratórias, inflamações pulmonares e fibrose (XU *et al.*, 2011), pois é reduzido pela enzima nicotinamida adenina dinucleotídeo fosfato reduzido (NADPH) - citocromo P450 redutase, com a transferência de um elétron formando radical PQ que por sua vez, oxida-se rapidamente na presença de oxigênio dando origem a um ânion radical superóxido e regenerando o PQ (TAMPO; TSUKAMOTO; YONAHARA, 1999), os ciclos repetidos de redução e re-oxidação do PQ podem ocorrer continuamente gerando grande quantidade de espécies de oxigênio reduzido que podem causar a peroxidação de gordura ou stress oxidativo. Estas complicações colaterais contribuíram para que o uso do PQ fosse eliminado em muitas nações, como é o caso dos países europeus que atualmente já não o utilizam. Em contrapartida, os países subdesenvolvidos e/ou em desenvolvimento, continuam administrando este herbicida, que uma vez utilizado para fins agrícolas, gera resíduos que podem causar inúmeros danos ao meio ambiente e saúde dos seres vivos (SABZGHABAEI *et al.*, 2010).

Devido ao crescimento populacional (BRUXELAS, 2011), tem se investido principalmente nos setores industrial e agrícola para atender a demanda de alimentos. Com isso, na maioria dos casos observa-se geração excessiva de resíduos, que quando indevidamente lançados ao meio ambiente, tornam-se poluentes e/ou contaminantes ambientais. Ações sociais e legais de segurança ambiental exigem cada

vez mais que tais resíduos tenham um impacto mínimo na saúde humana, nos recursos naturais e na biosfera em geral. Esforços têm sido despendidos em prol da diminuição dos danos ambientais causados por tais resíduos, tratando-os antes que estes sejam lançados no meio ambiente. Os processos oxidativos avançados (POAs) tem se apresentado como uma boa alternativa para o tratamento de efluentes contaminados por uma variedade de resíduos orgânicos persistentes (SHARMA *et al.*, 2011).

1.2 Processos Oxidativos Avançados

Os POAs têm como principal característica, à base de processos físico-químicos transformar os contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, através de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxila (HO^\bullet) (TARR, 2003), com potencial de oxidação de 2,8 V. Na literatura (FATTA-KASSINO; VASQUES; KUMMERER, 2011) têm sido propostos vários tipos de POAs e geralmente diferem no mecanismo de produção de HO^\bullet , nos reagentes utilizados e na fase em que se encontra o fotocatalisador, em caso deste estiver presente. São homogêneos, os processos que o catalisador se encontra na mesma fase com a solução e heterogêneos quando este se encontra em fase diferente. A Tabela 4, a seguir apresenta uma listagem de possibilidades oferecidas pelos POAs.

Para os POAs, são descritas algumas vantagens a seguir apresentadas:

- ✓ Possuem forte poder oxidante com rápidas constantes cinéticas de reação;
- ✓ Possibilitam o tratamento *in situ*;
- ✓ Não há concentração de resíduo para posterior tratamento com métodos tais como membranas de adsorção;
- ✓ Não produzem materiais que necessitam de tratamento adicional como os de adsorção de carbono ativado;
- ✓ Geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água;

E como desvantagens, podem se destacar as seguintes:

- ✓ As vezes, criam lodo como no caso de processos biológicos.

- ✓ Nem sempre reduzem a toxicidade e possivelmente completa mineralização dos poluentes.

Tabela 4: Listas dos diferentes POAs

POAs	Processos Homogêneos	Com uso de energia	Radiação ultravioleta	O ₂ /UV; H ₂ O ₂ /UV; O ₂ /H ₂ O ₂ /UV; foto-Fenton: Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV.
			Energia ultrassônica	O ₃ /US; H ₂ O ₂ /US.
			Energia elétrica	Oxidação eletroquímica; Oxidação anódica; Eletro-Fenton.
		Sem uso de energia	O ₃ em meio alcalino; O ₃ /H ₂ O ₂ ; H ₂ O.	
	Processos Heterogêneos	Ozonização catalítica, Ozonização fotocatalítica; Fotocatálise heterogênea.		

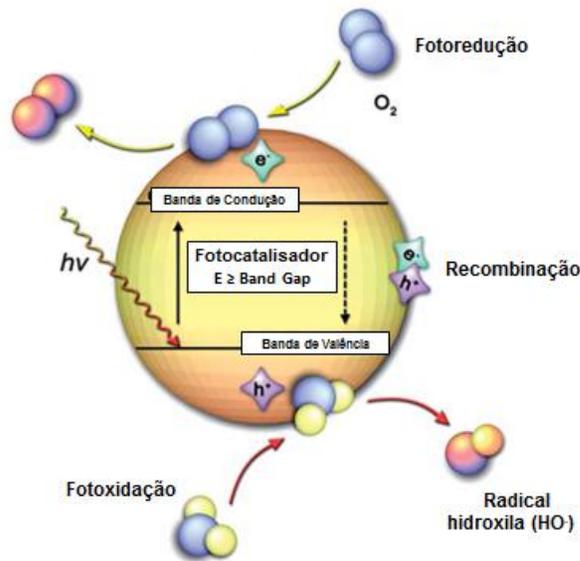
Fonte: SHARMA; RUPARELIA; PATEL, 2011.

1.2.1 Fotocatálise heterogênea

Os processos heterogêneos tem como princípio a ativação do semicondutor por luz solar ou artificial fazendo com que haja uma promoção de elétrons da banda de valência (BV) para banda de condução (BC) (Figura 2).

A Figura 2, acima ilustra-nos que com a absorção de fótons de energia superior à energia de “*band gap*” há promoção de um elétron da BV para BC e geração simultânea de uma lacuna (h⁺) na banda de valência. As lacunas formadas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 Volts, suficientes para gerar radicais HO[•] a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico.

Figura 2: Esquema representativo da foto-ativação da partícula de um semiconductor.



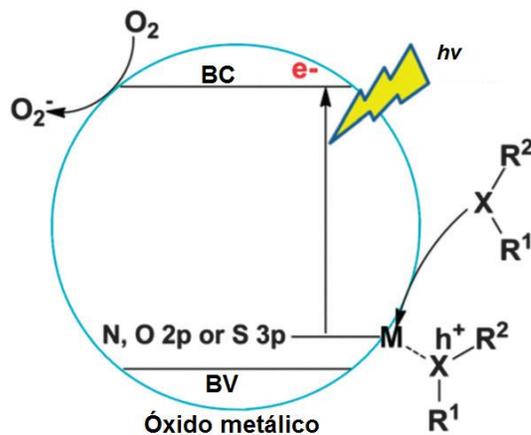
Fonte: Adaptado de TUNG & DAOUD 2010

A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semiconductor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna, o qual resulta na liberação de calor. Entretanto, o elétron e a lacuna podem se combinar liberando a energia absorvida como calor, sem nenhum efeito químico (AL-RACHED, 2005; ZIOLLI & JARDIM, 1997), caso contrário, as cargas podem se mover para locais com energias ligeiramente inferiores assim como podem ainda combinarem-se ou participar de reações redox com espécies adsorvidas.

No sistema, as cargas podem reagir diretamente com poluentes orgânicos, mas reações com água são muito mais prováveis, já que moléculas de água são a maioria em relação às moléculas de contaminantes, resultando em HO^\bullet da oxidação de H_2O ou OH^- pela lacuna. Enquanto isso, na banda de condução ocorre uma das reações muito importante, que é a redução do O_2 adsorvido para $\text{O}_2^{\bullet-}$ (AL-RACHED, 2005), pois impede que haja recombinação de elétrons e a lacuna resultando em acúmulo de espécies radicais de oxigênio que podem também participar no ataque dos radicais. Além dos HO^\bullet , outras espécies radicalares derivadas de oxigênio ($\text{O}_2^{\bullet-}$, HO_2^\bullet , etc.) podem desencadear reações que levam a degradação (AL-RACHED, 2005).

Na Figura 3, a seguir, apresentam-se os processos de reação que ocorrem na superfície do óxido metálico sob irradiação de luz mediante a degradação de substratos que contenham heteroátomos na molécula.

Figura 3: Esquema de reações na superfície de óxidos metálicos (Ti, Nb ou Zn) fotoexcitados pela luz.



Fonte: LANG; CHEN; ZHAO, 2014.

Segundo mostra a figura, tipicamente a excitação de um elétron da BV para BC do semicondutor, faz com que os substratos contendo heteroátomos (O, S ou N) que praticamente são incapazes de absorver luz diretamente, sejam facilmente adsorvidos na superfície do semicondutor criando um novo nível eletrônico doador acima da BV a partir da orbital $2p$ dos heteroátomos, levando-os a baixa absorção de luz. Como os heteroátomos são átomos ricos em elétrons que podem ser facilmente ativados, o elétron do heteroátomo será facilmente injetado dentro da BC do óxido metálico irradiado sob luz visível e finalmente transferido para O_2 ou outra aceitador eletrônico.

Um dos aspectos interessantes da fotocatalise heterogênea é a possibilidade de utilização da luz solar para ativação do semicondutor (NOGUEIRA & JARDIM, 1998), pois tem sido possível degradar contaminantes orgânicos como fenol, hidrocarbonetos clorados, inseticidas assim como corantes por meio de fotocatalisadores ativados pela luz solar.

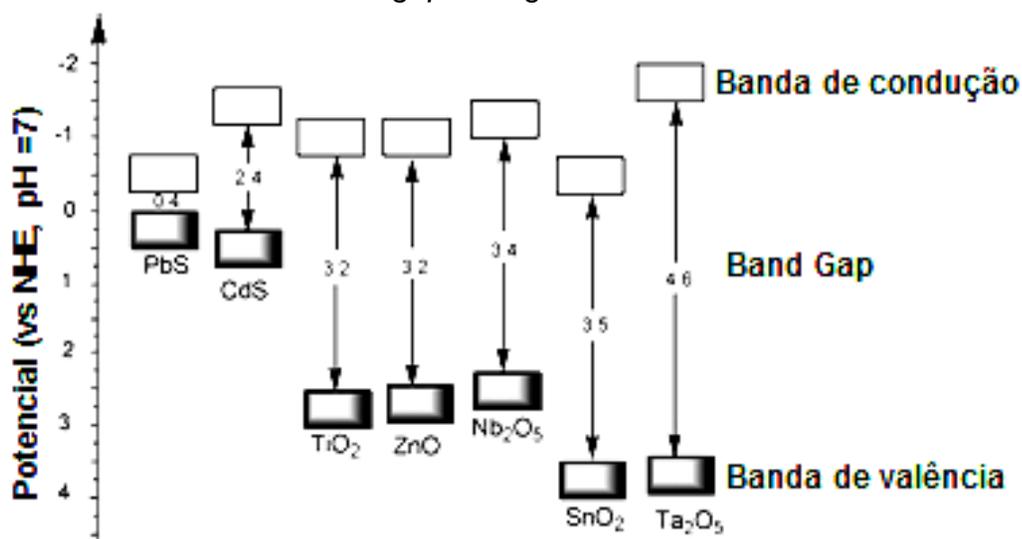
Com o uso da radiação UV, combinada com os sítios oxidantes formados na superfície do catalisador, há um aumento da eficiência na descontaminação do meio. A utilização de semicondutores torna estes processos bastante interessantes por serem

relativamente baratos, não tóxicos e reutilizáveis sem que percam a atividade fotocatalítica (HOFFMANN *et al.*, 1995).

Tendo em vista que os orbitais atômicos de dois átomos combinam-se para formar orbitais moleculares, e a diferença energética entre o orbital ligante e o antiligante diminui com o aumento de número de átomos, no caso específico dos semicondutores a diferença entre os orbitais (banda de valência e a banda de condução), faz com que estes tenham uma condutividade elétrica na faixa de 10^2 e 10^{-9} $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$, relativamente menor comparada com a dos condutores que é na ordem de 10^6 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ (BOCKRIS & REDDY, 1977). Estes conduzem a corrente elétrica por irradiação ou aumento da temperatura. Em fotocatalise heterogênea, geralmente são usados óxidos e sulfetos de metais de transição tais como TiO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , ZnS , Nb_2O_5 , etc., agindo como fotosensibilizadores em processos foto induzidos devido a sua estrutura eletrônica caracterizada por uma banda de valência semipreenchida e a banda de condução vazia (BAHNEMANN, 2004).

Segundo Lang; Chen; Zhao, (2014) óxidos de titânio, zinco e nióbio, nomeadamente TiO_2 , ZnO e Nb_2O_5 são eficientes catalisadores sob irradiação UV, entretanto TiO_2 (na fase anatase) e ZnO (HOFFMANN *et al.*, 1995) são muito utilizados, devido ao fato destes formarem um hidrocólóide estável em meio aquoso, permitindo uma melhor interação com a substância a ser degradada. Contudo, a recuperação dos semicondutores para reutilização tem se tornado complicada, ocasionado pela alta estabilidade dos hidrocólóides formados que, dificultam a precipitação dos mesmos. Neste caso, a utilização de outros semicondutores tem sido uma alternativa interessante, enfatizando assim o princípio 07 da química verde “Uso de Fontes Renováveis de Matéria-Prima” (LENARDÃO *et al.*, 2003). A Figura 4 apresenta os valores de *band gap* de alguns semicondutores. Nela pode-se observar que o Nb_2O_5 apresenta 3,4 eV (PRADO *et al.*, 2008 & ZHAO *et al.*, 2012), um valor maior ao do TiO_2 tornando-o relativamente menos eficiente, entretanto, por não formar um hidrocólóide estável com a solução a degradar, pode ser facilmente recuperado e reutilizado sem perder significativamente a atividade catalítica, tornando-o promissor nestes processos.

Figura 4: Posição das bandas de condução e de valência e valores de *band gap* de alguns condutores.



Fonte: PRADO *et al.*, 2008.

A fotoatividade do catalisador depende diretamente da sua área superficial, morfologia, capacidade de adsorção e microestrutura cristalina, pois deve otimizar a separação de cargas inibindo a recombinação elétron/lacuna (GÁLVEZ *et al.*, 2001). Neste caso, a nanoestrutura e a porosidade do material influenciam diretamente na eficiência de contato entre o catalisador e as moléculas a serem degradadas, fazendo com que haja grande interesse em desenvolver nanopartículas mesoporosas para aplicação no campo da catálise.

1.3 Síntese de Nanomateriais

Quando se trata de fotocatalise heterogênea, a morfologia e o tamanho do material sintetizado determinam para que este possa ser eficiente, assim metodologias de síntese de materiais capazes de controlar o tamanho da partícula obtida são necessárias. Os principais métodos utilizados para síntese de nanoestruturas são: método sol-gel hidrolítico, dos precursores poliméricos, hidrotérmico e solvatérmico (MOURÃO & MENDONÇA, 2009).

1.3.1 Método sol-gel hidrolítico

Este método é caracterizado por reação em meio homogêneo, normalmente um sol que desestabilize o meio de forma controlada, formando partículas ou nanopartículas, isto é, gel, basicamente hidrólise e condensação do precursor. A rota de hidrólise envolve a ligação do íon OH^- ao metal proveniente do precursor orgânico/haleto numa reação típica, e o metal parcialmente hidrolisado pode reagir com outras moléculas parcialmente hidrolisadas numa reação de policondensação com a formação de um polímero inorgânico ou uma rede tridimensional formada por oxianions metálicos (BRINKER; SCHERRER, 1990). Vários fatores interferem neste processo: tipo de precursor metálico, pH da solução, relação água/precursor, temperatura, natureza do solvente e estabilizantes. Variando-se um destes parâmetros consequentemente pode-se alterar a morfologia e o estado de aglomeração das partículas (MOURÃO & MENDONÇA, 2009).

1.3.2 Método dos precursores poliméricos

É uma variante dos processos sol-gel, no qual a reação de formação é não hidrolítica e gera um polímero. Tal polímero, após calcinação ou outro método de eliminação do material orgânico, forma o óxido de interesse (KAKIHANA, 1999 & ARIMA 1996). Consiste na formação de um complexo entre um ácido hidroxicarboxílico e cátions dissolvidos como sais em uma solução aquosa. Ocorre formação de um complexo que, é misturado a um poliálcool, sendo aquecido (geralmente de 80 a 110 °C) com obtenção de uma solução levemente transparente. A reação de condensação com a formação de molécula de água ocorre através de um novo aquecimento (praticamente de 150 a 250 °C) (LESSING, 1989). Para sínteses com um rigoroso controle da estequiometria, morfologia do pó e a pureza de fase, este método se torna uma alternativa viável. A ideia central do método é distribuir os cátions por toda a estrutura polimérica e a principal desvantagem é o fato de que o aquecimento necessário para a liberação de toda matéria orgânica pode ocasionar o crescimento das partículas (MOURÃO & MENDONÇA, 2009).

1.3.3 Método hidrotérmico

Este método é usado como alternativa quando se pretende a cristalização sem uso de tratamento térmico em temperaturas elevadas. Tem como princípio de que em condições hidrotermais a solubilidade das partículas amorfas é significativamente aumentada e a cristalização pode ocorrer concomitantemente com processos de redissolução e reprecipitação no núcleo cristalino.

