



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“Preparação e caracterização de
fotocatalisadores heterogêneos de titânio e
nióbio e avaliação do potencial de
fotodegradação”

Inara Fernanda Lage Gallo

Dissertação apresentada
à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de
Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo,
como parte das exigências para a obtenção do
título de Mestre em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO –SP
2016



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“Preparação e caracterização de
fotocatalisadores heterogêneos de titânio e
nióbio e avaliação do potencial de
fotodegradação”

Inara Fernanda Lage Gallo

“Versão Corrigida”

Dissertação apresentada à Faculdade
de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão
Preto da Universidade de São Paulo, como
parte das exigências para a obtenção do título
de Mestre em Ciências, Área: **Química**

Orientadora: Profa. Dra. Laura Tiemi Okano

RIBEIRÃO PRETO -SP
2016

Gallo, Inara F.L.

“Preparação e caracterização de fotocatalisadores heterogêneos de titânio e nióbio e avaliação do potencial de fotodegradação”

Ribeirão Preto, 2016.

83 p.: il.; 30cm

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química

Orientadora: Okano, Laura Tiemi

1. Pechini, TiO_2 , Nb_2O_5 , fotocatalisadores heterogêneos, radicais hidroxilas.

Tudo passa...

*Todas as coisas na Terra passam.
Os dias de dificuldade passarão...
Passarão, também, os dias de amargura e solidão.*

*As dores e as lágrimas passarão.
As frustrações que nos fazem chorar... Um dia passarão.*

A saudade do ser querido que está longe, passará.

*Os dias de tristeza...
Dias de felicidade...
São lições necessárias que, na Terra, passam, deixando no espírito imortal
as experiências acumuladas.*

*Se, hoje, para nós, é um desses dias,
repleto de amargura, paremos um instante.
Elevemos o pensamento ao Alto
e busquemos a voz suave da Mãe amorosa,
a nos dizer carinhosamente: 'isto também passará'*

*E guardemos a certeza pelas próprias dificuldades já superadas que não há mal que
dure para sempre,
semelhante a enorme embarcação que, às vezes, parece que vai soçobrar diante das
turbulências de gigantescas ondas.*

*Mas isso também passará porque Jesus está no leme dessa Nau
e segue com o olhar sereno de quem guarda a certeza de que a
agitação faz parte do roteiro evolutivo da Humanidade
e que um dia também passará.*

*Ele sabe que a Terra chegará a porto seguro
porque essa é a sua destinação.*

*Assim, façamos a nossa parte o melhor que pudermos,
sem esmorecimento e confiemos em Deus,
aproveitando cada segundo, cada minuto que, por certo, também passará.*

*Tudo passa...
exceto Deus.*

Deus é o suficiente!

CHICO XAVIER

Dedico este trabalho a todos que de alguma forma me auxiliaram a concluir mais esta etapa.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Laura Tiemi Okano, pela oportunidade dada mesmo conhecendo minhas limitações de tempo; pela compreensão nos meus momentos de ausência, sendo sempre muito solidária; pela atenção e prontidão em me atender em todos os momentos necessários; pela amizade e por todos os conselhos dados sempre com muito carinho; por todo suporte necessário e tempo gasto para solucionar dúvidas e problemas e, principalmente por confiar em meu trabalho. Obrigada!

À minha família por estarem sempre presentes, torcendo por mim ansiosamente. Por serem meu porto seguro e por me ensinarem o amor mais puro.

Ao meu esposo, Otávio, pela paciência, compreensão em todos os meus momentos de crise, e por compreender minha ausência em diversos finais de semana, feriados e noites. Agradeço também pelo companheirismo em todas as minhas empreitadas e por todo amor demonstrado.

À minha grande amiga Gisele, por compartilhar todos os momentos comigo nestes últimos anos. Por todos os conselhos sábios, pela presença cotidiana, pela preocupação e tempo despendidos a mim. Por me apoiar sempre e principalmente por me dar suporte emocional.

À minha amiga Mariana, que chegou como uma grande surpresa! Por dividir comigo os momentos de aflições. Por se entregar de forma tão pura. E, principalmente, por me fazer rir muito!

Aos meus colegas de laboratório, Douglas, Fábio e Guilherme, pelo auxílio nos experimentos e em dúvidas.

Ao Prof. Dr. Herenilton Paulino de Oliveira pela gentileza e disponibilidade em auxiliar-nos nas análises dos resultados.

Ao professor Dr. Sérgio de Albuquerque e à professora Dra. Ana Amélia C. Abraão, pelo incentivo e apoio para que eu concluísse mais esta etapa.

Ao Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado pela disponibilidade nas análises de reflectância difusa e raios-X.

À Profa. Dra. Elisabete Moreira Assaf e à técnica Alessandra Lucredio, do IQSC- USP, pelas análises de isotermas de adsorção.

Ao técnico Rodrigo Ferreira Silva, pelas análises de MEV, mas principalmente pela gentileza e disponibilidade sempre, conhecimento e humanidade.

À Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) por ter cedido gentilmente os óxidos de nióbio utilizados neste trabalho.

Ao CNPq e Capes pelo apoio financeiro.

Sumário

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
Lista de abreviaturas e siglas	iii
I – INTRODUÇÃO	1
I.1 - Fotocatálise heterogênea.....	3
I.2 - Dióxido de titânio (TiO ₂): características e aplicações em fotocatalises.....	5
I.3 - Pentóxido de nióbio (Nb ₂ O ₅)	7
I.4 - Trabalho anterior do grupo de pesquisa.....	9
I.5 - Método Pechini.....	10
II – OBJETIVOS	11
III - PARTE EXPERIMENTAL	12
III.1 - Reagentes	12
III.2 - Equipamentos	12
III.3 - Métodos.....	13
III.3.1 - Síntese das resinas e dos fotocatalisadores heterogêneos	13
III.3.2 - Síntese da resina de titânio	14
III.3.3 - Síntese da resina de nióbio	14
III.3.4 - Padronização das resinas precursoras.....	14
III.3.5 - Síntese dos fotocatalisadores.....	14
III.4 - Técnicas de caracterização dos fotocatalisadores	15
III.4.1 - Difração de raios X.....	15
III.4.2 - Isotermas de adsorção e dessorção.....	16
III.4.3 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	17
III.4.4 - Espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	17
III.4.5 - Reflectância difusa	17
III.4.6 - Análises térmicas.....	18
III.5 - Actinometria.....	18
III.6 - Eficiência fotônica para produção de radicais hidroxilas.....	20

IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
IV.1- Síntese das resinas e dos fotocatalisadores heterogêneos	22
IV.1.1- Síntese dos fotocatalisadores heterogêneos	23
IV.2 – Espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	24
IV.3 - Difração de raios X	25
IV.4 - Isotermas de dessorção e adsorção de N ₂	34
IV.5 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	39
IV.6 - Reflectância difusa.....	43
IV.7 - Análises térmicas	51
IV.8 - Actinometria.....	62
IV.9 - Determinação da eficiência fotônica para a produção de radicais hidroxilas	63
V – CONCLUSÕES	69
VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71
ANEXO	82

RESUMO

Gallo, Inara F.L. **Preparação e caracterização de fotocatalisadores heterogêneos de nióbio e titânio e avaliação do potencial de fotodegradação**. 2016. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

Neste trabalho, estudamos um dos POA (processos oxidativos avançados), a fotocatalise heterogênea por meio da síntese de fotocatalisadores mistos de nióbio e titânio utilizando-se o método Pechini, com uma temperatura de calcinação de 470 °C. Foram sintetizados os fotocatalisadores PNB000, PNB018, PNB030, PNB070, PNB099 e PNB100, onde os números mostram a porcentagem em mols de pentóxido de nióbio presente em cada um deles. Estes fotocatalisadores foram submetidos a um segundo tratamento térmico a 800 °C, durante 6 horas, e obtivemos o PNB000_01, PNB018_01, PNB030_01, PNB070_01 e PNB100_01. A caracterização dos fotocatalisadores foi feita por: análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS); área superficial determinadas por isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, BET; imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV); difração de raios X; análises térmicas (termogravimetria e análise térmica diferencial), determinação de energia de *band gap* por reflectância difusa. O potencial para serem usados como fotocatalisadores heterogêneos para degradação de compostos orgânicos foi avaliado pela eficiência fotônica de geração de radicais hidroxilas (Φ_{OH}) sob radiação de lâmpada UV-A (15 W). A análise de EDS confirmou a composição em mol de TiO_2 e Nb_2O_5 presentes nos fotocatalisadores sintetizados. A área superficial obtida por isotermas (BET) do PNB018 (161,7 m²/g), PNB030 (130,8 m²/g), PNB070 (150,5 m²/g) mostraram-se maiores do que do TiO_2 P25 (52,68 m²/g). As imagens de MEV mostrou que estes fotocatalisadores são constituídos de partículas manométricas. Outra característica dos óxidos com quantidade intermediária de mols de Nb_2O_5 (18, 30 e 70%) foi a estrutura amorfa determinada por difração de raios X. Por sua vez, os óxidos tratados a 800 °C apresentaram estruturas cristalinas e difratogramas de raios X completamente diferentes do TiO_2 e do Nb_2O_5 , comprovando-se que são novos materiais. As medidas de energia de *band gap* mostraram diferenças significativas quando comparamos o TiO_2 P25 (E_{gap} 3,22 eV) e o PNB000 (E_{gap} 2,90 eV). Isso leva a concluir que estes fotocatalisadores sintetizados pelo método Pechini necessitam de uma energia menor para que ocorram as transições eletrônicas. O fotocatalisador PNB070, que apresenta 70% em mols de pentóxido de nióbio, apresentou Φ_{OH} de 0,104 da mesma ordem de grandeza do TiO_2 P25 (Φ_{OH} 0,134) e ligeiramente menor do que o Φ_{OH} do $Nb_2O_5.nH_2O$ (Φ_{OH} 0,164). Dessa maneira, supõe-se que o PNB070 tenha o mesmo potencial de eficiência que o TiO_2 P25 para fotodegradações. Por sua vez, os fotocatalisadores que passaram por um segundo tratamento térmico a 800 °C mostraram valores de rendimento quântico de produção de radicais hidroxilas bem inferiores aos seus originais. Por exemplo, o PNB070_01 teve Φ_{OH} de 0,003. Esses resultados sugerem que o aumento da cristalinidade pode diminuir a atividade fotocatalítica, ou, que o estado amorfo dos fotocatalisadores deste trabalho favorece o aumento da velocidade de transferência de elétrons e a da fotocatalise.

