UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

Síntese, caracterização e avaliação da atividade catalítica de compósitos de nióbio/argila em reações de oxidação

Marcella Jordanna Silva Montoril Araújo

Dissertação de Mestrado
Natal/RN, julho de 2016

Marcella Jordanna Silva Montoril Araújo

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DE COMPÓSITOS DE NIÓBIO/ARGILA EM REAÇÕES DE OXIDAÇÃO.

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Ana Paula de Melo Alves Guedes

Natal

2016

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Setorial do Instituto de Química - IQ

Araújo, Marcella Jordanna Silva Montoril.
Síntese, caracterização e avaliação da atividade catalítica de compósitos de nióbio/argila em reações de oxidação / Marcella Jordanna Silva Montoril Araújo. - 2016.
87 f.: il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, Programa de Pós-graduação em Química, Natal, 2016.
Orientador: Profª Drª. Ana Paula de Melo Alves Guedes.

1. Catálise - Dissertação. 2. Oxidação fotocatalítica - Dissertação. 3. Compósitos - Oxihidróxido de Nióbio - Dissertação. 4. Vermiculita - Dissertação. 5. Bentonita - Dissertação. 6. Oxidação - Dissertação. I. Guedes, Ana Paula de Melo Alves. II. Título.

RN/UF/BS-IQ CDU 544.47(043.3)

Marcella Jordanna Silva Montoril Araújo

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DE COMPÓSITOS DE NIÓBIO/ARGILA EM REAÇÕES DE OXIDAÇÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 25 de julho de 2016.

Comissão Examinadora:

Dra. Ana Paula de Melo Alves Guedes – UFRN (orientadora)

Dra. Amanda Duarte Gondim – UFRN

Dr. Glauber José Turolla Fernandes – CTGÁS-ER

Para a minha mãe, Sônia Maria, por todo amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela força me dada nos momentos difíceis

Agradeço ao grupo de pesquisa Catálise e Petroquímica pela troca de conhecimento e pelos momentos de descontração.

Agradeço aos meus companheiros Luana Márcia e João Leonardo nas ajudas incontáveis nesses anos, seja nos experimentos ou nas disciplinas avançadas.

Agradeço à minha orientadora Professora Drª Ana Paula pelos ensinamentos, oportunidades, paciência e confiança para a realização desde trabalho.

Agradeço a CAPES pela bolsa concedida para realização deste trabalho.

Agradeço aos professores da banca de qualificação e de defesa pelas contribuições para melhoraria deste trabalho.

Agradeço aos funcionários do PPGQ Cristovam e Higino pela ajuda nos aspectos burocráticos.

Agradeço ao técnico do Instituto de Química Joadir.

Agradeço Franciel e aos laboratórios LABPEMOL e MATERIAS pelas analises realizadas.

Agradeço a Isabel e Janiele pelos almoços e lanches divertidos nesses dois anos.

Agradeço aos meus amigos Liane Alves e Gilberto de Lima por todos os momentos vividos desde a graduação em química até aqui.

Agradeço as eternas veteranas Evelyne e Lorena pela amizade eterna.

Agradeço a Margarida Dias, Almir Felix e Helder Viana por toda ajuda, apoio e incentivo tornando possível este trabalho.

Agradeço ao meu irmão Rodrigo através dele que conheci a Academia.

Agradeço a Anderson Viana, por sempre ter me dado a sua mão sem ter pedido nada em troca.

Agradeço aos meus pais, Sônia e Marcelo, por toda a dedicação e incentivo a minha educação.

RESUMO

A indústria têxtil gera um grande volume de efluentes que, muitas vezes, são descartados no meio ambiente sem estarem devidamente tratados. Esses efluentes são formados de moléculas orgânicas e caracterizam-se por apresentar cor, que alteram as propriedades da água deixando-a imprópria para o consumo. Para o tratamento desses efluentes, a utilização de processos catalíticos heterogêneos de custo baixo pode ser vantajoso. As argilas vêm sendo bastante estudadas como suportes catalíticos em razão de sua abundância na crosta terrestre e seu baixo custo. Portanto, neste trabalho as argilas vermiculita e bentonita foram usadas como suporte para o catalisador oxihidróxido de nióbio e pelo método de deposição-precipitação foram obtidos compósitos formados por esses materiais. Os compósitos Nb/argila foram caracterizados e as principais técnicas mostraram que ocorreu uma modificação em cada argila. Os resultados de difratrometria de raios X (DRX) indicaram que ocorreu uma diminuição da intensidade da reflexão e um deslocamento do pico principal de ambas as argilas quando o oxihidróxido de nióbio é adicionado na estrutura. As análises de espectroscopia na região do infravermelho mostram bandas de adsorção de ambos os materiais nos compósitos Nb/argila, dando a indicativa de que o compósito foi realmente formado. As imagens de microscopia eletrônica de varredura também confirmaram essa modificação de estrutura. Foram realizados testes de oxidação e oxidação fotocatalítica com os compósitos obtidos e o teste de oxidação fotocatalítica foi o que apresentou melhores resultados, pois o compósito de vermiculita (Nb/V0) apresentou uma maior atividade fotocatalítica removendo 98% da cor do corante alaranjado de metila em 90 minutos de reação enquanto que o material compósito de bentonita (Nb/B0) removeu apenas 63% durante o mesmo tempo de reação. Essa atividade é devido o compósito Nb/V0 ter apresentado um menor valor de *band gap* (3,08eV) que o compósito Nb/B0 (3,33eV).

Palavras-chave: Compósito; vermiculita; bentonita; oxidação fotocatalítica; oxihidróxido de nióbio; POA.

ABSTRACT

The textile industry produces a large volume of waste that often is discarded into the environment without being properly treated. These effluents are made of organic molecules and are characterized by their color that alter the properties of water which leave it unfit for consumption. For the treatment of these effluents, the use of heterogeneous catalytic processes of low cost can be advantageous. Clays have been widely studied as catalyst supports because of their abundance in the Earth's crust and its low cost. Therefore, in this study the clays vermiculite and bentonite were used as support for the catalyst oxyhydroxide niobium and by the method of deposition-precipitation it was obtained composites formed from these materials. The composite Nb/clay were characterized and the main techniques showed that was changes in each clay. The results X-ray diffractometer (XRD) showed that there was a decrease in reflection intensity and a shift of the main peak of both clays when oxyhydroxide niobium is added to the structure. The spectroscopic analyzes show infrared adsorption bands of in both materials composite Nb/clay which indicates that the composite was actually formed. The scanning electron microscopy images also confirmed that structure modification. Oxidation and photocatalytic oxidation tests were performed with the obtained composite and photocatalytic oxidation test showed the best results, because the vermiculite composite (Nb/V0) showed higher photocatalytic activity by removing 98% of the color orange dye methyl in 90 minutes of reaction while the composite material of bentonite (Nb/B0) removed only 63% over the same reaction time. This activity is due to the composite Nb/V0 have presented a smaller value of band gap (3,08eV) than the composite Nb/B0 (3,33eV).

Keywords: composite; vermiculite; bentonite; photocatalytic oxidation; niobium oxyhydroxide; AOP.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1– Representação de uma folha tetraédrica (a) e uma folha octaédrica (b); representação da estrutura cristalina 1:1 (c) e 2:1 (d) de argilominerais..... 18

Figura 3.2– Estrutura cristalina do argilomineral montmorillonita..... 20

Figura 3.3– Estrutura cristalina do argilomineral vermiculita..... 22

Figura 3.4– Esquema ilustrativo da partícula de um semicondutor. BC – banda de condução; BV - banda de valência..... 28

Figura 3.5– Molécula do alaranjado de metila..... 30

Figura 3.6– Intermediários formados pela quebra da ligação azo do corante AM..... 30

Figura 4.1– Fluxograma (a) e representação (b) do sistema para modificação da argila com NbO_2OH..... 33

Figura 4.2– Ilustração de como os testes de oxidação fotocatalítica foram realizados..... 37

Figura 5.1– Difratograma de raios-X do compósito Nb/B0, da argila B0 e do NbO_2OH. (M- montmorillonita, Q- quartzo, D- dolomita e C- calcita)..... 40

Figura 5.2– Difratograma de raios-X do compósito Nb/V0, da argila V0 e do NbO_2OH. (V- vermiculita B- biotita, H- hidrobiotita e Q- quartzo).... 41

Figura 5.3– Espectro de infravermelho dos materiais NbO_2OH, B0 e Nb/B0..... 43

Figura 5.4– Ampliação do número de onda de 4000 a 2400cm^{-1} do compósito Nb/B0..... 44

Figura 5.5– Espectro de infravermelho dos materiais NbO_2OH, V0 e Nb/V0..... 45

Figura 5.6– Ampliação do número de onda de 4000 a 2400cm^{-1} do compósito Nb/V0 e dos compósitos Nb/B0 e Nb/V0..... 46

Figura 5.7– micrografias da argila bentonita (a) e (b) e do compósito Nb/B0 (c) e (d)..... 49

Figura 5.8– Espectroscopia de energia dispersiva pontual do compósito Nb/B0..... 50

Figura 5.9– Micrografia do compósito Nb/B0 e mapeamento de Nb (cor branca) e silício (cor amarela)..... 51

Figura 5.10– Micrografias da argila vermiculita (a) e (b) e do compósito Nb/V0 (c) e (d)..... 52
Figura 5.11– Espectroscopia de energia dispersiva pontual do compósito Nb/V0..... 53
Figura 5.12– Micrografia do compósito Nb/V0 e mapeamento de Nb (cor branca) e silício (cor amarela)..... 54
Figura 5.13– Gráficos do coeficiente de absorção em função da energia fornecida para a excitação eletrônica e seus respectivos valores de *band gap* para os materiais B0 e Nb/B0..... 55
Figura 5.14– Espectro de absorbância de UV-Vis RD do suporte V0 e compósito Nb/V0..... 55
Figura 5.15– Gráficos do coeficiente de absorção em função da energia fornecida para a excitação eletrônica e seus respectivos valores de *band gap* para os materiais V0 e Nb/V0..... 56
Figura 5.16– Espectro de absorbância de UV-Vis RD do suporte V0 e compósito Nb/V0..... 57
Figura 5.17– Isotermas de adsorção/dessorção de N2 das amostras B0, Nb/B0, V0 e Nb/V0..... 58
Figura 5.18– Gráficos de porcentagem de remoção de cor do alaranjado de metila na oxidação com adição de H_2O_2 de 100μL (a) 300μL (b) e de 500μL (c)..... 60
Figura 5.19– Esquema da formação do grupo peroxo na superfície dos compósitos e do radical superoxo..... 61
Figura 5.20– Espectros da oxidação do Alaranjado de metila com *500μL de* H_2O_2 para os suportes B0 e V0, os compósitos Nb/B0 e Nb/V0 e o NbO_2OH..... 63
Figura 5.21 – Gráficos de porcentagem de remoção de cor do alaranjado de metila na oxidação fotocatalítica com adição de H_2O_2 de 100μL (a) 300μL (b) e de 500μL (c)..... 64
Figura 5.22– Espectros da oxidação fotocatalítica do Alaranjado de metila com *500μL de* H_2O_2 para os suportes B0 e V0, os compósitos Nb/B0 e Nb/V0 e o NbO_2OH..... 67
Figura 5.23– Gráficos de cinética de primeira ordem para os matéria B0, V0,

NbO_2OH, Nb/B0 e Nb/V0 na adição de H_2O_2 de 100μL (a) 300μL (b) e de 500μL (c)..... 68

ANEXO 1– Atribuição e posição das bandas do espectro de infravermelho do NbO_2OH..... 81

ANEXO 2– Gráfico do coeficiente de absorção em função da energia fornecida para a excitação eletrônica e seu respectivo valor de *band gap* para o catalisador NbO_2OH..... 81

ANEXO 3– Espectros da oxidação do Alaranjado de metila com *100μL de* H_2O_2 para os suportes B0 e V0, os compósitos Nb/B0 e Nb/V0 e o NbO_2OH..... 82

ANEXO 4– Espectros da oxidação do Alaranjado de metila com *300μL de* H_2O_2 para os suportes B0 e V0, os compósitos Nb/B0 e Nb/V0 e o NbO_2OH..... 83

ANEXO 5– Espectros da oxidação fotocatalítica do Alaranjado de metila com *100μL de* H_2O_2 para os suportes B0 e V0, os compósitos Nb/B0 e Nb/V0 e o NbO_2OH..... 84

ANEXO 6– Espectros da oxidação fotocatalítica do Alaranjado de metila com *300μL de* H_2O_2 para os suportes B0 e V0, os compósitos Nb/B0 e Nb/V0 e o NbO_2OH..... 85

ANEXO 7 – Gráficos de cinética de segunda ordem para os matéria B0, V0, NbO_2OH, Nb/B0 e Nb/V0 na adição de H_2O_2 de(a) 500 μL, (b) 300 μL e (c) 100 μL..... 86

ANEXO 8 – Gráficos de cinética de ordem zero para os matéria B0, V0, NbO_2OH, Nb/B0 e Nb/V0 na adição de H_2O_2 de(a) 500 μL, (b) 300 μL e (c) 100 μL..... 87

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Capacidade de troca catiônica (CTC) de argilominerais..... 19
Tabela 3.2 – Sistemas de Processos Oxidativos Avançados..... 26
Tabela 4.1 – Reagentes utilizados na síntese do NbO_2OH..... 32
Tabela 4.2 – Reagentes utilizados nos testes catalíticos..... 35
Tabela 5.1 – Atribuição e posição das bandas do espectro de infravermelho do compósito Nb/B0..... 44
Tabela 5.2 – Atribuição e posição das bandas do espectro de infravermelho do compósito Nb/V0..... 47
Tabela 5.3 – Dados da composição química do oxihidróxido de nióbio, da bentonita, vermiculita e dos compósitos Nb/B0 e Nb/V0..... 48
Tabela 5.4 – Valores de área específica (BET) para as amostras B0, V0, Nb/B0 e Nb/V0..... 59
Tabela 5.5 – Resumo da porcentagem de remoção para cada material nos testes de oxidação..... 62
Tabela 5.6 – Resumo da porcentagem de remoção para cada material nos testes de oxidação fotocatalítica..... 66
Tabela 5.7 – Valores do coeficiente de correlação e da constante de velocidade para o modelo cinético de primeira ordem nos testes de oxidação fotocatalítica..... 69
Tabela 5.8– Valores do coeficiente de correlação e da constante de velocidade para o modelo cinético de segunda ordem nos testes de oxidação fotocatalítica..... 70
Tabela 5.9 Valores do coeficiente de correlação e da constante de velocidade para o modelo cinético de ordem zero nos testes de oxidação fotocatalítica..... 71

LISTA DE SIGLAS

AM	Alaranjado de metila
B0	Bentonita
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CTAB	Cetyl trimethylammonium bromide
CTC	Capacidade de troca catiônica
DRX	Difratrometria de raios X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X
FRX	Fluorescência de raios X
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Nb/B0	Oxihidróxido de nióbio/Bentonita
Nb/V0	Oxihidróxido de nióbio/Vermiculita
NbO_2OH	Oxihidróxido de nióbio
POA	Processos oxidativos avançados
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta Visível
UV-Vis RD	Espectroscopia de UV-Vis por Refletância Difusa
V0	Vermiculita

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO..... 14
2 – OBJETIVOS..... 16
2.1 – OBJETIVO GERAL..... 16
2.2 – OBJETIVO ESPECÍFICO..... 16
3 – REFERENCIAL TEÓRICO..... 17
3.1 – ARGILAS..... 17
3.1.1 – Bentonita..... 20
3.1.2 – Vermiculita..... 21
3.1.3 – Argila como suporte de catalisador..... 23
3.2 – NIÓBIO..... 23
3.2.1 – Oxihidróxido de nióbio..... 24
3.3 – PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS..... 25
3.3.1 – Fotocatálise..... 27
3.4 – CORANTES..... 29
4 – MATERIAIS E MÉTODOS..... 32
4.1 – SÍNTESE DO OXIHIDRÓXIDO DE NIÓBIO (NbO_2OH)..... 32
4.2 – MODIFICAÇÕES DAS ARGILAS COM OXIHIDRÓXIDO DE NIÓBIO (NbO_2OH)..... 32
4.3 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS..... 34
4.4 – TESTES CATALÍTICOS 35
4.4.1 – Teste de oxidação..... 35
4.4.2 – Teste fotocatalítico..... 36
4.4.3 – Estudo cinético..... 37
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 39
5.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS..... 39
5.1.1 Difratrometria de raios x dos compósitos..... 39
5.1.2 Caracterização dos compósitos por FTIR..... 42
5.1.3 Estudo de composição química e morfologia..... 47
5.1.4 Espectroscopia de UV-Vis por Refletância Difusa (UV-Vis RD)..... 54
5.1.5 Isotermas de adsorção/dessorção de N_2..... 57
5.2 – ESTUDO CATALÍTICO..... 59

5.2.1 – Estudo de oxidação..... 59
5.2.2 – Estudo de oxidação fotocatalítica..... 64
5.3 – ESTUDO CINÉTICO..... 68
6 – CONCLUSÃO..... 72
7 – REFERÊNCIAS..... 74
8 – ANEXOS..... 81

1. INTRODUÇÃO

A contaminação de águas ainda é um dos grandes problemas na atual sociedade, principalmente devido ao crescimento populacional que por necessidade acaba levando o aumento de atividades industriais. Dentro deste contexto, o setor de indústrias têxteis destaca-se, pois gera grandes volumes de efluentes que, muitas vezes, são descartados no meio ambiente sem estarem devidamente tratados.

Os efluentes têxteis contêm elevada quantidade de corantes e caracterizam-se por apresentar cor. Esses efluentes são formados por uma grande variedade de substâncias orgânicas que são perigosas para o meio ambiente. Esses compostos possuem uma grande quantidade de espécies com efeitos tóxicos, dentre eles a classe dos corantes azos são os mais perigosos, pois têm um longo tempo de degradação e são resistentes a tratamentos biológicos. Além de alterar as propriedades da água e deixa-la imprópria para consumo, esses corantes e seus subprodutos podem ser cancerígenos.

Na busca de tratamentos para esses poluentes a utilização de processos catalíticos para a obtenção de produtos menos prejudiciais ao meio ambiente e formas para reduzir os poluentes gerados por meio de procedimentos industriais, cresce o número de pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de novos catalisadores heterogêneos. Esse tipo de catalisador é vantajoso, principalmente, por ser separado e reutilizado facilmente, mas, sua obtenção pode apresentar um custo elevado, inviabilizando, seu uso nas indústrias.

Atualmente, para se ter catalisadores heterogêneos viáveis economicamente, materiais naturais, como as argilas, são utilizados. Elas apresentam uma boa atividade catalítica devido algumas de suas propriedades como: estrutura cristalina e a área específica relativamente alta, além disso, são encontradas em abundância na natureza. O Brasil possui uma grande quantidade de reservas para extração de argilas, o estado da Paraíba é o maior produtor de argila bentonita e o segundo maior produtor de argila vermiculita no Brasil com cerca de 66% (SILVA, 2014) e 8% (PAULA, 2014) das produções, respectivamente. Isso faz com que haja necessidade de mais estudos científicos voltados para esse tipo de material, por isso, neste trabalho as argilas bentonita e vermiculita, foram escolhidas para serem aplicadas como suportes catalíticos.

As argilas bentonita e vermiculita fazem partem do grupo de filossilicatos de estrutura cristalina 2:1 que tem uma folha octaédrica formada de alumínio e oxigênio combinada duas folhas tetraédricas de silício e oxigênio. A bentonita é formada por alteração de cinzas vulcânicas, tem como argilomineral predominante em sua estrutura a montmorillonita que é formada de silicato de alumínio, magnésio, sódio e cálcio. A argila vermiculita possui o argilomineral de mesmo nome predominante em sua estrutura, sendo formada por silicatos hidratados de formato lamelar contendo magnésio, alumínio e ferro (SANTOS, 1989;).

Catalisadores suportados contendo argilas mostram-se promissores na catálise oxidativa e fotocatálise, sendo geralmente a fase ativa, óxidos de ferro, titânio e óxido de vanádio. Entretanto, recentemente, compostos com espécie ativa de nióbio estão aparecendo como candidatos a substituírem esses óxidos, devido suas propriedades como: elevada acidez, seletividade, estabilidade e propriedades redox.

A fase ativa de nióbio utilizada nesse trabalho é o oxihidróxido de nióbio que apresenta estabilidade, seletividade, é insolúvel em água e apresenta uma energia de *band gap* próxima do óxido de titânio (TiO_2) o que o torna eficiente em reações de oxidação e fotocatálise. Por outro lado, além das suas propriedades, o interesse de aplicar o oxihidróxido de nióbio neste trabalho, também veio devido o Brasil ser o maior produtor de nióbio do mundo (91%), possuindo cerca de 98 % das reservas exploráveis de nióbio(GIBSON; KELEBEK;AGHAMIRIAN, 2015).

Com base no contexto, o propósito desta dissertação é sintetizar o catalisador oxihidróxido de nióbio/argila, usando dois tipos de argilas (vermiculita e bentonita), a fim de investigar a influência do suporte na sua atividade catalítica. Nos testes catalíticos, os processos oxidativos avançados (POA), serão usados através de reações de oxidação e oxidação fotocatalítica para a remoção da cor do corante alaranjado de metila.

2. OBJETIVO

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral é sintetizar compósitos oxihidróxido de nióbio/argila e avaliar a influência do suporte na eficiência do catalisador e fotocatalisador usando o corante alaranjado de metila como molécula modelo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos foram:

- Obtenção e caracterização os compósitos oxihidróxido de nióbio/vermiculita e oxihidróxido de nióbio/bentonita, através do método de precipitação-deposição;
- Testar os compósitos obtidos na oxidação e oxidação fotocatalítica na remoção de cor do corante alaranjado de metila para avaliar a influência do suporte;
- Aplicar o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood para os resultados obtidos na oxidação fotocatalítica.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. ARGILA.

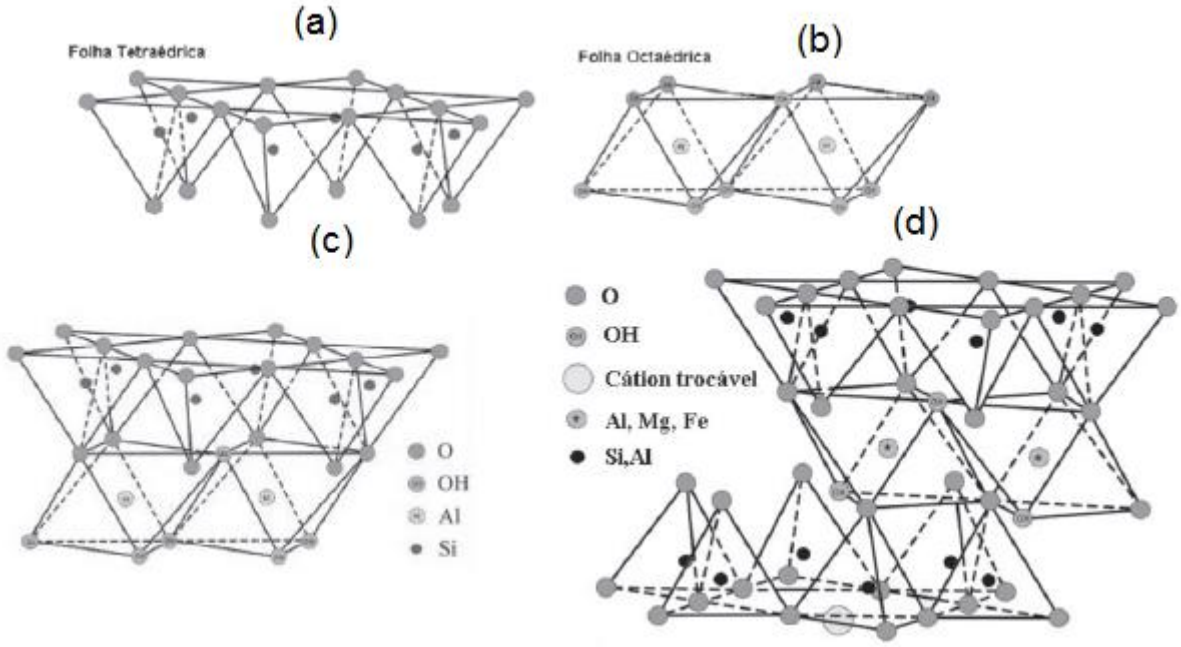
Argila é um material natural de textura terrosa, de granulometria fina, que geralmente quando umedecida com água adquire plasticidade e suas partículas são caracterizadas por possuírem diâmetro inferior a $2\mu m$. As argilas são constituídas essencialmente por argilominerais que podem ser encontrados com diferentes tipos de minerais como calcita, feldspato, quartzo e material orgânico. (SANTOS, 1989; TEXEIRA-NETO et al 2009). Os argilominerais são silicatos hidratados que apresentam uma estrutura em camadas, e essas camadas são constituídas por folhas ou lamelas contínuas formadas por tetraedros de silício ou alumínio e oxigênio e folhas formadas por octaedros de alumínio (magnésio ou ferro) e oxigênio e hidroxilas com cantos compartilhados (NEUMANN et al 2000). Cada tetraedro compartilha três de seus cantos com tetraedros vizinhos, resultando em uma fórmula estrutural de $(Si_2O_5)n$ para a folha (Figura 3.1 (a)). Do mesmo modo, as folhas octaédricas são compostas por cátions Al^{+3} ligados a ânions O^{-2} e OH^-, resultando em uma fórmula química $AlO(OH)_2$ (Figura 3.1 (b)) (TEXEIRA-NETO et al 2009).

Os argilominerais são classificados em grupos com base nas semelhanças da estrutura cristalina e em composição química. A estrutura cristalina é classificada em dois grupos estruturas 1:1 e estruturas 2:1 de acordo com a maneira com que as folhas tetraédricas e octaédricas se arranjam. A ligação entre as folhas cristalinas tetraédricas e octaédricas é feita quando cada tetraedro Si-O na folha tetraédrica compartilha um oxigênio com um octaedro Al-O/OH da folha octaédrica. A estrutura 1:1 é formada por uma folha tetraédrica é uma folha octaédrica (Figura 3.1 (c)) e estão os grupos da caulinita, das serpentinas e dos argilominerais férricos e a estrutura 2:1 é formada por duas folhas tetraédricas e entre as duas folhas tetraédrica uma folha octaédrica (Figura 3.1 (d)) onde estão as micas, esmectitas, vermiculitas, cloritas e paligorsquita (COELHO; SANTOS, 2007; TEXEIRA-NETO et al 2009).

Uma importante caraterística dos silicatos de estrutura cristalina 2:1 é a substituição isomórfica que pode ocorrer nas folhas tetraédricas e octaédricas. A substituição do Si^{4+} por Al^{3+} nas folhas tetraédricas, junto com substituição do Al^{3+}

pelo Mg^{2+}, Fe^{2+} ou outros cátions nas folhas octaédricas. Esta substituição isomórfica conduz a uma deficiência de carga positiva, que é compensada pela presença de cargas trocáveis, resultando uma camada (folha) carregada negativamente (ROUQUEROL et al 2013). A diferença na carga das camadas e a natureza dos cátions interlamelares resultam em diferentes propriedades químicas e físicas, como inchamento e estabilidade térmica (KLOPROGGE, 1998).