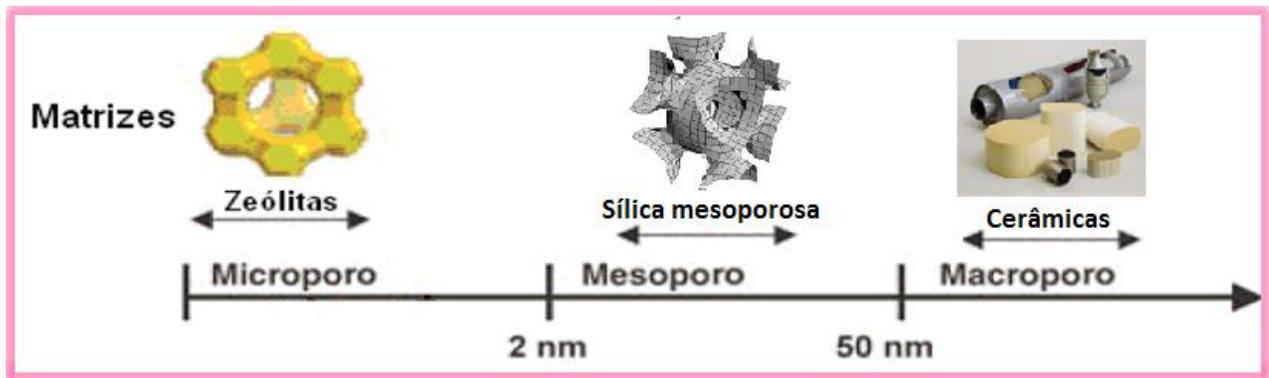
1.3.4 Método solvotérmico

Este método é uma variante do método hidrotérmico no qual as reações decorrem em meio aquoso. Nestas condições se favorecem as reações não hidrolíticas permitindo maior controle de etapas de reação pelo impedimento estérico das cadeias orgânicas. Consiste basicamente na dissolução do precursor metálico em álcool anidro e posterior solvatação em temperaturas superiores a 150 °C (NIEDERBERGER & GARNWEITNER, 2006). Apesar de demonstrar vantagens no controle da síntese, tem como principal desvantagem a possibilidade da presença de grupos orgânicos remanescentes na superfície das nanopartículas formadas, criando condições de possíveis envenenamentos de sítios catalíticos (MOURÃO & MENDONÇA, 2009).

1.4 Material mesoporoso

Os materiais mesoporosos são materiais que possuem diâmetro de poro intermediário entre os microporosos e macroporosos, com diâmetro de poro abaixo dos 2 nm e acima de 50 nm, respectivamente (Figura 5). Essa definição foi estabelecida pela IUPAC (International Union of Pure Applied Chemistry) (IUPAC, 1972) (ROUQUEROL, 1994).

Figura 5: Classe dos materiais porosos.

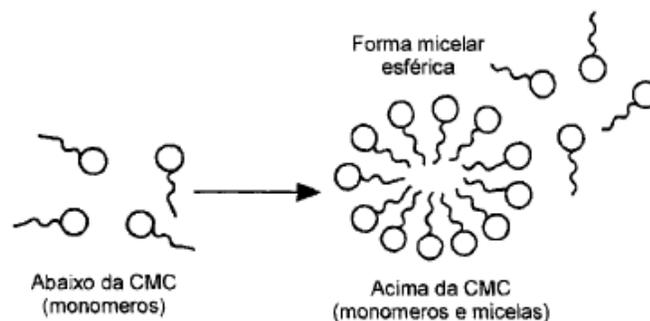


Fonte: Adaptado de ROUQUEROL, J. *et al*, 1994.

A descoberta desta classe de materiais, com estrutura de poros ordenados, classificados como mesoporoso, expandiu a família dos materiais com poros ordenados, pois desde que a Mobil reportou a primeira descoberta de MCM (Mobil Composition Matter) -41 em 1992 (BECK, 1992) houve um grande surto de interesse na síntese e estudo de materiais mesoporosos (VARTULI, 1994) devido à sua aplicação na catálise, membranas de separação, adsorção e sensores químicos.

Este material de silicato e seus análogos, recentemente preparado a partir de óxidos de metais de transição M-TMSI (M = Ti, Ta, Nb) (ANTONELLI; YING; 1995,1996a & ANTONELLI; NAKAHIRA; YING, 1996b) normalmente consiste de uma área superficial elevada de ($1400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), matriz hexagonal embalada de tubos inorgânicos com diâmetros entre 20 a 100 Å, que permitem a difusão de moléculas estericamente impedidas. São formados a partir de um óxido inorgânico (precursor) sobre uma estrutura líquida cristal. Diversificadas composições deste material, tem sido obtidas por uma variedade de procedimentos com uso de vários direcionadores de estrutura (*templates*). Os *templates* orgânicos normalmente utilizados são os surfactantes catiônicos, aniônicos, neutros e não iônicos, geralmente estes possuem uma estrutura anfifílica (cauda apolar e cabeça polar) e se auto - organizam em uma variedade de estruturas que a forma mais simples é uma micela (SOLER-ILLIA *et al.*, 2002). As micelas se associam espontaneamente em solução aquosa a partir de certa Concentração Micelar Crítica (CMC), formando agregados moleculares de dimensões coloidais (Figura 6).

Figura 6: Esquema de formação do agregado micelar.



Fonte: MANIASSO, 2001.

1.5 Templates poliméricos

São formados pela combinação de dois ou mais blocos de polímeros unidos por ligações covalentes (GIDO *et al.*, 1993). Possuem tendência de se auto-organizar quando dissolvidos em solventes seletivos, isto é, aquele que é bom para um dos blocos. As micelas formadas pelos copolímeros em bloco possuem características semelhantes às formadas pelos surfactantes de baixa massa molecular. De um modo geral, pode-se dizer que em comparação a outros surfactantes, os copolímeros em bloco têm como característica, a sua CMC e atividade superficial depender da temperatura do que aqueles da classe de surfactantes comuns (WANKA; HOFFMANN; ULBRICHT, 1994), assim como as CMC's dos copolímeros em bloco podem variar de diversas ordens de magnitude dentro de uma pequena faixa de temperatura.

Para que um agente direcionador de estrutura possa agir, deve verificar-se a interação entre o *template* com as espécies inorgânicas. Esta interação pode ser de natureza coulombiana, covalentes ou ligações de hidrogênio (SOUZA, 2009). Em função do tipo de interação, várias rotas de síntese são descritas, mas apenas duas diretas são identificadas: S^+I^- e S^-I^+ (onde S = surfactante e I = rede iônica). No caso em que se tem S^+I^- , surfactantes catiônicos (S^+) são usados como agentes direcionadores de estrutura para as espécies inorgânicas aniônicas (I^-), ao passo que quando se tem S^-I^+ , o surfactante é aniônico (S^-) e as espécies inorgânicas são catiônicas (I^+).

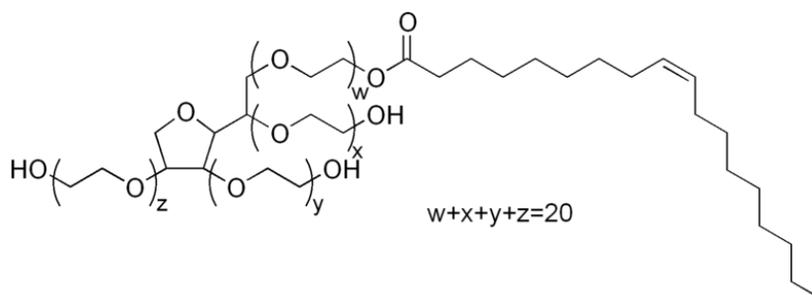
Também se verificam rotas indiretas realizadas na presença de contra-íons. A rota $S^+X^-I^+$ que ocorre sob condições ácidas (X^- : Cl^- , Br^-) e a $S^-M^+I^-$, realizada na

presença de cátions alcalinos (M^+ : Na^+ , K^+) em meio básico. As rotas que utilizam surfactantes iônicos, a formação do material mesoporoso é conduzida principalmente por interações coulombianas (SOLER-ILLIA, 2002). Existem as rotas neutras (S^{0I^0} , N^{0I^0} , $N^{0X^{1+}}$) onde surfactantes não iônicos ou copolímeros em bloco neutros são utilizados, caracterizadas principalmente por ligações de hidrogênio.

1.5.1 Polisorbato 80

Polisorbato 80, conhecido comercialmente por Tween 80, é uma mistura constituída por éteres de ácidos graxos e éteres do óxido de etileno (Figura 7) (SIMÕES *et al.*, 2005).

Figura 7: Fórmula estrutural do Tween 80.



Fonte: SIMÕES *et al.*, 2005.

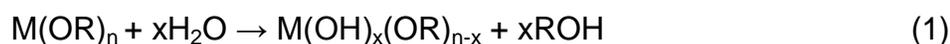
Tem como fórmula molecular: $C_{64}H_{124}O_{26}$ e possui $1310,0 \text{ g mol}^{-1}$. É um surfactante não iônico, solúvel em água e óleo vegetal, é dispersável em propilenoglicol e insolúvel em óleo mineral. É frequentemente utilizado em alimentos, especificamente na panificação e sorvete, assim como na nutrição animal. É também utilizado na bioquímica, na solubilização de proteínas, no isolamento de núcleos em cultura celular (EMA *et al.*, 2008).

Devido ao custo e toxicidade baixos, $DL_{50} > 1,8 \text{ g kg}^{-1}$ de peso corporal, é utilizado em centenas de produtos cosméticos e farmacêuticos (SIMÕES *et al.*, 2005).

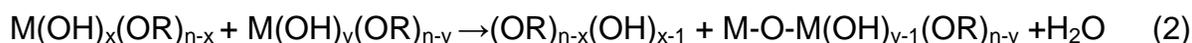
1.6 Síntese de gel a partir de alcóxidos

Para síntese de materiais porosos (microporoso, mesoporoso e nanoporoso) com base no método sol-gel, alcóxidos têm sido frequentemente empregados, devido à elevada pureza e maior facilidade de controle do processo (KARAGEDOV; FELTZ; NEIDNIGHT, 1991 & BRADLEY; MEHROTRA; GAUR, 1978). A transformação de um alcóxido em gel acontecesse mediante três reações químicas (GUGLIELMI; CARTURAN, 1988), a destacar: hidrólise do alcóxido, condensação e finalmente polimerização das espécies hidrolisadas.

A hidrólise pode ser representada pela Equação (1):



Após a hidrólise, ocorre a condensação e polimerização, por oxolação entre as espécies hidrolisadas (Equação 2) ou dealcolação (Equação 3) formando ligação –M-O-M-.



As velocidades com que estas reações se processam é diretamente influenciada pelo solvente empregue, a concentração do alcóxido, a temperatura, pH assim como a quantidade de água, neste caso, dependendo do ajuste destes fatores, pode se alterar o formato do gel que conseqüentemente influenciará na estrutura do produto final (DISLICH, 1985).

1.7 Nióbio

O nióbio é um elemento de número atômico 41 e massa 92,9 g, pertence ao 5º período e família 5A da tabela periódica. Foi descoberto em 1801 pelo inglês Charles Hatchet, que o denominou por Colúmbio, por ter encontrado junto ao mineral columbita.

O nome nióbio é em homenagem à filha do rei mitológico grego (Tantalus) chamada Niobe. O nome nióbio foi adotado em 1950 pela IUPAC. A sua abundância na crosta terrestre é de 20 ppm e é encontrado principalmente no mineral tantalita [(Fe,Mn)(Ta,Nb)₂O₆]. Com cerca de 60% da produção mundial de Nióbio, o Brasil é o maior produtor seguido por Canadá, Nigéria e Zaire (ZIOLEK & NOWAK, 1999).

É um metal prateado brilhante, com estrutura cúbica de corpo centrado. É dúctil e macio quando puro, entretanto, quando impuro essas propriedades são alteradas. É relativamente menos eletropositivo que os metais da família 4A e possui tamanho similar ao Tântalo devido à contração lantanídea. Possui altos pontos de fusão e ebulição e uma entalpia de atomização superior aos vizinhos da família 4A e 6A devido ao aumento da ligação metal-metal proporcionada pelos elétrons da camada *d* no bulk. Apresenta todos estados de oxidação desde -1 até +5 sendo o +5 mais estável (ZIOLEK & NOWAK, 1999).

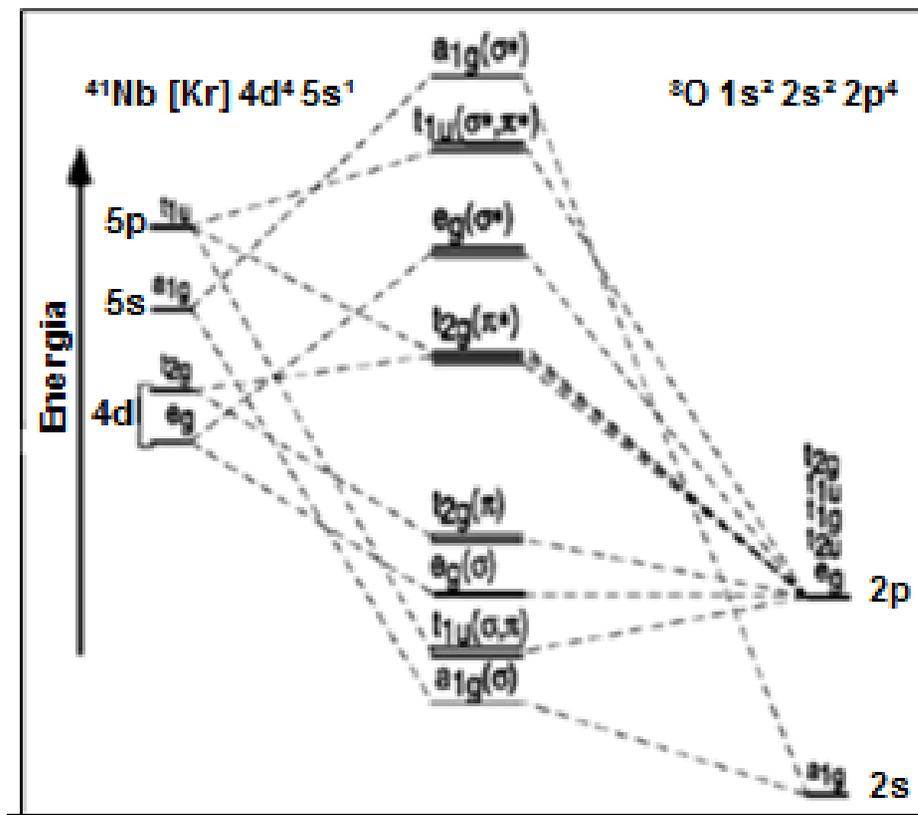
É largamente usado na indústria de equipamentos eletrônicos para fabricação de capacitores, filamentos e suporte de filamento. É componente de alguns vidros ópticos em sistemas termoacoplados para aumentar a estabilidade quando em temperaturas altas. Tem se verificado ultimamente aplicação do nióbio em materiais intermetálicos, bem como em compostos, revestimentos, nanomateriais, dispositivos optoeletrônicos e catalisadores (ZIOLEK & NOWAK, 1999).

1.7.1 Pentóxido de Nióbio (Nb₂O₅)

O Nb₂O₅ é um dos mais importantes óxidos de nióbio (Figura 8). É um sólido branco, estável ao ar e insolúvel em água. Possui características anfóteras e pode ser dissolvido em ácidos e bases fortes. Apresenta sítios ativos de Bronsted e Lewis, com acidez alta (H₀ = -5,6) (ZIOLEK & NOWAK, 1999). Devido a sua acidez, é muito usado em diversas reações catalíticas tais como desidratação, hidratação e principalmente reações de oxidação, entretanto, as suas atividades fotocatalíticas são pouco exploradas. É um semicondutor de grande importância sob o ponto de vista tecnológico, e apresenta-se interessante devido as suas notáveis propriedades físicas e químicas que o tornam um material promissor para aplicação como sensor de gases, células

fotovoltaicas, em componentes electrocrômicos e na catálise heterogênea quando presente puro, como promotor e/ou suporte.

Figura 8: Diagrama energético da molécula de Nb_2O_5 .



Fonte: Adaptado de Diebold, 2003.

Possui boa estabilidade química podendo ser utilizado para eliminação de contaminantes industriais em longo prazo. Estudos tem mostrado uma vantagem do Nb_2O_5 em relação ao TiO_2 apesar de possuir uma atividade fotocatalítica relativamente baixa (QI *et al.*, 2013). Catalisadores baseados no Nb_2O_5 apresentam atividades em várias reações, dentre elas, a desidrogenação e alquilação, bem como na degradação de corantes por fotocatalise (PRADO *et al.*, 2008). Apresenta grande absorção de energia na região do ultravioleta, podendo ser utilizado na proteção de materiais sensíveis nesta região

Devido ao Brasil ser o produtor mundial deste, é importante que estudos sejam feitos direcionados em aplicações tecnológicas que agreguem valor ao nióbio e seus

compostos em geral especificamente ao pentóxido de nióbio sob o ponto de vista da catálise heterogênea.