PALAVRAS-CHAVE: Pechini, TiO_2 , Nb_2O_5 , fotocatalisadores heterogêneos, radicais hidroxilas.

ABSTRACT

Gallo, Inara F.L. **Preparation and characterization of niobium and titanium heterogeneous photocatalyst and evaluation of their potential in photodegradation.** 2016. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

Nowadays, the advanced oxidative processes (AOP) have been applied successfully in the treatment of contaminants present in industrial effluents and domestic sewage. In this work, we have studied an AOP, the heterogenous photocatalysis, by means the synthesis of niobium and titanium mixed photocatalysts, employing calcination temperature of 470 °C. PNB000, PNB018, PNB030, PNB070, PNB099 and PNB100 photocatalysts were synthesized, where the numbers show the percentage of Nb₂O₅ mol content present in each of them. These photocatalysts were submitted to a second heat treatment to 800 °C during 6 hours, producing PNB000_01, PNB018_01, PNB030_01, PNB070_01, and PNB100_01. The characterization of the photocatalysts was made by analysis of the energy dispersive spectroscopy (EDS); the surface area determined by adsorption and desorption isotherms of nitrogen, BET; scanning electron microscopy images (SEM); X-ray diffraction patterns; thermal analysis (thermogravimetry and differential thermal analysis), and determination of the band gap energy by diffuse reflectance measurements. Their potential to be used as heterogeneous photocatalysts for degradation of organic compounds was evaluated by the determination of the photonic efficiency for hydroxyl radical production (Φ_{OH}) under radiation of UV-A lamp (15 W). The EDS analysis has confirmed the composition in mol of TiO₂ and Nb₂O₅ of the synthesized photocatalysts. Surface area obtained by isotherms (BET) of PNB018 (161.7 m²/g), PNB030 (130.8 m²/g), PNB070 (150.5 m²/g) were higher than TiO₂ P25 (52.68 m²/g). SEM images have showed that these photocatalysts consist of nanoparticles. Another feature of the oxides with intermediate amount of moles of Nb₂O₅ (18, 30 and 70%) was the amorphous structure determined by X-ray diffraction. On the other hand, the oxides obtained with calcination at 800 °C have showed crystalline structures and X-ray patterns completely different from TiO₂ and Nb₂O₅, proving that the synthesized oxides are new materials. The band gap energy measurements have showed significant differences from TiO₂ P25 (E_{gap} 3.22 eV) and PNB000 (E_{gap} 2.90 eV), meaning the photocatalysts synthesized by Pechini method require lower energy in order to have electronic transitions. The PNB070 photocatalyst, which has 70% in mols of niobium pentoxide, have showed Φ_{OH} of 0.104 of the same order of magnitude of TiO₂ P25 (Φ_{OH} 0.134) and slightly lower than the Φ_{OH} of Nb₂O₅.nH₂O (Φ_{OH} 0.164). For this reason, we can assume that PNB070 has the same potential of TiO₂ P25 for organic compound photodegradation. The photocatalysts that were submitted through a second heat treatment at 800 °C showed quantum efficiency of hydroxyl radical production values well below their original. For instance, PNB070_01 showed Φ_{OH} of 0.003. These results suggest that the increased crystallinity can reduce the photocatalytic activity, or the amorphous structures of the photocatalysts of this work improve the electron transfer rates and the photocatalysis.

KEYWORDS: Pechini, TiO₂, Nb₂O₅, heterogeneous photocatalyst, hydroxyl radical.

Lista de abreviaturas e siglas

BC: banda de condução

BV: banda de valência

BET: Brunauer, Emmett e Teller

DDL: diacetil-dihidrolutidina

DRX: difração de raios X

DTA: análise térmica diferencial

DSC: calorimetria exploratória diferencial

EDS: microscopia de energia dispersiva

E_{gap} : energia de *band gap*

F_{abs} : fração de luz absorvida

•OH: radical hidroxila

Φ_{OH} : eficiência fotônica de formação de radicais hidroxilas

I: fluxo de fótons da lâmpada

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards;