Figura 3.1 – representação de uma folha tetraédrica (a) e uma folha octaédrica (b); representação da estrutura cristalina 1:1 (c) e 2:1 (d) de argilominerais.



Fonte: Adaptado de Coelho e Santos (2007)

As argilas estão sendo bastante estudadas nos últimos anos devido a serem um material natural, de abundância e baixo custo. Elas apresentam uma grande versatilidade, pois podem ser aplicadas como adsorventes, catalisadores, como suportes de catalisadores, na sua forma natural ou com modificações químicas. Apresentam propriedades como: capacidade de troca catiônica, porosidade e hidratação.

A capacidade de troca catiônica (CTC) está relacionada à quantidade de cátions que um argilomineral ou argila pode adsorver ou trocar (SANTOS, 1989). Ela é resultado do desequilíbrio de cargas resultante das substituições isomórficas que ocorre nas folhas da argila. A troca pode ocorrer com a concentração dos íons

trocáveis, com a concentração dos íons que podem ser adsorvidos pelo argilomineral, com sua hidratação e com o tamanho dos íons (SANTOS, 1989).

A capacidade de troca catiônica varia com o tipo de argilomineral predominante na argila e ela pode ser expressa em meq/100 g (milequivalente por 100 g de solo), onde 1 meq/100 g = 10 mmolc/kg = 1 cmolc/kg. A Tabela 3.1 resume alguns valores de CTC de alguns argilominerais. A CTC é uma importante propriedade das argilas, pois é possível modifica-las quimicamente pela troca de cátions (TEXEIRA-NETO et al 2009).

Tabela 3.1 – Capacidade de troca catiônica (CTC) de argilominerais.

Argilomineral	**CTC (meq/100 g de argila)**
Caulinita	3 – 15
Ilita	10 – 40
Clorita	10 – 40
Montmorillonita	80 – 200
Vermiculita	100 - 150

Fonte: Adaptado de Aguiar e Novaes (2002)

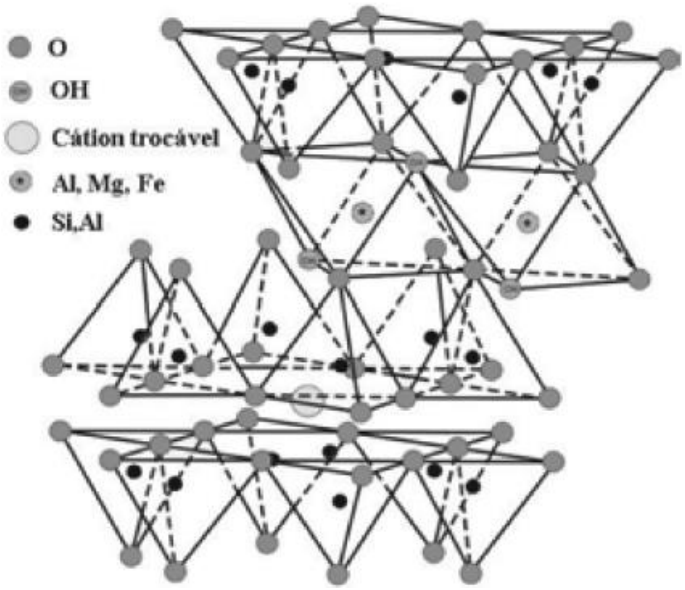
A porosidade das argilas não se restringe somente ao espaço entre as camadas, mas também está relacionada com a organização das partículas formadas a partir das lamelas e ainda, aos poros formados pela organização das camadas. Praticamente todos os filossilicatos tem estrutura porosa (BERGAYE; LAGALY, 2013). Devido esta propriedade, as argilas acabam tendo importância na catálise, adsorção, entre outras aplicações.

A argila é hidratada quando entra em contado com água. A água é adsorvida no espaço interlamelar e a distância entre uma camada e outra da argila aumenta. Essa propriedade de inchar em água depende do tipo de cátion de troca presente e da densidade de carga da camada. Os cátions monovalentes (Na^+, K^+) fazem com que a argila inche mais do que cátions di, tri e tetravalentes, sendo que, conforme aumenta a carga do cátion, diminui a capacidade de inchamento da argila. As esmectitas e as vermiculitas, devido às suas densidades de carga, são as argilas que mais incham em água (BERGAYE; LAGALY, 2013; VARMA, 2002).

3.1.1 Bentonita.

A argila Bentonita contém a montmorillonita como argilomineral predominante em sua estrutura e que pertence ao grupo das esmectitas e tem como fórmula geral $[(Na,Ca)_{0,3}[(Al,Mg)_2Si_4O_{10}](OH)_2{\cdot}nH_2O]$. Faz parte do grupo dos argilominerais de estrutura cristalina 2:1 e possui estrutura formada por duas folhas tetraédricas de sílica (Si-O) com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio que são comuns em ambas as folhas. Entre as folhas encontram-se cátions de compensação Na^{+} e Ca^{+2} (cátion trocáveis) derivados de substituições isomórficas como, por exemplo, Si^{+4} por Al^{+3} na camada tetraédrica e Al^{+3} por Mg^{+2} na camada octaédrica(LOPES; PENHA, 2011; ROSSETTO et al 2009). A representação de sua estrutura é mostrada na Figura 3.2.

Figura 3.2 – Estrutura cristalina do argilomineral montmorillonita.



Fonte: Rosseto (2007)

O termo Bentonita, foi aplicado a um tipo de argila plástica e coloidal de uma rocha descoberta em Fort Benton, Wyoming-EUA. A bentonita possui uma estrutura cristalina, tendo característica de um mineral formado pela desvitrificação de um material ígneo e vítreo, frequentemente cinzas vulcânicas. A argila bentonita apresenta partículas finas, uma alta capacidade de troca catiônica, que varia de 70 a 130 meq/100g, e uma área superficial relativamente alta e pode ser caracterizada baseada na capacidade de inchamento quando na presença de água. Quando o

sódio (Na^{+}) é o íon trocável a argila apresenta uma alta capacidade de inchamento e quando tem o cálcio (Ca^{2+}) como íon trocável a presenta uma menor capacidade de inchamento, desta forma sendo classificada como sódica ou cálcica. (LUZ; LINS, 2005).

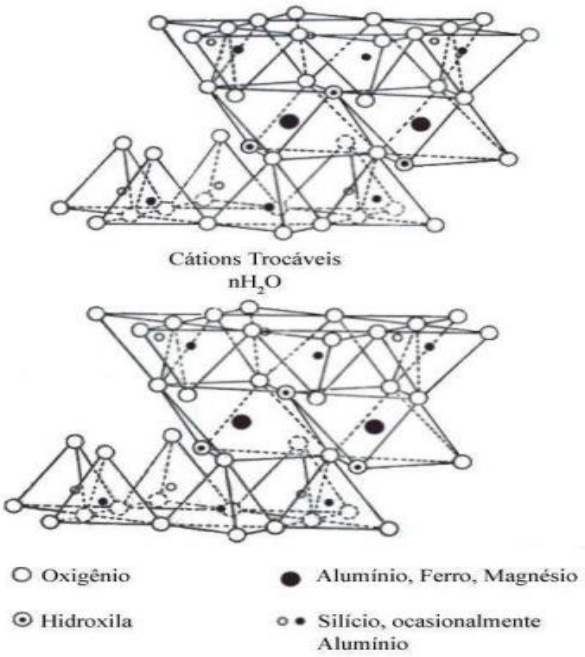
As principais utilizações da argila bentonita são: na indústria petroquímica como componente de fluidos para perfuração de poços de petróleo; na indústria civil na produção de aglomerante de areias de moldagem, descorantes de óleos vegetais, minerais e animais, composição de cimento, agente plastificante para produtos cerâmicos entre outros (LIMA; NEVES, 2012). Os principais depósitos de bentonita que estão em operação no Brasil estão localizados nos estados da Paraíba e Bahia. A Paraíba destaca-se como principal produtor dessa matéria-prima e, atualmente o a principal produção se concentrada no município de Boa Vista.

3.1.2 Vermiculita.

A vermiculita é um silicato hidratado de formato lamelar contendo quantidades variáveis de magnésio, alumínio e ferro que tem fórmula geral $[(Mg,Fe)_3 [Si,Al)_4O_{10}](OH)_2 \cdot 4H_2O]$. O nome vermiculita é derivado do latim *vermiculus* que significa pequeno verme, devido ao fato desse material se expandir quando aquecido e durante o processo suas partículas movimenta-se de forma semelhante a dos vermes (UGARTE;SAMPAIO;FRANÇA, 2005).

Assim como a montmorillonita, faz parte do grupo dos argilominerais que tem estrutura cristalina do tipo 2:1 duas folhas de tetraedros de silício tetracoordenado e uma folha de octaedros de alumínio hexacoordenado entre elas. A argila vermiculita tem o argilomineral vermiculita predominante em sua estrutura e apresenta moléculas de água entre suas lamelas que favorece a obtenção de espaçamentos basais da ordem de 14Å. As folhas octaédricas e tetraédricas são constituídas por íons oxigênio e íons hidroxila, ao redor de pequenos cátions, principalmente Si^{+4} e Al^{+3} nos grupos tetraédricos, e Al^{+3} ou Mg^{+2} nos grupos octaédricos (SANTOS, 1989; UGARTE; SAMPAIO; FRANÇA, 2005). A Figura 3.3 mostra um esquema da estrutura cristalina da vermiculita.

Figura 3.3 – Estrutura cristalina do argilomineral vermiculita.



Fonte: Peralta (2009)

Existem dois tipos de vermiculita a dioctaédrica e a trioctaédrica que diferem dependendo do tipo de cátion presente na folha octaédrica. Quando o cátion predominante é Mg^{+2} e todas as posições octaédricas são preenchidas a vermiculita é do tipo trioctaédrica e quando o cátion predominante é Al^{+3} e duas das três posições octaédricas são preenchidas a vermiculita é do tipo dioctaédrica. As vermiculitas trioctaédricas são conhecidas como macrovermiculitas por serem encontradas na forma de grandes placas, por outro lado, as vermiculitas dioctaédricas são encontradas em pequenas dimensões na ordem de micrometros em argilas e solos e são conhecidas como microvermiculitas (PERALTA, 2009).

A vermiculita pode ser derivada da biotita, flogopita e outros minerais pelo processo de intemperismo ou alterações hidrotérmicas de baixa temperatura e isso faz com que ela apresente minerais interestratificados em sua estrutura (UGARTE; SAMPAIO;FRANÇA, 2005). É uma argila utilizada em diversas aplicações como na construção civil como isolante térmico e acústico de pares e agregados leves para concreto, na agricultura para germinação de sementes e condicionador de solos ácidos e argilosos e na indústria da adsorção de óleos, pesticidas e metais pesados. No Brasil há depósitos e jazidas de vermiculita nos estados da Paraíba, Goiás e Piauí.

3.1.3 Argilas como suportes de catalisadores.

Na década de 1980 a 1990, houve um grande aumento na utilização de reagentes e catalisadores suportados. As vantagens desta abordagem incluem baixo custo, alta reatividade e a facilidade para purificação dos produtos da reação já que é formado um sistema heterogêneo (BERGAYE; LAGALY, 2013).

Suporte de catalisador é um material que constitui a maior parte do catalisador e que serve de base para o constituinte ativo e que pode ou não apresentar atividade catalítica. Propriedades como área específica relativamente alta, estrutura cristalina e composição química adequada, dentre outras, permite que os sítios ativos sejam expostos na maior área possível e consequentemente aumentar a atividade do catalisador (SANTOS, 1992). Essas propriedades fazem com que as argilas sejam apropriadas para o uso como suportes, principalmente por sua estrutura cristalina e sua porosidade que podem ser alteradas de forma controlada através de tratamentos químicos, obtendo-se assim materiais mais apropriados para o uso como catalisadores. (SANTOS, 1992; BERGAYE; LAGALY, 2013).

3.2 – NIÓBIO.

O Nióbio é um sólido metálico com estrutura cúbica de corpo centrado, macio, dúctil e de elevado ponto de fusão. É uma metal de transição que esta no grupo 5, 5º período da tabela periódica e possui número atômico 41 e massa atômica 92,096 u. Foi descoberto por Charles Hatchett em 1801 que na época chamou-o de colômbio e posteriormente foi chamado de nióbio que na mitologia grega é a filha do rei Tântalo. Em 1950 a IUPAC, União Internacional de Química Pura e Aplicada, aprovou o nome Nióbio como oficial (SOUSA; FERNANDES;GUERRA, 2013; LOPES et al 2015).

Na sua forma pura, o nióbio é um metal cinzento com o ponto de fusão de 2468ºC e uma densidade de 8,57g/cm^3. Ele possui cinco classes de compostos (fosfato, sulfetos, carbetos, nitratos e óxidos) e apresenta estados de oxidação de +5 a -1, sendo o estado de oxidação +5 o mais estável (GIBSON; KELEBEK; AGHAMIRIAN, 2015; LOPES et al 2015).

No inicio de 1930 o nióbio passou a ser utilizado em processos corrosivos em aços inoxidáveis. Mais de 80% da produção mundial de nióbio é usado como um elemento de liga de ferro e aço. O restante encontra aplicação como um componente em superligas utilizadas na indústria espacial e nuclear, e compostos de nióbio (GIBSON; KELEBEK; AGHAMIRIAN, 2015). Com os avanços tecnológicos foi ampliada a aplicação do nióbio em nanomateriais, dispositivos opticoeletrônicos, revestimento e como catalisadores.

O nióbio não é encontrado em estado livre e sim em conjunto com o mineral tântalo, (Fe, Mn)M_2O_6 (M= Nb ou Ta). Este mineral é conhecido como columbita ou tântalo, dependendo de qual metal é predominante (NOWAK; ZIOLEK, 1999). Antes de 1962, a produção mundial de nióbio foi atribuída quase inteiramente para a Nigéria (PERRAULT E MANKER, 1981 apud GIBSON; KELEBEK;AGHAMIRIAN, 2015). Atualmente, 98% das reservas mundiais de nióbio estão no Brasil, seguido pelo Canadá e a Austrália com 1,5% e 0,5%, respectivamente. O Brasil é também o maior produtor de nióbio do mundo, produzindo 91%, toda esta produção esta concentrada no estado de Minas Gerais e no estado de Goiás (GIBSON; KELEBEK;AGHAMIRIAN, 2015).

3.2.1 Oxihidróxido de nióbio.

O oxihidróxido de nióbio, NbO_2OH, possui propriedades físicas e químicas que o torna promissor na catálise, fotoeletroquímca, entre outros. Pode ser formado a partir da hidrólise de um complexo de nióbio solúvel em água que gera um precipitado branco insolúvel em meio aquoso e com elevada acidez (BATISTA, 2014; LEITE et al 2006; LOPES et al 2015). O NbO_2OH é um material que apresenta estrutura amorfa (ESTEVES et al 2008) e dependendo da temperatura na sua formação pode apresentar uma estrutura cristalina (BATISTA, 2014).

Os compostos de nióbio apresentam propriedades importantes para um bom adsorvente, catalisador e suporte de catalisador devido a apresentar estabilidade, seletividade, ser de fácil preparação e ter uma alta acidez (TANABE, 2003; ZIOLEK, 2003). Tem sido observado em estudos recentes que o oxihidróxido de nióbio apresenta uma alta atividade catalítica em reações de oxidação para a degradação de compostos orgânicos (HEITAMANN et al 2016, OLIVEIRA; SILVA; PEREIRA

2015), para estudos de dessulfuração de óleo (OLIVEIRA et al 2014) para seletividade de compostos orgânicos (CHAGAS et al 2013) dentre outros.

No trabalho de Oliveira; Silva; Pereira, 2015 eles sintetizam um compósito de oxihidróxido de nióbio/óxido de titânio e obtiveram um menor valor de energia de *band gap* que o óxido de titânio ou do oxihidróxido de nióbio sozinhos, que é uma propriedade importante na fotocatálise, então testaram a atividade deste compósito na oxidação fotocatalítica para a degradação do corante azul de metileno e obtiveram resultados que ocorreu a remoção de até 80% da cor do corante em 120 minutos de reação.

O trabalho de Chagas et al 2013 mostrou que o oxihidróxido de nióbio apresentou seletividade em reações de compostos orgânicos. Ele modificou a superfície do oxihidróxido de nióbio com um agente tensoativo (*Cetyl trimethylammonium bromide – CTAB*) e testou sua atividade na oxidação do ciclo hexeno na presença de peróxido de hidrogénio. Ele observou que o NbO_2OH modificado com CTAB apresenta uma seletividade de 60%, utilizando 200μL de peróxido de hidrogénio, com 65% de conversão para a formação das espécies de epóxido.

Com o objetivo de estudar a eficiência de catalisadores heterogêneos, especificamente do oxihidróxido de nióbio suportado em argila, os processos oxidativos avançados (POA) é um método utilizado na remoção de poluentes orgânicos. Os POA serão discutidos no tópico seguinte.

3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA).

Entre os novos processos de descontaminação ambiental que estão sendo desenvolvidos os Processos Oxidativos Avançados (POA) vêm atraindo grande interesse por serem mais sustentáveis a longo prazo (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). São diversas a quantidade de estudos na literatura que trabalham com diferentes tipos de efluentes, como os de indústria têxteis e farmacêuticas que utilizam os POA. (TSOUKLERIS et al 2007; BELVER; BEDIA; RODRIGUEZ, 2015).

Os POA são baseados principalmente na formação de radicais hidroxilas (·OH). Esse radical apresenta um alto poder oxidante (E^o=2,8V) que podem reagir com compostos orgânicos promovendo sua total oxidação para compostos inócuos como sais inorgânicos, CO_2 e água, e se caso ocorra uma oxidação parcial pode ser

tratada com outros processos (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; ANDREOZZI et al 1999). A oxidação de compostos orgânicos pelo radical hidroxila ocorre a partir de três reações: transferência que elétron (1), abstração de prótons (2) e adição radicalar (3) (ANDREOZZI et al 1999).

(1) $\bullet OH + RX \rightarrow OH^- + RX\bullet$

(2) $\bullet OH + RH \rightarrow H_2O + R\bullet$

(3) $\bullet OH + PhX \rightarrow \bullet PhXOH.$

Esses radicais podem ser gerados utilizando agente oxidantes com O_3 e H_2O_2, com radiação UV e com semicondutores/catalisadores (TiO_2 e outros). Os processos oxidativos avançados podem ser divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos com gerações de radicais com irradiação ultravioleta ou sem irradiação ultravioleta como traz a Tabela 3.2 (ANDREOZZI et al 1999; HUANG; DONG; TANG, 1993).

Nos sistemas homogêneos não existe a presença de catalisados na forma sólida a degradação do poluente orgânico pode ser feita por dois mecanismos diferentes: fotólise direta com ultravioleta (UV) e geração de radicais hidroxilas. A fotólise direta é baseada na luz ser a única fonte capaz de destruir o poluente, geralmente tem uma eficiência mais baixa, comparando com a geração de radicais hidroxilas que tem um alto poder oxidante na oxidação desses compostos.

Tabela 3.2 – Sistemas de Processos Oxidativos Avançados.

Sistema Homogêneo		**Sistema Heterogêneo**	
Com Irradiação	Sem irradiação	Com Irradiação	Sem irradiação
O_3/UV	H_2O_2/O_2	Semicondutor/UV	Catalisador/ H_2O_2
H_2O_2/UV	O_3/OH^-	Semicondutor/H_2O_2/UV	
UV	H_2O_2/Fe^{2+}		
H_2O_2/O_2/UV			
H_2O_2/Fe^{2+}/UV			

Fonte: Adaptado de Huang; Dong; Tang (1993).

Outro sistema resumido na Tabela 3.2, a geração de radicais hidroxilas utilizando Fe^{2+}/Fe^{3+} é bastante utilizado e é chamado de processos do tipo Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) e do tipo Foto- Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}/UV). Esses processos são baseados

em mecanismos de reações que geram radicais hidroxilas a partir da reação de peróxido de hidrogênio com sítios ativos de ferro presente no sistema.

Os sítios de Fe^{3+} reagem com o H_2O_2 provocando a redução do Fe^{3+} para Fe^{2+}, em seguida o Fe^{2+} formado também reage com H_2O_2 ocorrendo a formação dos radicais hidroxilas (•OH), que são os responsáveis pela oxidação de compostos orgânicos presentes em efluentes (HUANG; DONG; TANG, 1993), como demostrado nas equações abaixo.

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO\bullet_2 + H^+$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO\bullet + OH^-$$

Dentre os sistemas de geração de radicais hidroxilas citados este trabalho estudará o sistema heterogêneo, com ênfase no sistema Semicondutor/H_2O_2/UV que está descrito na próxima seção.

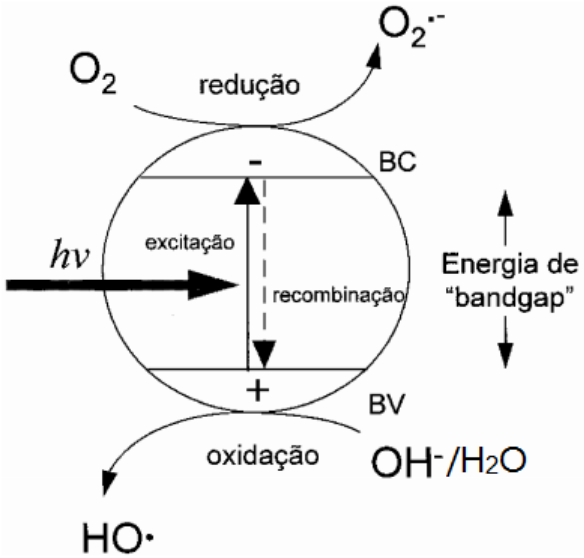
3.3.1 Fotocatálise.

A fotocatálise heterogênea tem seus primeiros estudos na década de setenta quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produzir combustível a partir de materiais baratos, visando a transformar energia solar em energia química. A aplicação da fotocatálise na descontaminação foi estudada pela primeira vez nos trabalhos de Pruden e Ollis, onde constataram a total mineralização de clorofórmio e tricloroetileno para íons inorgânicos durante a irradiação de luz em suspensão de TiO_2. Desde então, a fotocatálise heterogênea vem sendo estudada como método de destruição de poluentes (GOGETE; PANDIT, 2004; NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

A fotocatálise heterogênea é baseada na ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial, visando a geração de sítios oxidantes e redutores em sua superfície. Um semicondutor é caracterizado por apresentar banda de valência (BV) e bandas de condução (BC), onde a banda de valência é a de menor energia e a banda de condução a de maior energia. A diferença de energia que separam as duas bandas é definida como energia de *band gap*. Quando um fóton ($h\nu$) de energia superior a energia de *band gap* incide sobre a partícula do semicondutor e é

absorvido pela mesma, um elétron da banda de valência é promovido para banda de condução gerando simultaneamente uma lacuna ou buraco (h^+) na banda de valência e de um excesso de elétrons na banda de condução (ANDREOZZI et al 1999; ZIOLLI; JARDIM, 1998; FREIRE et al, 2000), como ilustrado na Figura 3.4.

Figura 3.4 – Esquema ilustrativo da partícula de um semicondutor. BC - banda de condução; BV - banda de valência.



Fonte: Adaptado de Nogueira e Jardim (1998)

Essa excitação eletrônica leva a formação do par elétron/ h^+, o qual pode interagir com o meio por meio de diferentes vias reacionais para promover a remoção do poluente pela geração de radicais hidroxilas. As lacunas ou buracos (h^+) apresentam potencial suficientemente positivo para gerar radicais a partir de moléculas de água do meio (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Estudos têm demostrado que o mecanismo de degradação não se da exclusivamente por meios de radicais hidroxilas, mas também através de outras espécies radicalares que são derivadas do oxigênio ($O_2^{\bullet -}$,$HO_2^{\bullet}$, etc.) formados pela captura de elétrons fotogeradores (WONG et al 1995).

Um dos aspectos da fotocatálise heterogênea é a possibilidade de utilizar a radiação solar para ativar o semicondutor. Muitos trabalhos têm demonstrado ser possível a completa degradação de contaminantes orgânicos como fenol, hidrocarbonetos clorados, clorofenóis, inseticidas, corantes e outros na presença de TiO_2 iluminado com radiação solar (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Um semicondutor

empregado como catalisador no processo de fotocatálise heterogênea, com o objetivo de degradar compostos orgânicos deve ser quimicamente e biologicamente inerte, estável na condição aplicada, de fácil produção e uso (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

3.4 – CORANTES.

Os corantes sintéticos são bastante utilizados na indústria têxtil, gráfica, alimentos, couro, fotográfica e como aditivos em derivados de petróleo. Cerca de 10.000 diferentes tipos de corantes e pigmentos são usados industrialmente e o setor têxtil se destaca, devido a seu grande parque industrial gerar grandes volumes de efluentes, os quais, quando não corretamente tratados, podem causar problemas de contaminação ambiental. Estima-se que cerca de 15% da produção mundial de corantes é perdida para o meio-ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação desses corantes. Os efluentes têxteis caracterizam-se por serem altamente coloridos, devido a presença de corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento (SPADARO; GOLD; RENGANATHAN, 1992; KUNZ et al 2002).

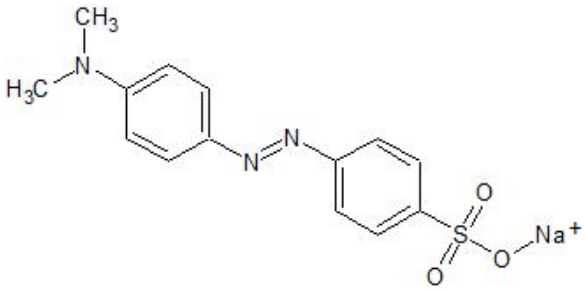
A poluição da água com os corantes causa, além da poluição visual, alterações em ciclos biológicos afetando os mecanismos fotossintéticos. Estudos tem mostrado que alguns tipos de corantes podem ser carcinogênicos ou mutagênicos (KOUK, 1992).

A molécula do corante é divindade em duas partes: o grupo cromóforo e a estrutura responsável pela fixação do corante a fibra. Dentre os grupos do cromóforo, os corantes mais utilizados atualmente no mundo, cerca de 60%, estão os azo corantes que se caracterizam por apresentarem um ou mais grupamentos –N=N– ligados a anéis aromáticos (KUNZ et al 2002), a Figura 3.5 ilustra a molécula do corante alaranjado de metila que faz parte do grupo dos azo corantes. Essa classe de corante é tóxica e difícil de ser degradada (HONG; GU, 2010).

Métodos como coagulação, adsorção em carvão ativado e processos biológicos são bastante utilizados para o tratamento de efluentes contendo corantes, entretanto eles apresentam deficiência. As indústrias têxteis, em geral, usam a precipitação-coagulação, seguido de tratamento biológico via sistema de lodos ativados, o que permite a remoção de aproximadamente 80% do corante.