2 OBJETIVOS

Sintetizar e caracterizar nanopartículas formadas por óxido de nióbio mesoporoso para aplicação em fotocatalise heterogênea.

2.1 Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar o isopropóxido de nióbio a partir de cloreto de nióbio;
- ✓ Caracterizar o isopropóxido de nióbio por ressonância magnética nuclear de próton de hidrogênio;
- ✓ Preparar fotocatalisadores de óxido de nióbio pelo processo sol-gel.
- ✓ Caracterizar os fotocatalisadores preparados por: Análise térmica; Análise por difração de raios-X; Isotermas de Adsorção de Nitrogênio e Área Superficial Específica (BET); Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier; Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS); Microscopia Eletrônica de Varredura; Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia de Refletância Difusa.
- ✓ Testar a eficiência dos materiais sintetizados, buscando correlacionar a morfologia e as propriedades estruturais com atividade catalítica na fotodegradação do herbicida Metilviologênio, monitorando os experimentos por espectroscopia de absorção UV-Vis e análise de carbono orgânico dissolvido.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Equipamentos utilizados

- Agitador magnético (HP-3000S, Analítica, Lab. Companion).
- Analisador de Teor de Carbono Orgânico Total, SHIMAZU[®], modelo TOC-V CPN.
- Banho ultratermostatizado (MA-184, Marconi[®]).
- Calorímetro DSC-Q20 da TA Instruments[®].
- Espectrofotômetro de reflectância difusa constituído por:
 - Detector Ocean Optics USB - 4000.
 - Fibra óptica bifurcada.
 - Lâmpada pulsada de xenônio da Ocean Optics PX2.
- Espectrofotômetro FTIR, PerkinElmer[®].
- Espectrofotômetro UV-Visível, Hitachi[®], modelo U -3000.
- Estufa (515 FANEM[®], São Paulo - Brasil).
- Forno mufla (MA 385/3, Marconi[®]).
- Termobalança da TA Instruments[®] (TGA Q50 V20).
- Difratorômetro PANalytical[®] - X'Pert PRO MRD.
- Lâmpada de vapor de Mercúrio de alta pressão, 125 W / 220 V (OSRAN[®]).
- Medidor de área superficial volume total de porro da Micromeritics[®], modelo ASAP 2020.
- Microscópio eletrônico de varredura JEOL, JSM - 6380LV.
- Microscópio eletrônico de Varredura JEOL JSM-7100F, com feixe de elétrons de 30 kV.

3.2 Reagentes

- Álcool isopropílico (99.8%) – MERCK[®] (Fórmula).
- Cloreto de Níobio (V) – CBMM (NbCl₅).
- Tween 80 (U.S.P) – Synth[®].
- Metilviologênio (98%) - Aldrich[®].

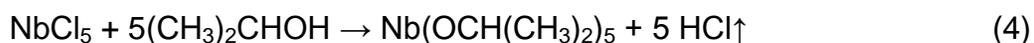
3.3 Síntese do isopropóxido de nióbio

Em uma *glove box* (Figura 9) com atmosfera positiva de nitrogênio, num becquerel 1,89 g de Cloreto de nióbio (V) (NbCl_5) foram dissolvidos em 10 g de álcool isopropílico. O sistema reacional foi mantido sob agitação constante por 40 minutos até o NbCl_5 se dissolver completamente. Para avaliar a formação do isopropóxido de nióbio, o produto, foi caracterizado pela técnica de Ressonância magnética nuclear de hidrogênio.

Figura 9: Glove Box



Fonte: Autoria própria.



3.3.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é uma das ferramentas poderosas para determinação de estruturas moleculares, muito útil na

caraterização de moléculas orgânicas, inorgânicas, biológicas, organometálicas assim como macromoléculas (polímeros e proteínas). Ela fornece informação estrutural de materiais que possuem momentos magnéticos, a título de exemplo de ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P . É resultado da ocorrência de transições entre níveis energéticos correspondentes às diferentes transições permitidas de spin nuclear quando o núcleo se encontra sob a ação de um campo magnético.

Em linhas gerais, o método funciona do seguinte modo: o núcleo de certos elementos e isótopos comporta-se como se fosse íman girando em volta de um eixo, colocando-se um composto contendo, por exemplo, ^1H num campo magnético muito forte simultaneamente irradiar-se energia eletromagnética a esse composto, os núcleos absorvem energia, que é quantificada dando origem ao espectro característico do composto.

Para as análises, as amostras foram dissolvidas em solvente deuterado, e a interpretação dos espectros foi feita por comparação entre o espectro de RMN ^1H do álcool padrão e o desaparecimento da banda de OH característica devido a reação do isopropanol com o NbCl_5 .

3.4 Síntese de Nb_2O_5 mesoporoso pelo método sol-gel

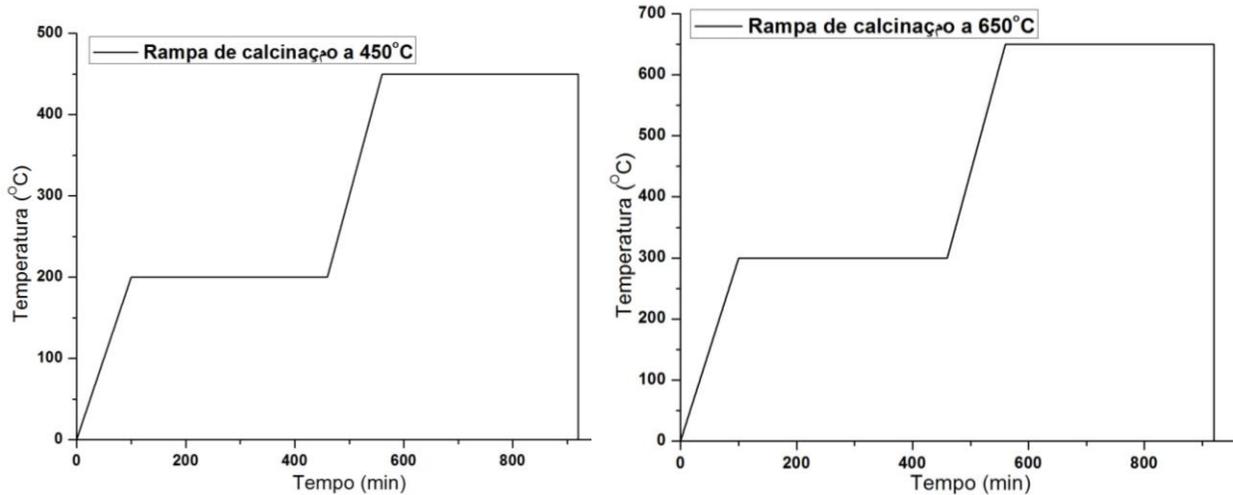
O material foi sintetizado pelo método sol-gel adaptado de Antonelli; Nakahira; Ying (1996b), a partir do isopropóxido de nióbio(V)

. A síntese foi realizada por meio de hidrólise e posterior condensação do alcóxido e subsequente envelhecimento em agitação constante e temperatura controlada. Esta rota é vantajosa quando se ignora a presença de um agente quelante (ANTONELLI; NAKAHIRA; YING, 1996b, 1996b).

Na sequência, em um reator específico 0,3 g de surfactante Tween 80 ($\text{C}_{64}\text{H}_{124}\text{O}_{26}$) mantido a 35 e 45 °C por banho termostático foi misturado com isopropóxido de nióbio(V) e manteve-se o sistema reacional em agitação por dois níveis (mínimo e máximo). Em seguida, adicionou-se 1,8 mL de água deionizada para promover a hidrólise e a condensação, a mistura final manteve-se em envelhecimento por 72 horas. O precipitado foi recuperado por centrifugação (4500 rpm / 30 min),

lavado com água deionizada, seco a temperatura ambiente e calcinado em uma mufla por 450 e 650 ° C respectivamente, (rampas 1 e 2, na Figura 10).

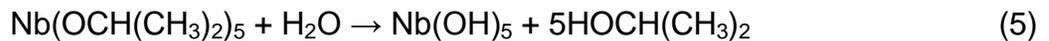
Figura 10: Representação esquemática do perfil de calcinação das amostras



Fonte: Autoria própria.

A síntese (hidrólise e condensação) pode ser representada pelas equações a seguir:

Hidrólise:



Condensação:

✓ Alcoólica

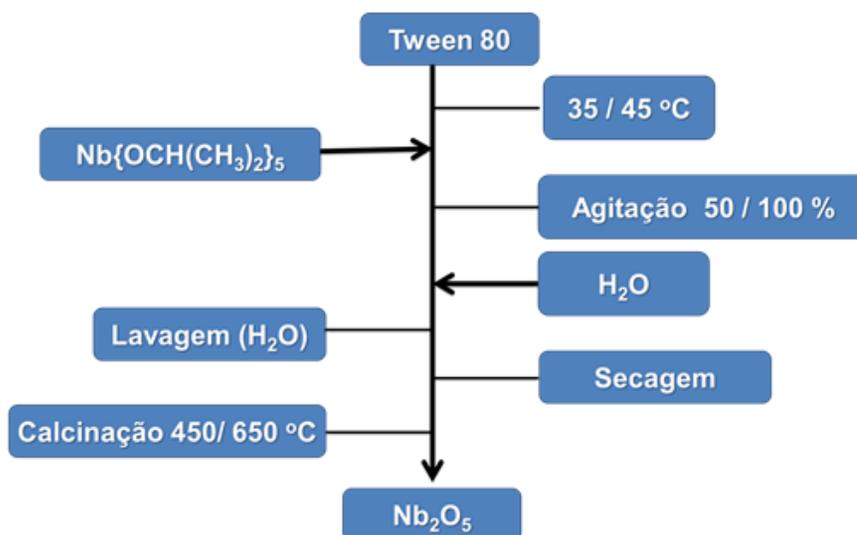


✓ Aquosa;



A Figura 11 apresenta o fluxograma descritivo das etapas da síntese.

Figura 11: Fluxograma descritivo do método de síntese do Nb₂O₅ mesoporoso.



Fonte: Autoria própria.

As amostras foram codificadas segundo as condições de síntese, surfactante usado, temperatura de envelhecimento, velocidade de agitação e temperatura de calcinação, exceto os brancos que foram sintetizados variando-se apenas a temperatura de calcinação (Tabela 5).

Tabela 5: Códigos dos catalisadores sintetizados

Rota sintética					Código / Catalisador	
Surfactante	Temperatura de envelhecimento (°C)	Veloc. de agitação	Temperatura de calcinação (°C)			
Tween 80	35	mi	450	650	T8035mi450	T8035mi650
Tween 80	35	M	450	650	T8035M450	T8035M650
Tween 80	45	mi	450	650	T8045mi450	T8045mi650
Tween 80	45	M	450	650	T8045M450	T8045M650
B			450	650	B450	B650

mi: mínimo; M: máximo, B: branco

Fonte: Autoria própria.

3.5 Técnicas de caracterização

Os catalisadores foram caracterizados com, a mencionar: Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) realizada no Instituto de Física (UFMS), Análise térmica, Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier, Isotermas de Adsorção de Nitrogênio, e Espectroscopia de Refletância Difusa, no Instituto de Química (UFMS) e, Análise por difração de raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) no Centro Científico Y Tecnológico (CCiT), Universitat de Barcelona.

3.5.1 Análise Térmica

Análise térmica é um conjunto de técnicas que permitem medir as mudanças nas propriedades físicas e/ou químicas de uma substância em função da temperatura (VOGEL, 1981).

Análise termogravimétrica (TG) é a técnica que ajuda a decifrar detalhadamente as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, a fim de se poder estabelecer a faixa de temperatura em que se começa a decompor, bem como para se seguir o andamento de reações de desidratação, oxidação ou mesmo a decomposição (IONASHIRO, 2004). Os eventos são registrados em função da temperatura e do tempo. Na curva gravimétrica, normalmente plotada a partir da variação da massa em função da temperatura/tempo, é frequente observarem-se regiões que não ocorrem variações de massa, identificadas por porções horizontais e as regiões que ocorrem perda de massa, porções curvas. Estas curvas são quantitativas permitindo assim o cálculo da composição estequiométrica da amostra num determinado instante assim como a estabilidade térmica e a composição do resíduo.

A termogravimetria derivada (DTG) é a resultante da primeira derivada efetuada a curva da TG. Nesta técnica, os degraus da curva da TG são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra. Com esta técnica, pode se ter informações referentes às diferentes etapas da reação e os limites exatos de temperatura por onde cada evento decorreu.

Estas técnicas foram utilizadas para confirmação das temperaturas efetivas de calcinação do material perante a eliminação da matéria orgânica e a água adsorvida assim como a estabilidade química do material. As análises foram realizadas em um equipamento TA Instrument TGA Q50 V20, em atmosfera de N₂, com a taxa de aquecimento de 10 °C min até 900 °C.

3.5.2 Análise por difração de raios-X

Difração de raios-X é um fenômeno de espalhamento da radiação eletromagnética, provocada pela interação entre o feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material.

A difratometria de raios-X a baixo angulo é uma das principais técnicas usadas para caracterização microestrutural de materiais cristalinos aplicada em diversos campos do conhecimento, particularmente na engenharia e ciência dos materiais, engenharias metalúrgica, química e de minas, entre outros. É uma técnica bem definida para caracterização de forma e organização espacial de objetos com tamanhos que variam de 1 a 100 nm. A técnica consiste na incidência de radiação em uma amostra e posterior detecção dos fótons que constituem o feixe difratado. As fontes mais comuns são tubos que geram a radiação através de excitação dos átomos de um alvo por feixe de elétrons emitidos de um filamento e acelerado por um campo elétrico. Vários materiais podem ser empregados como anodo, sendo Cobre (Cu), Crômio (Cr), Ferro (Fe) e Molibdênio (Mo) os mais usuais. A Tabela 6 apresenta as características dos anodos mais usados.

Tabela 6: Características dos anodos mais usados na difratometria de raios-X

Ânodo	Número atômico	K_α (angstrong)	Energia crítica de excitação (keV)	Voltagem ótima (kV)
Cr	24	2,291	5,99	40
Fe	26	1,937	7,11	40
Cu	29	1,542	9,98	45
Mo	42	0,710	20,00	80

Fonte: CULLITY, 1978.

Os difratogramas são plotados por espalhamento em função do ângulo, pertencentes a não homogeneidades eletrônicas não correlacionadas, devido à forma e, por um padrão de interferência entre objetos com densidades eletrônicas diferentes, devido à estrutura.

Neste trabalho, a técnica foi empregada para identificação das possíveis fases presentes no material. As amostras foram pressionadas manualmente por meio de uma placa de vidro, para obter uma superfície plana em suportes de amostras padrão cilíndricos de 16 milímetros de diâmetro e 0,5 milímetros de altura. Usou-se o aparelho PANalytical - X'Pert[®] PRO MRD, com fonte de radiação K_{α} de Cu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), acelerado por um potencial de 45 kV e uma corrente de 40 mA, a radiação foi monocromatizada por Ge (111). Foi feita a varredura do tipo $\theta/2\theta$ de 4 a 100° em intervalos de $0,017^{\circ}$ e tempo de medida de 50 segundos/passo.

3.5.3 Isotermas de Adoção de Nitrogênio

Está técnica tem como base a adsorção física de gases nas superfícies externa e interna de um material poroso. Este método é largamente usado para caracterização da porosidade e superfície específicas de materiais.

No caso específico deste trabalho, a técnica de isotermas de adsorção de N_2 foi usada para determinar a área superficial, volume de poros e a distribuição de tamanho de poros das amostras. Para tal, as amostras foram degaseificadas a 150°C por 15 h e as medições realizadas a -196°C (77 K). As áreas superficiais específicas foram determinadas pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET) (BRUNAUER; EMMETT; TALLER, 1938), utilizando dados entre 0,05 e 0,35 (P/P_0) e as distribuições de diâmetro de poro foi calculada pelo método Barrett-Joner-Halenda (BJH) (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951).

3.5.4 Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção que estuda a vibração dos átomos de uma molécula depois de irradiada. O espectro de

infravermelho obtêm-se passando a radiação infravermelha (IV), região que fica entre 4000 e 200 cm^{-1} (espectro eletromagnético) na amostra, determinando-se a radiação incidente absorvida a uma determinada energia. Normalmente a amostra absorve a radiação em frequências correspondentes à frequência das vibrações das ligações intramoleculares, transmitindo a outra parte (não absorvida). A frequência da radiação absorvida é medida através de um espectrofotômetro de infravermelho, e o espectro é plotado na combinação de energia absorvida em função da frequência.

Os picos apresentados no espectro de absorção correspondem à frequência de vibração de cada parte da molécula. Existem certas condições específicas que a molécula deve possuir para que seja ativa no IV, sendo uma delas a variação do momento dipolar durante a vibração. As vibrações mais significativas verificam-se nas regiões entre 1800 e 1700 cm^{-1} , 2500 e 3500 cm^{-1} correspondentes aos seguintes grupos funcionais orgânicos C=O e CH dos grupos CH_2 e CH_3 , respectivamente. Quando se está presente a átomos metálicos, o espectro de infravermelho apresenta uma banda larga típica na região entre 500 e 600 cm^{-1} característica da ligação M-O-M e uma banda larga entre 3100 e 3700 cm^{-1} correspondente a ligação M-OH (CHALMERS & GRIFFITHS, 2002).