MEV: microscopia eletrônica de varredura

PNB000: fotocatalisador composto por 100% em mol de TiO_2

PNB018: fotocatalisador composto por 18% em mol de Nb_2O_5 e 82% em mol de TiO_2

PNB030: fotocatalisador composto por 30% em mol de Nb_2O_5 e 70% em mol de TiO_2

PNB070: fotocatalisador composto por 70% em mol de Nb_2O_5 e 30% em mol de TiO_2

PNB099: fotocatalisador composto por 99% em mol de Nb_2O_5 e 1% em mol de TiO_2

PNB100: fotocatalisador composto por 100% em mol de Nb_2O_5

POA: processos oxidativos avançados

ROH: velocidade de formação de radicais hidroxilas

TC: tamanho do cristalito

TGA: análise termogravimétrica

UV: ultravioleta

I – INTRODUÇÃO

A poluição da água é um dos problemas ambientais mais graves da atualidade. A água é o suporte da vida humana, por isso, a escassez das reservas e a crescente poluição ambiental tornam fundamental utilizarmos racionalmente esse recurso. É necessário e bem-vindo o desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento da água para que possamos reutilizá-la depois que foi despejada nos efluentes domésticos ou industriais. A indústria é responsável por mais da metade de toda água contaminada com resíduos quase letais, para todos os seres vivos (CHALESHTORI et al., 2013).

Alguns exemplos da poluição industrial podem ser encontrados na utilização de corantes nas indústrias têxteis (AHMED et al., 2012), no refinamento de óleos, nas fábricas de papel, na preservação do couro e madeira (SAUPE et al., 2005). A indústria produtora de pesticidas e o seu uso na agricultura, também respondem por uma razoável porcentagem de poluição das águas.

Além dos detritos industriais, os esgotos domésticos apresentam inúmeros resíduos de medicamentos produzidos pela indústria farmacêutica. Traços de diversos fármacos que não foram metabolizados pelos seres humanos como antibióticos (ciprofloxacina e β -lactâmicos); hormônios presentes em anticoncepcionais (estradiol, etinilestradiol, progesterona), anticonvulsivos (carbamazepina), agentes antifúngicos e antibacterianos como o triclosano; antimicrobianos, por exemplo, as sulfonamidas e analgésicos como o diclofenaco são encontrados no esgoto doméstico (LIU et al., 2015; SAFARI et al., 2015; RIVERA-UTRILLA et al., 2013; NOVO et al., 2013).

Muitos desses poluentes são recalcitrantes, tais como hidrocarbonetos halogenados (KRZMARZICK & NOVAK, 2014) e herbicidas (YURKOVA et al., 2013; TROVO et al., 2013; SAMSUDIN et al., 2015). Estes poluentes não são degradados com facilidade e permanecem presentes em concentração de ppm e ppb nos rios e oceanos, por longo período de tempo, afetando a cadeia alimentar. São potencialmente perigosos, pois podem provocar diversas doenças crônicas e câncer (SHERTZER et al., 2004).

Assim, muitos processos físicos e químicos têm sido utilizados para o tratamento da água: utilização de resinas de troca iônica, flotação, eletroflotação, adsorção, filtração com a utilização de carbono ativado. O ponto negativo destes processos é que não eliminam, de fato, o poluente. Muitas vezes, somente transferem o contaminante de uma fase para outra. Há ainda os processos biológicos que por meio de bactérias converte o

poluente orgânico em substâncias inócuas. Porém, apesar do baixo custo e utilização de baixa energia, os processos biológicos demoram mais tempo para recuperar as águas e podem se mostrar totalmente ineficazes dependendo do tipo e quantidade de poluente (CHALESHTORI et al., 2013; AHMED et al., 2012).

Nas últimas décadas, os processos oxidativos avançados (POA) se destacam como métodos eficientes para lidar com os poluentes recalcitrantes. Em casos favoráveis, os POA podem transformar substratos orgânicos em gás carbônico, água e ânions inorgânicos provenientes de heteroátomos. Em outras palavras, os POA são capazes de promoverem a mineralização dos contaminantes ou de diminuir a sua toxicidade, permitindo o acoplamento de uso de tratamentos biológicos posteriores. São processos que envolvem geração de um agente oxidante, em especial, o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), na presença ou não de catalisadores. A ozonização, fotocatalise heterogênea, oxidação eletroquímica, reação de Fenton e foto-Fenton, entre outros são exemplos de POA (ASGHAR, RAMAN & DAUD, 2015).

O radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) é uma das espécies mais reativas conhecidas em solução aquosa, com potencial padrão de redução de 2,8 V (MOUSSET et al., 2016; NOGUEIRA et al., 2007). Reage mediante cinéticas de segunda ordem com a maioria das substâncias orgânicas. Possui baixa seletividade e é o responsável pela degradação dos compostos orgânicos, nos POA. O principal modo de reação entre $\bullet\text{OH}$ e compostos orgânicos inclui a abstração de hidrogênio de carbonos alifáticos, adição eletrofílica a duplas-ligações ou insaturações em anéis aromáticos; transferência de elétrons e reações radical-radical (BAUER et al., 1999; NOGUEIRA et al., 2007).