Infelizmente este processo apresenta um problema relacionado com o acúmulo de lodo, uma vez que o teor de corantes adsorvido é bastante alta e acaba impedido o reaproveitamento do lodo (KUNZ et al 2002). Novos métodos vêm sendo estudado para a degradação ou imobilização dos corantes em efluentes, tais como os processos oxidativos avançados (POA), que têm sido desenvolvidos para que os tratamentos sejam mais efetivos e econômicos.

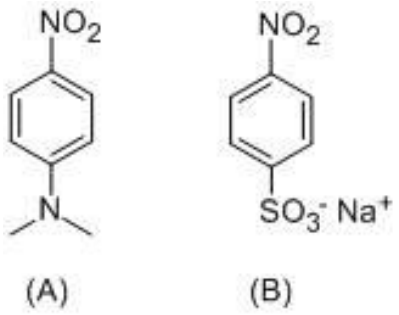
Figura 3.5 – Molécula do alaranjado de metila



Fonte: Araújo (2016)

A oxidação de corantes azo ocorre geralmente pelo ataque de radicais hidroxilas, a ligação azo do corante é a primeira a ser quebrada (GUETTAI; AMAR, 2005). A oxidação da ligação azo do AM conduz a formação de espécies N,N dimetil-4-nitroanilina (A) e Nitrobezenosulfanato (B), que são intermediários do processo de degradação (MOUSSA et al, 2007). De acordo com Huang; Dong; Tang (1993) os POA podem mineralizar (CO_2 e água, sais inorganicos) os poluentes orgânicos em água. A Figura 3.5 ilustra os intermediários formados na oxidação.

Figura 3.5 – Intermediários formados pela quebra da ligação azo do corante AM.



Fonte: Araújo (2016)

Tendo como base o referencial teórico visto, o oxihidróxido de nióbio foi suportado nas argilas bentonita e vermiculita utilizando o método de precipitação-

deposição. Para testar a eficiência dos compósitos obtidos foi realizado testes de oxidação e oxidação fotocatalítica para a oxidação da molécula de alaranjado de metila.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

As argilas modificadas com oxihidróxido de nióbio (NbO_2OH) foram preparadas a partir do método de precipitação-deposição. As argilas utilizadas neste trabalho foram a vermiculita (V0) e bentonita (B0), a primeira vinda da cidade de Santa Luzia, Paraíba, Brasil e a segunda fornecida pela empresa Sigma Aldrich. Os reagentes utilizados na síntese do NbO_2OH estão presentes na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 **–** Reagentes utilizados na síntese do NbO_2OH.

Reagente	**Fórmula Molecular**	**Marca**
Sal de Nióbio	$NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)]\cdot 3H_2O$	CBMM
Hidróxido de sódio	NaOH	VETEC

Fonte: Araújo (2016)

4.1 SÍNTESE DO OXIHIDRÓXIDO DE NIÓBIO (NbO_2OH)

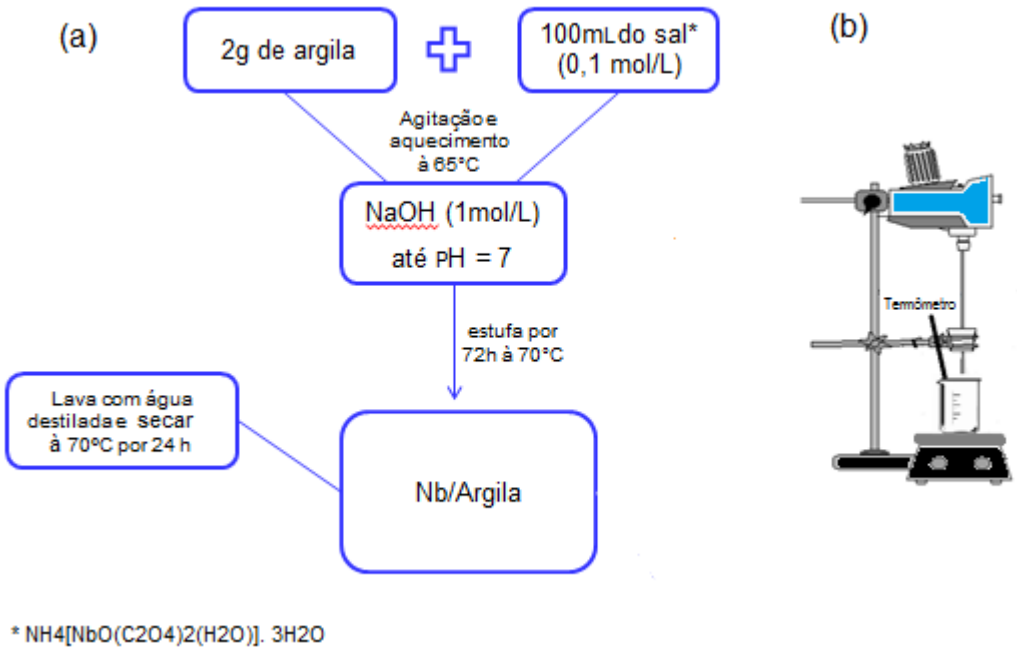
O NbO_2OH foi preparado com soluções do sal $NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)].3H_2O$ e NaOH com concentrações molares de 0,05 mol/L e 1 mol/L, respectivamente. A solução de NaOH foi adicionada lentamente, gota a gota, na mistura de 100 mL da solução do sal de nióbio até pH próximo de 7 com temperatura de 65°C e sob agitação constante de 300 rpm para precipitação do NbO_2OH. Após a precipitação, o precipitado foi deixado em repouso na estufa por 72 h a 70°C. Após às 72 h, o precipitado foi lavado com água destilada usando filtração a vácuo e deixado na estufa por mais 24 h para secar.

4.2 MODIFICAÇÕES DAS ARGILAS COM OXIHIDRÓXIDO DE NIÓBIO (NbO_2OH)

Para o preparo do catalisador nas argilas foi utilizado o método de precipitação-deposição (SCHMAL, 2011), no qual utiliza um suporte no estado sólido, no caso deste trabalho a argila, que é adicionado a uma solução precipitante, o sal $NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)]3H_2O$, para precipitar o NbO_2OH. A superfície do suporte atua como agente de nucleação para que a precipitação ocorra preferencialmente em cima do suporte.

Foram utilizadas soluções do sal $NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)]\cdot 3H_2O$ e NaOH com concentrações molares de 0,05 mol/L e 1 mol/L, respectivamente. A solução de NaOH foi adicionada lentamente, gota a gota, na mistura de 100 mL da solução do sal de nióbio com 2 g de argila (vermiculita, V0, ou bentonita, B0) até pH próximo de 7 com temperatura de 65°C e sob agitação constante de 300 rpm para precipitação do NbO_2OH na superfície da argila. Após a precipitação, o precipitado foi deixado em repouso na estufa por 72h a 70°C. Após as 72h o precipitado foi lavado com água destilada usando filtração a vácuo e deixado na estufa por mais 24h para secar. O sólido obtido foi nomeado de Nb/V0 quando usado à argila vermiculita e de Nb/B0 quando usado à argila bentonita. A Figura 4.1 mostra o fluxograma e o sistema utilizado para as sínteses.

Figura 4.1 – Fluxograma (a) e representação (b) do sistema para modificação da argila com NbO_2OH.



Fonte: Araújo (2016)

4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os materiais obtidos a partir da modificação com o oxihidróxido de nióbio foram caracterizados através das seguintes condições e técnicas:

- **Difração de Raios X (DRX)**: As amostras foram analisadas em um aparelho BRUKER modelo D2 PHASER utilizando radiação de Cu ($\lambda = 1{,}52$Å), com varredura na faixa de 2θ de 2 a 70 graus, com passo de 0,02° e abertura da fenda de 0,15°, corrente de 10 mA e voltagem de 30 Kv, utilizando um detector Lynxeyer. Os espaçamentos basais das amostras foram calculados através da Lei de Bragg (Equação 4.1), sendo n um número inteiro, λ o comprimento de onda da radiação incidente (Cu), d é a distancia entre os planos e θ é o ângulo de incidência.

$$n\lambda = 2dsen\theta \qquad \text{Equação 4.1.}$$

- **Espectroscopia de adsorção do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR):** As amostras foram analisadas em um aparelho da SHIMADZU modelo IRAFFINITY-1. A faixa de análise realizada foi de 400 a 4000 cm^{-1}, com resolução de 4 cm^{-1} e uma varredura de 30 scans.

- **Microscopia eletrônica de varredura (MEV):** As microscopias foram obtidas de um microscópio eletrônico de varredura da HITACHI de modelo TM-3000 e com capacidade máxima de ampliação de 15 a 3000X.

- **Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS):** As análises foram obtidas em um Espectrômetro de energia dispersiva da OXFORD INSTRUMENTS de modelo SWIFTED-3000 acoplado a um microscópio eletrônico de varredura da HITACHI modelo TM-3000.

- **Fluorescência de Raios-X (FRX):** As análises foram realizadas por um aparelho da SHIMADZU de modelo EDX- 720HS.

- **Isotermas de adsorção/dessorção de N_2:** As análises foram realizadas em um aparelho da MICROMERITICS de modelo ASAP 2020. As amostras foram desgaseificadas durante 4h a 90°. As áreas específicas foram obtidas pelo método BET.

- **Espectroscopia de UV-Vis por refletância difusa (UV-Vis RD):**As análises foram realizadas em um equipamento Cary 500 scan na faixa de 200 a 600 nm e foi utilizado sulfato de bário como padrão de reflexão. O calculo de energia de *band gap* (Eg), foi calculado a partir da Equação 2, sendo o coeficiente de absorção (α) e energia incidente (hv).

$$\alpha = \frac{B(hv - E_g)^{\frac{1}{2}}}{hv} \qquad \text{Equação 4.2.}$$

4.4 TESTES CATALÍTICOS

Foram realizados testes de oxidação e oxidação fotocatalítica para avaliar a atividade dos materiais NbO_2OH, Nb/B0 e Nb/V0 na remoção de cor do corante alaranjado de metila (AM). Os reagentes utilizados na realização dos testes catalíticos estão na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 **–** Reagentes utilizados nos testes catalíticos.

Reagente	Fórmula Molecular	Marca
Alaranjado de Metila	$C_{15}H_{15}N_3O_2$	MERCK
Peróxido de Hidrogênio	H_2O_2	VETEC

Fonte: Araújo (2016)

4.4.1 Teste de oxidação

Os testes de oxidação foram realizados em um recipiente de vidro com formato côncavo, nele foram adicionados 50 mL de solução aquosa de alaranjado de metila (30 ppm e PH=4,4), 100 μL, 300 μL, 500 μL de H_2O_2 mais o catalisador. Antes da adição foi peróxido de hidrogênio, os sólidos ficaram 30 min em contato com a solução de AM. A quantidade de NbO_2OH foi fixada em 25 mg e com os resultados de FRX variamos a quantidade dos materiais modificados para que eles ficassem

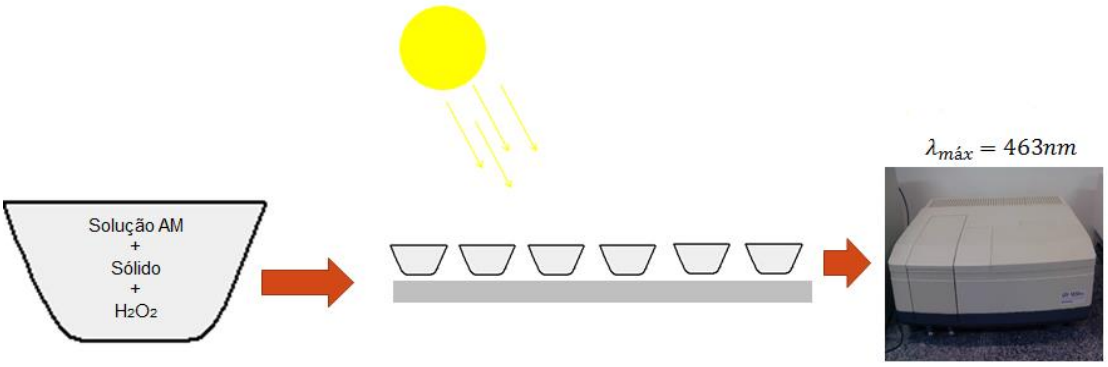
com a mesma quantidade em massa de NbO_2OH. As medidas foram feitas de 60 e 60 minutos durante 300 minutos e para acompanhar a remoção de cor do AM foram feitas medidas em um espectrofotômetro SHIMADZU modelo UV-1650PC usando o $\lambda_{máx} = 463nm$ do AM. A porcentagem de remoção de cor foi calcula a partir da Equação 4.3.

$$\%R = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} * 100 \qquad \text{Equação 4.3.}$$

4.4.2 Teste de oxidação fotocatalítica

Os testes de oxidação fotocatalítica foram realizados em um recipiente de vidro com formato côncavo, nele foi adicionado 50mL de uma solução aquosa de alaranjado de metila (30 ppm e PH=4,4) com 100 μL, 300 μL, 500 μL de H_2O_2 mais o catalisador, e tampado com uma placa de Petri. A quantidade de NbO_2OH foi fixada em 25 mg e com os resultados de FRX variamos a quantidade dos materiais modificados para que eles ficassem com a mesma quantidade de NbO_2OH. Antes da adição foi peróxido de hidrogênio, os sólidos ficaram 30 min em contato com a solução de AM. Os testes foram feitos com radiação solar como fonte de energia com índice de UV entre 10 e 11 segundo a Divisão de Satélites e Sistemas Ambientais (DAS) e temperatura de 38°C com variação de $\pm$1°C, e as medidas foram feitas de 30 e 30 min durante 240 min, para acompanhar a degradação de cor do corante foram feitas medidas em um espectrofotômetro SHIMADZU modelo UV-1650PC usando o $\lambda_{máx} = 463nm$ do AM. A porcentagem de remoção de cor para esse teste também foi calculada a partir da Equação 4.3. A Figura 4.2 ilustra como os testes de oxidação fotocatalítica foram realizados.

Figura 4.2 – Ilustração de como os testes de oxidação fotocatalítica foram realizados.



Fonte: Araújo (2016)

4.4.3 Estudo Cinético

O estudo cinético foi realizado utilizando o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood que comumente é usado para processos de catálise heterogênea. A expressão que explica esse modelo é

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r KC}{1+KC} \qquad \text{Equação 4.4.}$$

O termo r representa a velocidade de inicial da reação em função da concentração do corante, k_r é a constante de velocidade, K é a constante de equilíbrio e C é a concentração do corante (KUMAR, K. V; PORKODI, K.; ROCHA. F., 2008):

A Equação 4 pode ser expressada em função da concentração inicial ,$C_{0,}$ ou em termos da concentração no tempo, $C_{e,}$ do corante:

$$r_0 = \frac{k_r KC_0}{1+KC_0} \qquad \text{Equação 4.5}$$

$$r_0 = \frac{k_r KC_e}{1+KC_e} \qquad \text{Equação 4.6.}$$

Os Parâmetros k_r e K são funções de C_0 e C_e e podem ser expressadas pela linearização da equação (5) ou (6):

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K C_0}$$

Integrando a Equação 4 as constantes k_r e K podem ser calculadas admitindo que C = C_0 em t=0 e C =C em t=t:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + K(C_0 - C) = k_r K t \qquad \text{Equação 4.7}$$

Se o termo $KC \ll 1$ a Equação 4 é reduzida a:

$$r = k_r K C \qquad \text{Equação 4.8}$$

Integrando a Equação 8 e admitindo que C=C_0 em t=0 e C=C em t=t o expressão matemática do modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood é reduzida cinética de primeira ordem (KUMAR, K. V; PORKODI, K.; ROCHA. F., 2008):

$$-ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_1 t \qquad \text{Equação 4.9.}$$

Com a Equação 9 foi plotado o gráfico de –ln(C0/C) *versus* t que gerou uma reta linear e em seguida encontrar o valor da constante de velocidade de primeira ordem, K_1 (min^{-1}).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo da dissertação serão apresentados os resultados e discussões dos compósitos obtidos a partir do método de deposição-precipitação, que foi dividido em dois estudos:

I) caracterização do compósito Nb/B0 e Nb/V0;

II) estudo da atividade catalítica dos compósitos.

No estudo I, quando necessário, as caracterizações dos materiais percussores B0 e V0 serão apresentados para comparação. No estudo II a avalição da influência do suporte na atividade nas reações de oxidação e oxidação fotocatalítica.

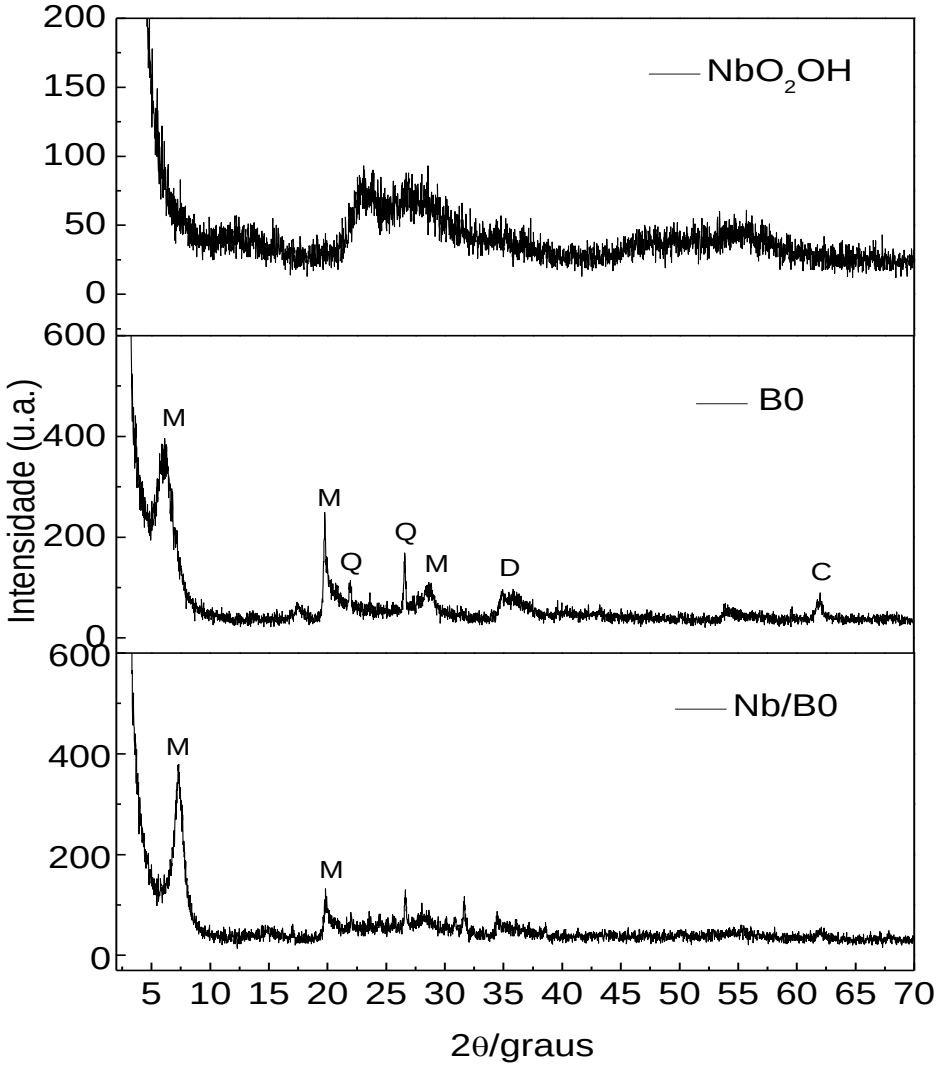
5.1 CARACTERIZAÇÕES DO COMPÓSITO

5.1.1 Difratometria de raios X dos compósitos.

Na Figura 5.1 está apresentando os difratogramas obtidos do suporte B0, do compósito Nb/B0 e do NbO_2OH. Os resultados mostraram que a B0 contém os padrões referentes do argilomineral montmorillonita (2θ= 6,10°; 2θ= 28,23° e 2θ= 19,76°), confirmando sua predominância na fase desta argila (ZHANG et al,2015; SAHIM, KAYA e SAKA, 2015.). O difratograma também indicou a presença de impurezas como quartzo (2θ= 26,61 e 2θ= 21,93), calcita (2θ= 62,02) e dolomita (2θ= 34,93) (SAHIM, KAYA e SAKA, 2015; MASINDI e GITARI, 2015).

Os resultados do difratograma do compósito Nb/B0 mostrou que ocorreu uma diminuição da intensidade da reflexão do pico principal quando o NbO_2OH foi adicionado na argila e que houve um deslocamento do ângulo de difração de 2θ= 6,10° para 2θ=7,3° e por consequência a diminuição do espaçamento basal, como mostra a Figura 5.1. Fazendo o cálculo do espaçamento basal utilizando a Lei de Bragg, Equação 4.1, para o pico principal da argila B0 foi obtido o espaçamento basal de 14,53 Å e para o compósito Nb/B0 um espaçamento basal de 12,13 Å. O difratograma do NbO_2OH mostrou que não aparecem picos definidos, indicando que ele apresenta uma estrutura amorfa (ESTEVES et al 2008; BERTOLINI et al, 2005).

Figura 5.1 – Difratograma de raios-X do compósito Nb/B0, da argila B0 e do NbO_2OH. (M- montmorillonita, Q- quartzo, D- dolomita e C- calcita).



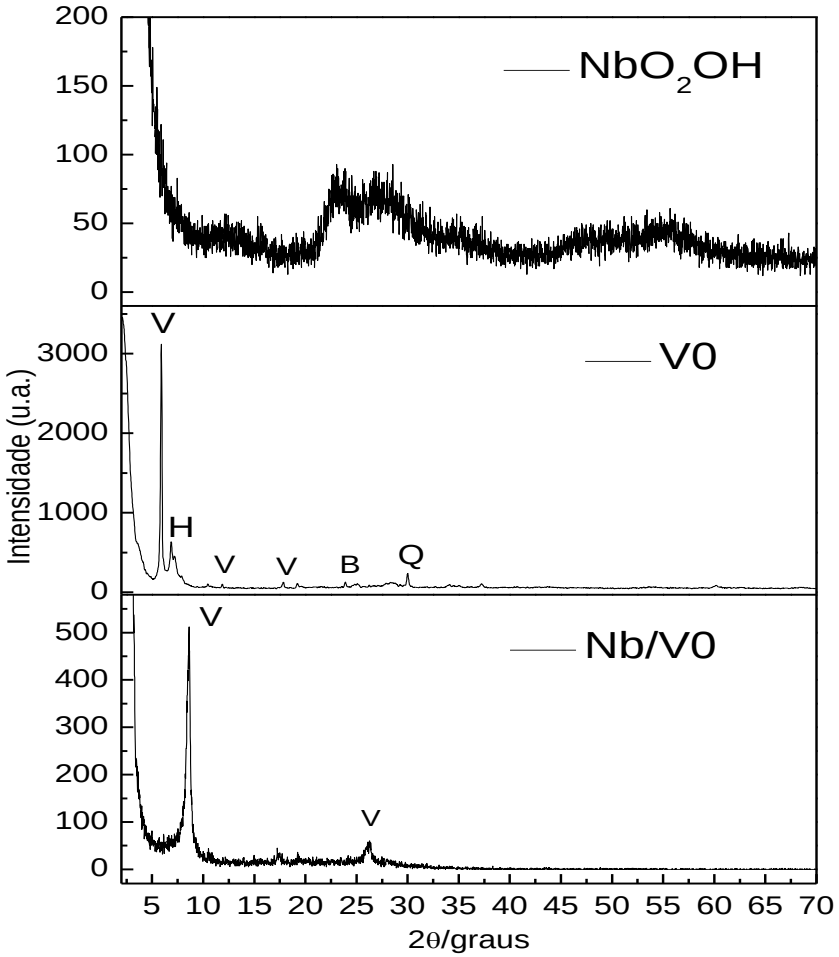
Fonte: Araújo (2016)

Para o compósito Nb/B0 o difratograma não mostrou nem um padrão referente ao material NbO_2OH justamente por ele apresentar uma estrutura amorfa, então para visualizar sua estrutura nas argilas modificadas foi utilizado a técnica de espectroscopia de adsorção na região do infravermelho.

O difratograma do suporte V0 apresentado na Figura 5.2 mostrou a reflexão do plano principal d(001) do argilomineral vermiculita em 2θ= 6,0° que resultou no espaçamento basal de 14,7 Å e que caracteriza que a argila possui uma estrutura lamelar formada pelo empilhamento de lamelas. Mais reflexões de vermiculita são observadas em 2θ= 11,85°, 2θ= 17,86° e 2θ= 19,25° (SANTOS et al 2016). A vermiculita também é formada por diversos minerais como clorita, biotita, piroxenita,

flopita, talco e outros argilominerais (UGARTE; SAMPAIO; FRANÇA, 2005). A uma reflexão característica da biotita em 2θ= 24°. Segundo o relatório técnico do CETEM a Vermiculita de Santa Luzia (PB) têm em sua estrutura camadas mistas interestratificadas, o suporte em estudo mostrou reflexão em 2θ= 7,0° e 2θ= 10,5° do mineral interestratificado do tipo hidrobiotita que é formado de vermiculita/biotita, a hidrobiotita também foi identificada em trabalhos de Santos et al 2016 e Sis e Uysal, 2014. A reflexão em 2θ= 30,1° é impureza de quartzo.

Figura 5.2 **–** Difratograma de raios-X do compósito Nb/V0, da argila V0 e do NbO_2OH. (V- vermiculita B- biotita, H- hidrobiotita e Q- quartzo).



Fonte: Araújo (2016)

Assim como para compósito Nb/B0 o difratograma do compósito Nb/V0 mostrou que ocorreu uma diminuição na intensidade das reflexões quando o Oxihidróxido de nióbio foi adicionado e que ocorreu um deslocamento para um ângulo de difração maior, 2θ= 8,71°, e por consequência a diminuição do

espaçamento basal de 14,7 para 10,2 Å, mostrado na Figura 5.2. O trabalho de Batista (2014) indicou que o compósito oxihidróxido de nióbio/vermiculita tem o espaçamento basal de 10 Å, logo o compósito estudado neste trabalho está de acordo com dados da literatura.

Como o DRX do NbO_2OH não mostrou picos definidos, indicando que o material apresenta uma estrutura amorfa, o difratograma do compósito Nb/V0 assim como do Nb/B0 não mostrou nem uma reflexão do material, justamente por ele apresentar a estrutura amorfa, então para visualizar a estrutura do NbO_2OH nas argilas modificadas foi necessário fazer a análise na técnica de espectroscopia de adsorção na região do infravermelho.