A instrumentação desta técnica era baseada em princípios dispersivos, tendo sido substituídos posteriormente em equipamentos com base a princípios interferométricos, que fez com que houvesse aprimoramento do interferômetro de Michelson que se foi consolidada até na década 80. As funções periódicas geradas pelo interferômetro de Michelson auxiliam-se ao método da transformada de Fourier, associada aos sistemas modernos de computação fez com que existisse a Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), (PAVIA *et al.*, 2009).

A espectroscopia FTIR, devido à elevada sensibilidade, resolução e rapidez de registro é o método de espectroscopia IV mais utilizado. É baseada na interferência de sinal entre dois feixes, resultando um interferograma, e a conversão do interferograma em espectro é feita através do tratamento matemático com transformada de Fourier.

O espectro de infravermelho (IV) foi obtido no espectrofotômetro com Transformada de Fourier FT-IR BOMEM modelo MB-SERIES, com varredura na região entre 500 a 4000 cm^{-1} , pela dispersão do pó em pastilhas de KBr. Neste trabalho, a

espectroscopia FTIR foi usada para acompanhar a remoção da matéria orgânica e água adsorvida com base na calcinação e a formação de redes poliméricas do óxido.

3.5.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva

A Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), normalmente usada para a caracterização de materiais metálicos e semicondutores, é uma ferramenta muito importante do MEV pelo fato de permitir ao pesquisador identificar a composição elementar qualitativa em pontos específicos da imagem (CRUZ, 2006). Praticamente, usa um material semicondutor para detectar os raios-X e um analisador multicanal que converte a energia dos raios-X em uma contagem eletrônica que o seu valor acumulado é usado para criação de um espectro que representa a análise química da amostra.

Os raios-X característicos permitem a obtenção de um mapa de imagem da distribuição de um elemento em uma amostra não homogênea. Quando um elétron, geralmente do feixe primário, interage inelasticamente com a amostra removendo um elétron de uma camada interna (K, L, M, N) deixa o átomo em um estado excitado de energia permitindo que um elétron de uma camada mais energética decaia para preencher o vazio. Este decaimento ocorre com emissão de energia na forma de um fóton de raios-X. Como as diferenças de energia são bem definidas e específicas dos elementos estes fótons são denominados raios-X característicos e permitem identificar o elemento que está emitindo a radiação.

As medidas de EDS foram realizadas utilizando o equipamento JEOL JSM-6830LV, com feixe de elétrons de 30 kV um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6830LV, com um feixe de elétron de 30 kV. As amostras foram previamente recobertas com uma fina camada de ouro para torná-las condutoras. Este aparelho permitiu a realização de análise semi-qualitativa da composição elementar do material sintetizado, tendo-se assim obtido informações acerca da composição química elementar.

3.5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é a técnica de caracterização microestrutural mais versátil disponível hoje, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, particularmente na engenharia e ciências dos materiais, engenharias metalúrgicas e de minas, geociências e ciências biológicas, dentre outros, devido a sua capacidade de produzir imagens de uma amostra em alta resolução.

Esta técnica tem como princípio, o uso de 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 (MACHADO; GOMES; DEDAVID, 2007). Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal da imagem resulta da interação entre o feixe incidente e 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 e 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 coletados por detectores adequados e convertidos em um sinal de vídeo.

As medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas utilizando o equipamento JEOL JSM-7100F, com feixe de elétrons de 30 kV. Com esta técnica foi possível verificar a morfologia do material.

3.5.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão permite caracterizar de forma simultânea e particular, a morfologia, cristalografia e composição química dos materiais. Nela, podem ser revelados os defeitos e fases internas das amostras como as discordâncias e defeitos de empilhamento (WILLIAMS & CARTER, 1996; REIMER, 1997).

Nesta técnica, a imagem observada é a projeção de uma determinada espessura do material, o que difere da imagem observada numa superfície. O contraste nas imagens formadas em MET tem origens diversificadas, dentre elas, a diferença de espessura, de densidade ou de coeficiente de absorção de elétrons, difração e campos elásticos de tensão.

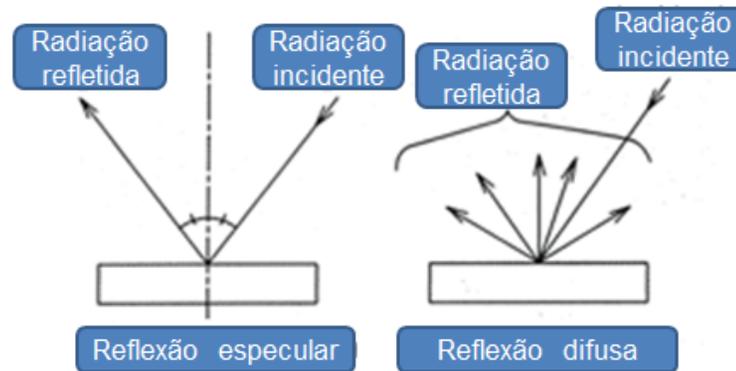
Para sólidos amorfos e cristalinos, a técnica tem como princípio, os seguintes: em sólidos amorfos, durante a passagem de elétrons através de uma lâmina fina de amostra, ocorre espalhamento dos elétrons em todas as direções causado pela interação do elétron incidente com o núcleo dos átomos da amostra, entretanto, em sólidos cristalinos, quando um feixe de elétrons passa por uma lamina de amostra, somente os planos quase paralelos ao feixe incidente contribuem para a figura de difração. Neste caso, enquanto que para sólidos amorfos é razoável supor uma distribuição uniforme de elétrons espalhados, para sólidos cristalinos a transparência a elétrons depende das condições de difração que diferem bastante conforme a direção. As medidas de MET foram realizadas com um detector instalado junto ao MEV.

3.5.8 Espectroscopia de Refletância Difusa

Quando a luz incide não pode penetrar em amostras opacas (sólidos), ela é refletida sobre a superfície das amostras. Quando ela é refletida de forma simétrica em relação à linha normal, chama-se reflexão especular. Ela pode ser também dispersa em diferentes direções, chamando-se reflexão difusa (Figura 12). A reflexão especular é referente à luz que não penetrou significativamente na amostra, razão pela qual não revela informação espectroscópica relevante (MACHADO, 2006). Quando as dimensões das partículas de um material são comparáveis ao comprimento de onda usada na sua análise nas regiões de UV, Vis, NIR, tem dificultado a distinção dos fenômenos ligados ao espalhamento da luz (reflexão, refração e difração). Os materiais sólidos tanto simples ou dopados, que possuem altas áreas superficiais em certos casos apresentam perturbações nos espectros de absorção devido ao espalhamento de luz. Na espectroscopia de reflectância difusa (DRS), compara-se a intensidade da luz espalhada pela infinitamente fina camada da amostra com a luz espalhada por uma camada infinita de uma refletância não absorvida (branca). O espectro de refletância

difusa é resultando da razão entre a luz espalhada pela amostra e a da referência, e normalmente é registrada em função do comprimento de onda.

Figura 12: Esquema representativo da reflexão especular e difusa.



Fonte: Fonte: MACHADO, 2006

Para a obtenção dos espectros eletrônicos por refletância difusa UV-Vis das matrizes sólidas utilizou-se uma lâmpada pulsada de xenônio da Ocean Optics PX2, fibras ópticas, um detector Ocean Optics USB-4000 e um programa de dados da Ocean Optics Spectra Suite.

Foi empregado o óxido de magnésio como referência de reflexão total. O preparo das amostras envolveu a compactação manual dos fotocatalisadores no porta-amostra do equipamento e a varredura foi feita em comprimentos de onda entre 250 e 800 nm. A medida de reflectância difusa das amostras forneceu o valor da energia de *band gap* que foi determinado através do método de Kubelka-Munk (SCHEFFER, 2011) (Equação 8).

$$hv = \frac{1240}{\lambda} \quad (8)$$

3.6 Testes da eficiência fotocatalítica dos catalisadores

Os testes da eficiência fotocatalítica dos catalisadores foi procedida para verificar o quanto eles são eficientes perante a degradação de efluente mediante a fotoexcitação das partículas suspensas na solução. No entanto, usou-se o Metilviologênio (MV^{2+}) como substrato por apresentar alta capacidade de receber elétrons.

Os experimentos foram realizados em um reator de vidro fotoquímico anular de capacidade 1 L e uma camisa de quartzo para acomodar a fonte de radiação isolando-a da solução, colocados numa caixa isolada da luz do ambiente de modo a eliminar a interferência de radiação (Figura 13 a). Para manter a temperatura do sistema reacional adequada no sentido de evitar que não se elevasse bastante devido ao aquecimento da fonte de radiação, acoplou-se um banho termostatizado e programado a 30 °C. A fonte de radiação foi uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão 125 W/ 220 V (OSRAN[®]) sem o bulbo protetor (Figura 13 b), utilizada Cavalcante *et al.*, 2012. Para manter a solução homogênea durante o experimento, usou-se agitador magnético e as amostras foram coletadas por intermédio de uma seringa acoplada a uma mangueira.

Figura 13: a) Montagem do reator; b) lâmpada de vapor de mercúrio com bulbo e sem bulbo.



Fonte: Autoria própria.

Para realização do experimento, utilizou-se 500 mL de solução de Metilviologênio na concentração de 0,2 mM colocados no reator e este sobre o agitador com agitação constante. Antes do experimento com os catalisadores, avaliou-se a eficiência da fotólise direta na degradação do Metilviologênio.

Foram coletadas amostras (com volume unitário de 4 mL) antes (T₀) e depois de ligar a fonte de radiação durante 100 min, mediante intervalos mostrados na Tabela 7.

A concentração do catalisador foi de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ e os experimentos realizaram-se em pH natural (em torno de $6 \pm 0,2$). Nos testes fotocatalíticos, as amostras após a coleta foram filtradas com filtro de porosidade $0,22 \mu\text{m}$ (Syringle Filters, da Alcom®) para remover o catalisador e foram armazenadas em tubos Falcon protegidos da luz.

Tabela 7: Sequência de amostragem durante a fotocatalise

Coleta da amostragem	Processo		Tempo (min)
	Fotólise	Fotocatalise	
T ₀	✓	✓	0
T ₁	✓	✓	5
T ₂	✓	✓	10
T ₃	✓	✓	15
T ₄	✓	✓	20
T ₅	✓	✓	40
T ₆	✓	✓	60
T ₇	✓	✓	80
T ₈	✓	✓	100

Fonte: Autoria própria.

3.6.3 Monitoramento dos experimentos de fotodegradação

Para acompanhar a degradação e mineralização do efluente durante os testes de fotodegradação, utilizou-se a técnica de absorção UV-Vis e análise de carbono orgânico total, respectivamente e os experimentos foram realizados no instituto de Química da UFMS nos laboratórios de pesquisa 5 e 6.

UV - Vis

As análises UV-Vis foram realizadas em um espectrofotômetro Hitachi®, modelo U-3000, no modo de varredura na região de 200 a 800 nm (Ultravioleta – Visível) em amostras previamente diluídas (6 vezes) e contidas em cubetas de quartzo de caminho óptico 1 cm.

Análise de carbono orgânico dissolvido

As análises de carbono orgânico dissolvido foram realizadas em um aparelho da SHIMAZU®, modelo TOC-V CPN, programado com injeções de 100 µL de solução e 15 diluições automáticas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

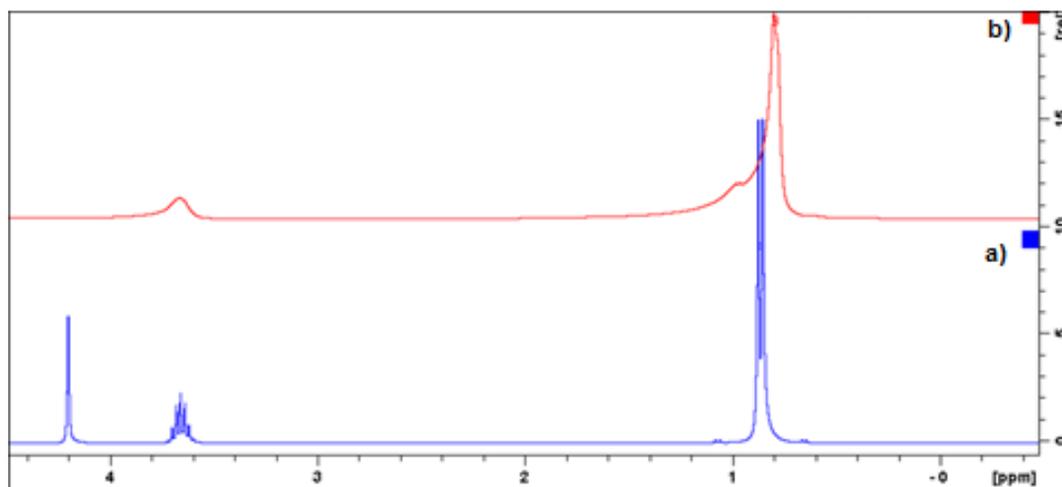
Serão apresentados e discutidos os resultados obtidos das técnicas usadas na caracterização dos catalizadores, e na sequência serão apresentados e discutidos os resultados dos testes de fotodegradação.

4.1 Síntese de isopropóxido de nióbio

4.1.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

A análise por RMN ^1H foi usada para confirmar a formação do isopropóxido de nióbio mediante a reação entre Nb_2O_5 e isopropanol, e os espectros são apresentados nas Figura 14a e Figura 14b.

Figura 14: Espectros de RMN ^1H : a) Isopropanol e b) Isopropóxido de Nióbio.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 14a referente ao isopropanol, podem-se notar três regiões característica, em torno de 0,9 ppm correspondente ao carbono duplete, 3,7 correspondente ao sexteto e 4,2 correspondente ao grupo hidroxila. A formação do isopropóxido de nióbio pode ser comprovada mediante o desaparecimento da banda referente ao grupo hidroxila em 4,2 ppm (Figura 14b), devido à substituição do

hidrogênio pelo átomo do nióbio (Equação 4), a presença do nióbio na molécula, tratando-se de um átomo paramagnético faz com que altere a relaxação dos átomos de hidrogênio vizinhos e como consequência, pode-se notar a mudança de perfil dos espectros nas regiões de 3,7 e 4,2 ppm, respectivamente.

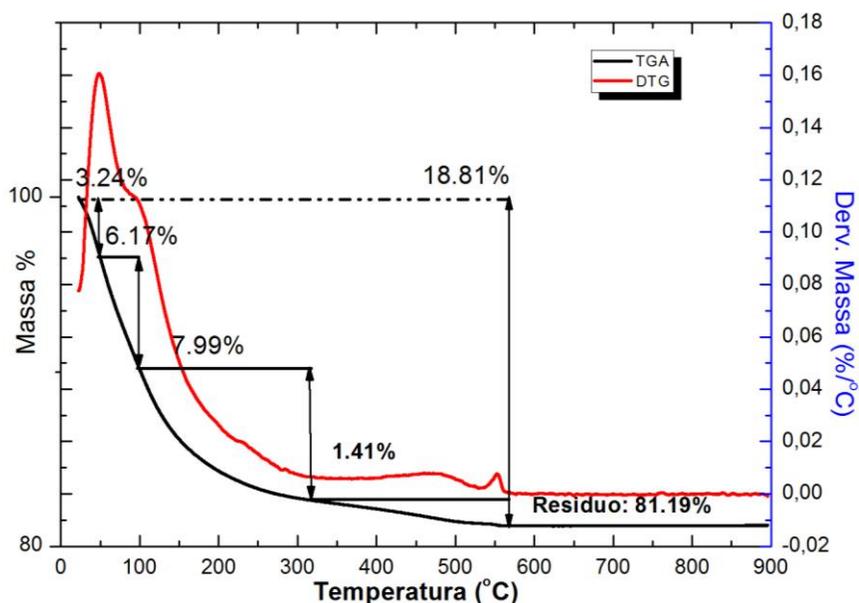
4.2 Síntese do óxido de nióbio mesoporoso

4.2.1 Análise térmica

Para acompanhar o comportamento térmico do catalizador sintetizado, mediante a remoção da água adsorvida e a matéria orgânica proveniente do álcool e surfactante usados durante a síntese, foi realizada a TGA e DTG das amostras resultantes de todas as rotas sintéticas. Esta técnica foi usada também na decisão das temperaturas de calcinação definidas nas rotas sintéticas dos catalisadores.

Devido à semelhança dos gráficos obtidos, selecionou-se uma amostra, envelhecida a 45 °C para questões de discussão. A evolução térmica da amostra referenciada está mostrada na Figura 15.

Figura 15: Curvas TGA/DTG de amostra sintetizada com envelhecimento de 45 °C e agitação mínima.



Fonte: Autoria própria.

Na curva de TGA, é possível visualizar regiões de atividades térmicas que correspondem às perdas de massa do Nb_2O_5 . Notam-se duas etapas principais, a primeira na região de 50 a 300 °C que corresponde a saída da água adsorvida na superfície assim como álcool isopropílico proveniente do isopropóxido, usado durante a síntese, pois resíduos orgânicos em muitos casos fazem-se presentes nas amostras sintetizadas por rotas sol-gel (LAMBERT & GONZALEZ, 1999). A segunda, de 300 a 560 °C, relacionada com a decomposição do surfactante e arranjo estrutural da amostra.