Os POA têm sido bem-sucedidos na completa mineralização de poluentes diversos tais como os ftalatos encontrados nos efluentes das indústrias de polpa e papel (HERMOSILLA et al., 2015), resíduos de fármacos (SUI et al., 2014; RIVERA-UTRILLA et al., 2013) e herbicidas (YURKOVA et al., 2013; TROVO et al., 2013). Nos últimos anos, os POA estão sendo associados a outras técnicas (micro-ondas e ultrassom) para promoção de uma melhor eficiência na fotodegradação (HOMEM, ALVES & SANTOS, 2013; SERPONE, HORIKOSHI & EMELINE, 2010; DUKKANCI, VINATORU & MASON, 2014).

Dentre os POA, a fotocatalise heterogênea, tema de pesquisa desta Dissertação de Mestrado, tem atraído grande atenção dos pesquisadores (SEYGHALI & ZANJANCHI, 2015). Aspectos gerais deste POA são discutidos a seguir.

I.1 - Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise heterogênea é conhecida desde a década de 1970 (YAN et al., 2014) e consegue tratar eficientemente efluentes contendo pequenas concentrações de compostos organoclorados, pesticidas orgânicos nitrogenados, hidrocarbonetos aromáticos, ácidos carboxílicos entre outros (HOFFMANN et al., 1995).

Neste processo, ocorrem reações fotoquímicas nas superfícies de óxidos de metais semicondutores, como por exemplo, o dióxido de titânio (TiO_2), óxido de zinco (ZnO) ou o sulfeto de cádmio (CdS) entre outros, quando estão expostos a uma fonte de energia luminosa de comprimento de onda adequado (LEE & PARK, 2013; DI PAOLA et al., 2012). Estes metais semicondutores possuem uma diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução, chamada de *band gap*. A absorção de um fóton com energia superior ao *band gap*, pode promover um elétron da banda de valência para a banda de condução formando o par lacuna (ou buraco, h^+)-elétron (e^-) (Figura I.1). Nos fotocatalisadores heterogêneos, esse processo ocorre rapidamente. Os buracos na banda de valência são oxidantes poderosos e os elétrons na banda de condução são redutores eficientes. Desta forma, os pares de buraco-elétron gerados por fótons podem atuar como centros redox para iniciar reações fotocatalíticas, podendo reagir com várias substâncias químicas.

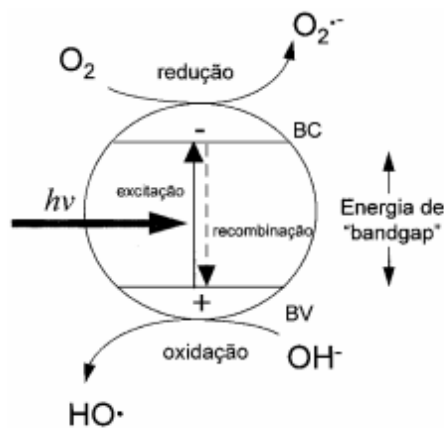


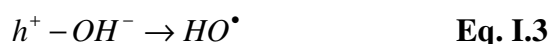
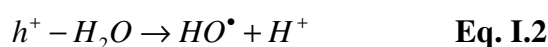
Figura I.1: Esquema representativo da partícula de um semi-condutor (NOGUEIRA & JARDIM, 1998).

Os mecanismos dessas reações têm sido detalhados e, normalmente, começam com a redução de oxigênio molecular dissolvido em solução aquosa, que é adsorvido na

superfície do óxido, para formar um radical superóxido, $O_2^{\bullet-}$ (Figura I.1, Eq. I.1) (LEE & PARK, 2013).



Doadores de elétrons como a água adsorvida na superfície do semicondutor ou os íons hidróxidos são oxidados pelas lacunas da camada de valência para formar radicais hidroxilas (OH^{\bullet}) (Figura I.1, Eqs. I.2 e I.3), (LEE & PARK, 2013; DI PAOLA et al., 2012):



As lacunas da camada de valência e os radicais hidroxilas podem oxidar moléculas orgânicas vizinhas da superfície do semicondutor, como o TiO_2 (SEYGHALI & ZANJANCHI, 2015).

No entanto, este processo de oxidação de compostos químicos na superfície do semicondutor compete diretamente com a rápida recombinação dos portadores de carga, os pares lacunas-elétrons formados por meio da radiação de luz. Deve-se considerar, também, a baixa velocidade de transferência entre as moléculas de oxigênio e os fotoelétrons na solução (LU et al., 2013). Assim, o desempenho do material fotoativo é dependente do balanço geral dos efeitos de geração, recombinação e reações nas superfícies dos semicondutores.

Outra desvantagem da fotocatalise heterogênea é a necessidade de desenvolver fotoreatores capazes de solucionar o problema de incrustação de partículas nas paredes do fotoreator. A suspensão aquosa formada pelo contaminante em água e o fotocatalisador heterogêneo causa espalhamento de luz, limitando a radiação do semicondutor (CHONG et al., 2010; COLINA-MÁRQUEZ, MACHUCA-MARTÍNEZ & PUMA, 2010).