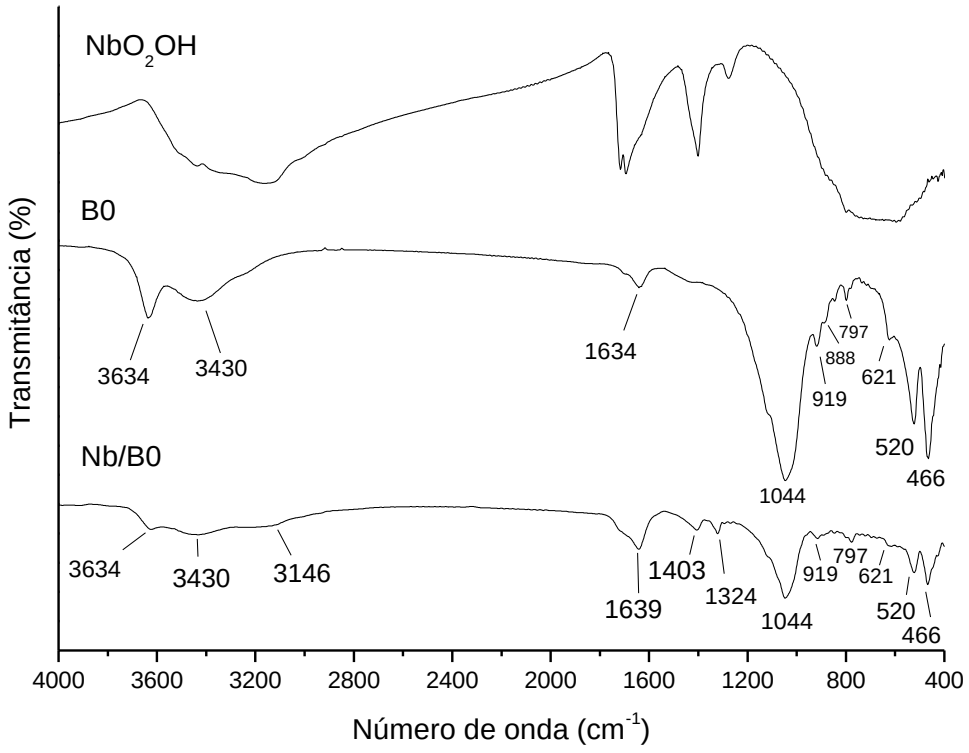
5.1.2 Caracterização dos compósitos por infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

Na Figura 5.3 está apresentando o espectro de infravermelho do suporte B0 com as principais bandas de absorção destacadas. A banda em 3634 cm^{-1} é referente ao estiramento vibracional do grupo OH da montmorillonita, que é o argilomineral predominante na fase da argila bentonita, e as bandas em 3430 cm^{-1} e 1639 cm^{-1} são referentes ao estiramento vibracional do grupo OH e a deformação H-O-H da água adsorvida. A banda 1044 cm^{-1} é o estiramento vibracional do grupo Si-O (EREN e AFSIN, 2008). As bandas que correspondem às deformações Al-Al-OH, Al-Fe-OH e Al-Mg-OH são observadas, respectivamente, em 919, 888 e 847 cm^{-1}. A banda 621 cm^{-1} é atribuída ao acoplamento Al-O e Si-O vibracional fora do plano e as bandas de adsorção 520 e 466 cm^{-1} correspondem respectivamente às deformações Al-O-Si e Si-O-Si. A banda que está acentuada em 797 cm^{-1} indica a presença de quartzo na argila, o que corrobora com os resultados de DRX da argila. (ZHIRONG,UDDIN e ZHANXUE,2011 ; MA et al, 2016).

No espectro do infravermelho do compósito Nb/B0, apresentado ainda na Figura 5.3, observa-se o aparecimento de novas bandas que são referentes ao material NbO_2OH e a diminuição na intensidade das bandas referentes a argila bentonita. De acordo com Heitmann et al (2016) e Esteves et al (2008) uma banda característica do oxidohidróxido de nióbio é a banda 3146 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento do grupo OH do Nb-OH do próprio material (a Figura 5.4 mostra a ampliação do número de onda de 4000 a 2400 cm^{-1} para melhor visualização da

banda 3146 cm^{-1} do compósito Nb/B0). As bandas nas posições 1403 cm^{-1} e 1324 cm^{-1} são referentes a impureza deixada do sal complexo usado na síntese do NbO_2OH (ESTEVES et al 2008; CAVALCANTE et al 2015).

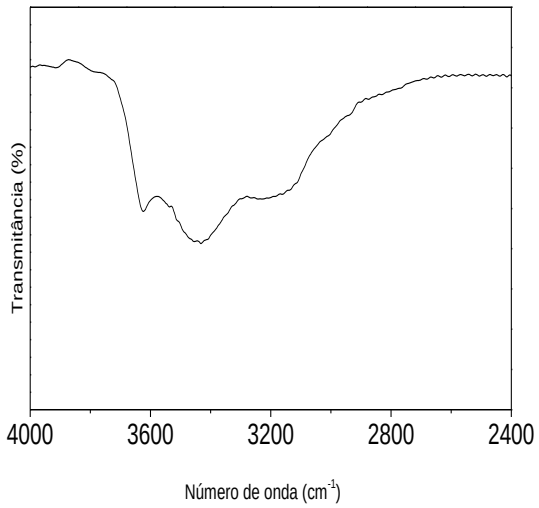
Figura 5.3 – Espectro de infravermelho dos materiais NbO_2OH, B0 e Nb/B0.



Fonte: Araújo (2016)

No espectro do material NbO_2OH, Figura 5.3, é observado uma banda em 505 cm^{-1} que é atribuído as vibrações angulares Nb-O-Nb (ESTEVES et al 2008), porém ela não é observada no material Nb/B0, provavelmente, devido ao efeito de sobreposição pois o suporte B0 apresentar bandas na mesma região que o material e com intensidades maiores. Ainda no oxihidróxido de nióbio, há bandas em 884 cm^{-1} e 585 cm^{-1} que podem estar atribuídas a estrutura amorfa do material também (ESTEVES et al 2008) corroborando com os resultados de DRX. O Anexo 2 está a Tabela com as principais bandas de absorção do NbO_2OH.

Figura 5.4 – Ampliação do número de onda de 4000 a 2400cm^{-1} do compósito Nb/B0.



Fonte: Araújo (2016)

A Tabela 5.1 sumariza as principais bandas de absorção do material compósito Nb/B0.

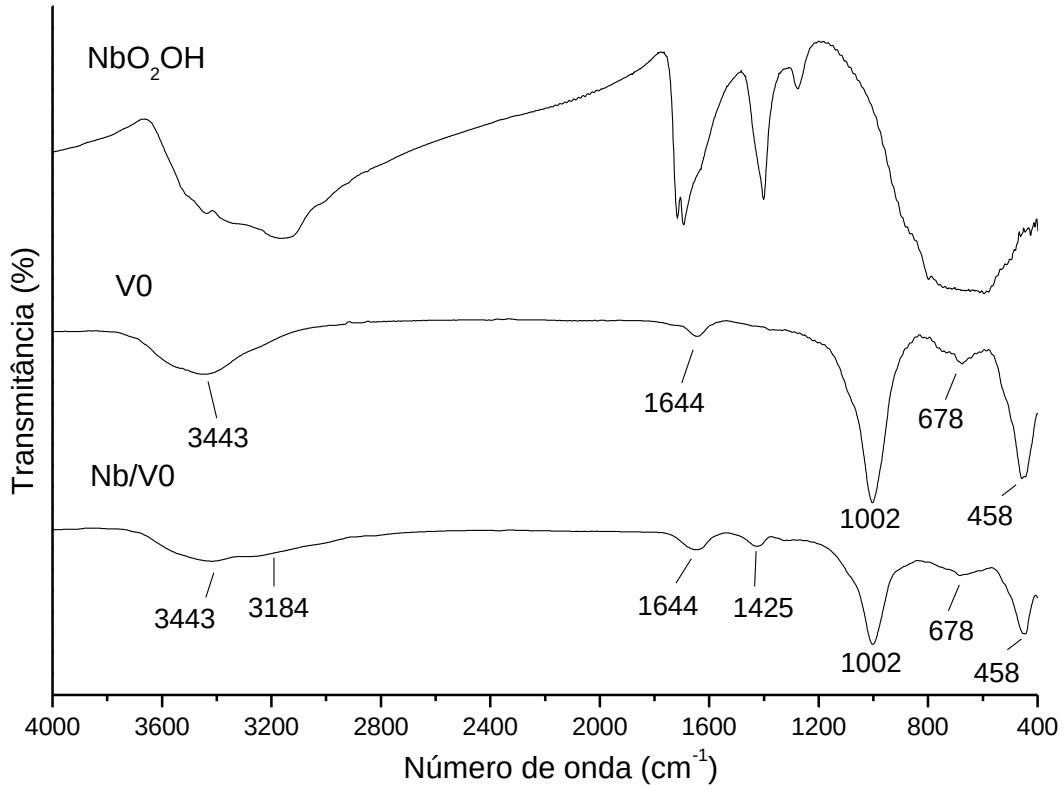
Tabela 5.1 – Atribuição e posição das bandas do espectro de infravermelho do compósito Nb/B0.

Atribuição das bandas do espectro de infravermelho do compósito Nb/B0	
Posição (Número de onda cm^{-1})	Atribuição
3634	Estiramento do grupo OH estrutural
3430	Estiramento do grupo OH da água
3146	Estiramento do grupo OH do Nb-OH
1639	Deformação H-O-H da água
1403	Impureza do sal complexo
1324	Impureza do sal complexo
1044	Estiramento do grupo Si-O
919	Deformação Al-Al-OH
797	Estiramento Si-O do quartzo
621	Acoplamento Al-O e Si-O fora do plano
520	Deformação Al-O-Si
466	Deformação Si-O-Si

Fonte: Araújo (2016)

O espectro de infravermelho do suporte V0 antes da modificação com NbO_2OH está mostrado na Figura 5.5. As bandas características da argila vermiculita estão na posição 3444 cm^{-1} e em 1644 cm^{-1} que são, respectivamente, referentes ao estiramento e a deformação do grupo OH da água adsorvida no material. A banda intensa na posição 1002 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento de Si-O-Si e Si-O-Al. (ALVES et al 2007). Na posição 678 cm^{-1} a banda refere-se à deformação Al-O e na posição 458 cm^{-1} refere-se à deformação Si-O-Si. (SANTOS et al 2016[a] e SANTOS et al 2015[b]).

Figura 5.5 – Espectro de infravermelho dos materiais NbO_2OH, V0 e Nb/V0.



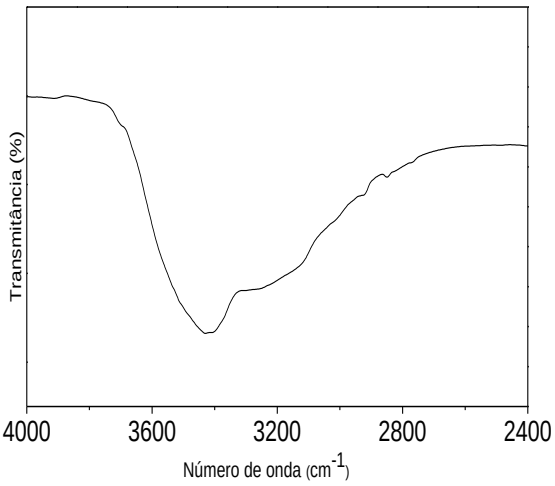
Fonte: Araújo (2016)

Na Figura 5.5 está apresentado o espectro de infravermelho do compósito Nb/V0, novamente do suporte V0 e do NbO_2OH para comparação. Assim como no compósito Nb/B0, também é possível observar o aparecimento de novas bandas no compósito Nb/V0. Como já reportado na literatura a banda na posição 3184 cm^{-1} é característica do oxihidróxido de nióbio e se refere ao estiramento do grupo OH do Nb-OH (a Figura 5.6 mostra a ampliação do número de onda de 4000 a 2400 cm^{-1}

para melhor visualização da banda 3184 cm^{-1} do compósito Nb/V0). Já a banda na posição 1425 cm^{-1} é referente à impureza do sal complexo utilizado para a síntese do NbO_2OH. (ESTEVES et al 2008; CAVALCANTE et al 2015).

Como já mencionado o material NbO_2OH apresenta uma banda na posição 505 cm^{-1} que é atribuído as vibrações angulares Nb-O-Nb (Esteves et al 2008), porém ela também não é observada no material Nb/V0 devido ao efeito de sobreposição pois o suporte V0 apresentar bandas na mesma região que o material. Ainda no oxihidróxido de nióbio, há bandas em 884 e 585 cm^{-1} que podem estar atribuídas a estrutura amorfa do material (Esteves et al 2008) corroborando com os resultados de DRX.

Figura 5.6 - Ampliação do número de onda de 4000 a 2400cm^{-1} do compósito Nb/V0.



Fonte: Araújo (2016)

A Tabela 5.2 sumariza a atribuição das bandas principais do material compósito Nb/V0.

Tabela 5.2 – Atribuição e posição das bandas do espectro de infravermelho do compósito Nb/V0.

Atribuição das bandas do espectro de infravermelho do compósito Nb/B0	
Posição (Número de onda cm^{-1})	Atribuição
3443	Estiramento do grupo OH estrutural
3184	Estiramento do grupo OH do Nb-OH
1644	Deformação do grupo OH da água
1425	Impureza do sal complexo
1002	Estiramento dos grupos Si-O-Si e Si-O-Al
678	Deformação Al-O-Si
458	Deformação Si-O-Si

Fonte: Araújo (2016)

5.1.3 Estudo de composição química e morfologia.

A Tabela 5.3 mostra os resultados de composição química para cada material que foram obtidos pela análise de FRX. Os dados mostraram que a porcentagem de massa de cada óxido presente no material B0 diminuiu no compósito Nb/B0, esta diminuição ocorreu justamente pelo aparecimento de nióbio, 38,95%, confirmando a adição do oxihidróxido de nióbio no compósito. Além disso, é notável a presença de sódio, 4,80%, no material NbO_2OH e um aumento de sódio de 0,82% para 7,37% no compósito Nb/B0, ele é resultante do agente de precipitação NaOH utilizado na síntese, que provavelmente não foi totalmente removido durante o processo de lavagem.

Os dados mostraram (Tabela 5.3) o mesmo comportamento do Nb/B0 para o Nb/V0, ou seja, a porcentagem de massa de cada óxido presente no material V0 diminuiu no compósito Nb/V0, esta diminuição ocorreu justamente pelo aparecimento do nióbio, 43,05%, confirmando a adição do NbO_2OH no compósito Nb/V0 e diferenciando apenas na quantidade de sódio que não houve aumento da V0 para o compósito Nb/V0, que provavelmente o sódio pode ter sido removido durante o processo de lavagem.

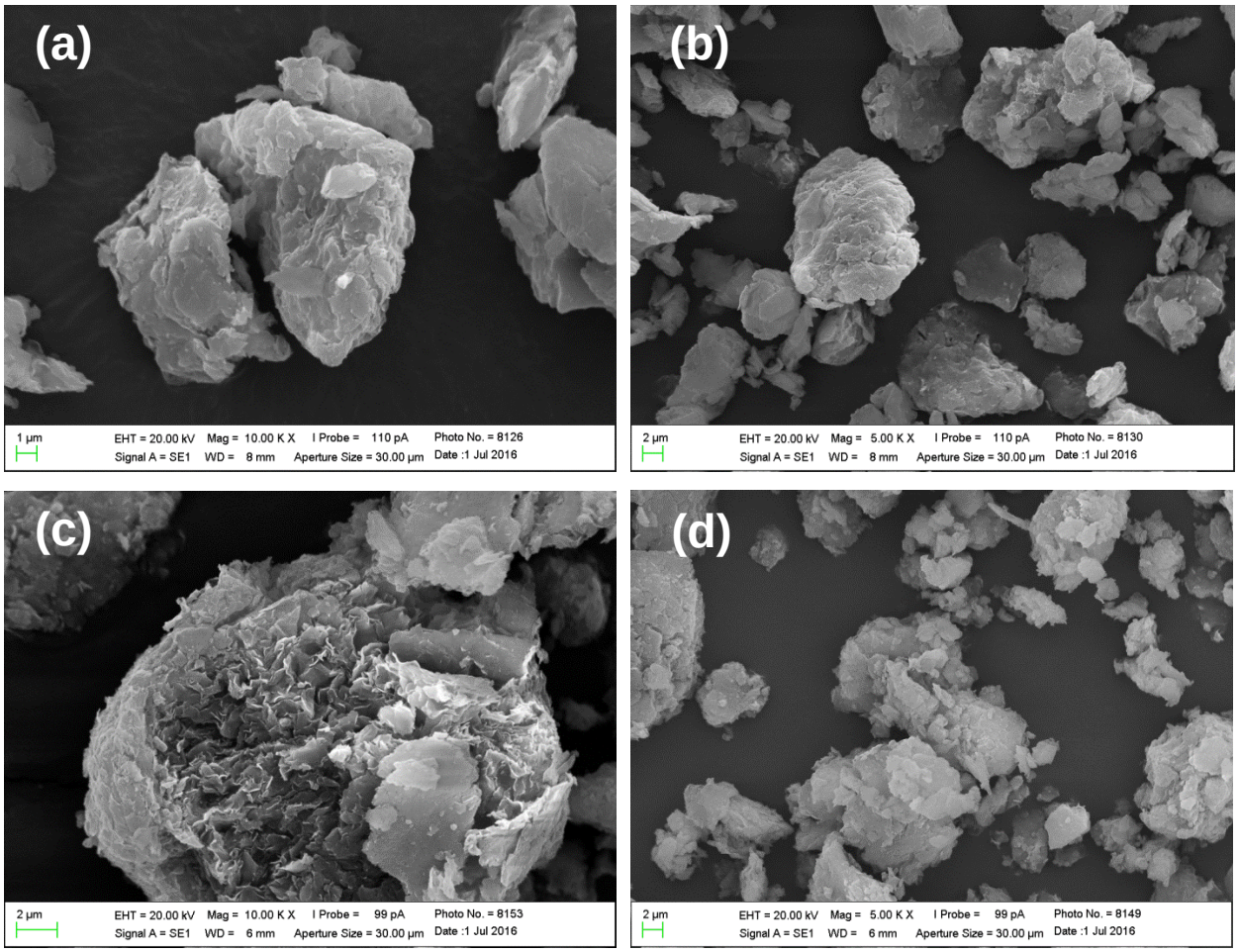
Tabela 5.3 **–** Dados da composição química do oxihidróxido de nióbio, da bentonita, vermiculita e dos compósitos Nb/B0 e Nb/V0.

	Composição Química (% massa)								
Amostra	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	NbO	CaO	TiO_2
NbO_2OH	-	-	-	-	4,80	-	95,20	-	-
B0	53,81	20,70	2,41	18,74	0,82	0,51	-	2,56	0,45
Nb/B0	35,14	12,49	1,09	3,18	7,37	0,31	38,95	1,28	0,19
V0	32,24	12,34	18,09	29,00	1,64	3,53	-	0,63	2,53
Nb/V0	22,40	6,95	10,81	11,24	1,23	2,51	43,05	0,48	1,33

Fonte: Araújo (2016)

Analisando as micrografias do material B0 e do compósito Nb/B0, observa-se que, o material B0 apresentado na Figura 5.7 (a) e (b), apresenta uma morfologia lamelar (ROSSETO et al 2009). Ao comparar as imagens do material B0 e do compósito Nb/B0, na Figura 5.7 (c) e (d), pode-se observar que o material Nb/B0 continua com a morfologia lamelar, corroborando com os resultados de DRX, e com a presença de aglomerados na superfície das lamelas, após a adição do oxihidróxido de nióbio.

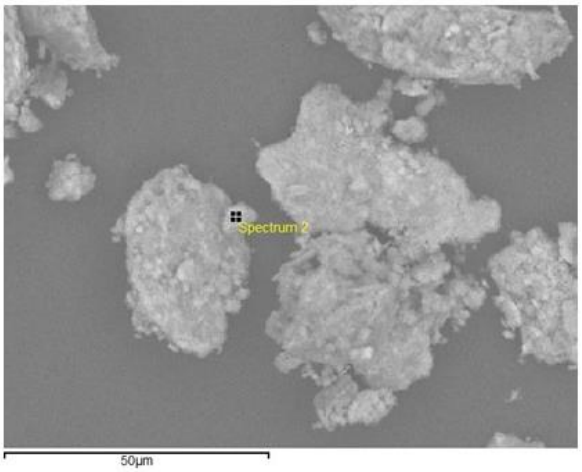
Figura 5.7 – micrografias da argila bentonita (a) e (b) e do compósito Nb/B0 (c) e (d).



Fonte: Araújo (2016)

A análise de EDS pontual foi realizada, Figura 5.8, para confirmar se esse aglomerado na superfície da lamela é o oxihidróxido de nióbio, nela é possível observar a micrografia da amostra e a porcentagem em massa de cada elemento presente no compósito. Neste ponto do material observa-se a presença dos elementos presentes na argila e mais 24,44% de nióbio dando a indicativa que o NbO_2OH realmente foi adicionado na argila Bentonita formando assim o compósito Nb/B0.

Figura 5.8 – Espectroscopia de energia dispersiva pontual do compósito Nb/B0.

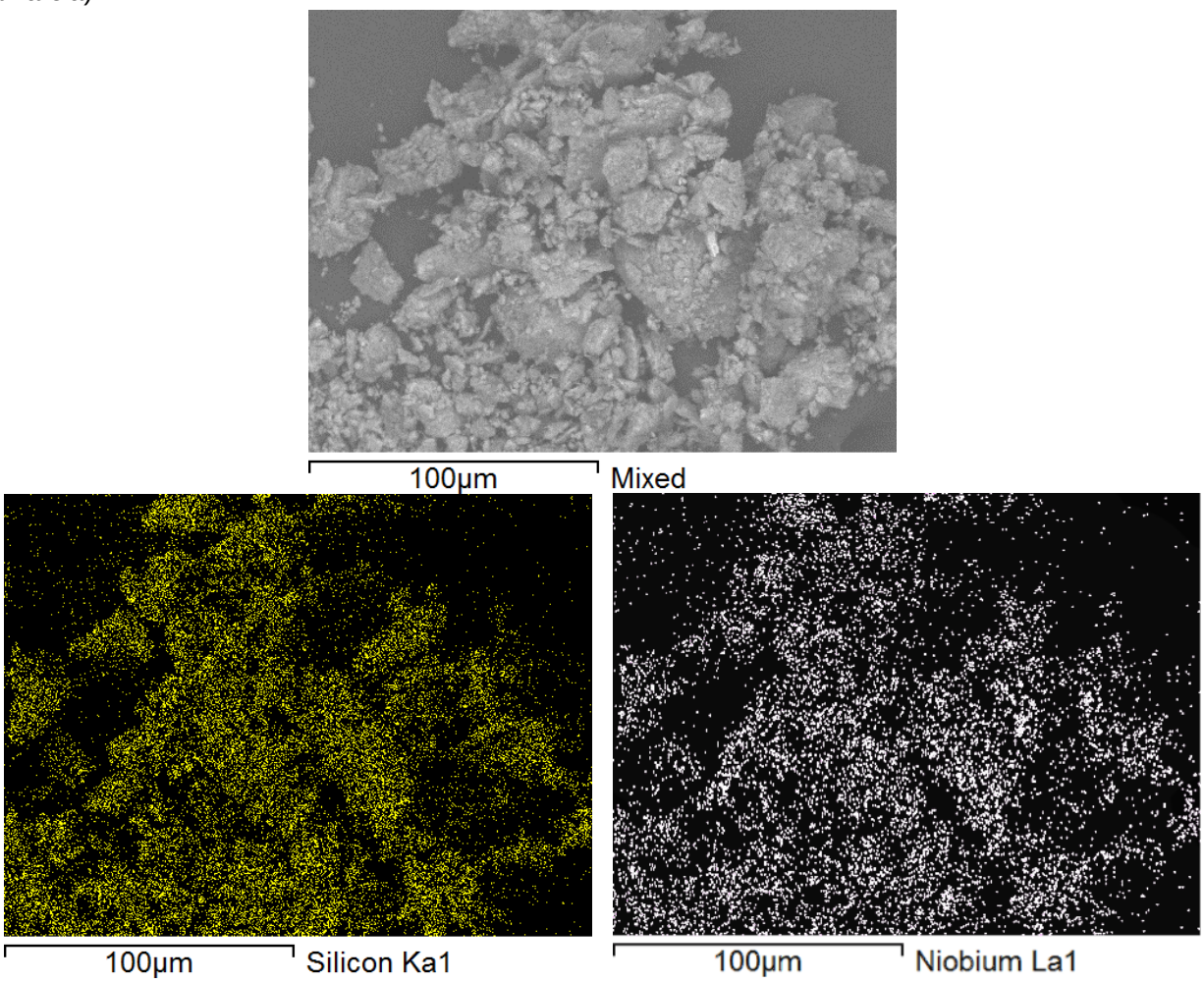


Elemento	Massa (%)
Sódio	6,70
Magnésio	1,81
Alumínio	11,30
Silício	31,31
Potássio	1,43
Cálcio	4,02
Titânio	1,50
Ferro	17,49
Nióbio	24,44

Fonte: Araújo (2016)

A análise de mapeamento foi realizada para compósito Nb/B0 para verificar a distribuição homogênea dos elementos nióbio, depois da adição do oxihidróxido de nióbio, e silício que é o elemento predominante na estrutura da argila. A Figura 5.9 apresenta a imagem de MEV e de mapeamento do Nb (cor branca) e Si (cor amarela). Para o compósito Nb/B0 quantidade de nióbio detectada está bastante homogênea, podendo então confirmar uma boa dispersão do oxihidróxido de nióbio no suporte.