No gráfico da DTG, são evidenciados os momentos de maior perda de massa, com isso, segundo mostra o gráfico, pode ver na região entre 50 a 100 °C devido a saída da água adsorvida na superfície e na região de transição de fase (entre 540 a 580 °C). Durante a análise, perdeu-se cerca de 20% da massa inicial e o resíduo obtido é praticamente constituído por Nb_2O_5 .

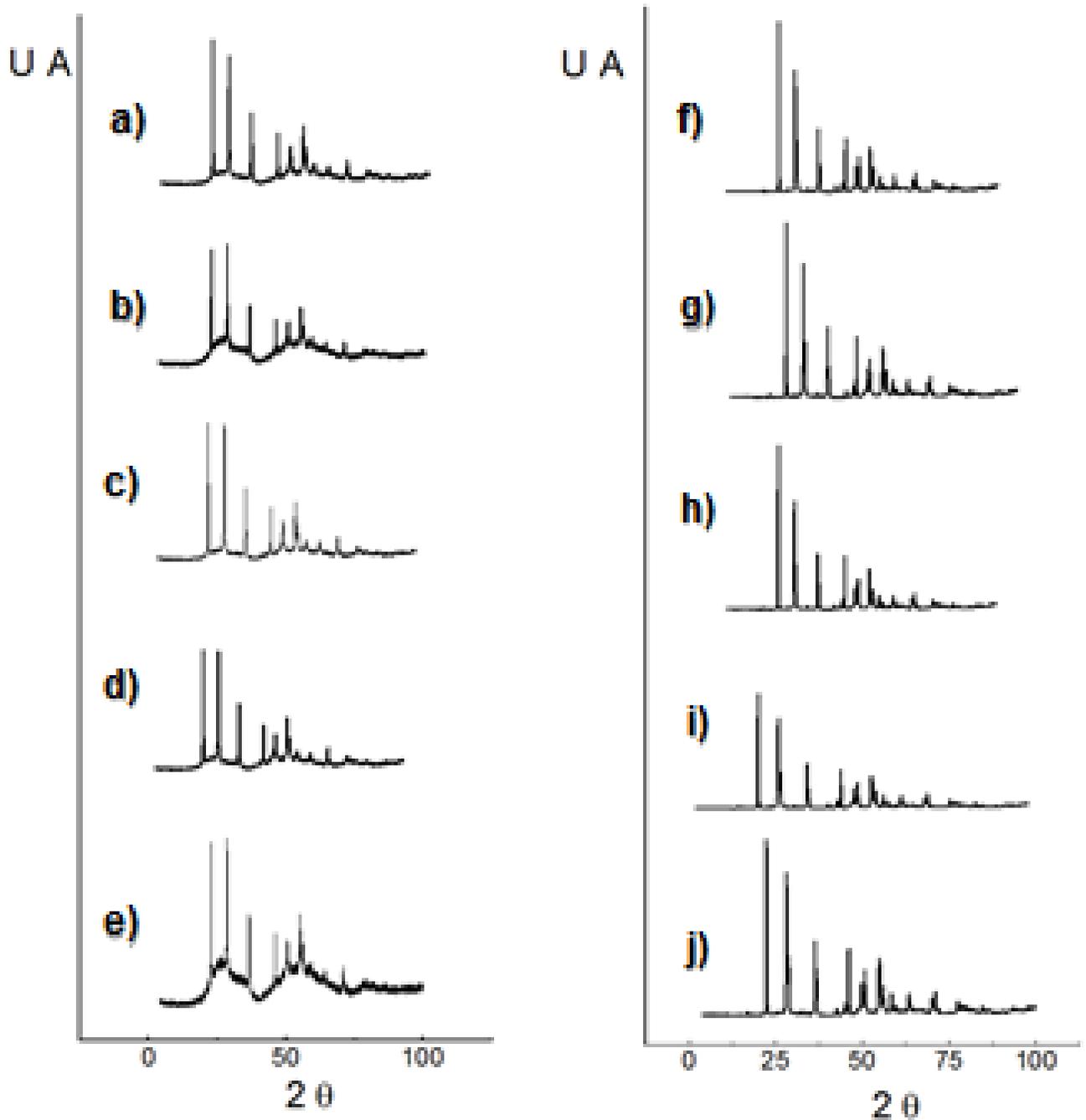
4.2.2 Análise por difração de raios-X

Utilizou-se esta técnica para determinar as estruturas presentes nos óxido sintetizados pelas diversificadas rotas sintéticas. A Figura 16 apresenta os difratogramas de raio-X.

Comparando os catalisadores Branco e os sintetizados por via sol-gel, é notável, uma interferência nos parâmetros reacionais alterados. Nisso, pode-se adiantar que os catalisadores sintetizados via sol-gel apresentaram relativamente menor cristalinidade, e isto, pode ser devido à rota controlada de síntese principalmente na hidrólise/condensação e a presença do surfactante, que tornaram estes materiais com arranjo atômico dentro da molécula, relativamente organizado.

De um modo geral, quando comparados os difratogramas das amostras calcinadas a 450 e 650 °C, pode se dizer que estes apresentaram baixa cristalinidade, verificando-se aqui uma alta influência na temperatura de calcinação. Os difratogramas das amostras calcinadas a 450 °C apresentaram uma mistura entre as fases amorfa e hexagonal, com predominância da fase amorfa confirmando deste modo, a existência de partículas mesoporosas.

Figura 16: Difratogramas dos fotocatalisadores: a) B450; b) T8035mi450; c) T8035M450; d) T8045mi450; e) T8045M450; f) B650; g) T8035mi650; h) T8035M650; i) T8045mi650; j) T8045M650.



Fonte: Autoria própria.

Estes resultados aproximam as amostras na fase TT nos parâmetros de Schaffer; Gruehn & Schulte, (1966). Maurer & Ko (1992) que obtiveram fase amorfa a

temperaturas de calcinação próximas de 450 °C e tempo de duração de 2 h, contudo, esta variação do tempo, pode ter influenciado bastante na estrutura do material, visto que neste trabalho, as amostras foram calcinadas a 450 °C. Com o aumento na temperatura de calcinação (650 °C), notou-se a presença de fase ortorrômbica (SCHAFFER; GRUEHN & SCHULTE, 1966) estando de acordo com os resultados obtidos por Ko & Weissman (1990).

4.2.3 Isotermas de Adsorção de Nitrogênio e medida da área superficial específica

Esta técnica foi usada para determinar a porosidade e área superficial, através do experimento de adsorção e dessorção usando método de BET como ferramenta de análise e os resultados estão apresentados na Tabela 8, a seguir.

Tabela 8: Parâmetros estruturais dos catalisadores analisados por isotermas de adsorção de N₂.

Fotocatalisador	Parâmetro		
	Área de poros (m ² /g)	Diâmetro médio de poros (nm)	Volume de poros (cm ³ /g)
Branco_450	7,24	---	0,04
Branco_650	12,39	---	0,05
T8035mi450	49,00	---	0,08
T8035M650	11,00	---	0,06
T8035M450	74,00	6,60	0,10
T8035mi650	10,00	---	0,07
T8045mi450	49,00	4,10	0,07
T8045mi650	10,00	---	0,07
T8045M450	40,00	---	0,07
T8045M650	10,00	---	0,08

---- Abaixo do limite de detecção do equipamento; nm - nanômetro.

Fonte: Autoria própria.

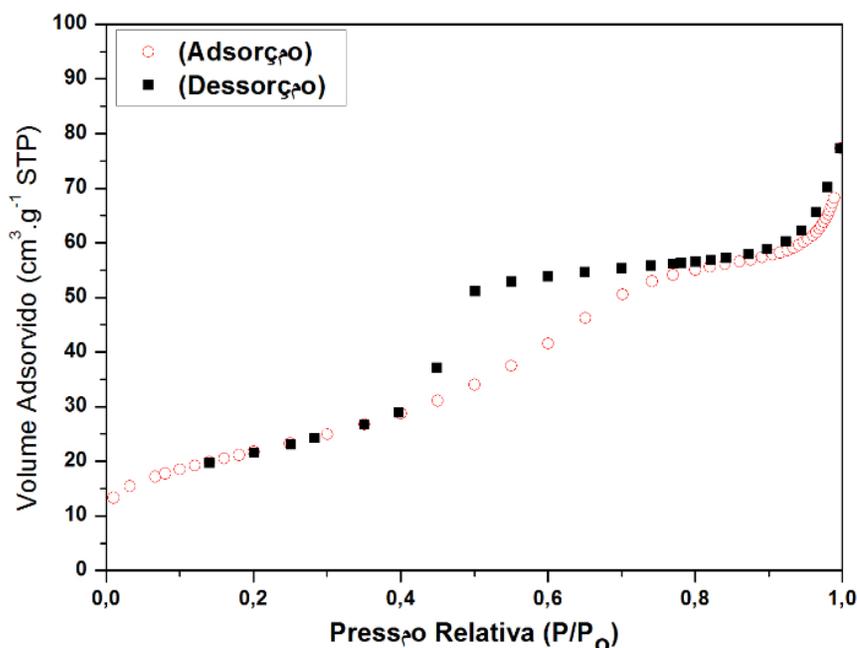
Pode verificar-se que a área de poros varia de 7,24 a 74,00 m²g⁻¹ sendo maior nas amostras calcinadas em 450 °C e semelhantes aos resultados obtidos por Maurer &

Ko (1991). O aumento da temperatura de calcinação fez com que a área de poros reduzisse, concordando com os resultados obtidos por Paulis *et al.*, (1999) & Lee *et al.*, (2001).

Apesar de ter-se alterado a velocidade de agitação e a temperatura de envelhecimento, pode-se adiantar que de um modo geral, a temperatura de calcinação teve maior influência na estrutura dos catalisadores.

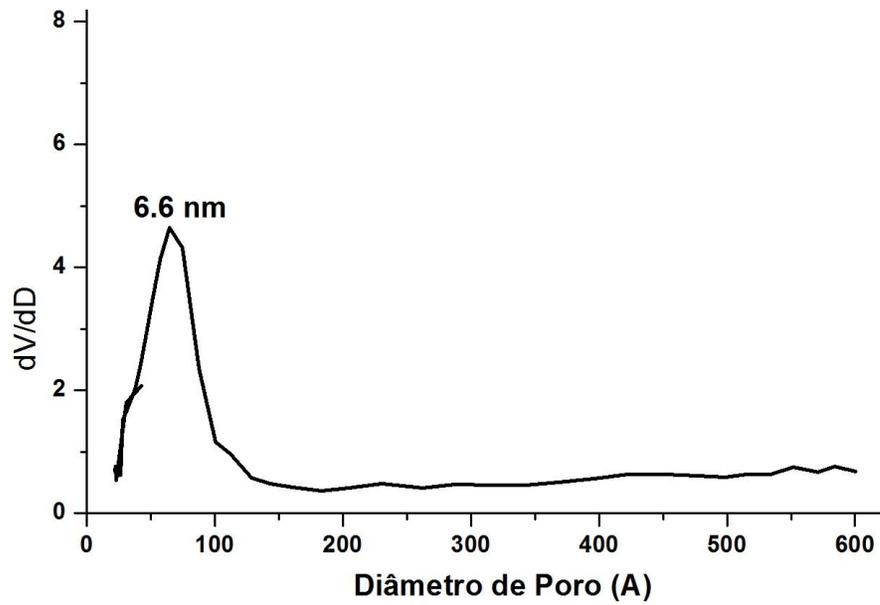
A formação de estrutura mesoporosa pode-se confirmar nas amostras T8035M450 e T8045mi450 que tiveram um diâmetro de poro igual a 6,60 e 4,10 nm, respectivamente, podendo ser visualizar no gráfico de medida da porosidade (Figura 17) que mostra isotermas de adsorção-dessorção de Nitrogênio a 77 K da amostra T8035M450, a histerese e o formato das curvas revelam características de materiais mesoporoso (Figura 18). Fato não aconteceu com as amostras obtidas pelas demais rotas sintéticas, pois tornaram os poros muito fechados fazendo com que não houvesse adsorção de N₂. A Figura 19 mostra isotermas de adsorção-dessorção de Nitrogênio 77 K da amostra T8035M650. Como se pode ver, observa-se a ausência de histerese devido ao fechamento de poros, pois sabe-se que a estrutura mesoporosa original de óxidos metálico amorfos mesoporosos colapsa durante a cristalização por calcinação.

Figura 17: Isotherma de adsorção-dessorção da amostra T8035M450.



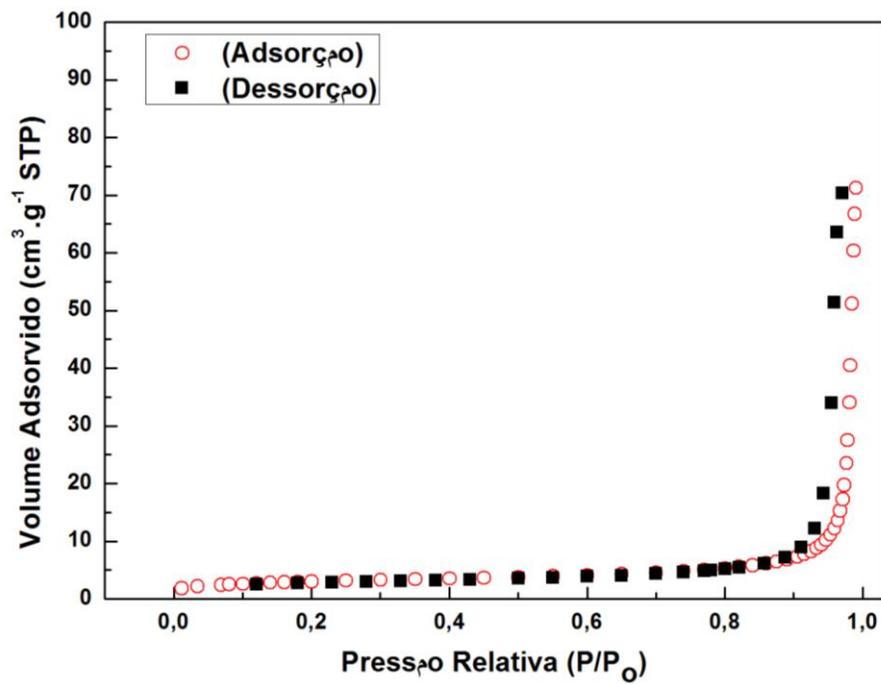
Fonte: Autoria própria

Figura 18: Distribuição do tamanho de poros da amostra T8035M450.



Fonte: Autoria própria.

Figura 19: Isoterma de adsorção-dessorção da amostra T8035M650.

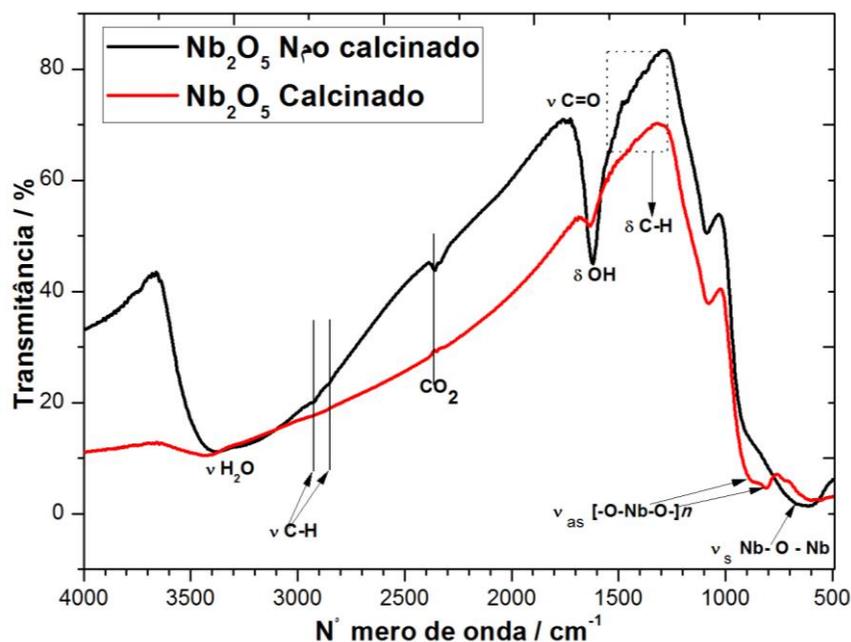


Fonte: Autoria própria.

4.2.4 Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier

Todas as amostras foram submetidas à análise por FTIR para certificação de remoção do surfactante e devido à semelhança dos espectros, selecionou-se um (Figura 20) para questões de discussão.

Figura 20: Espectros de FTIR de óxido de nióbio calcinado e sem tratamento térmico.



Os dados de FTIR comprovam a formação do óxido de nióbio através da presença de uma banda forte e larga em torno de 620 cm^{-1} atribuída ao estiramento simétrico da ligação Nb-O-Nb (BRANDÃO *et al.*, 2009; PEREIRA & LACHTER, 2004) e as bandas em torno de 810 e 867 cm^{-1} correspondentes ao estiramento assimétrico $[-\text{O}-\text{Nb}-\text{O}-]_n$ (LOYD; JERZY; ISRAEL, 2002).