Avanços na utilização de partículas semicondutoras na fotodegradação de compostos químicos envolvem: o estudo de diversos nanomateriais ou nanopartículas como o tungstênio (KUMAR & RAO, 2015) e o bismuto (RAZA et al., 2015); dopagem de vários elementos em semicondutores, como a dopagem de Ni e Pt na estrutura nanoporosa de TiO_2 para a fotodegradação de corante Rodamina B (POL et al., 2016) ou a dopagem de Al na estrutura de TiO_2 (MURASHKINA et al., 2015); a aplicação de

métodos de síntese diversos para efetuar a dopagem como no trabalho onde uma série de fotocatalisadores de TiO_2 modificados com Y^{3+} , Pr^{3+} , Er^{3+} e Eu^{3+} foram obtidos por métodos hidrotermal e sol-gel (RESZCZYNSKA et al., 2016); o uso de membranas nanofibrosas (LI et al., 2016); tentativas de melhorar a fonte de iluminação do semicondutor quer seja por meio de emprego de lâmpadas de LED (ANCENO & STUETZ, 2016) ou radiação UVA ou solar (YANEZ et al., 2016; LEONG et al., 2015), entre inúmeros outros.

Ao longo das últimas décadas, o TiO_2 tornou-se o material fotocatalítico mais popular devido aos seus atributos intrínsecos que são discutidos no próximo item.

I.2 - Dióxido de titânio (TiO_2): características e aplicações em fotocatalises

O dióxido de titânio (TiO_2) é um material versátil que vem sendo utilizado nos últimos anos para os mais variados fins. Possui super hidroflicidade, boa estabilidade química, longa durabilidade, baixa toxicidade, baixo custo, biocompatibilidade e presença abundante na natureza (JOSHI et al., 2013). É empregado como aditivo na indústria de alimentos, na purificação de ar, água e em dispositivos de autolimpeza e tratamento bactericida. Pode ser encontrado em produtos cosméticos, como os protetores solares devido à absorção de radiação ultravioleta (UV), ou como carregador de fármaco sem produtos farmacêuticos. Na indústria de tintas é usado como pigmento branco em função do seu alto índice de refração (XU et al., 2014). Esta última característica (alto índice de refração) associado com sua alta constante dielétrica permitem seu emprego em revestimentos antirreflexos (LEE et al., 2002). Há, também, descrição do uso de TiO_2 na medicina como materiais cerâmicos para implantes ósseos (MIYAUCHI et al., 2010). TiO_2 também tem sido usado em aplicações de sensores, onde as células solares são sensibilizadas por corante, entre outras aplicações (JOSHI et al., 2013).

Estudos da utilização de TiO_2 como fotocatalisador heterogêneo para a degradação de compostos orgânicos, também, vêm sendo realizados ultimamente. Um bom fotocatalisador deve ser resistente a corrosões, estável em diferentes condições reacionais e capaz de promover reações sob condições de uso repetitivo. O TiO_2 tem sido amplamente utilizado em fotodegradações porque é um dos poucos catalisadores que foram encontrados que satisfaz todos esses critérios (CHALESHTORI et al., 2013).

Geralmente, o TiO_2 existe em três formas mais comuns: brookita, anatase e rutilo (BOURIKAS, KORDULIS & LYCOURGHOTIS, 2014; LI et al., 2015). Dentre essas três formas polimórficas, a fase brookita não é usada em fotocatalises por ser uma

estrutura metaestável. A fase anatase pura mostra fotorreatividade maior do que a estrutura formada unicamente por rutila. A pobre atividade fotocatalítica da rutila é atribuída a maior velocidade de recombinação dos pares elétron-lacuna e maior tamanho de cristalito (LI et al., 2015).

Durante a preparação do fotocatalisador heterogêneo, mudanças de temperatura de calcinações podem alterar a morfologia da superfície do TiO_2 e influenciar diretamente na capacidade de absorção de luz e as características de transferência e separação de elétrons fotoinduzida deste semicondutor. Por exemplo, as formas brookita e anatase podem se transformar em rutilo quando se aumenta a temperatura de calcinação. Além disso, o TiO_2 composto por anatase e rutilo com um alto desempenho fotocatalítico pode ser obtido através do controle da temperatura de calcinação (LI et al., 2015).

O TiO_2 -anatase é um semicondutor do tipo n com *band gap* de 3,0-3,4 eV e necessita de luz UV para ser fotoativado (KUBACKA, COLÓN & FERNANDEZ-GARCIA, 2009).

O dióxido de titânio aproveita apenas uma pequena fração da luz solar: entre 4 e 5% (DONG et al., 2015; ASGHAR, RAMAN & DAUD, 2015). Os picos de atividade fotocatalítica para as fases anatase e rutilo são, respectivamente, em 386 nm (UV próximo) e 416 nm (visível) (LAN, LU & REN, 2013). Isso encarece os processos de tratamento de efluentes que empregam o TiO_2 , pois dependem da utilização de lâmpadas UV. Desse modo, nos últimos anos, várias tentativas sintéticas têm sido feitas a fim de melhorar as suas propriedades fotocatalíticas, como acelerar a cinética da fotocatalise dos contaminantes, permitir a absorção de luz visível (ou solar) ou diminuir ou retardar o processo de recombinação.