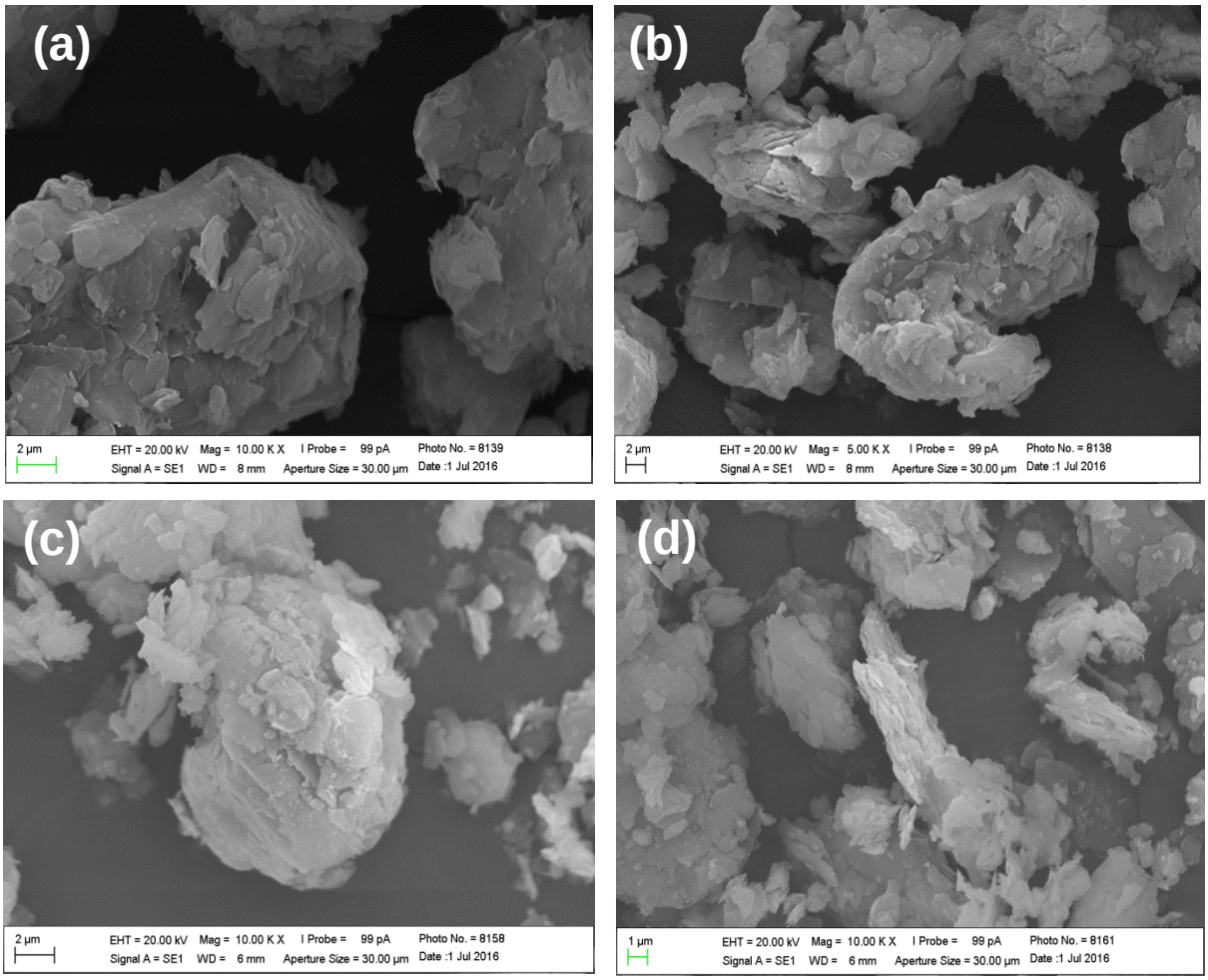
Figura 5.9 – Micrografia do compósito Nb/B0 e mapeamento de Nb (cor branca) e silício (cor amarela).



Fonte: Araújo (2016)

Os resultados obtidos por MEV do suporte V0 e do compósito Nb/V0 estão apresentados na Figura 5.10. Para a vermiculita, V0, observa-se uma estrutura lamelar bem definida com diferentes tamanhos de partícula que é característica da argila vermiculita. A micrografia do compósito Nb/V0 Figura 5.10 (c) e (d) mostrou que o suporte continua com uma estrutura lamelar, como mostra o resultado de DRX, e que ao redor das lamelas a uma formação de aglomerados com partículas de forma e tamanhos irregulares que são resultantes da adição do oxihidróxido de nióbio no suporte V0.

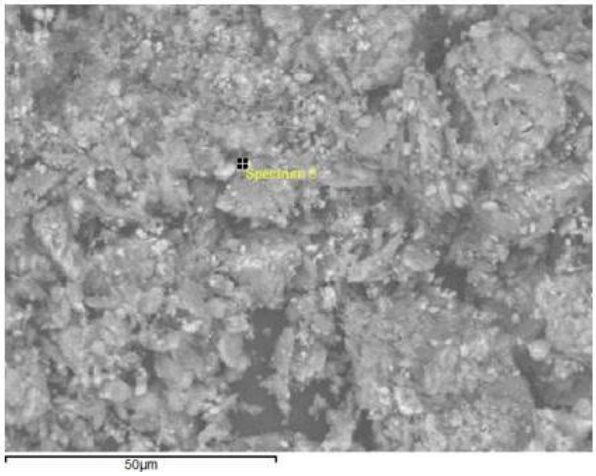
Figura 5.10 – Micrografias da argila vermiculita (a) e (b) e do compósito Nb/V0 (c) e (d).



Fonte: Araújo (2016)

Foi realizada também a análise de EDS pontual para o compósito Nb/V0 e nela é possível observar a micrografia e a porcentagem em massa de cada elemento presente na estrutura do compósito, Figura 5.11. No ponto em que foi realizada a medida observa-se a presença de 30,46% de nióbio podendo confirmar que o NbO_2OH realmente foi adicionado no suporte V0 formando o compósito Nb/V0.

Figura 5.11 – Espectroscopia de energia dispersiva pontual do compósito Nb/V0

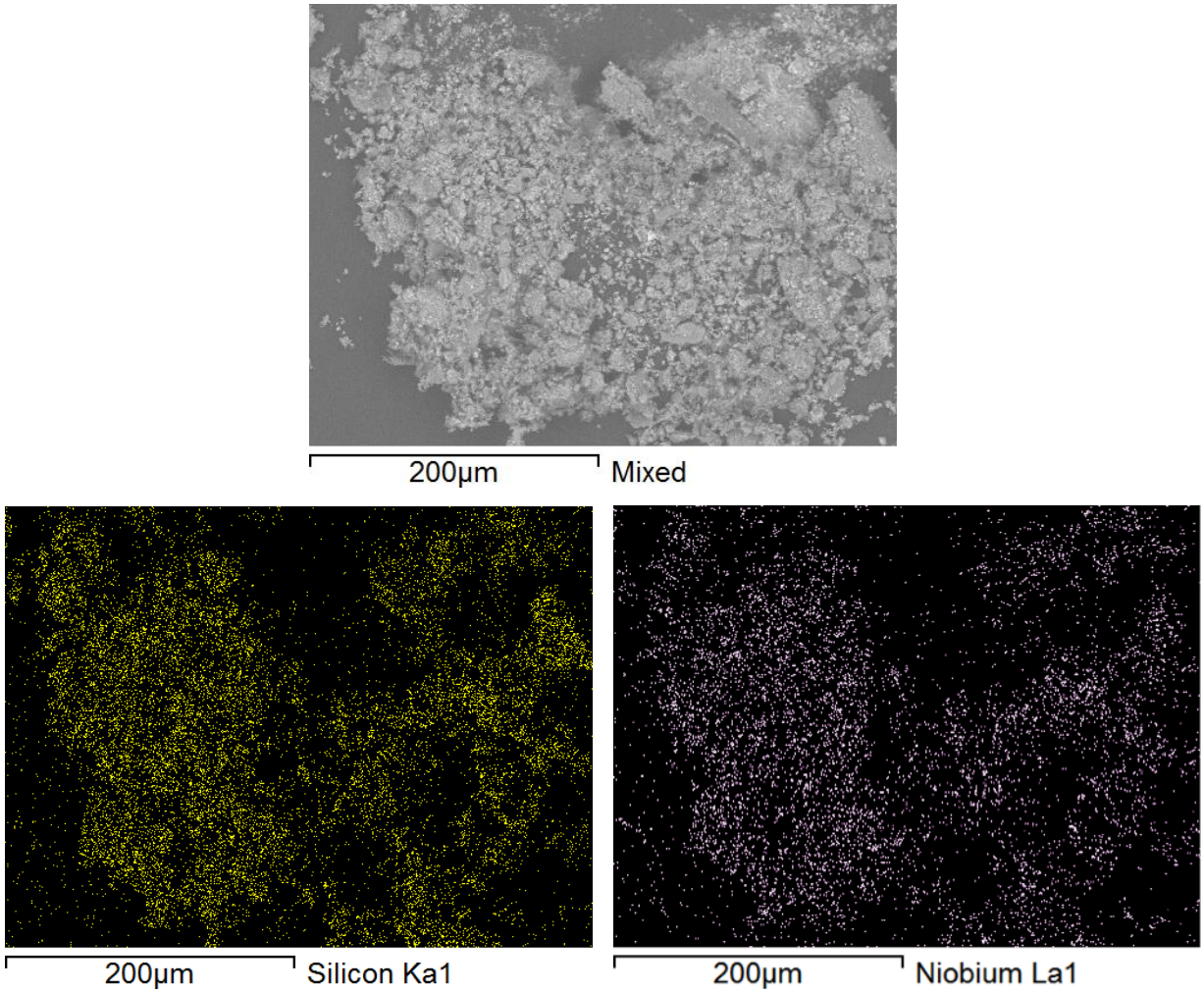


Elemento	Massa (%)
Sódio	3,87
Magnésio	11,23
Alumínio	7,19
Silício	25,28
Potássio	4,86
Cálcio	0,36
Titânio	2,00
Ferro	14,75
Nióbio	30,46

Fonte: Araújo (2016)

Assim como para o compósito Nb/B0 o mapeamento também foi realizado para o compósito Nb/V0 para analisar se a uma distribuição homogênea do nióbio no suporte depois da adição do oxihidróxido de nióbio. Na Figura 5.12 está o mapeamento do Si (cor amarela) e Nb (cor branca), que mostra que as partículas de nióbio detectadas também estão bastante homogêneas, o que confirma uma boa dispersão do NbO_2OH no suporte V0.

Figura 5.12 – Micrografia do compósito Nb/V0 e mapeamento de Nb (cor branca) e silício (cor amarela).



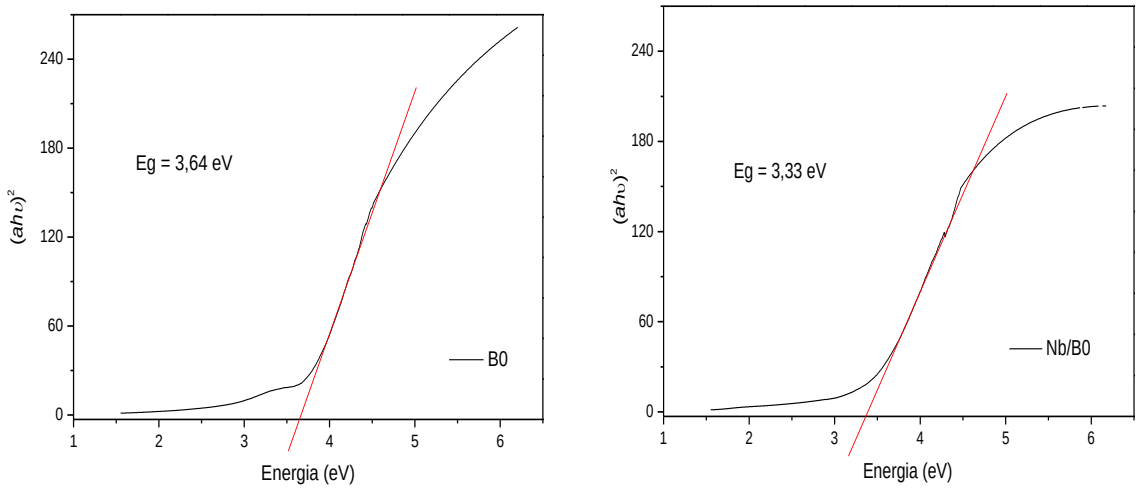
Fonte: Araújo (2016)

5.1.4 Espectroscopia de UV-Vis por refletância difusa (UV-Vis RD).

Com a análise de UV-vis por refletância difusa foi obtido os dados de valores de energia de *band gap* que é a energia mínima necessária para excitar o elétron da banda de valência para a banda de condução de um semicondutor. A Figura 5.13 está apresentado o gráfico de coeficiente de absorção em função da energia fornecida e os valores de *bang gap* para o material B0 e o compósito Nb/B0. Observa-se que o valor do *band gap* para o material B0 é de 3,64eV e para o compósito Nb/B0 é de 3,33eV, que caiu provavelmente devido a adição do NbO_2OH, que apresenta um *band gap* de 3,21eV (gráfico está em Anexo 1). Segundo SUIB (2013) e NOGUEIRA E JARDIM (1998) semicondutores apresentam valores de *band*

gap entre 1 e 3,8eV, ou seja, os sólidos B0 e Nb/B0 se enquadram com os valores encontrados na literatura.

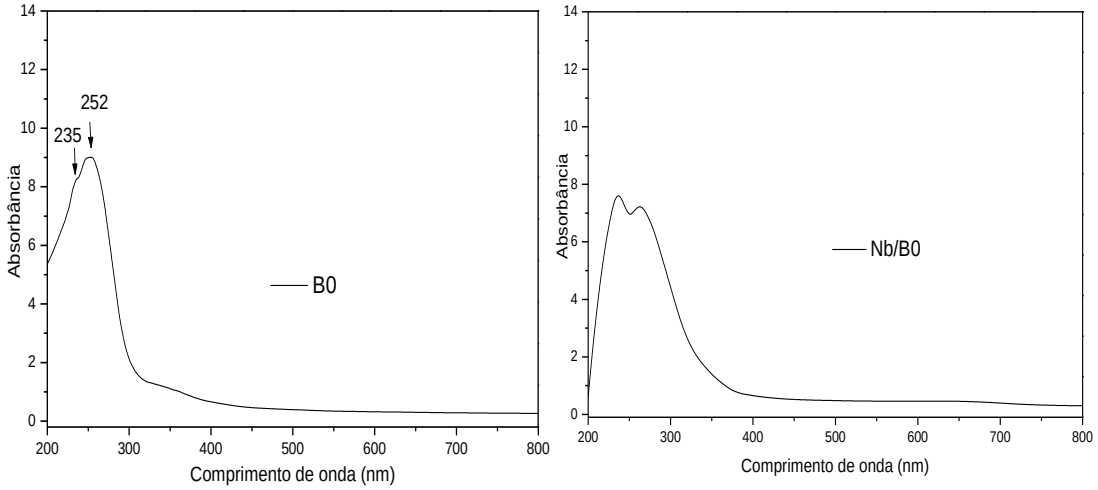
Figura 5.13 – Gráficos do coeficiente de absorção em função da energia fornecida para a excitação eletrônica e seus respectivos valores de *band gap* para os materiais B0 e Nb/B0.



Fonte: Araújo (2016)

Os espectros de UV-Vis RD do suporte B0 e do compósito Nb/B0 são mostrados na Figura 14.

Figura 14 – Espectro de absorbância de UV-Vis RD do suporte V0 e compósito Nb/V0.



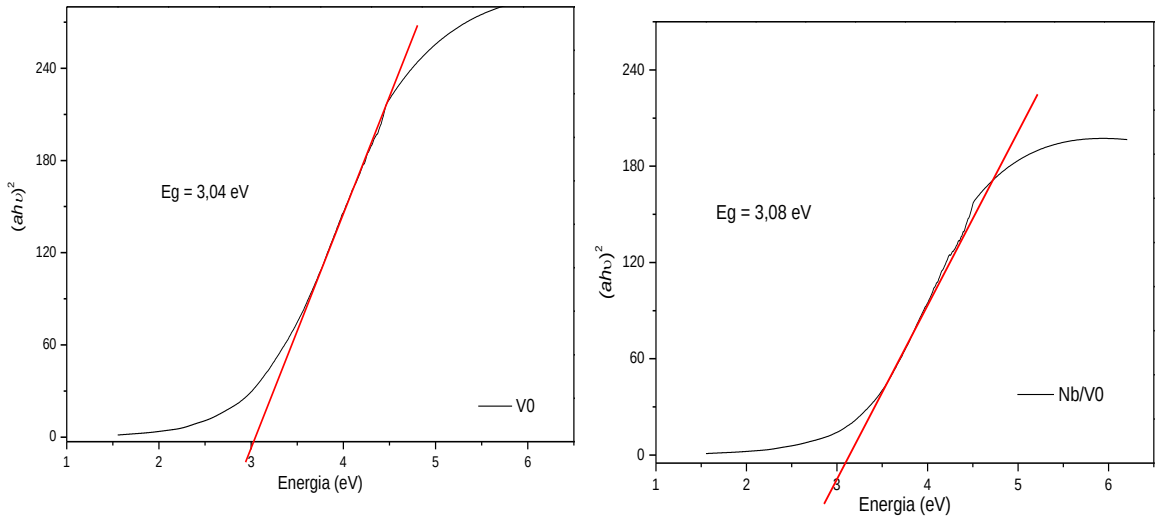
Fonte: Araújo (2016)

O espectro da argila bentonita é determinado pelo Fe^{3+} octaédrico. Esta argila apresenta bandas de transição em 235 nm e 252 nm que são caracteristicamente do argilomineral montmorillonita e ambas as bandas são atribuídas ao Fe^{3+} octaédrico

(KARICKHOFF; BAILEY 1973). No espectro do compósito Nb/B0 apresentou bandas semelhantes a seus materiais percussores, porém com intensidades menores e um pequeno deslocamento das bandas do Fe^{+3} octaédrico devido a adição do NbO_2OH na estrutura do suporte B0.

A Figura 5.15 mostra o gráfico de coeficiente de absorção em função da energia fornecida e os valores de *band gap* para a Vermiculita, V0, e para o compósito Nb/V0. Para o suporte V0 o valor de *band gap* obtido foi de 3,04 eV e para o compósito Nb/V0 foi de 3,08 eV. Diferente do compósito Nb/B0, o *band gap* do compósito Nb/V0 não mudou significativamente comparado com o seu suporte, este comportamento pode ser atribuído ao próprio suporte V0 que apresenta uma menor energia para a formação do par elétron/buraco do que o material NbO_2OH, como mostra os gráficos. Ambos os materiais também apresentam valores de *band gap* que estão de acordo SUIB (2013) e NOGUEIRA E JARDIM (1998) para materiais semicondutores.

Figura 5.15 – Gráficos do coeficiente de absorção em função da energia fornecida para a excitação eletrônica e seus respectivos valores de *band gap* para os materiais V0 e Nb/V0.

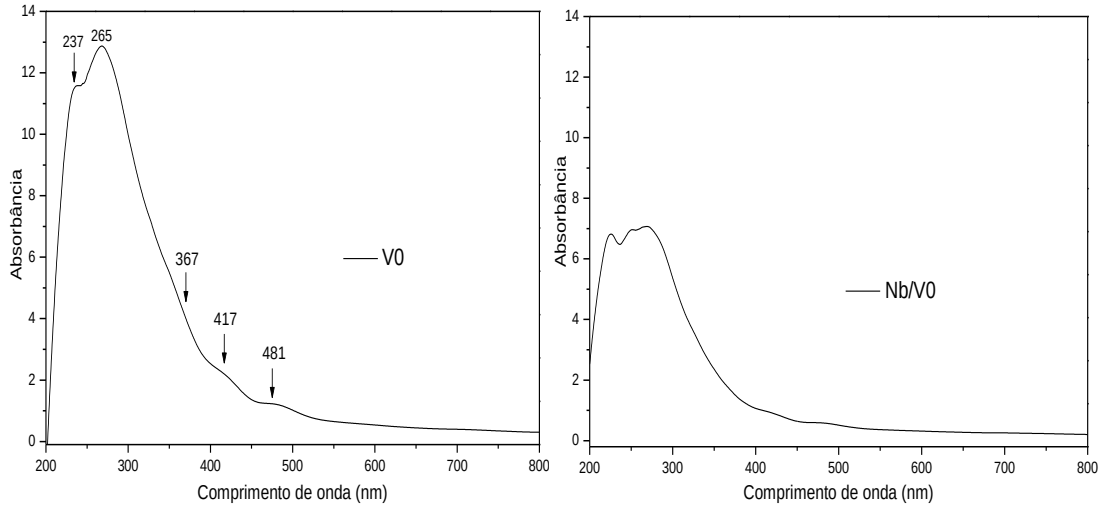


Fonte: Araújo (2016)

Os espectros de absorbância de UV-Vis RD do suporte V0 e do compósito Nb/V0 são mostrados na Figura 16. O espectro da vermiculita é determinado pelo Fe^{+3} tetraédrico e octaédrico. As bandas próximas de 237 nm e 265 nm são atribuídas ao Fe^{+3} tetraédrico e octaédrico, respectivamente, presente no material. As bandas 367 nm, 417 nm e 484 nm são atribuídos ao grupamento do óxido de

ferro (Fe_2O_3) do próprio material (STAWINSKI et al 2016; KARICKHOFF; BAILEY, 1973). No espectro do compósito Nb/V0 apresentou bandas semelhantes a seus materiais percussores, porém com intensidades menores e um pequeno deslocamento das bandas do Fe^{+3} (tetraédrico e octaédrico) e do grupamento do óxido de ferro devido a adição do NbO_2OH na estrutura do material V0.

Figura 5.16 – Espectro de absorbância de UV-Vis RD do suporte V0 e compósito Nb/V0.

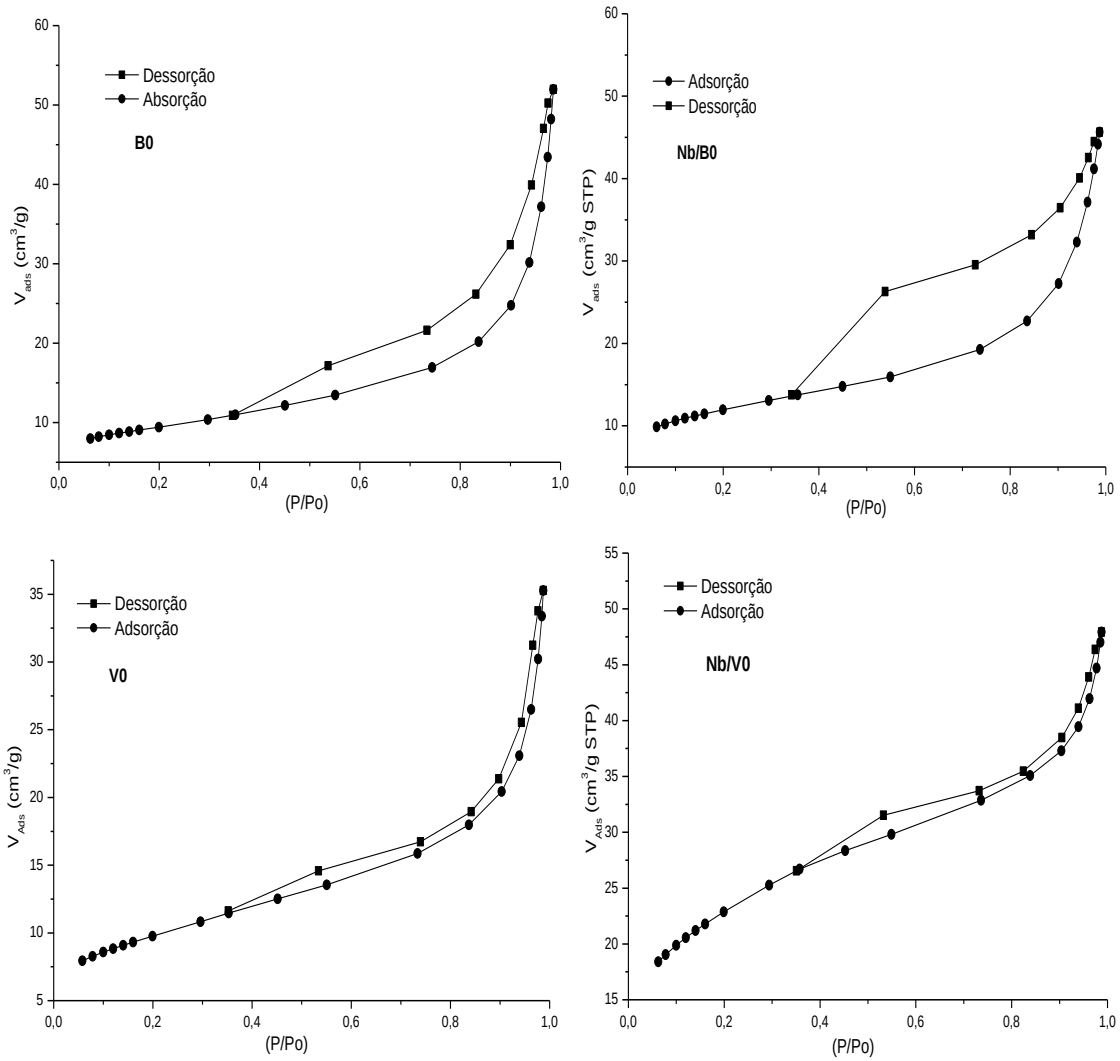


Fonte: Araújo (2016)

5.1.5 Isotermas de adsorção/dessorção de N_2.

A Figura 5.17 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de N2 das amostras B0, Nb/B0, V0 e Nb/V0. Para todos os materiais as isotermas, de acordo com a classificação da IUPAC, podem ser classificadas como sendo do tipo III indicando que os sólidos são não porosos. Esse tipo de isoterma é característica de agregados de partículas em forma de placas, típicos de materiais como as argilas. Quanto ao tipo de histerese, todas as amostras podem ser classificadas como sendo histerese do tipo H3, de acordo com a classificação da IUPAC, que tem característica de materiais que consistem de aglomerados de partículas em forma de placas (lamelas) (LEOFANTI et al 1998; HU et al 2006; DEBEK et al 2015).

Figura 5.17 – Isotermas de adsorção/dessorção de N2 das amostras B0, Nb/B0, V0 e Nb/V0.



Araújo (2016)

A Tabela 5.4 apresenta os valores de área específica (BET) para as amostras B0, V0, Nb/B0 e Nb/V0. O compósito Nb/V0 foi o que apresentou a maior área específica (75,7 m^2/g). Ao comparar com a argila V0 (32,5 m^2/g), esse aumento é de aproximadamente 2,3 vezes. Para o compósito Nb/B0, foi obtida área especifica um pouco semelhante da argila B0. O aumento da área específica do compósito Nb/V0 pode está relacionada a uma maior quantidade de água em sua estrutura da argila vermiculita o que acaba causando uma maior esfoliação.

Tabela 5.4 – Valores de área específica (BET) para as amostras B0, V0, Nb/B0 e Nb/V0.