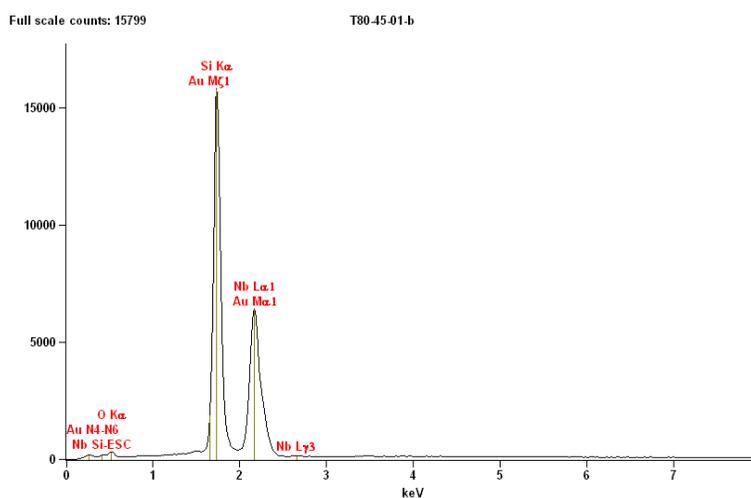
A remoção do surfactante pode ser confirmada comparando-se os espectros de óxido nióbio calcinado e sem tratamento térmico, pela ausência das bandas em 3376 cm^{-1} referente ao estiramento OH resultante da associação polimérica, 3660 e 1620 cm^{-1} referentes a estiramento e deformação angular, respectivamente, das moléculas de água adsorvidas no material (CHALMERS & GRIFFITHS, 2002), 1296 cm^{-1} proveniente

do grupo éster ($=C=O$) do surfactante e 2918 cm^{-1} (ν_{C-H}), e 1450 cm^{-1} (δ_{CH} fora do plano) provenientes do surfactante (CHALMERS & GRIFFITHS, 2002).

4.2.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Com esta técnica foi possível analisar quantitativamente o teor dos elementos na amostra. As amostras apresentaram espectros semelhantes, pois se trata apenas de amostras constituídas por nióbio e oxigênio. A Figura 21 apresenta o espectro de EDS.

Figura 21: Espectro de EDS mostrando a quantificação elemental da amostra.



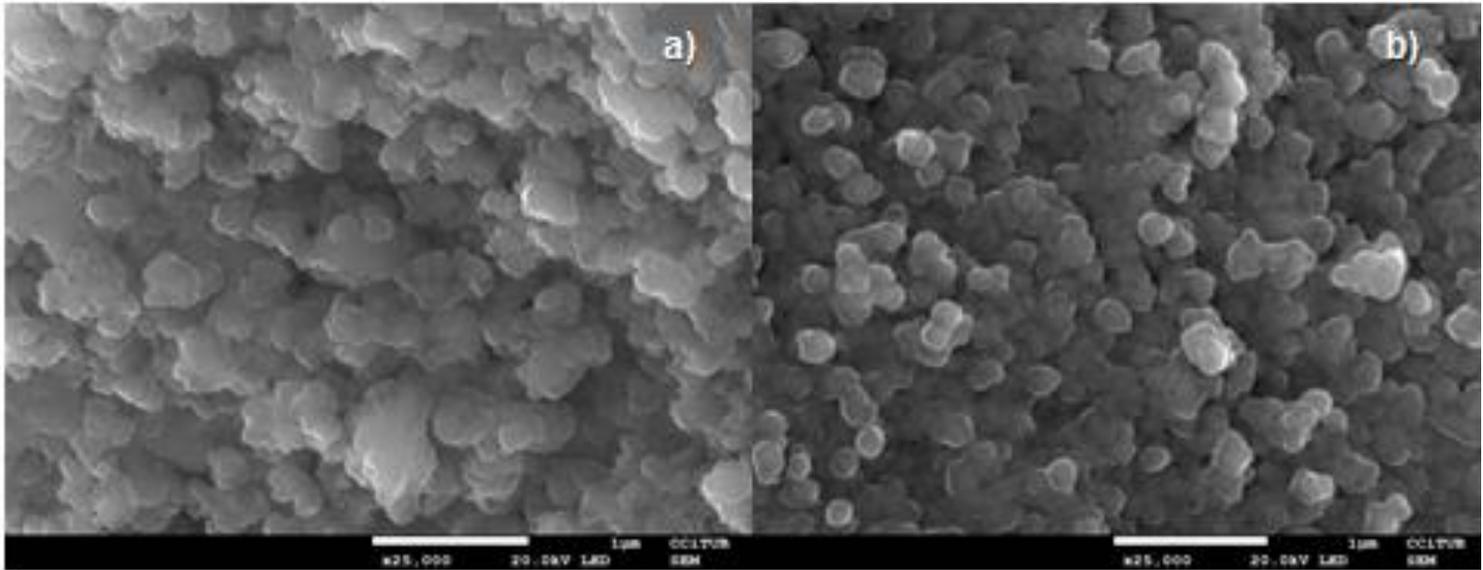
Fonte: Autoria própria.

Conforme esperado, observa-se a presença de nióbio e oxigênio. No espectro, pode notar-se também a presença de ouro proveniente do revestimento feito antes das análises.

4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

Com esta técnica, foi possível avaliar o efeito dos parâmetros variados nas diversas rotas sintéticas na morfologia das partículas. A Figura 22 apresenta as micrografias dos fotocatalisadores B450 e B650.

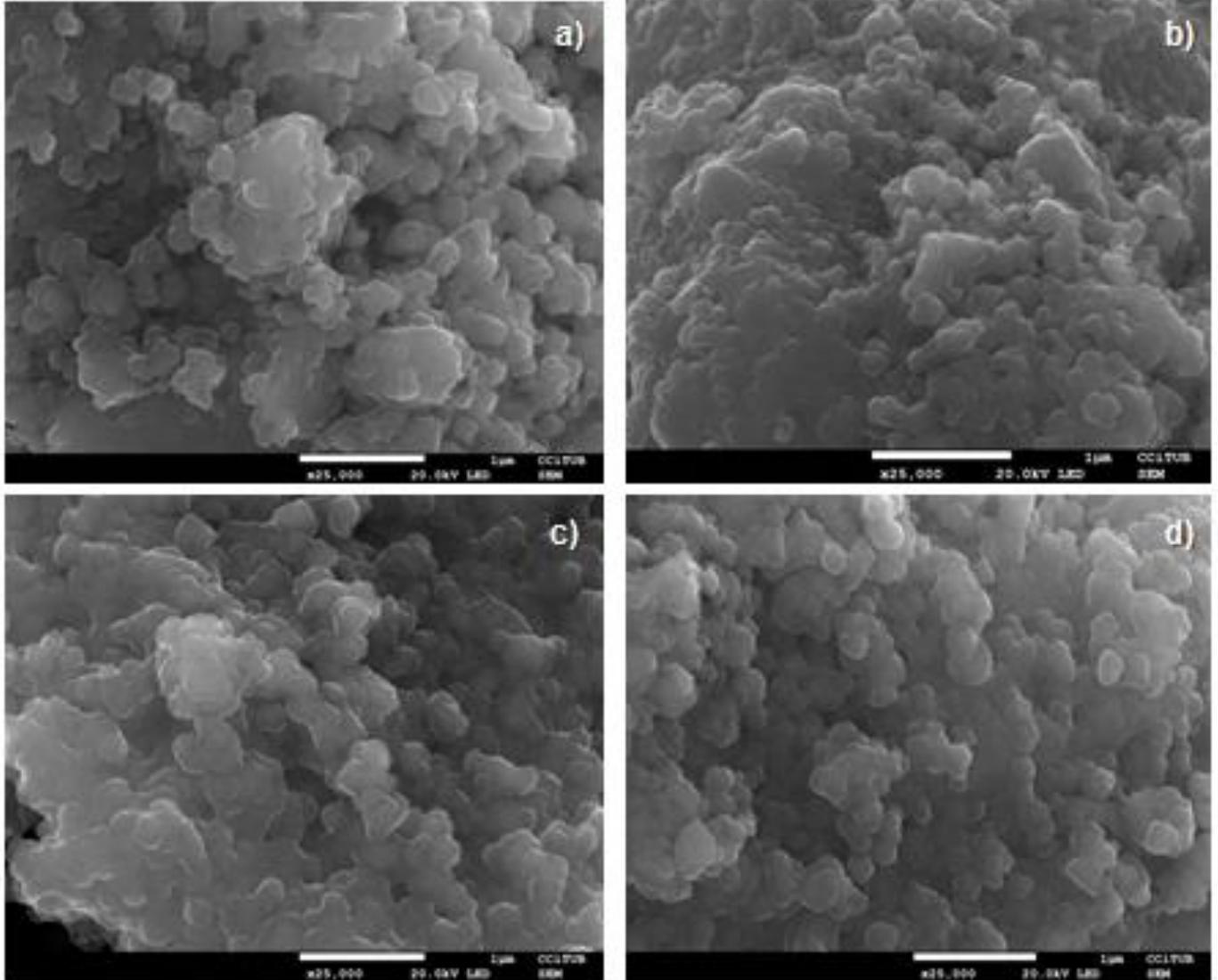
Figura 22: Imagens de MEV das amostras: a) B450, b) B650.



Fonte: Autoria própria.

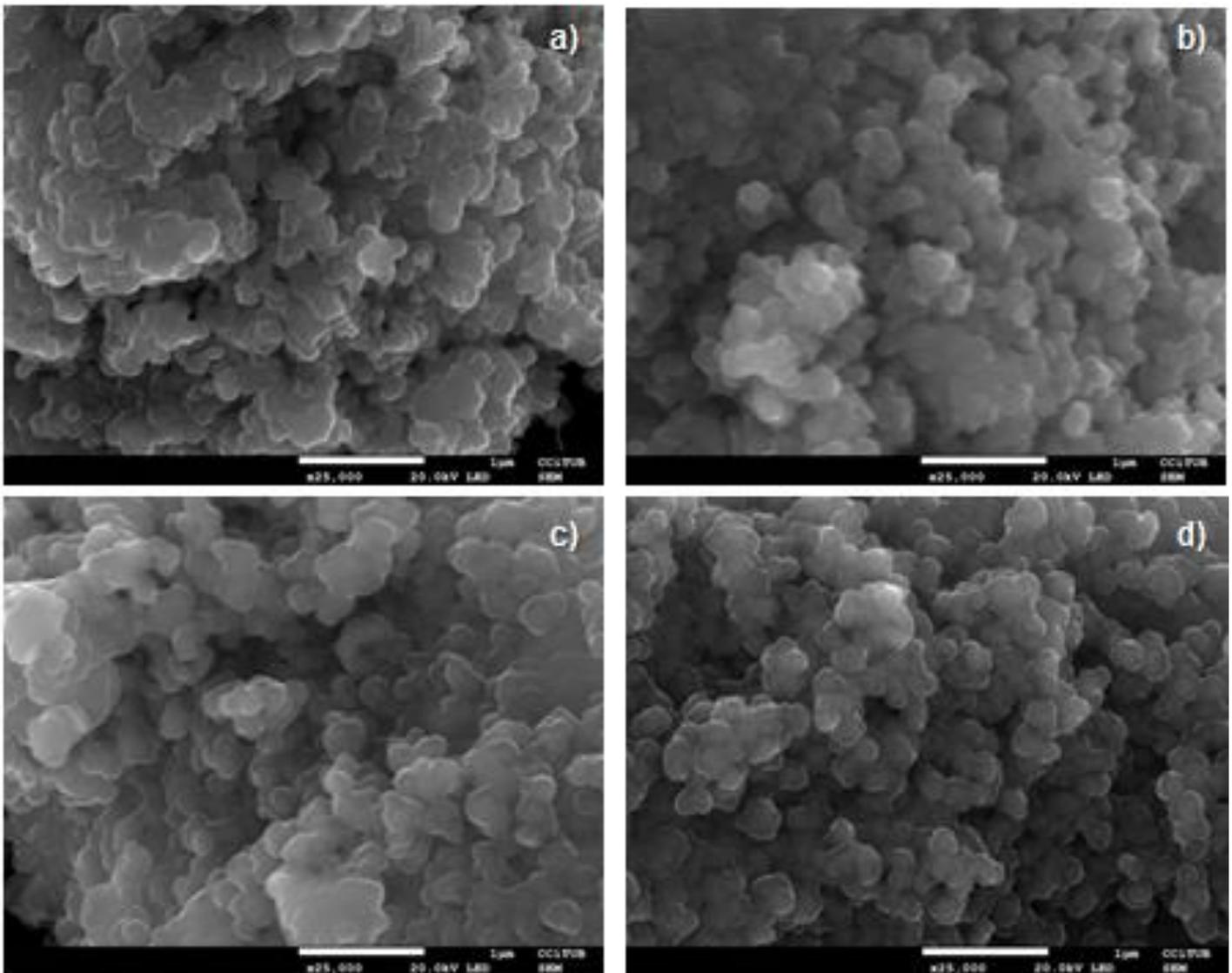
A presença do surfactante e a alteração dos parâmetros preestabelecidos na síntese podem ser visualizadas na Figura 23 e Figura 24.

Figura 23: Imagens de MEV das amostras a) T8035mi450, b) T8035M450; c) T8045mi450; d) T8045M450



Fonte: Autoria própria.

Figura 24: Imagens de MEV das amostras a) T8035mi650, b) T8035M650; c) T8045mi650; d) T8045M650.



Fonte: Autoria própria.

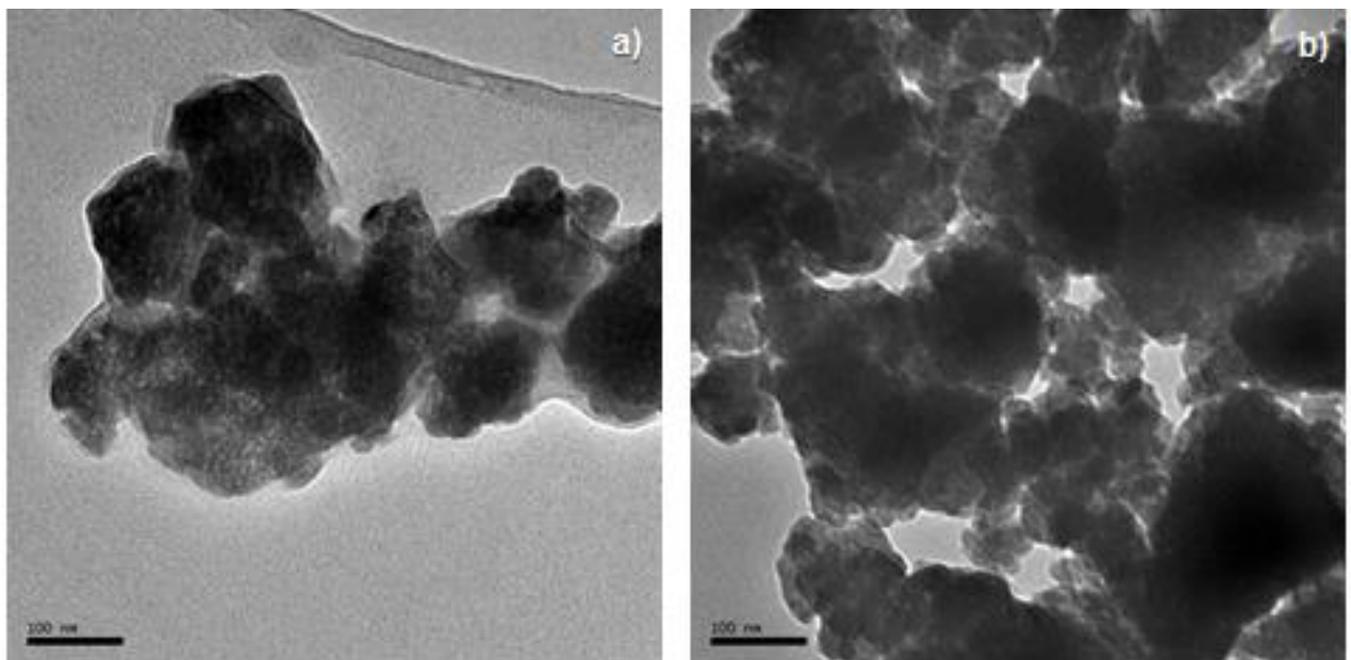
Pode verificar-se influência do aumento da velocidade de agitação e a temperatura de envelhecimento no tamanho e formato das partículas fazendo com que os catalisadores que a síntese decorreu a 35 °C apresentasse partículas relativamente aglomeradas. Tendo em consideração que as sínteses foram praticamente idênticas em todas as amostras (nos grupo das calcinadas a 450 e 650°C, separadamente), intuitivamente, espera-se que as diferenças morfológicas sejam devido à velocidade de agitação e temperatura de envelhecimento. Por consequência, pode concluir-se que com o aumento da velocidade de agitação, as partículas vão se tornando dispersas,

apesar de não se verificar uma uniformidade na organização das mesmas, que é típico do surfactante usado como *template*, isto é, as micelas por ele formadas não assumem uma uniformidade na organização.