Podemos classificar os vários métodos de modificação do TiO_2 , de acordo com o tipo de modificação de sua superfície como sendo: deposição de metais (Pt, Pd, Au, Ag, etc); dopagem de impurezas ou codopagem com íon metálicos e não metálicos; adsorbatos inorgânicos como fluoreto, fosfato; revestimento de polímeros, sensibilização por corantes e complexação de transferência de cargas como complexo de Ru ou porfirinas; formação de compósitos heterogêneos (com CdS, WO_3 , etc) e formação de materiais híbridos com nanomateriais (fulerenos, zeólitas, grafenos, etc) (PARK et al., 2013).

Comparado com o catalisador TiO_2 tradicional em pó, nanomateriais de TiO_2 imobilizados no substrato de titânio podem evitar o escoamento do fotocatalisador e a poluição secundária. Em aplicações práticas, estes nanomateriais baseados em TiO_2

podem ser efetivamente separados e reciclados a partir de um sistema de suspensão. Os nanomateriais de TiO_2 preparados *in situ* sobre os substratos de Ti através da oxidação anódica eletroquímica ou pelo método hidrotérmico são bastante atraentes, pois produzem junções mais fortes entre o substrato de TiO_2 e Ti. A parte operacional do método *in situ* é mais simples em relação a outros métodos, como o sol-gel, seguido por revestimento ou jateamento a vácuo e/ou deposição de vapor químico. O método hidrotérmico tem sido também usado para projetar e preparar vários nanofios ocos e nanofolhas baseados em TiO_2 e rutilo. Este método possui a vantagem da facilidade de produção, tem boa capacidade de dispersão, produz partículas pequenas e é ambientalmente correto. Outra vantagem é que este método de preparação pode ser facilmente estendido para trocar o elemento componente dos filmes finos na superfície dos nanomateriais baseados em TiO_2 (LI et al., 2015).

Sistemas heterogêneos contendo o TiO_2 têm mostrado boa eficiência em fotocatalises. Alguns exemplos englobam $\text{CuO}_2/\text{TiO}_2$ em nanofolhas que exibiu eficiência fotocatalítica três vezes maior que o TiO_2 em pó (LIU et al., 2012). Nanopartículas de $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ (YAO et al., 2012) também mostraram excelente atividade fotocatalítica, entre inúmeros outros exemplos.

Um segundo semicondutor que tem atraído a atenção dos pesquisadores é o pentóxido de nióbio.

I.3 - Pentóxido de nióbio (Nb_2O_5)

O ácido nióbico, o pentóxido de nióbio e o nióbio presente em óxidos mistos têm sido estudados como catalisadores e suportes em muitas reações químicas, especialmente quando a elevada acidez e água são necessárias. Essas reações catalíticas incluem a redução da poluição, oxidação seletiva, conversão de hidrocarbonetos, hidrogenação e desidrogenação, desidratação e hidratação, fotocatalise e polimerização (JEHNG & WACHS, 1993; ROSS, SMITS & SESHAN, 1993; KOMINAMI et al., 2001). O pentóxido de nióbio Nb_2O_5 também é usado como sensor de umidade e aplicado em filmes finos em eletrônicos, incluindo baterias e eletrodos para dispositivos electrocrômicos e fotoeletroquímica (KURIOKA et al., 1993).

O pentóxido de nióbio possui energia de *band gap* de 3,4 eV, próxima a do TiO_2 (3,2 eV) (CASTRO et al., 2015). Tem, também, a vantagem de não formar hidrocolóides estáveis com compostos alvos em processos catalíticos. Dessa forma, pode ser facilmente

recuperado e reutilizado, sem perda significativa de atividade fotocatalítica, o que faz com que seja um catalisador promissor (BRAYNER & BOZON-VERDURAZ, 2003).

Cerca de 98% das reservas conhecidas de nióbio estão localizadas no Brasil. O país responde atualmente por mais de 90% todo nióbio comercializado no mundo, seguido pelo Canadá e Austrália. Investigar novas aplicações tecnológicas para este composto é altamente relevante (BRAYNER & BOZON-VERDURAZ, 2003).

Nos últimos anos o nióbio tem sido aplicado para a catálise heterogênea, quer seja na forma micrométrica obtida por calcinação do óxido comercial ou por tratamento com reagentes, tais como peróxido de hidrogênio e álcalis (LOPES, PARIS & RIBEIRO, 2014) ou pelos métodos de síntese sol-gel, precursor polimérico, hidrotermal e solvotermal para a síntese de nanoestruturas (HASHEMZADEH, RAHIMI & GHAFFAARINEJAD, 2014; CASTRO et al., 2015).