Amostras	A_{BET} (m^2/g)
B0	30,9
V0	32,5
Nb/B0	38,8
Nb/V0	75,7

Fonte: Araújo (2016)

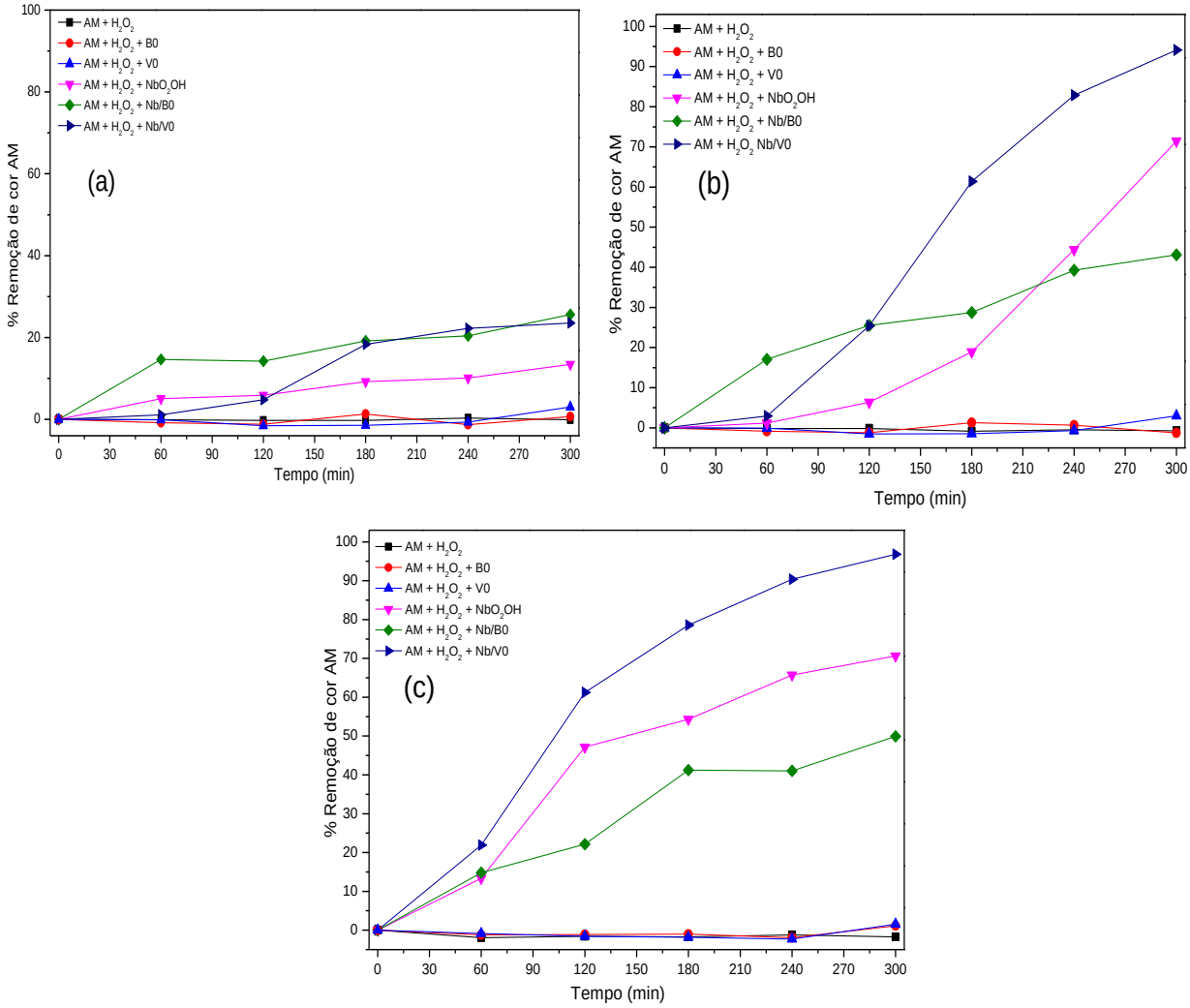
5.2 TESTES CATALÍTICOS

Os testes de oxidação e oxidação fotocatalítica foram realizados utilizando os materiais compósitos Nb/B0 e Nb/V0 e seus materiais precursores NbO_2OH, B0 e V0, com o objetivo de estudar a atividade catalítica e avaliar qual compósito tem melhor atividade frente a remoção de cor do corante. Os testes de oxidação e oxidação fotocatalítica foram realizados com a molécula do corante alaranjado de metila (AM) em solução aquosa mais o H_2O_2 como agente oxidante (quantidades diferentes de H_2O_2: 100μL, 300μL e 500μL).

5.2.1 Teste de oxidação

Os resultados da cinética de oxidação para a remoção de cor do corante AM para todos os materiais estão apresentados na Figura 5.18, observa-se que independente da quantidade de H_2O_2 adicionada a solução aquosa de AM para os suportes não modificados B0 e V0 a remoção de cor do corante não foram significativas (< 3%). Pode-se observar uma maior remoção de cor do corante AM para os materiais Nb/B0, Nb/V0 e NbO_2OH a medida que a quantidade do agente oxidante é elevada.

Figura 5.18 – Gráficos de porcentagem de remoção de cor do alaranjado de metila na oxidação com adição de H_2O_2 de 100μL (a) 300μL (b) e de 500μL (c).



Fonte: Araújo (2016)

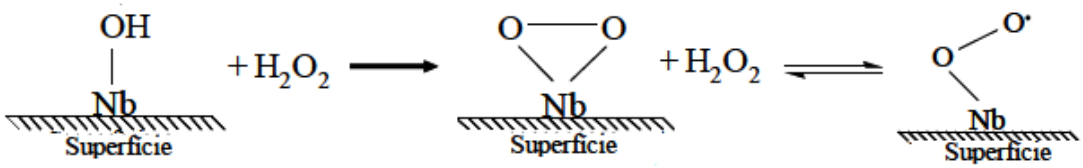
O compósito Nb/V0 foi o que obteve melhor resultado nos testes, com 24, 94 e 96% de remoção para a quantidade de 100, 300 e 500μL de H_2O_2, respectivamente. Essa boa atividade do Nb/V0, comparado com os outros materiais, pode está atribuída à formação de grupos peroxo (BATISTA, 2014), que segundo Carvalho (2009) esses grupos são formandos quando o NbO_2OH entra em contato com o H_2O_2 e as hidroxilas da sua superfície são substituídas por grupos peroxo podendo formar radicais superóxido, mostrado na Figura 5.19. Pode ter ocorrido em paralelo o processo do tipo Fenton devido à presença de ferro (11,24%) no compósito (Nb/V0) causando a degradação do H_2O_2 e formando radicais hidroxilas, como mostrado nas equações 5.1 e 5.2. Outro fato que pode está relacionado a melhor atividade do compósito Nb/V0 seria sua área especifica, uma vez que essa

propriedade é importante na catálise heterogênea, pois quanto maior, maior será com o contato da superfície do catalisador com o meio reacional. Comparada com o do compósito Nb/B0, o Nb/V0 (75,7 m^2/g) apresentou quase o dobro do valor de área específica do Nb/B0 (38,8 m^2/g).

$$Fe^{+2} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+3} + \bullet OH + OH^- \qquad (5.1)$$

$$Fe^{+3} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+2} + \bullet OH_2 + H^+ \qquad (5.2)$$

Figura 5.19 – Esquema da formação do grupo peroxo na superfície dos compósitos e do radical superoxo.



Fonte: Adaptado de Oliveira et al (2012)

Os resultados para o compósito Nb/B0 não apresentou uma boa atividade comparado com o NbO_2OH e Nb/V0. Como a atividade catalítica nas reações de oxidação de substratos orgânicos com peróxido de hidrogênio e os metais de transição são atribuídos a formação de grupo metal-peroxo, ou seja, grupos peroxo e em seguida podendo formar radicais metal-O_2•, provavelmente a formação desses grupos peroxo para o compósito Nb/B0 não tenha ocorrido em quantidade suficiente para que o material apresentasse uma boa atividade (CARVALHO, 2009; RAJ; RAMASWAMY; MANIKANDAN, 2005) e também pode não ter ocorrido o processo do tipo Fenton, pois a quantidade de ferro presente neste compósito (3%) é menor do que a presente no compósito Nb/V0.

A Tabela 5.5 mostra o resumo da porcentagem de remoção de cor para todos os materiais após os 300 minutos de reação.

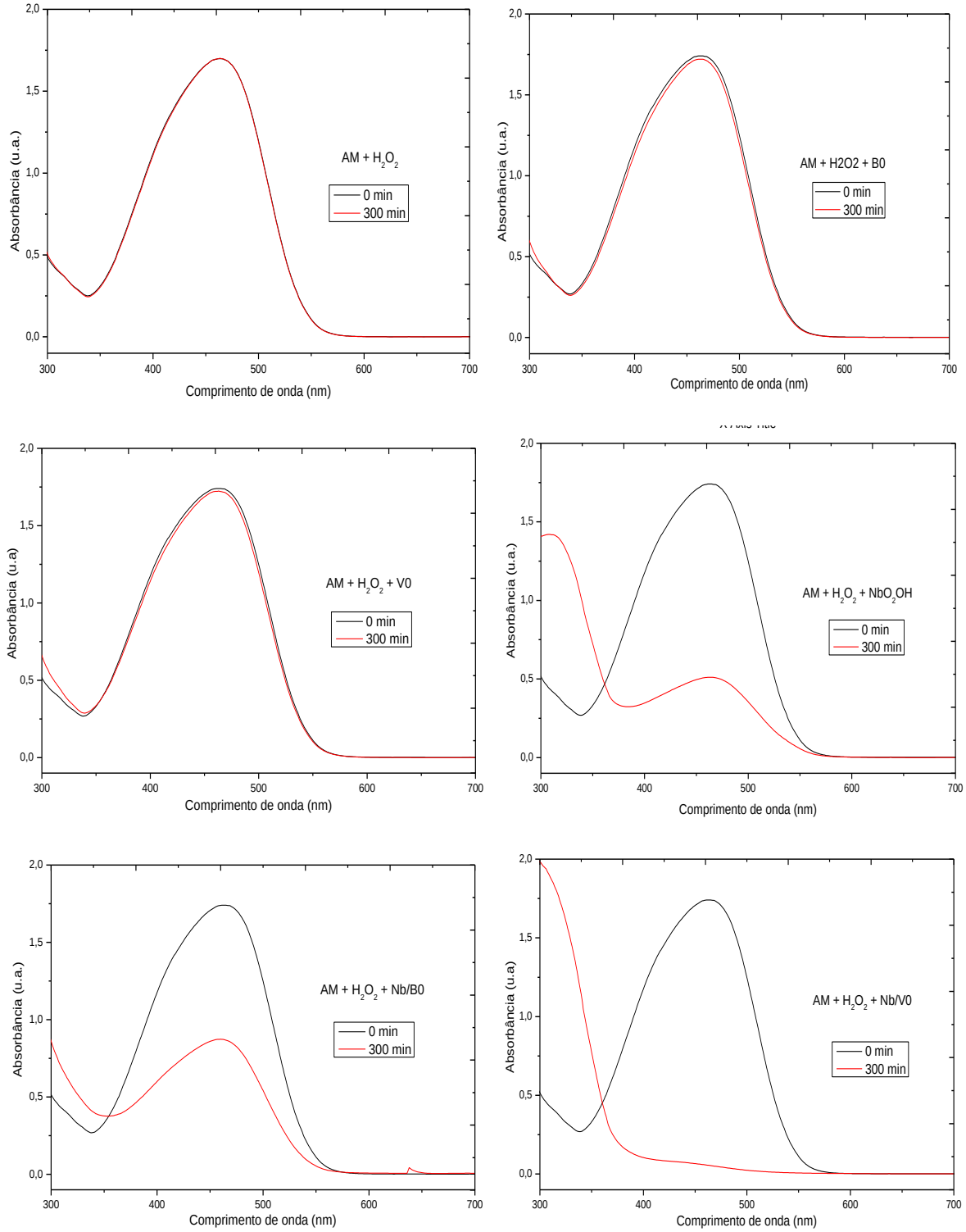
Tabela 5.5 – Resumo da porcentagem de remoção para cada material nos testes de oxidação.

% Remoção de cor AM no teste de oxidação			
Após 300 min de reação			
Material	*100μL*	*300μL*	*500μL*
B0	0,66%	1,29%	1,15%
V0	0,89	3,0%	1,54%
Nb/B0	25,5%	43,1%	50,0%
Nb/V0	24,0%	94,1%	96,8%
NbO_2OH	13,4%	71,4%	70,6%
H_2O_2	-	-	-

Fonte: Araújo (2016)

Os espectros de adsorção do corante alaranjado de metila para o teste de oxidação com *500μL de* H_2O_2 estão apresentados na Figura 5.20, os demais espectros para 100 e 300μL estão em anexo e apresentaram o mesmo comportamento independente da quantidade de H_2O_2 adicionada, onde a banda de absorbância máxima está no comprimento de onda 463 nm e é atribuída a parte azo (-N=N-) do corante (PANDA; SAHOO; MOHAPATRA, 2011). A banda de adsorção 463 nm do corante para o teste com o compósito Nb/V0 desapareceu após os 300 minutos de reação, sem o aparecimento de novas bandas de adsorção, dando a indicativa de que ocorreu a remoção de cor do corante. No teste para os materiais Nb/B0 e NbO_2OH a banda de adsorção também diminuíram, mas não desapareceram. Já para os suportes B0 e V0 e para o branco (AM + H_2O_2) praticamente não houve mudança na banda de adsorção, já que eles não removeram a coloração do corante alaranjado de metila.

Figura 5.20 – Espectros da oxidação do Alaranjado de metila com *500μL de* H_2O_2 para os suportes B0 e V0, os compósitos Nb/B0 e Nb/V0 e o NbO_2OH.

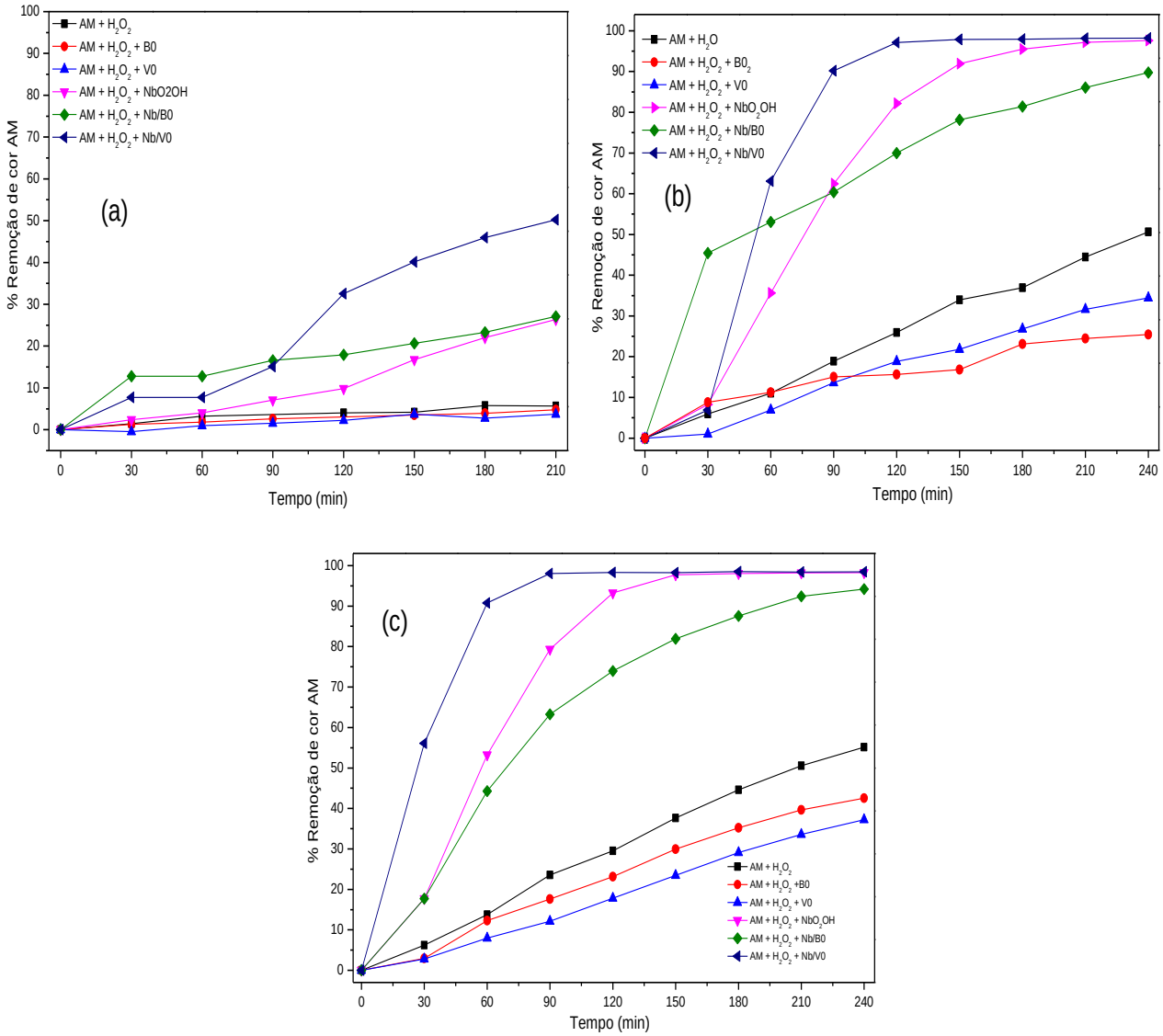


Fonte: Araújo (2016)

5.2.2 Teste de oxidação fotocatalítica

Nos testes de oxidação os materiais apresentaram baixa atividade com exceção do Nb/V0, então a atividade catalítica dos materiais também foram testados na remoção de cor do corante AM na presença de radiação solar. Os resultados da cinética de oxidação fotocatalítica são mostrados na Figura 5.21.

Figura 5.21 – Gráficos de porcentagem de remoção de cor do alaranjado de metila na oxidação fotocatalítica com adição de H_2O_2 de 100μL (a) 300μL (b) e de 500μL (c).



Fonte: Araújo (2016)

Pode-se observar que nos testes de oxidação fotocatalítica todos os matérias apresentaram melhor atividade quando comparado com o teste de oxidação na remoção de cor do corante AM (tópico 5.2.1). Observa-se também que quando a

quantidade de H_2O_2 foi de 100μL para 300μL houve um aumento significativo na remoção de cor do corante e quando ocorreu o aumento de 300μL para 500μL praticamente a mesma quantidade de porcentagem de cor removida foi obtida aumentando apenas, entorno, de 4-5% para alguns materiais. Ambos os suportes B0 e V0 apresentaram, praticamente, a mesma porcentagem de remoção de cor em 240 minutos de reação para todos os testes de oxidação fotocatalítica, a diferença para um e outro é no máximo 7% de remoção de cor para cada teste, que é maior para o B0, esta pequena diferença pode esta no fato deste suporte apresentar uma maior porcentagem de ferro.

O compósito Nb/V0 apresentou alta atividade nos teste de 300μL e 500μL de H_2O_2 removendo, respectivamente, aproximadamente 90% e 98% da cor do corante alaranjado de metila em 90 minutos de reação. Ainda para o compósito Nb/V0 observa-se que em 90 e 120 minutos para os testes com 500μL e para 300μL de H_2O_2, respectivamente, foi removido 98% da cor do corante AM para ambos os testes. Já o compósito Nb/B0 em 90 minutos de reação só obteve 60% e 63% de remoção de cor, respectivamente, para 300μL e 500μL de agente oxidante, só em 240 minutos foi atingido 90% e 94% de remoção. O sólido NbO_2OH nos 90 minutos de reação removeu 62% e 79% da cor do corante para 300μL e 500μL de agente oxidante, e para os 240 minutos de reação removeu 97% para ambos os testes. A Tabela 5.6 traz o resumo da porcentagem de remoção de cor na oxidação fotocatalítica para todos os materiais.

O melhor desempenho catalítico observado pode estar relacionado além da formação de grupos peroxo e a quantidade de ferro presente nos compósitos, também estar relacionada a energia de *band gap.* Compósito Nb/V0 foi o que apresentou melhor desempenho removendo 98% de cor do corante AM em 90 minutos de reação, isto estar relacionado principalmente a seu *band gap* que apresentou valor 3,08 eV, o menor entre os materiais Nb/B0 (3,33 eV) e NbO_2OH (3,21 eV) isso indica que a energia necessária para a formação do par elétron/buraco é menor para o compósito Nb/V0, aumentando a eficiência catalítica do processo de oxidação fotocatalítica.

Tabela 5.6 – Resumo da porcentagem de remoção para cada material nos testes de oxidação fotocatalítica.

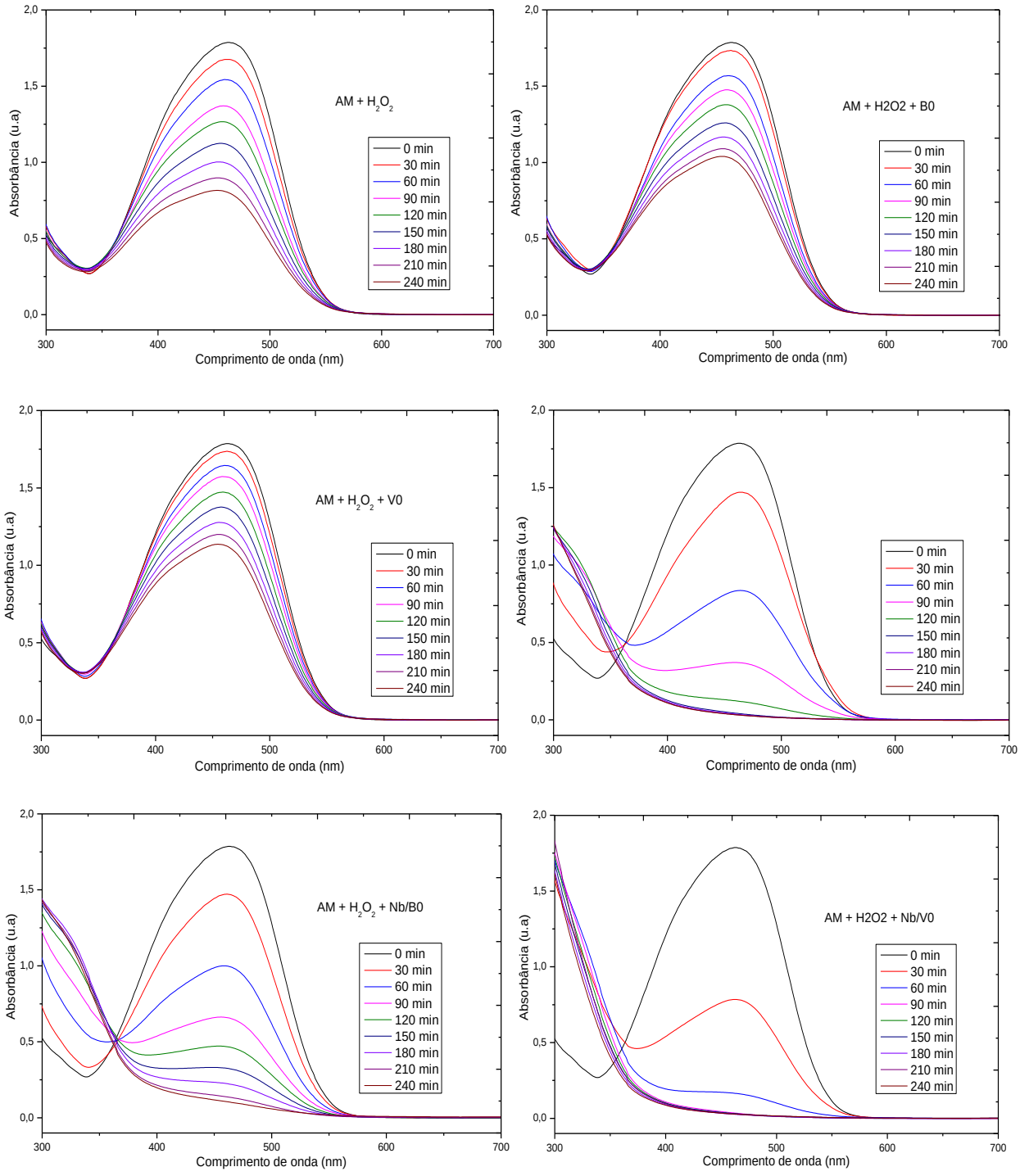
% Remoção de cor AM no teste de oxidação fotocatalítica Após 90 min de reação				**% Remoção de cor AM no teste de oxidação fotocatalítica Após 240 min de reação**		
Material	100μL	300μL	500μL	100μL	300μL	500μL
B0	2,6%	15,6%	17,6%	4,8%	25,4%	42,5%
V0	1,5%	13,8%	12,1%	3,7%	34,5%	37,2%
NbO_2OH	7,1%	62,4%	79,3%	30,2%	97,5%	97,4%%
Nb/B0	18,2%	60,3%	63,2%	27,1%	90,0%	94,2%
Nb/V0	15,1%	90,2%	98,0%	50,2%	98,2%	98,4%
H_2O_2	5,0%	18,7%	23,5%	5,6%	50,6%	55,1%

Fonte: Araújo (2016)

O compósito Nb/B0 não foi tão eficiente, comparado com o compósito Nb/V0, pois ele foi o que apresentou um maior *band gap* sendo necessária uma maior radiação para a formação do pra elétron/ buraco. Assim como na oxidação, outro fator que também pode ter influenciado a atividade catalítica dos materiais na oxidação fotocatalítica é a formação de grupos peroxo quando o NbO_2OH entra em contato com o H_2O_2, esses grupos geram os radicais metal-O_2• e esses radicais reagem ocorrendo a oxidação do corante. (CARVALHO, 2009; BATISTA 2014).

Os espectros de adsorção do corante AM para os testes de oxidação fotocatalítica com a adição de 500μL de H_2O_2 estão apresentados na Figura 5.22, os demais espectros para 100 e 300μL estão em anexo. Em todos os testes a absorbância máxima foi diminuindo com a viação de H_2O_2 adicionada na reação. A banda de absorção no comprimento de onda 463nm que é referente a parte azo (-N=N-) do corante após os 240min de reação praticamente desapareceu para os testes com o compósito Nb/B0 e desapareceu para os teste com Nb/V0 e NbO2OH sem o aparecimento de novas banda de adsorção, podendo da a indicativa de que o corante foi degradado. Para os suportes B0 e V0 e para o branco (AM + H_2O_2) a banda de adsorção não desapareceu, apenas diminui.

Figura 5.22 – Espectros da oxidação fotocatalítica do Alaranjado de metila com *500μL de* H_2O_2 para os suportes B0 e V0, os compósitos Nb/B0 e Nb/V0 e o NbO_2OH.