4.2.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Figura 25, apresenta as imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras T8035M e T8045M ambas calcinadas a 450° C.

Figura 25: Imagens de microscopia de transmissão eletrônica das amostras: a) T8035M e b) T8045M.



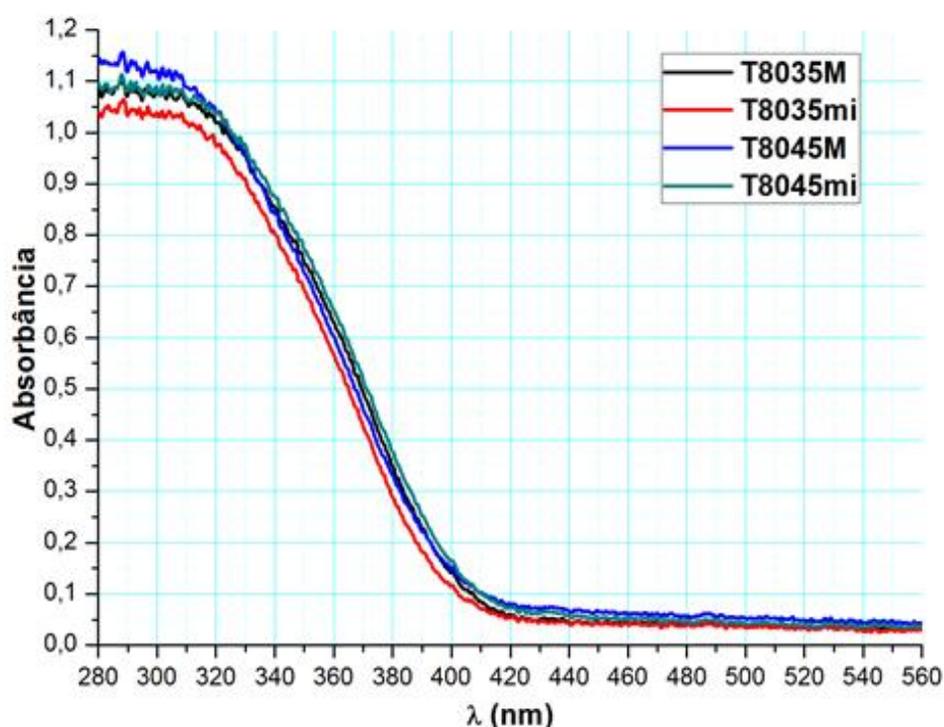
Fonte: Autoria própria.

As micrografias apresentadas complementam a informação apresentada pela MEV e mostram a presença de um tamanho médio na faixa de 100 nm nas partículas. É possível também confirmar a ausência de uma rede ordenada, devido à influência do *template* usado como direcionador.

4.2.8 Espectroscopia de Refletância Difusa

Com a realização da Espectroscopia de Reflectância Difusa, obtiveram-se dados referentes à absorbância e reflectância dos óxidos sintetizados nas diferentes condições. A Figura 26 apresenta os espectros de absorbância plotados em função de comprimento de onda em nanômetros na região entre 280 a 560 nm.

Figura 26: Espectros de Absorbância.



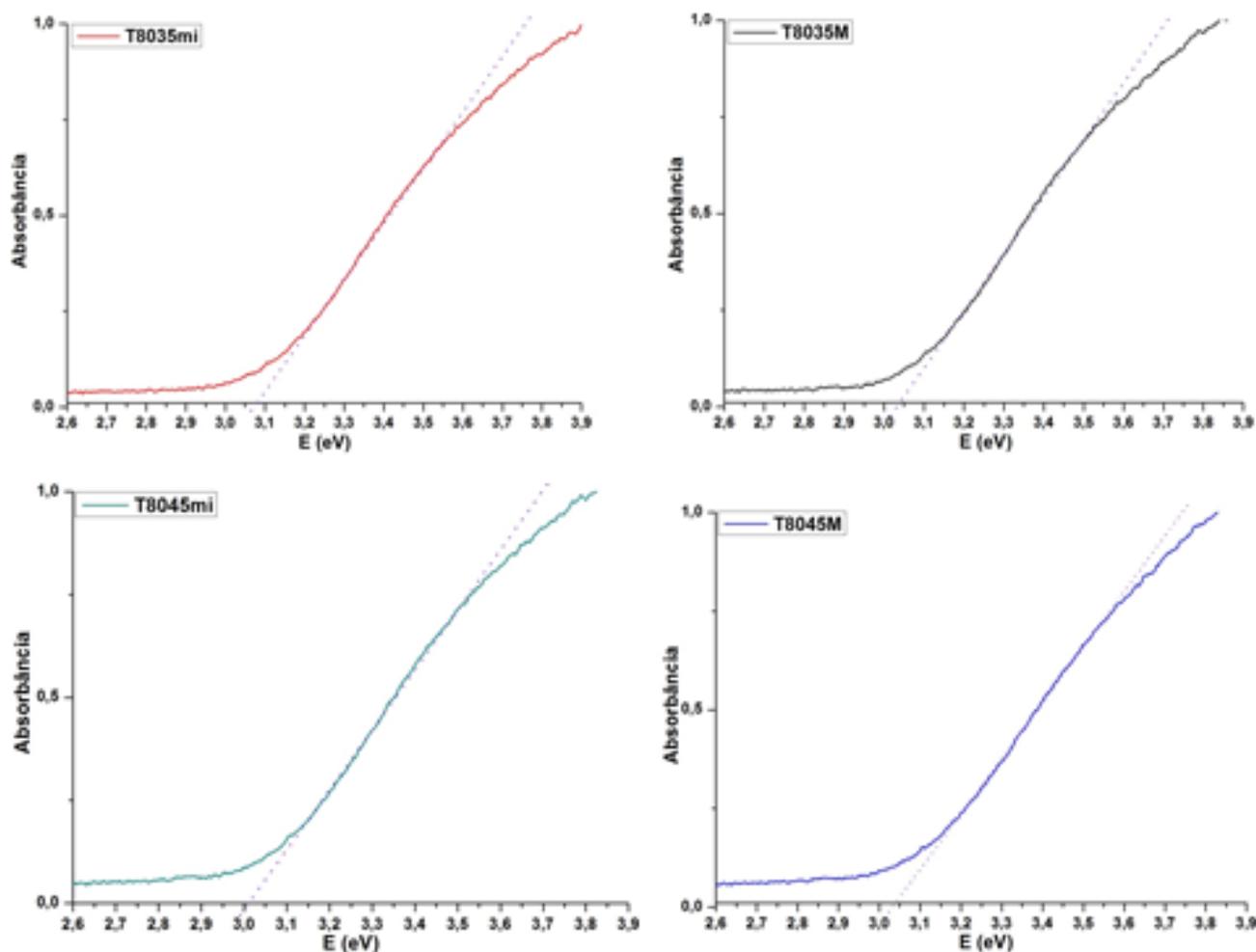
Fonte: Autoria própria.

Com estes dados, foi possível estimar os valores de energia (*band gap*) dos materiais. Para tal, os gráficos de absorbância foram plotados em função de energia em (eV) e os respectivos valores de E_g foram obtidos pela regressão linear do declive de absorção mediante uma extrapolação da reta tangente à curva de absorção de cada catalisador, segundo mostra Figura 27.

Pode-se verificar que os valores de *band gap* estimados, situam-se entre 3,0 e 3,1 eV em geral, tendo os catalisadores sintetizados na rota que envolveu o envelhecimento a 45 °C apresentado menor valor. Com estes valores, pode-se adiantar

que a fotoatividade destes catalisadores situa-se entre 400 e 415 nm, correspondente a região do visível no espectro eletromagnético.

Figura 27: Determinação dos valores de *Band gap*.



Fonte: Autoria própria.

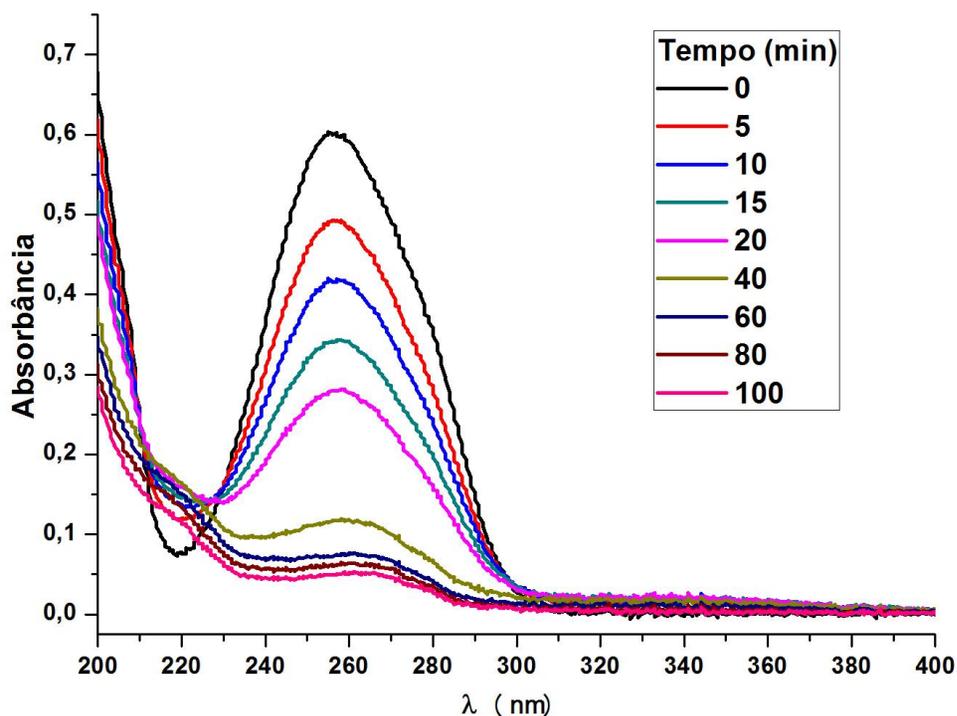
4.3 Teste de Fotodegradação

As alterações na estrutura dos catalisadores sintetizados com base na alteração dos seguintes parâmetros: presença de surfactante, temperatura de envelhecimento, velocidade de agitação e temperatura de calcinação, foram avaliadas através dos testes de eficiência catalíticas perante a degradação do Metilviologênio.

Monitoramento da fotodegradação por espectroscopia de absorção UV-Vis

A técnica de UV-Vis foi aplicada para avaliar a eficiência de degradação dos catalisadores. Para tal, efetuou-se previamente medidas com varredura de 200 a 800 nm para verificar a absorção do herbicida. Com isso, identificou-se a região de 250 nm como sendo a região máxima de absorção, provavelmente devido aos grupos cromóforos da molécula do herbicida. As análises espectroscópicas demonstraram que a degradação causa um decréscimo significativo na banda de absorção do herbicida em função do tempo de degradação (Figura 28). Não se observou nenhuma outra banda de absorção presente no espectro depois do experimento de fotodegradação, indicando que não houve formação de compostos que absorvem nesta região; acreditando-se na hipótese de formação de compostos que absorvem na mesma região do Metilviologênio, porém sendo necessário a realização de técnicas de separação para a verificação.

Figura 28: Espectro de absorção UV-Vis da fotodegradação do Metilviologênio (0,2 mM) utilizando Nb_2O_5 T8035M450.



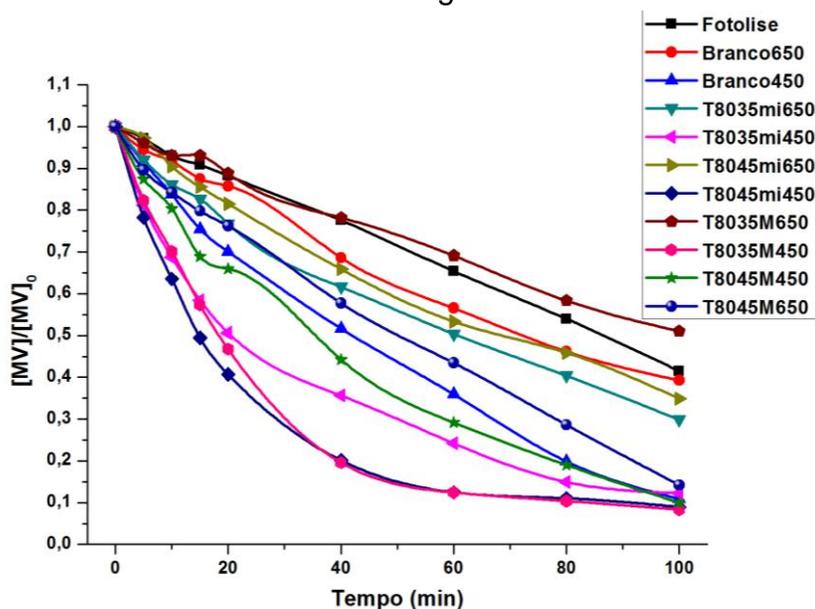
Fonte: Autoria própria.

Com base nos espectros de absorções resultantes de cada degradação, geraram-se gráficos normalizados para poder comparar a eficiência dos catalisadores utilizados. Na Figura 29, são apresentados os gráficos de fotodegradação dos catalisadores sintetizados nas diferentes rotas.

Através dos gráficos pode notar-se uma maior taxa de degradação do herbicida Metilviologênio na presença dos óxidos calcinados a 450 °C com mais ênfase ao T8035M450, que também apresentou maior área superficial. A estrutura ortorrômbica dos óxidos calcinados a 650 °C acredita-se ter influenciado bastante na eficiência destes catalisadores, pois, a cristalinidade do material baixa consideravelmente a taxa de adsorção do substrato na superfície do catalisador e conseqüente diminuição na taxa fotocatalítica.

Com estas respostas catalíticas frente a degradação do herbicida Metilviologênio, pode-se adiantar que a escolha de uma rota sintética adequada pra obtenção dos catalisadores, potencializa o processo de fotocatalise heterogênea.

Figura 29: Curvas dos experimentos de fotodegradação do Metilviologênio.

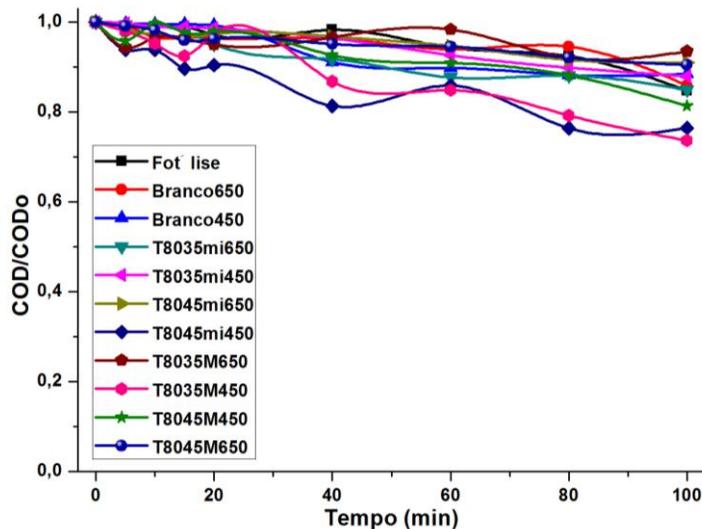


Fonte: Fonte: Autoria própria

Monitoramento da fotodegradação por análise de carbono orgânico dissolvido

A determinação do carbono orgânico total foi realizada para verificar a taxa de mineralização do substrato utilizado nos testes de fotoatividade dos catalisadores sintetizados. A Figura 30, apresenta as curvas de carbono orgânico dissolvido (COD).

Figura 30: Curvas das taxas de mineralização dos testes fotocatalíticos.



Fonte: Autoria própria.

Pode se verificar que os processos fotocatalíticos realizados com os catalisadores calcinados a 450 °C apresentaram melhor taxa de degradação, concordando com os resultados obtidos por Paulis *et al.*, 1999, que mostram uma forte relação entre a temperatura de calcinação e a atividade catalítica do óxido de nióbio. As amostras calcinadas a 650° C, acreditando-se que tenham cristalizado e consequentemente redução da área superficial dificultando a adsorção do substrato na superfície do catalisador. Neste caso, o óxido de nióbio com área superficial de 74,00 m²g⁻¹ sintetizado na rota que envolveu agitação máxima e envelhecimento a 35° C e consequente calcinação a 450° C apresentou bom resultado de degradação e mineralização em relação aos catalisadores com áreas superficiais inferiores.

A calcinação do óxido de nióbio a 450 °C torna a sua superfície com centros de ácidos de Bronsted e o aumento da temperatura de calcinação torna estes centros ativos em ácidos de Lewis. Como os ácidos de Lewis são deficientes de elétrons (SHRIVER, 2010) e o Metilviologênio em solução aquosa está positivamente carregado,

isto pode ter interferido também na interação do substrato com a superfície do fotocatalisador, baixando assim a eficiência catalítica.

5 CONCLUSÕES

Com a técnica de infravermelho foi possível observar as principais ligações do Nb_2O_5 mesoporoso e a remoção de surfactante pela calcinação do material.