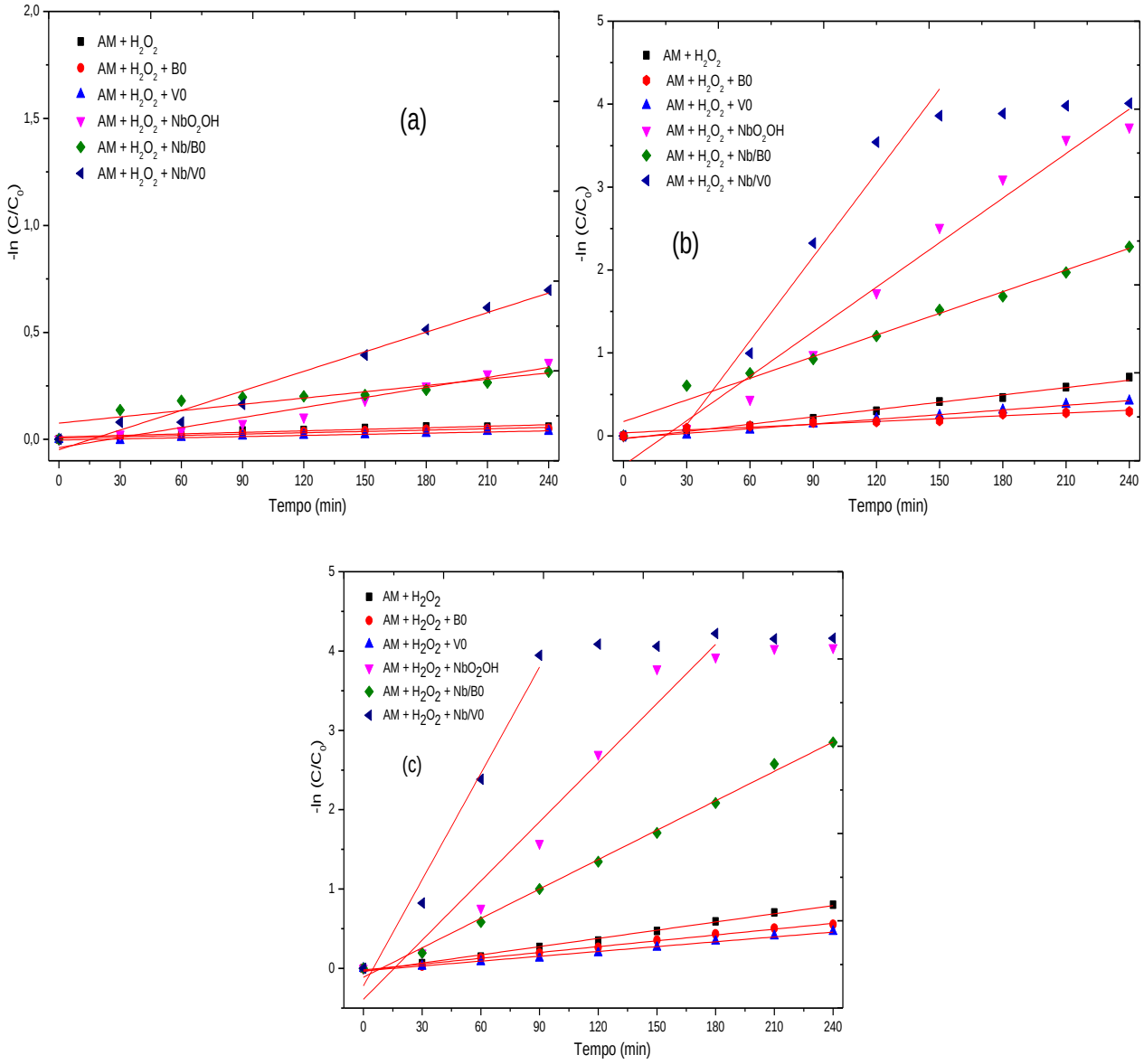


Fonte: Araújo (2016)

5.3 ESTUDO CINÉTICO

O estudo cinético foi realizado para avaliar a velocidade da remoção de cor do corante alaranjado de metila nos testes de oxidação fotocatalítica, devido ser o que apresentou melhor resultado, então os dados foram tratados para o modelo cinético de Langmuir-Hishelwood para expressão reduzida de cinética de primeira ordem $-\ln(C/C_0) = k_1 t$.

Figura 5.23 – Gráficos de cinética de primeira ordem para os matéria B0, V0, NbO_2OH, Nb/B0 e Nb/V0 na adição de H_2O_2 de 100μL (a) 300μL (b) e de 500μL (c).



Fonte: Araújo (2016)

A Figura 5.23 mostra a relação das concentrações nos diferentes tempos de reação permitindo caracteriza-la como uma cinética de primeira ordem para os testes de oxidação fotocatalítica com variação da quantidade de H_2O_2. Observa-se que em todos os testes os materiais apresentaram-se dentro do modelo cinético de primeira ordem de Langmuir-Hishelwood como indicou os coeficientes de correlação (R^2) (Tabela 5.7). Pode-se constatar a linearidade, pois o R^2 está próximo de 0,99.

Outra observação é que os materiais Nb/V0 e NbO_2OH param de apresentar variação de sua concentração conforme o tempo. Esse comportamento ocorre, pois todo o corante acabou sendo oxidado antes do fim do período de análise. A regressão linear feita para esses materiais desconsiderou os pontos em que os valores de concentração se mantêm constantes (Nb/V0 a partir de 150 e 90 minutos para as quantidades de 300 e 500μL de H_2O_2, respectivamente; e NbO_2OH a partir de 150 minutos para 500μL de H_2O_2) como mostrado na Figura 5.23.

Tabela 5.7 – Valores do coeficiente de correlação e da constante de velocidade para o modelo cinético de primeira ordem nos testes de oxidação fotocatalítica

	100μL		**300μL**		**500μL**	
Material	**K_1(x10^{-3}min^{-1})**	**R^2**	**K_1(x10^{-3}min^{-1})**	**R^2**	**K_1(x10^{-3}min^{-1})**	**R^2**
B0	0,2084	0,97637	1,14	0,97357	2,45	0,99741
V0	0,1790	0,97631	1,88	0,9957	2,03	0,9952
NbO_2OH	1,56	0,97868	17,89	0,98705	24,85	0,98139
Nb/B0	0,9784	0,90774	8,7	0,99152	12,36	0,99584
Nb/V0	3,05	0,98859	33,74	0,98593	44,66	0,99101
H_2O_2	0,2372	0,93375	2,94	0,99464	3,45	0,99758

Fonte: Araújo (2016)

As constantes de velocidade para todos os testes estão apresentados na Tabela 5.7. Pode-se constatar o aumento da constante de velocidade com o aumento da quantidade de agente oxidante e que o material Nb/V0 foi o que apresentou os maiores valores da constante de velocidade (0,00305 min^{-1}; 0,03374 min^{-1} e 0,04466 min^{-1}) comparado com o compósito Nb/B0 (0,0009784 min^{-1}; 0,00870 min^{-1} e 0,01236 min^{-1}) corroborando então com os resultados obtidos nos testes de oxidação fotocatalítica.

Para confirmar se realmente todos os testes se adequam ao modelo cinético de primeira ordem de Langmuir-Hishelwood os dados também foram tratados para os modelos cinéticos de ordem zero ($[C_0] - [C] = k_1 t$) e de segunda ordem ($1/[C] - 1/[C_0] = k_1 t$).

As Tabelas 5.8 e 5.9, respectivamente, trazem os valores do coeficiente de correlação e da constante de velocidade para o modelo de segunda ordem e ordem zero, respectivamente. Como já mencionado o modelo de primeira ordem se adequa para todos os testes (R^2 próximo de 0,99), porém observando o teste realizado com 100μL de peróxido de hidrogênio o R^2 para o compósito Nb/B0 (0,90774) e para o branco, H_2O_2 + AM, (0,93375) foram os que apresentaram valores bem menores, comparando esses valores com os do modelo de ordem zero e segunda ordem o Nb/B0 se adequa mais para o modelo de segunda ordem com valor de R^2 0,96451 e o branco continua adequado para o de primeira ordem. Os gráficos que mostra a relação das concentrações nos diferentes tempos de reação para os modelo de ordem zero e segunda ordem estão no Anexo 7 e 8.

Tabela 5.8 – Valores do coeficiente de correlação e da constante de velocidade para o modelo cinético de segunda ordem nos testes de oxidação fotocatalítica.

	100μL		**300μL**		**500μL**	
Material	**K_1(x10^{-3}min^{-1})**	**R^2**	**K_1(x10^{-3}min^{-1})**	**R^2**	**K_1(x10^{-3}min^{-1})**	**R^2**
B0	0,115371	0,9358	0,704442	0,97356	1,82	0,99478
V0	0,08132	0,79331	1,32	0,99332	1,43	0,98898
NbO_2OH	1,04	0,97092	100,13	0,91768	163,22	0,94188
Nb/B0	0,7505	0,96451	18,9	0,95437	36,1	0,92415
Nb/V0	2,44	0,97984	159,15	0,95272	173,33	0,89115
H_2O_2	0,13336	0,89074	2,38	0,98138	2,91	0,98634

Fonte: Araújo (2016)

Tabela 5.9 – Valores do coeficiente de correlação e da constante de velocidade para o modelo cinético de ordem zero nos testes de oxidação fotocatalítica.

	100μL		**300μL**		**500μL**	
Material	**K_1(x$10^{-3}$$min^{-1}$)**	**R^2**	**K_1(x$10^{-3}$$min^{-1}$)**	**R^2**	**K_1(x$10^{-3}$$min^{-1}$)**	**R^2**
B0	0,3455	0,93458	1,63	0,971	3,36	0,99463
V0	0,2551	0,79606	2,71	0,99465	2,92	0,99788
NbO_2OH	2,36	0,9848	9,09	0,95905	10,51	0,94672
Nb/B0	1,47	0,89007	5,42	0,9072	7,01	0,94665
Nb/V0	3,93	0,99196	10,66	0,90096	19,59	0,9489
H_2O_2	0,3887	0,88766	3,75	0,99818	4,26	0,99746

Fonte: Araújo (2016)

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho mostram a obtenção de compósitos nióbio/argila pelo método de precipitação – deposição. Os resultados de DRX e FTIR mostraram que houve a formação dos compósitos Nb/B0 e Nb/V0, uma vez que ocorreu uma modificação dos espaçamentos basais das argilas bentonita e vermiculita após a adição do catalisador oxihidróxido de nióbio e o aparecimento de banda de adsorção do NbO_2OH nos materiais.

Os resultados de FRX comprovaram a presença de 43% e 39% de nióbio nos compósitos Nb/V0 e Nb/B0, respectivamente. As imagens de MEV mostraram que após a adição do NbO_2OH os compósitos continuaram com uma estrutura lamelar e que ao redor das lamelas ocorreu a formação de aglomerados de partículas de formas e tamanhos irregulares.

O compósito Nb/V0 (75,7 m^2/g) foi o que apresentou a maior área específica comparado com o compósito Nb/B0 (38,8m^2/g). Ao comparar com a argila V0 (32,5 m^2/g), esse aumento é de aproximadamente 2,3 vezes. O aumento da área específica do compósito Nb/V0 pode está relacionada a uma maior quantidade de água em sua estrutura da argila vermiculita o que acaba causando uma maior esfoliação.

Nos testes de oxidação do corante alaranjado de metila na presença de H_2O_2 como agente oxidante, o compósito Nb/B0 apresentou menor atividade catalítica em todos os testes quando comparado com o compósito Nb/V0. Isso pode ser devido a uma menor quantidade de grupos peroxo na superfície do compósito Nb/B0 e também a quantidade de ferro (3%) ser menor do que o do compósito Nb/V0.

Quanto aos testes de oxidação fotocatalítica do corante alaranjado de metila na presença de H_2O_2 e de radiação UV, o compósito Nb/V0 também apresentou melhor atividade, neste caso, fotocatalítica do que o compósito Nb/B0, removendo 99% da cor do corante em 90 minutos de reação enquanto que o compósito Nb/B0 removeu 63% para o mesmo tempo de reação. Este melhor desempenho para o Nb/V0, além de estar relacionada com a quantidade de grupos peroxo formados na superfície dos compósitos e a quantidade de ferro, está relacionada com a energia de *band gap* dos compósitos (3,08eV para o Nb/V0 e 3,33eV para o Nb/B0). Como o compósito Nb/V0 apresentou menor energia de *band gap* e indica que para ele, a

energia necessária para a formação do par elétron/buraco é menor deixando-o mais eficiente para os testes de oxidação fotocatalítica.

Os estudos cinéticos realizados a partir dos resultados obtidos nos testes de oxidação fotocatalítica se adequaram ao modelo cinético de Langmuir-Hishelwood para cinética de primeira ordem e confirmaram a maior velocidade da reação com o compósito Nb/V0 em comparação ao compósito Nb/B0, pois ele apresentou os maiores valores de constante de velocidade da reação (0,00305 min^{-1}; 0,03374 min^{-1} e 0,04466 min^{-1}).

7. REFERÊNCIAS

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova.** v. 25, p. 1145 – 1154, 2002. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000700015 Acesso em: 15 mar 2016.

ALVES et al. Synthesis and characterization of hybrids derived from vermiculite chloropropyl and aliphatic diamines, v. 87,p. 771-774, 2007. Disponível em: http://link-springer-com.ez18.periodicos.capes.gov.br/article/10.1007/s10973-006-7855-0 Acesso em: 30 set. 2014.

ANDREOZZI, R. et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today.** v. 53, p. 51-59, 1999. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586199001029 Acesso em: 15 dez. 2015.

BATISTA, L.M.B. **Características estruturais e fotocatalíticas do compósito oxihidróxido de nióbio/Vermiculita**. Dissertação (mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Rio Grande do Norte – RN, 2014. Disponível em : http://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/19674 Acesso em: 17 out. 2014.

BELVER, C.; BEDIA, J.; RODRIGUEZ, J. J. Titania- clay heterostructures with solar photocatalytic applications. **Applied Catalysis B: Environmental.** v. 176, p. 278-287, 2015. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092633731500185X Acessado em: 15 dez. 2015.

BERGAYE, F.A.; LAGALY, G. **General introduction: clays, clay minerals, and clay science**. capítulo 4.3. Handbook of clay Science. v. 5, 2 ed, Elservier, 2013.

BERTOLINI, M.J. et al. Characterization of amorphous niobium silicates powders synthesized by polymeric precursor method. **Materials Latters**, v. 59, p. 3196- 3199, 2005. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X05005112 Acesso em: 1 out. 2015.

CARVALHO, K.T.G. **Síntese e modificação de oxido de nióbio para uso como catalisadores em reações de oxidação: estudo por cálculos teóricos e evidências experimentais.** Dissertação (mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras – UFLA, Minas Gerais – MG, 2009. Disponível em: http://biblioteca.versila.com/10218775 Acesso em: 13 nov. 2014.

CAVALCANTE, R. M. et al. Adsorption of sulfur compound utilizing rice husk ash modified with niobium. **Applied Surface Science,** v. 355, p. 171-182, 2015. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433215016967 Acesso em: 15 fev. 2015.

CHAGAS, P. et al. A novel hydrofobic niobium oxyhydroxide as catalyst: Selective cyclohexene oxidation to epoxide. **Applied Catalysis A: General**. v. 454, p. 88-92, 2013. Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X13000343 Acesso em: 15 set. 2014.
COELHO, A. C. V.; SANTOS, P.S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**. v. 30, p. 1282-1294, 2007. Disponível em: http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=1763 Acesso em: 13 nov. 2014.
DEBEK, R. et al. Dehydration of methanol to dimethyl ether over modified vermiculites. **Comptes Rendus Chimie.** v. 18. p. 1211 – 1222, 2015. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1631074815001198 Acesso em: 02 jul 2016.
EREN, E.; AFSIN, B. An investigation of Cu(II) adsorption by raw and acid-activated bentonite: A combined potentiometric, thermodynamic, XRD, IR, DTA study. **Journal of Hazardous Materials**, v.151, p.682-691, 2008. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407009016 Acesso em: 11 jun. 2015.
ESTEVES, A. et al. New materials based on modified synthetic Nb2O5 as photocatalyst for oxidation of organic contaminants. **Catalysis Communications,** v. 10, p.330–332, 2008. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736708003944 Acesso em: 2 jun. 2015.
FREITE, R.S. et al. New trends for treatment of industrial effluents containing organochloride species. **Química Nova.** v. 23, p. 504-511, 2000. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422000000400013 Acesso em: 15 jun. 2015.
GIBSON, C.E.; KELEBEK, S.; AGHAMIRIAN, M. Niobium oxide mineral flotation: A review of relevant literature and the current state of industrial operations. **International Journal of Mineral Processing.** v. 137, p. 82-97, 2015. Disponível em: http://www-sciencedirect-com.ez18.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0301751615000101 Acesso em: 15 jun. 2015.
GOGATE, P. R.; PANDIT, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research.** v. 8, p. 501–551, 2004. Acesso em: http://www-sciencedirect-com.ez18.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S1093019103000327 Acesso em: 15 jun. 2015.
GUETTAI, N; AMAR, H.A. Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part I: Parametric study. **Desalination**. v. 185, p. 427–437, 2005. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337308002816 Acesso em: 20 juh. 2016.
HEITMANN, A. P. et al. Nanostructured niobium oxyhydroxide dispersed Poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) films: highly efficient photocatalysts for degradation methylene blue dye. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 189, p. 141-150, 2016. Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337316301217 Acesso em: 2 mar. 2016.
HONG, YI-GUO; GU, JI-DONG. Physiology and biochemistry of reduction of azo compounds by Shewanella strains relevant to electron transport chain**. Appl Microbiol Biotechnol**. v. 88, p. 637–643, 2010. Disponivel em: http://link.springer.com/article/10.1007/s00253-010-2820-z Acessado em: 14 jan. 2016.
HOUK, V. S. The genotoxicity of industrial wastes and effluents: A review**. Mutation Research**. v. 277, p. 91- 138, 1992. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/016511109290001P Acessado em: 27 fev. 2016.
Hu, Q. H. et al. Adsorption Study for Removal of Basic Red Dye Using Bentonite. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 45, p. 733-738, 2006. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/43455178_Adsorption_Study_for_Removal_of_Basic_Red_Dye_Using_Bentonite Acesso em: 02 jun 2016.
HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. Waster Management. v. 13, p. 361-377, 1993. Disponível em: http://www-sciencedirect-com.ez18.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/0956053X9390070D Acesso em: 15 dez. 2015.
KARICKHOFF, S W.; BAILEY, G. W. Optical absorption spectra of clay minerals. **Clays and Clay Minerals.** v. 21, p. 59-70, 1973. Disponível em: http://www.clays.org/journal/archive/TOC/TOC21/TOC21_1.htm Acesso em: 13 jan 2016.
KLOPROGGE, J.T. Synthesis of Smectites and Porous Pillared Clay Catalysts: A Review. **Journal of Porous Materials**, v. 5, p. 5 – 41, 1998. Disponível em: http://link-springer-com.ez18.periodicos.capes.gov.br/article/10.1023/A:1009625913781 Acesso em: 13 dez. 2015.
KUMAR, K.V.; PORKODI, K.; ROCHA, F. Langmuir-Hinshelwood Kinectis – A theoretical study. **Catalysis communications.** v. 9, p. 82-84, 2008. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736707002178 Acesso em: 13 dez. 2015.
KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**. v. 25, p. 78-82, 2002. Disponível em: http://www.scielo.br/pdf/qn/v25n1/10428.pdf Acesso em: 15 nov. 2015.
LEITE, E. R. et al. Synthesis of Niobia Nanocrystals with Controlled Morphology. **The Journal of Phisical Chemistry B**. v. 110, p. 18088-18090, 2006. Disponível em: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp0642544 Acesso em: 15 jun. 2015.
LIMA, T. M.; NEVES, C. A. R. **Sumário Mineral**. v. 31,– Brasília : DNPM/DIPLAM, 2012.
LOPES, O.F. et al. Óxidos de nióbio: uma visão sobre síntese do Nb2O5 e sua aplicação em fotocatálise heterogênea. **Química Nova**. v. 38, p. 106-117, 2015.

Disponível em: http://www.quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/v38n1a17.pdf Acesso em: 19 abr. 2015.
LOPES,C. W.; PENHA, F.G. síntese e caracterização de argilas organofílicas contendo diferentes teores do surfactante catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio. **Química Nova.** v. 34, p. 1152-1156, 2011. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422011000700009 Acesso em: 15. Nov. 2014.
LUZ, A. B.; LINS, A. F. **Rochas e minerais industriais: usos e especificações.** Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005.
MA, J et al. Visible light photocatalytic activity enhancement of Ag_3PO_4dispersed on exfoliated bentonite for degradation of rhodamine B. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.182, p.26-32, 2016. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092633731530134X Acesso em: 29 fev. 2016.
MASINDI, V.; GITARI, W.M. Simultaneous removal of metal species from acidic aqueous solutions using cryptocrystalline magnesite/bentonite clay composite: na experimental and modelling approach. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 1077-1085, 2016. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652615010598 Acesso em: 30 jan. 2016.
MOUSSA, D. et al. Postdischarge Long Life Reactive Intermediates Involved in the Plasma Chemical Degradation of an Azoic Dye. **Leee transactions on plasma Science**. v. 35, p. 444 – 453, 2007. Disponível em: http://ieeexplore.ieee.org/xpl/login.jsp?tp=&arnumber=4154886&url=http%3A%2F%2Fieeexplore.ieee.org%2Fxpls%2Fabs_all.jsp%3Farnumber%3D4154886 Acesso em 20 jun 2016.
NEUMANN, M.G. et al. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. **Química Nova**. v. 23, p. 818-824, 2000. Disponível em: http://www.scielo.br/pdf/qn/v23n6/3539.pdf Acesso em 13 nov. 2014.
NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocálise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**. v. 21, p. 69-92, 1998. Disponível em: http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=2603 Acessado em: 13 ago. 2014.
NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. A fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v.21, p. 69-72, 1998. Disponível em: http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=2603 Acesso em: 11 mar. 2015.
NOWAK, I; ZIOLEK, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. **Chem. Rev.** v. 99, p. 3603-3624, 1999. Disponível em: http://pubs-acs-org.ez18.periodicos.capes.gov.br/doi/pdfplus/10.1021/cr9800208 Acesso em 20 abr. 2016.
OLIVEIRA, L. C. A.; SILVA, A. C.; PEREIRA, M.C. Peroxo-niobium oxyhydroxide sensitized TiO2 crystals. **RSC Advances**. v. 5, p. 44567- 44570, 2015. Disponível

em: http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ra/c5ra07343j#!divAbstract Acesso em: 13 mar. 2016.
OLIVEIRA, L.C.A. et al. Amphiphilic niobium oxyhydroxide as a hybrid catalyst for sulfur removal from fuel in a biphasic system. **Applied Catalysis B: Environmental.** v. 147, p. 43-48, 2014. Disponível em: http://www-sciencedirect-com.ez18.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0926337313005031 Acesso em: 15 ago. 2015.
PANDA, N.; SAHOO, H.; MOHAPATRA,S. Decolourization of methyl orange using Fenton-like mesoporous Fe_2O_3-SiO_2 composite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, p. 356-365, 2011. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030438941001201X Acesso em 20 out. 2015.
PAULA, R.F. **Sumário Mineral 2014: Vermiculita**. Brasília, Departamento Nacional de Produção Mineral, p. 122-123, 2014. Disponível em: http://www.dnpm.gov.br/dnpm/colecoes/colecao-de-sumarios-sumario-mineral Acesso em: 13 dez 2014.
PERALTA, M.M.C. **Tratamento químico de uma vermiculita visando seu uso em compósitos de polipropileno.** Dissertação (mestrado em engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – USP, São Paulo – SP, 2009. Disponível em: http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-13102009-161509/pt-br.php Acesso em: 30 dez. 2015.
RAJ, N.K.K.; RAMASWAMY ,A. V.; MANIKANDAN, P**.** Oxidation of norbornene over vanadium-substituted phosphomolybdic acid catalysts and spectroscopic investigations. **Journal of molecular catalysis A: chemical.** v. 227, p. 37-45, 2005. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381116904007769 Acesso em 8 jan. 2016.
ROSSETO, E. et al. Caracterização de argilas bentonitas e diatomitas e sua aplicação como adsorventes. **Química Nova**. v. 32, p. 2064-2067, 2009. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000800015 Acesso em 13 nov. 2014.
ROSSETTO, E. et al. Caracterização de argilas bentonitas e diatomitas e sua aplicação como adsorventes. **Química Nova**, v.32, p 2064-2067, 2009. Disponível em: http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=522 Acesso em: 10 dez. 2015.
ROUQUEROL, J. et al**.** Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. **2 ed. Academic Press, London, 2013.**
ŞAHIN, O.; KAYA, M.; SAKA, C. Plasma-surface modification on bentonite clay to improve the performance of adsorption of methylene blue. **Applied Clay Science**, v.116–117, p.46–53,2015. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016913171530082X Acesso em: 30 set. 2015.
SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. v.1, 2 ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1989.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. v.3, 2 ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1992.

SANTOS[a], S.S.G. et al. Silylation of leached-vermiculites following reaction with imidazole and copper sorption behavior**. Journal of Hazardous Materials**, v.306, p.406–418, 2016. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389415302429 Acesso em 15 abr. 2016.

SANTOS[b], S.S.G. et al. Acid-leached mixed vermiculites obtained by treatment with nitric acid. **Applied Clay Science**, v.104, p. 286–294, 2015. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131714004840 Acesso em: 13 jan. 2016.

SCHMAL, M. **Catálise heterogênea**. Rio de Janeiro, ed. Synergia, p. 358, 2011.

SILVA, T.H.C. **Sumário Mineral 2014: Bentonita**. Brasília, Departamento Nacional de Produção Mineral, p. 36-37, 2014. Disponível em: http://www.dnpm.gov.br/dnpm/colecoes/colecao-de-sumarios-sumario-mineral Acesso em: 13 dez 2014.

SIS, H.; UYSAL, T. Removal of heavy metal ions from aqueous medium using Kuluncak (Malatya) vermiculites and effect of precipitation on removal. **Applied Clay Science**, v. 95, p. 1-8, 2014. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131714000969 Acesso em: 7 mar. 2016.

SOUSA, R.M.; FERNANDES, L.M.E.;GUERRA, W. Nióbio. **Química Nova na Escola**. v.35, n.1, p. 68-69, 2013. Disponível em: http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc35_1/11-EQ-13-11.pdf Acesso em: 26 set. 2014.

SPADARO , J. T.; GOLD, M. H.; RENGANATHAN ,V. Degradation of Azo Dyes by the Lignin-Degrading Fungus Phanerochaete chrysosporium. **Applied and environmental microbiology,** v. 58, p. 2397-240, 1992. Disponível em: http://aem.asm.org/content/58/8/2397.short Acesso em: 27 fev. 2016.

STAWINSKI et al. The influence of acid treatments over vermiculite based material as adsorbent for cationic textile dyestuffs. **Chemosphere.** v. 153, p. 115 – 129, 2016. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653516303101 Acesso em: 01 nov 2016.

SUIB, S.L. **New and future developments in catalysis**: catalysis by nanoparticles. 1ed. New York: Elsevier, 2013.

TANABE, K. Catalytic application of niobium compounds. **Catalysis Today**. v. 78, p. 65-77, 2003. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586102003437 Acesso em: 10 abr. 2016.

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**. v. 32, p. 809-817, 2009. Disponível em: http://www.scielo.br/pdf/qn/v32n3/a23v32n3 Acesso em: 13 nov. 2014.

TSOUKLERIS, D.S. et al. Photocatalytic propeties of screen-printed titânia. .**Catalysis Today.** v. 124, p. 110-117, 2007. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586107001927 Acesso em: 23 nov. 2015.

UGARTE, J. F. de O.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. **Vermiculita**. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, 2005. Disponível em: http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2005-143-00.pdf Acesso em: 15 set. 2014.

VARMA, R. S. Clay and clay-supported reagents in organic synthesis. **Tetrahedron,** 58, 1235 – 1255, 2002. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040402001012169 Acesso em: 15 mar 2016.

VHAHANGWELE, M.; MUGERA, G.W. The potential of ball-milled South African bentonite clay for attenuation of heavy metals from acidic wastewaters: Simultaneous sorption of Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, and Zn^{2+} ions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.3, p. 2416–2425, 2015.Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343715002183# Acesso em: 30 set. 2015.

WONG, J.C.S. et al. Photooxidation of CH3Cl on TiOz(110) Single Crystal and Powdered Ti02 Surfaces. **The Journal of physical chemistry.** v. 99, p. 335- 344, 1995. Disponível em: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100001a051 Acesso em: 23 nov. 2015.