A temperatura de calcinação de 450 °C mostrou-se eficaz para síntese, uma vez que para além de permitir a eliminação por completo da matéria orgânica, o material manteve estrutura desejada.

A técnica do BET confirmou a formação do material mesoporoso na temperatura de calcinação abaixo dos 500 °C.

No que diz respeito à síntese do fotocatalisador de óxido de nióbio pelo método sol-gel usando surfactante Tween 80, verificou-se que a temperatura de calcinação foi o parâmetro que teve uma influência acentuada no comportamento das amostras.

O aumento na temperatura de calcinação, fez com que as amostras se tornassem cristalinas e baixasse a taxa de adsorção da substância a degradar, conseqüentemente baixou a taxa de degradação.

Neste grupo de amostras, obteve-se um desempenho máximo de degradação do herbicida em torno de 90% e mineralização 20%.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHRENS, W.H. (Ed.) *Herbicide Handbook*. 7th. Edition, Champaign: Weed Science Society of America, 1994. 352 p.

AL-RASHEED, R. A. Water treatment by heterogeneous photocatalysis an overview. SWCC Acquired Experience Symposium held in Jeddah, 2005.

ANTONELLI, D. M.; YING, J.Y. Synthesis and characterization of hexagonally packed mesoporous tantalum oxide molecular sieves. *Chemistry of Materials*, p.874-881, 1996.

ANTONELLI, D. M.; YING, J.Y. Synthesis of hexagonally packed mesoporous TiO₂ by a modified sol-gel method. *Angewandte Chemie*, v.34, p2014-2017, 1995.

ANTONELLI, D.M.; NAKAHIRA, A.; YING, J.Y. Ligand-assisted liquid crystal templating in mesoporous niobium oxide molecular sieves. *Inorganic Chemistry*, v.35, p.3126-3136, 1996.

ANVISA. Legislação. VisaLegis. Resolução RE n.899, de 29 de maio de 2003. Determina a publicação do “Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos”; fica revogada a Resolução RE n.475, de 19 de março de 2002.

BAHNEMANN, D. Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *Solar Energy*, v.77, p.445, 2004.

BARRETT, E. P.; JOYNER L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distribution in porous substances. I. Computation from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, v.73, p.373-380, 1951.

BECK, J.S.; VARLULI, J.C.; ROTH, W.J.; LEONOWICZ, M.E.; KRESGE, C.T.; SCHMITT, K.O.; CHU, C.T.W.; OLSON, D.H.; SHEPARD, E.W.; MCCULLEN, S.B. A

new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society*, v.60, p.309–319, 1938.

BOCKRIS, J. O.; REDDY, A. K.N. *Modern Electrochemistry*, Plenum/Rosetta,. Vol.2, 1977.

BRADLEY, D. C.; MEHROTRA, R. C.; GAUR, D. P. *Metal Alkoxides*. Academic Press, New York, 1978, p. 209.

BRANDÃO, R.F.; QUIRINO, R. L.; MELLO, V. M.; TAVARES, A. P.; PERES, A. C.; GUINHOS, F. ; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Z. Synthesis, Characterization and use of Nb₂O₅ based Catalysts in Producing Biofuels by Transesterification, Esterification and Pyrolysis. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.20, p.954-966, 2009.

BRINKER, C. J.; SCHERRER, G. W. *Sol-Gel Science*, Academic Press, 1st Ed., Boston, 1990.

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

BRUXELAS. (2011) Centro Regional de Informação das Nações Unidas-UNRIC. População mundial excederá 9 mil milhões em 2050, segundo ONU. Disponível em: <<http://www.unric.org/pt/envelhecimento/22724>> Acessado em 17 jun 2013.

CAMPOS, A. F. C.; TOURINHO, F. A.; SILVA, G. J.; LARA, M. C. F. L.; DEPEYROT, J.; *Eur. Phys. J. E* 6, 29–35 (2001).

CAVALCANTE, R. P.; SANDIM, L. DA R.; BOGO, D.; BARBOSA, A. M. J.; OSUGI, M. E.; BLANCO, M.; OLIVEIRA, S. C. DE; MATOS, M. DE F. C.; MACHULEK JR, A.; FERREIRA, V. S. Application of Fenton, photo-Fenton, solar photo-Fenton, and UV/H₂O₂ to degradation of the antineoplastic agent mitoxantrone and toxicological evaluation. *Environmental Science Pollution Research*, v. 20, p.2352 – 2361, 2013.

CHALMERS, J. M.; GRIFFITHS, P. R. Handbook of vibrational spectroscopy. New York: John Wiley & Sons, 2002.

CRUZ, H.; GONZALEZ, C.; JUÁREZ, A.; HERRERA, M.; JUAREZ, J. Quantification of the microconstituents formed during solidification by the Newton thermal analysis method. *Journal of Materials Processing Technology*. v.178, p.128-134, 2006.

CULLITY, B. D. Elements of X-ray diffraction. 2nd ed. Addison-Wesley Publishing Company, INC., 1978. 555p.

DE MELLO- FARIAS, P. C.; CHAVES, A. L. S.; LENCINA, C. L. Transgenic Plants for Enhanced Phytoremediation – Physiological Studies, Genetic Transformation. Prof. Marãa Alvarez (Ed.), ISBN: 978-953-307-364-4, InTech, DOI: 10.5772/24355, 2011. Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/genetic-transformation/transgenic-plants-for-enhanced-phytoremediation-physiological-studies>, acessado em 02/04/13.

Dislich, H.; *J. Non-Cryst. Solids*, v.73, p.599, 1985.

DROBA, M.; DŽUGAN, M.; BALAWEJDER, M.; JÓZEFczyk, R.; PASTERNAKIEWICZ, A. Current problems of environmental monitoring. UNIVERSITY OF RZESZOW, Faculty of Biology and Agriculture, Department of Chemistry and Food Toxicology, Rzeszow 2013, 70p.

EMA, M.; HARA, H.; MATSUMOTO, M.; KOIZUMI, M. H.; HIROSE, A.; KAMATA, E. Evaluation of developmental neurotoxicity of polysorbate 80 in rats. *Reproductive Toxicology*, v.25 p.89-99, 2008.

FATTA-KASSINO, D.; VASQUES, M. I.; KUMMERER, K. Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes-Degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency. *Chemosphere*, p. 693-709, 2011.

GÁLVEZ, J. B.; RODRÍGUEZ, S. M.; GASCA, C. A. E.; BANDALA, E. R.; GELOVER, S.; LEAL, T. Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: estado del arte. In: Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea, Red CYTED VIII-G. Ed. Miguel A. Blesa. Cap. 3, p.51-76, 2001.

GIDO, S.P.; SCHWARK, D.W.; THOMAS, E.L.; GONÇALVES, M.C. Observation of a non-constant mean curvature interface in an ABC triblock copolymer. *Macromolecules*, v. 26, p. 2636-2640, 1993.

GUGLIELMI, M.; CARTURAN, G.; *J. Non-Cryst. Solids*, v.100, p.16, 1988.

HASMONAY, E.; BEE, A.; BACRI, J.-C.; PERZYNSKI, R.; *Journal of Physical Chemistry B*. pH effect on an ionic ferrofluid: evidence of a thixotropic magnetic phase, v.103, p.6421, 1999.

HOFFMANN, M.R.; MARTINS, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANNT, D.W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, v.95, p.69, 1995.

IONASHIRO, M. GIOLITO. Fundamentos da termogravimetris, análise térmica diferencial, Calorimetria exploratória diferencial, Giz Editorial, 2004, 96p.

KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. Synthesis and Characteristics of Complex Multicomponent Oxides Prepared by Polymer Complex Method. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, p.72, v.1427, 1999.

KALLAY, N.; MADIC, T.; KUCEJ, K.; PREOCANIN, T. *Colloids and Surfaces A*, v.230, p.3, 2004.

KARAGEDOV, G.; FELTZ, A.; NEIDNICHT, B. *Journal of Materials Science*. v.26, p.6396, 1991.

KO, E.I; WEISSMAN, J.G. *Catalysis Today*, v.8, p.27, 1990.

LAMBERT, C. K. & GONZALEZ, R. D. Effect of binder addition on the properties of unsupported γ -Al₂O₃ membranes. *Materials Letters*, v. 38, p.145-149, 1999.

LANG, X.; CHEN, X.; ZHAO, J. Heterogeneous visible light photocatalysis for selective organic transformations. *Chemical Society Reviews*, v.43, p.473-486, 2014.

LEE, B.; DALING LU; KONDO, J. N.; DOMEN, K. Single crystal particles of a mesoporous mixed transition metal oxide with a wormhole structure. *Chemical Communications*, p.2118-2119, 2001.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; & BRAUN, A.M. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, v. 93, p.671-698, 1993.

LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R. A.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, A. C. F.; SILVEIRA, C. DA C. "Green chemistry" – Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. *Química Nova*, v.26, p.123-129, 2003.

LESSING, P. A.; *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v.68, p.1002, 1989.

LOYD J. B.; JERZY D.; ISRAEL E.W. In Situ Vibrational Spectroscopy Studies of Supported Niobium Oxide Catalysts. *Journal of Physical Chemistry B*, v.103, p.6015-6024, 1999.

MACHADO, I.; Estudos de Reflectância Difusa da Fotoquímica de Cetonas e Tiocetonas em superfícies e nanocavidades, IST, 2006.

MACHADO, M.; GOMES, C. I.; DEDAVID, B. A. Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicação e Preparação de Amostra. *Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores*, Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007, 60p.

MANIASSO, N. Ambientes micelares em química analítica. *Química Nova*, v.24, p.87-93, 2001.

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

MAURER, S. M.; KO, E. I. Structural and Acidic Characterization of Niobia Aerogels. *Journal of Catalysis*, v.135, p.125-134, 1992.

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

MAURER, S. M.; KO, E. I. Structural and Acidic Characterization of Niobia Aerogels. *Journal of Catalysis*, v.135, p.125-134, 1992.

MAURER, S.M.; KO, E.I. *Journal of Catalysis*, v.135, p.125, 2006.

MINISTÉRIO DA PLANIFICAÇÃO E DESENVOLVIMENTO, Republica de Moçambique. Mozambique Integrated Growth Poles Project (P127303), PEST MANAGEMENT PLAN (PMP), Maputo, Fevereiro 2013.

MORO, C. C.; LANSARIN, M. A.; BAGNARA, M. Nanotubos de TiO₂ dopados com nitrogênio: Comparação das atividades fotocatalíticas de materiais obtidos através de diferentes técnicas. *Química Nova*, v.35, p.1560-1565, 2012.

MOURÃO, H. A. J. L. E MENDONÇA, V. R. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala manométrica, *Química Nova*, v.32, p.2181-2190, 2009.

NIEDERBERGER, M.; GARNWEITNER, G.; *Chem. Eur. J.*, v.12, p.7283, 2006.

NOGUEIRA, R.F.P; JARDIM; W.W., *Química Nova*, v.21, p. 1, 1998.

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

PAULIS, M.; MARTÍN, M.; SORIA, D. B.; DÍAZ, A.; ODRIOZOLA, J. A.; MONTES, M. Preparation and characterization of niobium oxide for the catalytic aldol condensation of acetone. *Applied Catalysis A: General*, v.180, p.411-420, 1999.

PAVIA, D.L., LAMPMAN, G. M, KRIZ, G. S., VYVYAN, J. R. Introduction to Spectroscopy. Bellingham, Washington, 4th Edition, 2009.

PEREIRA, C. C. M.; LACHTER, E. R., Alkylation of toluene and anisole with 1-octen-3-ol over niobium catalysts, *Applied Catalysis A: General*, v.266, p.67-72, 2004.

PESTICIDE ACTIONS NETWORK ASIA & THE PACIFIC (PANAP). Paraquat. Empowering People For Change, February, 2011.

PESTICIDES ACTIONS NETWORKS EUROPE (PAN EUROPE). Paraquat Watch. Paraquat watch: the countdown to a global ban. July 2007.

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

QI, S., ZUO, R., LIU, Y., WANG, Y. Synthesis and photocatalytic activity of electrospun niobium oxide nanofibers. *Mater. Res. Bull.*, v.48, p.1213-1217, 2013.

RAMANI, V. Effect of pesticides on phosphate solubilization by *Bacillus sphaericus* and *Pseudomonas cepacia*. *Pesticide Biochemistry and Physiology*. v.99, p.232-236, 2011.

REIMER, L. Transmission Electron Microscopy. 4th Edition, Springer Verlag, Berlin, 1997.

ROUQUEROL, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C. W.; EVERETT, D. H.; HAYNES, J. H.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J. D. F.; SING, K. S. W.; UNGER, K. K. Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure and Applied Chemistry*, v.66, p. 1739-1758, 1994.

SABZGHABAEI, A.M.; EIZADI-MOOD, N.; MONTAZERI, K.; YARAGHI, A., GOLABI, M. Fatality in paraquat poisoning. *Singapore Med. J.*, v.51, 496-500, 2010.

SCHAFFER, H.; GRUEHN, R.; SCHULTE, F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* v.5, p.40, 1966.

SHARMA, S.; RUPARELIA, J.P; PATEL M. L. A general review on Advanced Oxidation Processes for wastewater treatment. Institute of technology, Nirma University, Ahmedabad – 382 481, 08-10, DECEMBER 2011.

SHRIVER, D.F; ATKINS, P.W; OVERTON, T.L; ROUKE, J.P. WELLER, M.T; ARMSTRONG, F.A. *Inorganic Chemistry*, 5th Edition, 2010, 824p.

SIMÕES, S. I.; TAPADAS, J. M.; MARQUES, C. M.; CRUZ, M. E. M.; MARTINS, M. B. F.; CEVC, G. Permeabilisation and solubilisation of soybean phosphatidylcholine bilayer vesicles, as membrane models, by polysorbate, tween 80. *Eur. J. Pharm. Sci.*, v.26, p.307-317, 2005.

SOLER-ILLIA, G.J.A.A.; SANCHEZ, C.; LEBEAU, B.; PATARIN, J. Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. *Chemical Reviews*, v.102, p.4093-4138, 2002.

SONNTAG, C. V. Advanced oxidation processes: mechanistic aspects. *Water Science & Technology*, v.58, p.1015-1021, 2008.

SOUZA, A. D.; Híbridos de Gel Polimérico em Sílica Mesoporosa Estruturalmente Ordenada para Liberação Controlada de Fármacos. [Tese] Belo Horizonte: Escola De Engenharia Universidade Federal De Minas Gerais, 2009.

SCHEFFER, F. R.; Nanoestrutura de TiO₂: Síntese, Caracterização e Aplicação. Trabalho de Conclusão de Curso – UFRS; Porto Alegre, RS. 2011.

TAMPO, Y.; TSUKAMOTO, M.; YONAHARA, M. Free Radical Biology & Medicine Superoxide production from paraquat evoked by exogenous NADPH in pulmonary endothelial cells. *Free Radical Biol. Med.* v.27, p. 588–595, 1999.

TARR, M.A. Chemical degradation methods for wastes and pollutants-environmental and industrial applications. New York: Marcel Dekker, 2003.

TUNG, W.S., DAOUD, W.A. Self-cleaning fibers via nanotechnology: a virtual reality. *J. Mater. Chem.*, v.21, p.7858–7869, 2011.

VARTULI, J.C.; SCHMITT, K.D.; KRESGE, C.T.; ROTH, W.J.; LEONOWICZ, M.E.; MCCULLEN, S.B.; HEURING, S.O.; BECK, J.S.; SCHLENKER, J.L.; OLSON, D.H.; SHEPPARD, E.W. Effect of surfactant/silica molar ratios on the formation of mesoporous molecular sieves: inorganic mimicry of surfactant liquid-crystal phases and mechanistic implications. *Chemistry of Materials*, v.6, p.2317-2326, 1994.

VOGEL, A. I. Análise inorgânica quantitativa: Incluindo análise instrumental elementar. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981, 549p.

WANKA, G.; HOFFMANN, H.; ULBRICHT, W. Phase diagrams and aggregation behavior of poly(oxyethylene)-poly(oxypropylene)-poly(oxyethylene) triblock copolymers in aqueous solutions. *Macromolecules*, v.27, p.4145-4159, 1994.

WILLIAMS, D. B; CARTER, C. B. Transmission Electron Microscopy. A Text Book for Materials Science, Plenum Press, New York, 1996.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Programmes and projects. International Programme on Chemical Safety. Publications. Environmental Health Criteria. List of EHCs in numerical order, 1984.

XU, X.L.; WANG, W.; SONG, Z.J.; DING, H.; DUAN, X.H.; MENG, H.C.; CHONG, J. Imaging in detecting sites of pulmonary fibrosis induced by paraquat. World J Emerg Med, v.2, n.1, 2011.

ZHANG, Q.; WU, W.; LU, Y.; WANG, J.; SHANG, A.; YAO, F.; CHEN, Y. Successful treatment of patients with paraquat intoxication: three case reports and review of the literature. Biomed & Biotechnol, v.13, p.413-418, 2012.

ZHAO, Y.; ZHOU, X.; YE, L.; TSANG, S. C. E. Nanostructured Nb₂O₅ catalysts. Nano Reviews, v.3, p.17631, 2012.

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