ZHANG, L. et al. Adsorption of methyl orange (MO) by Zr (IV)-immobilizedcross-linked chitosan/bentonite composite. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 81, p. 818- 827, 2015. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813015006327 Acesso em: 30 set. 2015.

ZHIRONG, L.; UDDIN, M.A.; ZHANXUE, S. FT-IR and XRD analysis of natural Na-bentonite and Cu(II)-loaded Na-bentonite**. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v.79, p. 1013-1016, 2011. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142511002472 Acesso em: 29 fev. 2016.

ZIOLEK, M. Niobium-containing catalysts—the state of the art. **Catalysis Today**. v. 78, p. 47-64, 2003. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586102003401 Acesso em: 10 abr. 2016.

ZIOLLI, R.L.; JARDIM, W.F. Mechanism reactions of photodegradation of organic compounds catalyzed By TiO_2. **Química Nova**. v. 21, p. 319-325, 1998. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100 40421998000300013&script=sci_abstract&tlng=es Acesso em: 23 nov. 2015.

LEOFANTI, G. et al 1998. Surface area and pore texture of catalysts**. Catalysis Today.** v. 41, p. 207 – 219, 1998. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586198000509 Acesso em: 15 dez. 2015.

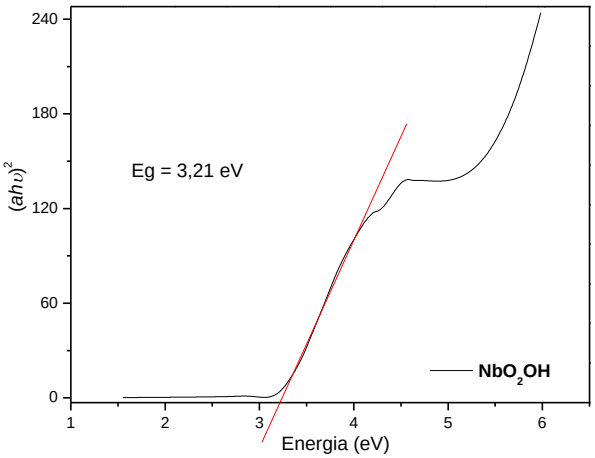
8. ANEXO

ANEXO 1 – Atribuição e posição das bandas do espectro de infravermelho do NbO_2OH.

Atribuição das bandas do espectro de infravermelho do NbO_2OH	
Posição (Número de onda cm^{-1})	Atribuição
3180	Estiramento do grupo OH do Nb-OH
1692	Água adsorvida do material
1400	Impureza do sal complexo
1275	Impureza do sal complexo
505	Vibrações angulares do grupo Nb-O-Nb
595	Referente a estrutura amorfa
895	Referente a estrutura amorfa

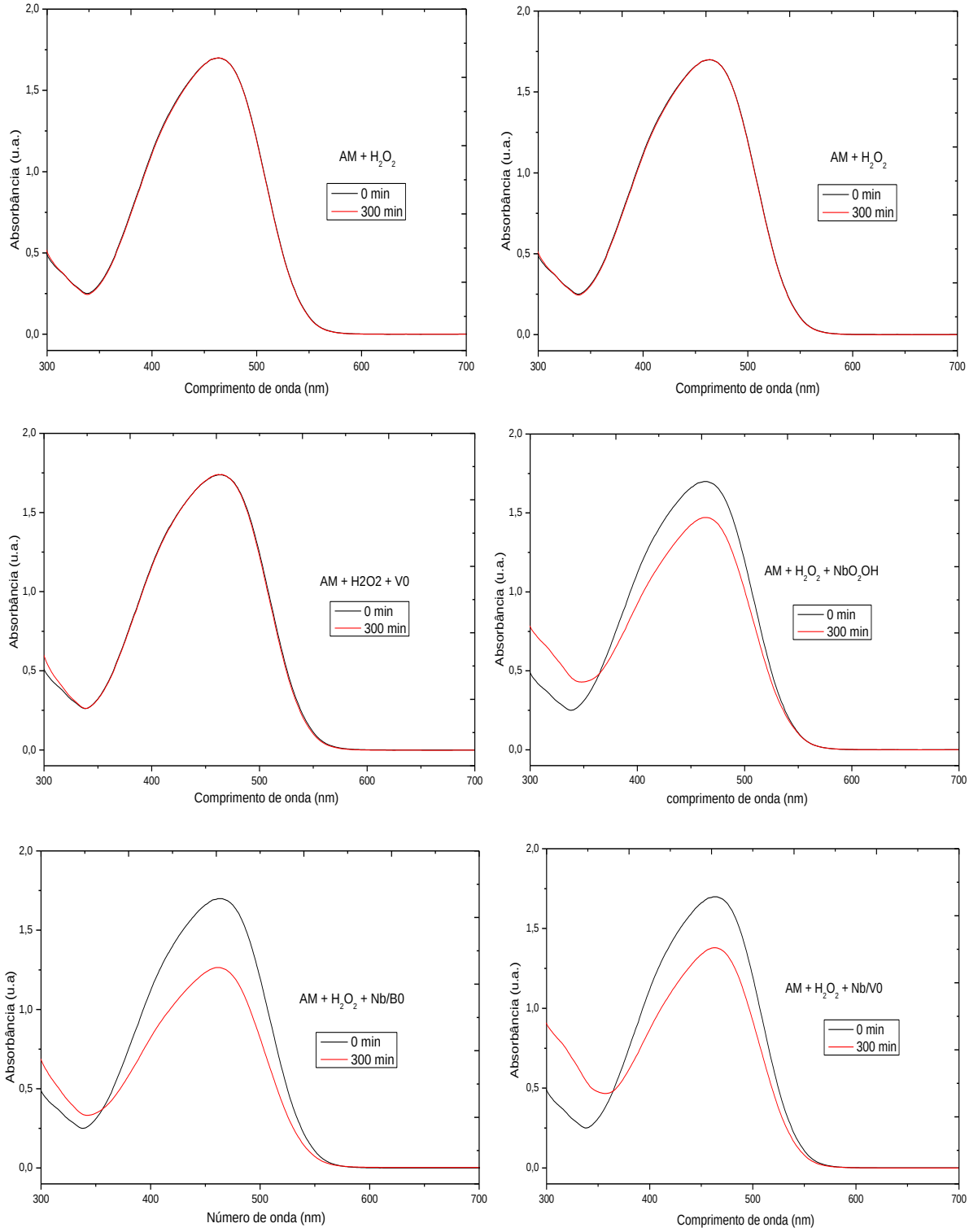
Fonte: Adaptado de CAVALCANTE et al 2015;. Heitmann et al 2016; Esteves et al 2008.

ANEXO 2 – Gráfico do coeficiente de absorção em função da energia fornecida para a excitação eletrônica e seu respectivo valor de *band gap* para o catalisador NbO_2OH.



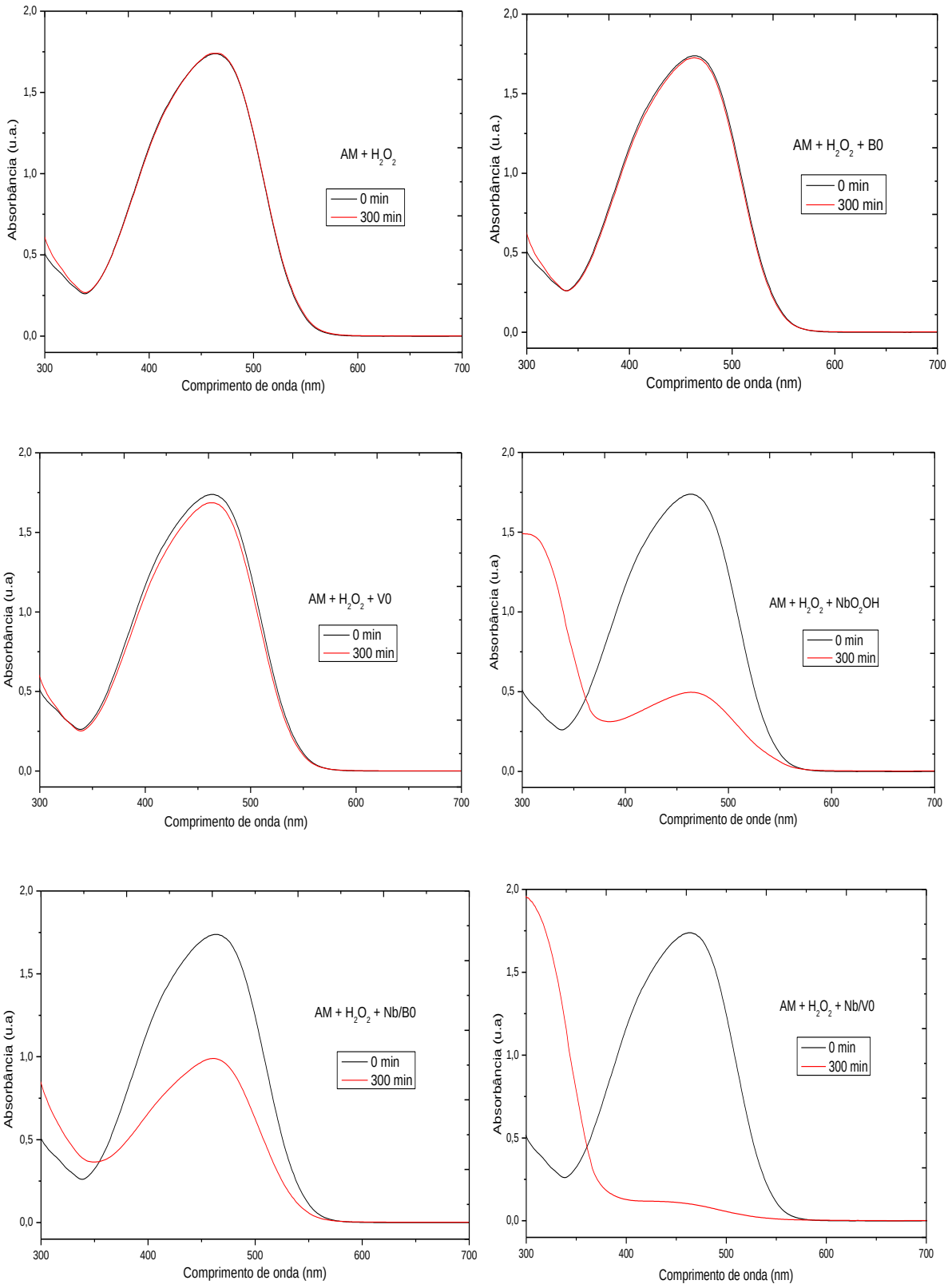
Fonte: Araújo (2016)

ANEXO 3 – Espectros da oxidação do Alaranjado de metila com *100μL de* H_2O_2 para os suportes B0 e V0, os compósitos Nb/B0 e Nb/V0 e o NbO_2OH.



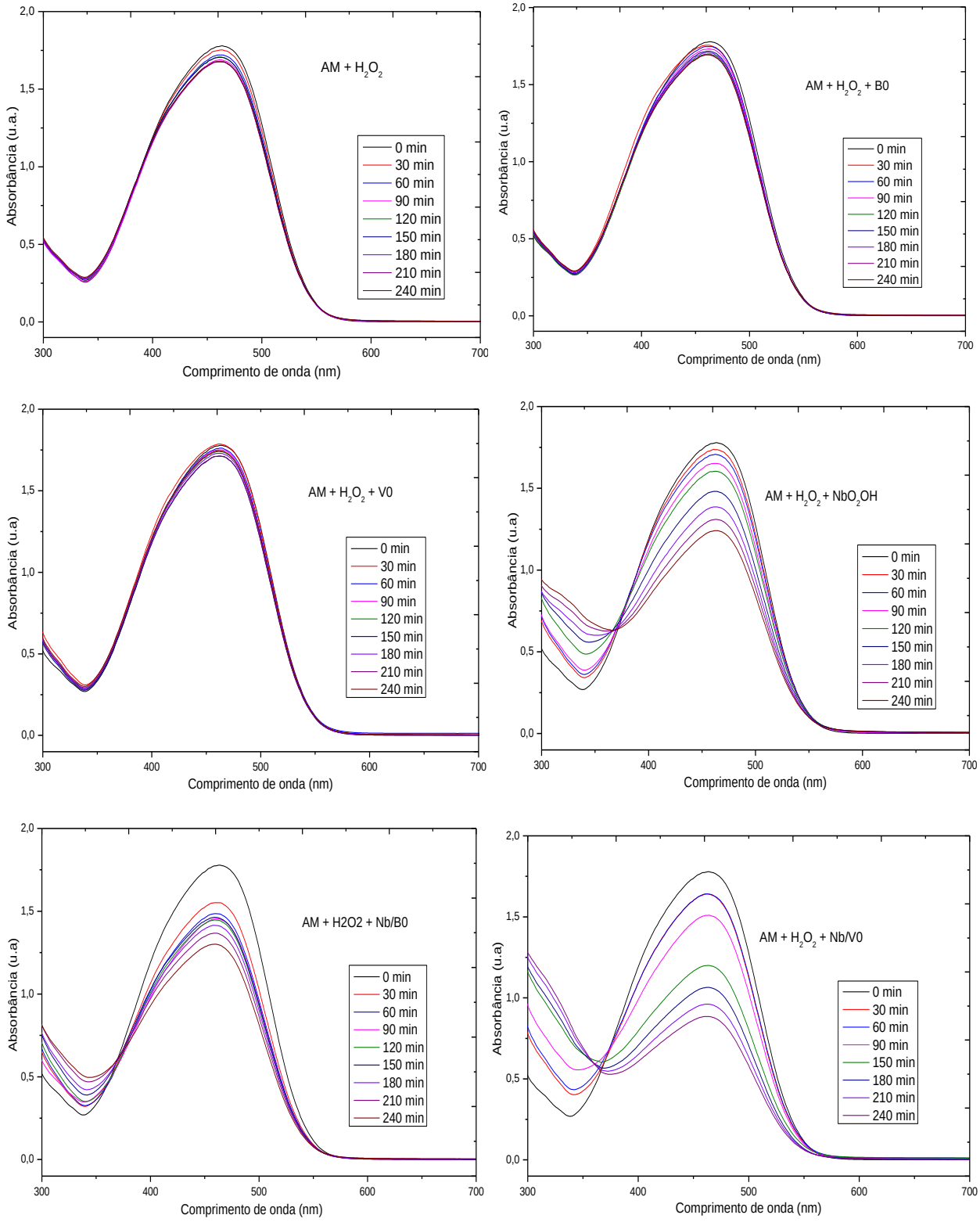
Fonte: Araújo (2016)

ANEXO 4 - Espectros da oxidação do Alaranjado de metila com *300µL de* H_2O_2 para os suportes B0 e V0, os compósitos Nb/B0 e Nb/V0 e o NbO_2OH.



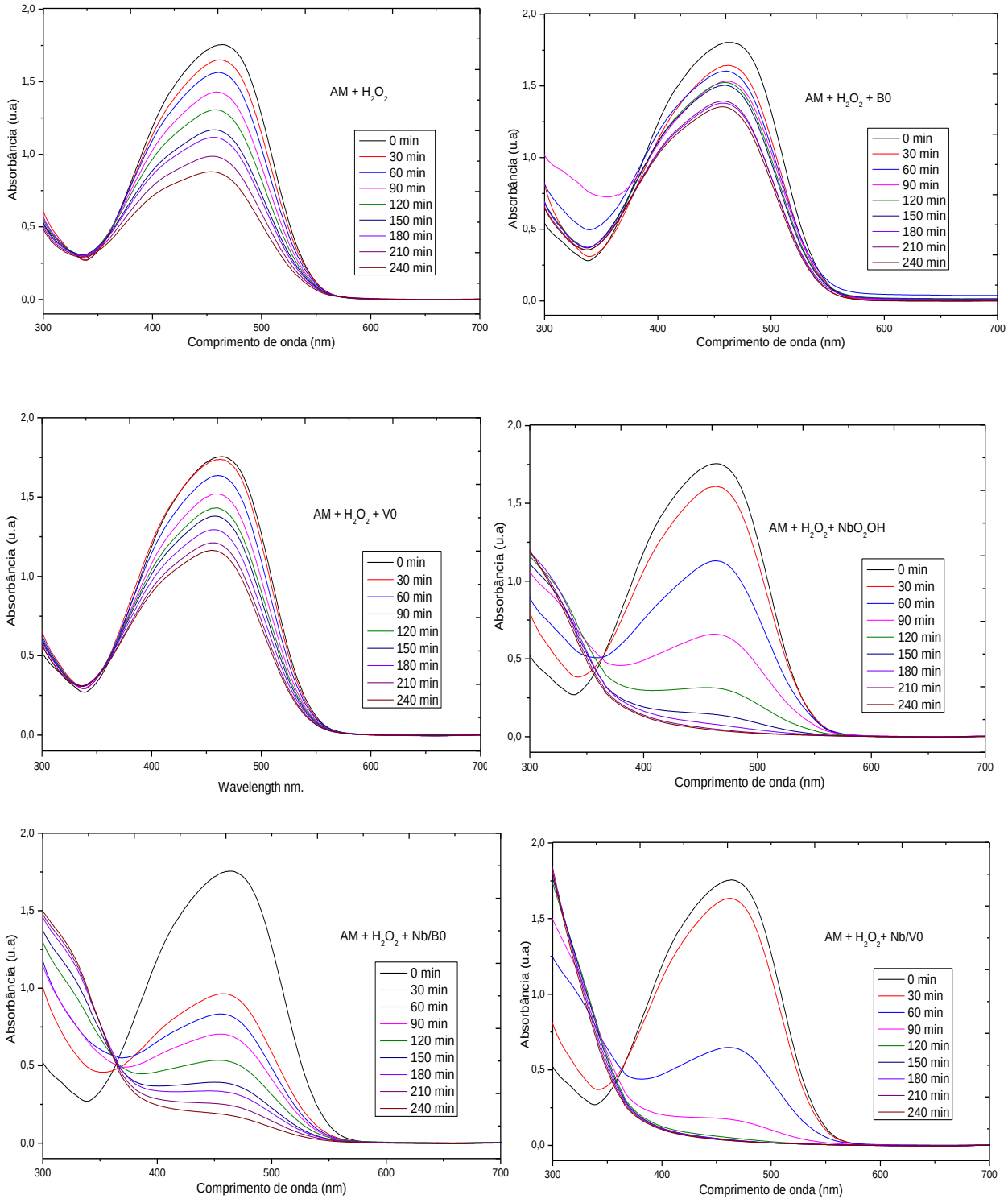
Fonte: Araújo (2016)

ANEXO 5 – Espectros da oxidação fotocatalítica do Alaranjado de metila com *100µL de* H_2O_2 para os suportes B0 e V0, os compósitos Nb/B0 e Nb/V0 e o NbO_2OH.



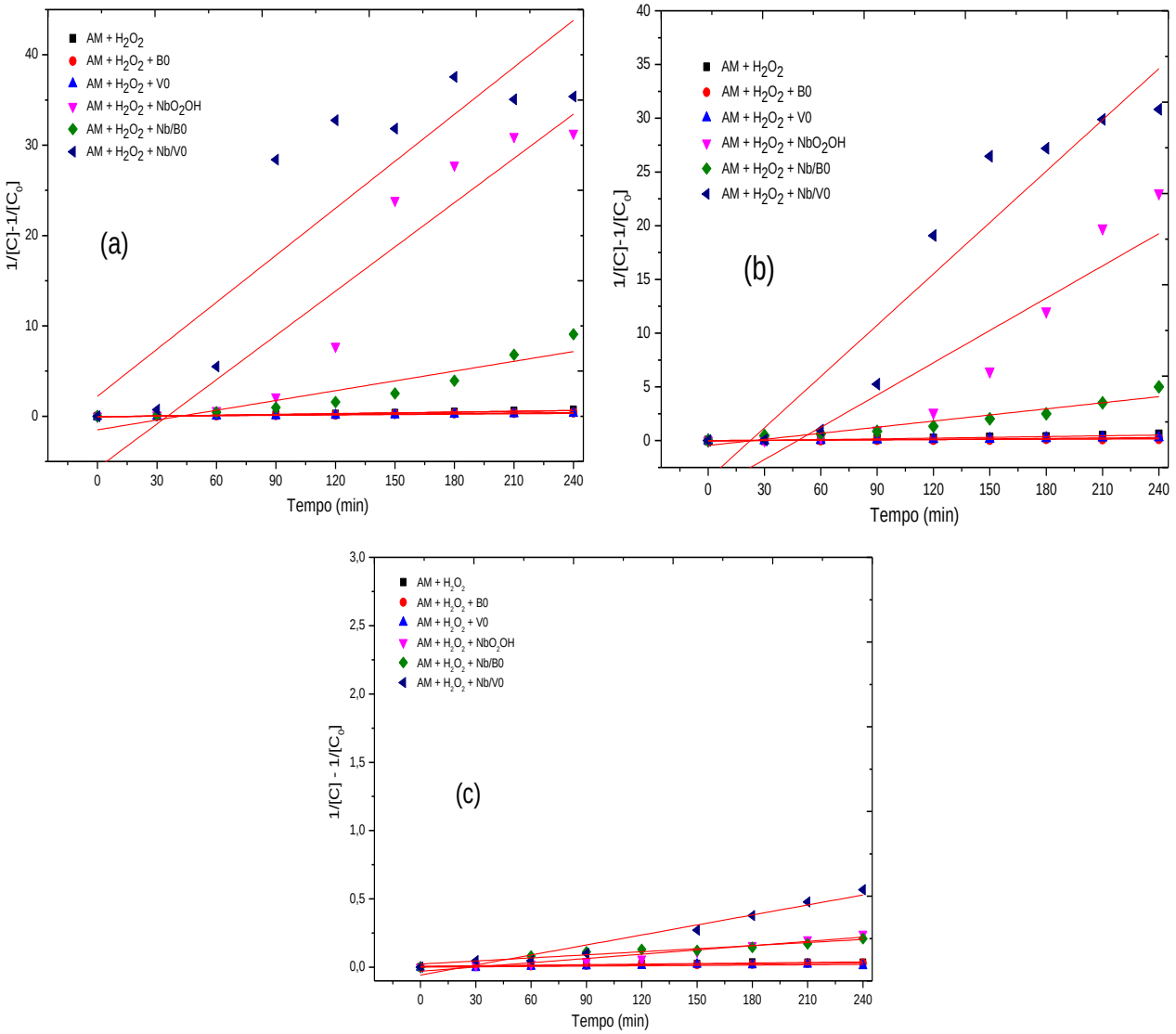
Fonte: Araújo (2016)

ANEXO 6 – Espectros da oxidação fotocatalítica do Alaranjado de metila com *300μL de* H_2O_2 para os suportes B0 e V0, os compósitos Nb/B0 e Nb/V0 e o NbO_2OH.



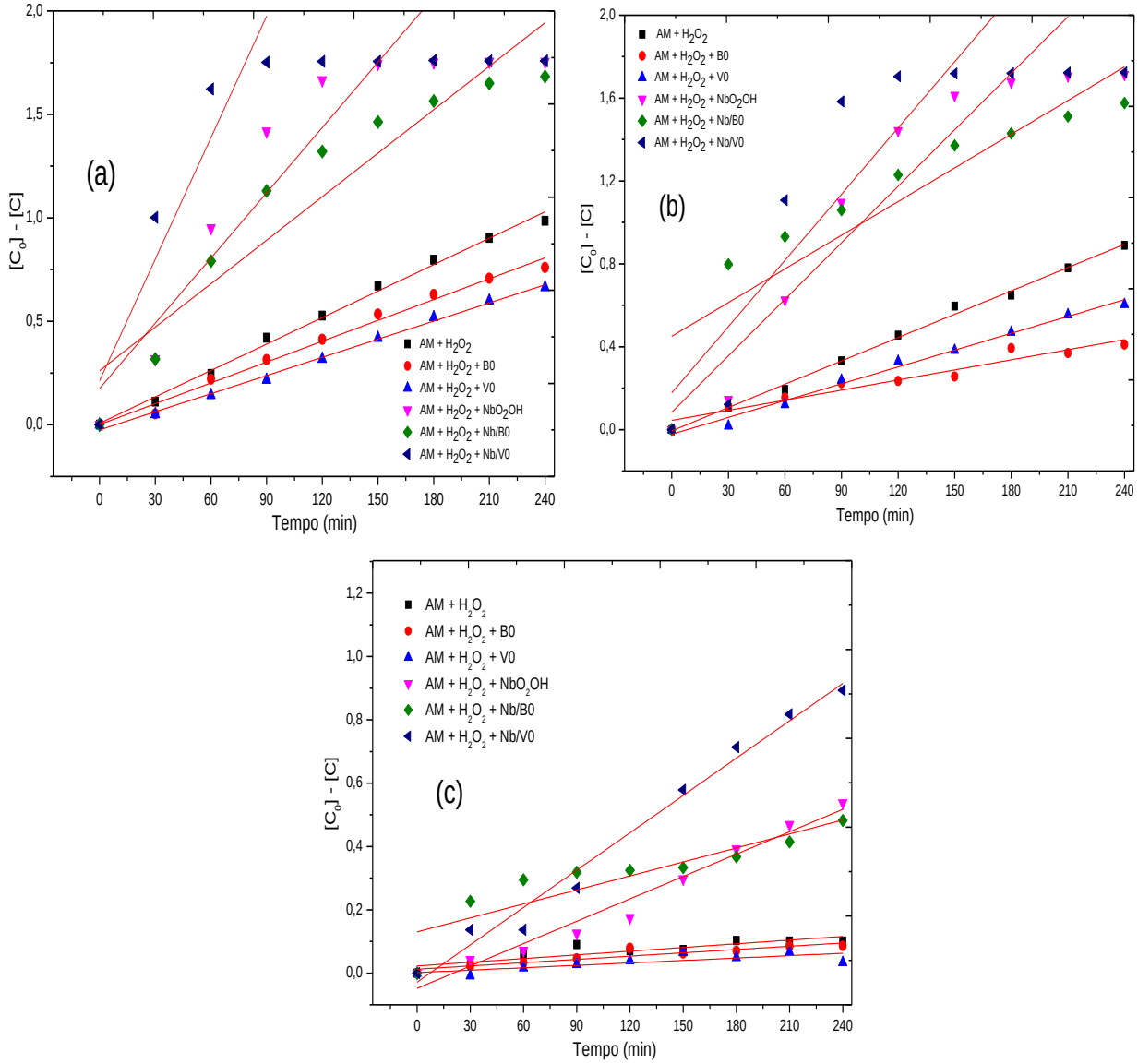
Fonte: Araújo (2016)

ANEXO 7 – Gráficos de cinética de segunda ordem para os matéria B0, V0, NbO_2OH, Nb/B0 e Nb/V0 na adição de H_2O_2 de(a) 500 μL, (b) 300 μL e (c) 100 μL.



Fonte: Araújo (2016)

ANEXO 8 – Gráficos de cinética de ordem zero para os matéria B0, V0, NbO_2OH, Nb/B0 e Nb/V0 na adição de H_2O_2 de(a) 500 μL, (b) 300 μL e (c) 100 μL.



Fonte: Araújo (2016)