A dopagem do TiO₂ com nióbio é muito interessante uma vez que o raio iônico do Ti⁴⁺ (64-68 pm) é muito próximo ao do Nb⁵⁺ (61-69 pm) (GHUGAL, UMARE & SASIKALA, 2015; LIM et al., 2014). Isto permite a inclusão do Nb⁵⁺ na rede cristalina do TiO₂, em sítios do próprio Ti⁴⁺, sem causar grandes distorções (BHACHU et al., 2014).

Além da dopagem do TiO₂ com Nb (e outros metais, como mostrado por ROSARIO et al., 2012) feita pelo método Pechini, (PECHINI, 1967), há estudos da dopagem de TiO₂ com Nb, S e N, revelando superior atividade catalítica quando comparado ao TiO₂ P25 na degradação de alaranjado de metila (GHUGAL, UMARE & SASIKALA, 2015). Outro estudo de codopagem, também envolvendo Nb e N, demonstra atividade fotocatalítica apreciável frente ao TiO₂ puro (LIM et al., 2014). Há um trabalho recente que relata a degradação de atrazina e rodamina B empregando Nb₂O₅. As fotodegradações foram satisfatórias num espaço de tempo de 50 a 100 minutos, sob radiação no UV (RABA, BARBA-ORTEGA & JOYA, 2015).

Recentemente, desenvolveu-se o carregamento *in situ* de nanopartículas ultrafinas de Nb₂O₅ na superfície do TiO₂ rutila para sintetizar heterojunções de Nb₂O₅/TiO₂ na oxidação fotocatalítica de α -fenil-etanol e na reforma fotocatalítica de metanol. Essa heterojunção mostrou-se mais eficiente nestas duas reações químicas do que os óxidos precursores separadamente, pois acelera a transferência de carga entre os dois componentes semicondutores (YAN et al., 2014).

A literatura mostra que o tratamento de calcinação tem uma influência crucial na morfologia da superfície, o tamanho de cristalito, cristalinidade, composição e propriedades fotocatalíticas de nanomateriais a base de TiO₂ (SU, HONG & TSENGT,

2004). Três niobatos de titânio estáveis têm sido relatados na literatura para o sistema pseudo-binário $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Estudos do diagrama de fases deste relataram a existência de três compostos: TiNb_2O_7 ($\text{TiO}_2\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5$), $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ ($2\text{TiO}_2\cdot 5\text{Nb}_2\text{O}_5$) e $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$ ($\text{TiO}_2\cdot 12\text{Nb}_2\text{O}_5$) (JAT et al., 2013). Niobatos de titânio estão sendo explorados como sensores cerâmicos, materiais dielétricos, fotocatalisador, material anódico para baterias de íon de lítio para armazenamento de alta energia e dispositivos eletrônicos crômico. As ligas de Ti-Nb foram considerados como materiais supercondutores e Parida e colaboradores (PARIDA et al., 2008) descreveram a formação de TiNb_2O_7 durante a oxidação a alta temperatura destas ligas no ar (JAT et al., 2014).

Como a atividade fotocatalítica é dependente das propriedades físicas do material, tais como área de superfície, a morfologia, estrutura mesoporosa, a capacidade de adsorção, estrutura cristalina e tamanho de partículas, o estudo do controle dessas propriedades é de grande interesse.

I.4 – Trabalho anterior do grupo de pesquisa

Dentro do grupo de pesquisa da orientadora, já foi defendida uma Dissertação de Mestrado por Reinaldo Hamaguchi (HAMAGUCHI, 2011), cujo trabalho produziu fotocatalisadores heterogêneos a partir da mistura de Ti e Nb em quantidades variáveis, pelo método Pechini (PECHINI, 1967). Foram produzidos os extremos desta mistura de óxidos (0, 1, 99 e 100% de mols de Nb_2O_5 em relação ao TiO_2). Determinamos a área superficial por isotermas de adsorção de nitrogênio (BET, BRUNAUER, EMMETT & TELLER, 1938), a topografia por MEV, a composição química por EDS, a cristalinidade por difração de raios X e a energia do *band gap* por medidas de reflectância difusa. Estudamos, também, a mistura contendo 50% em mols de Nb_2O_5 e 50% de TiO_2 , PNB050.

Observamos que o comportamento do PNB050 era completamente diferente dos demais óxidos produzidos. Por exemplo, empregando-se o mesmo método de síntese, o PNB050 mostrou-se amorfo com uma área superficial maior, enquanto todos os outros fotocatalisadores sintetizados eram cristalinos e com menores áreas superficiais.

Estes resultados nos motivaram a continuar investigando composições intermediárias entre a mistura de Nb_2O_5 e TiO_2 sintetizados pelo método Pechini, para tentar estabelecer qual o comportamento fotocatalítico delas.

I.5 - Método Pechini

A patente do método Pechini (PECHINI, 1967), também conhecida como método dos precursores poliméricos, forma uma resina polimérica intermediária produzida pela poliesterificação entre um ácido policarboxílico, como o ácido cítrico, e um poliálcool, como o etileno glicol, na presença de um precursor do íon metálico (alcóxidos ou sais inorgânicos). O ácido cítrico age como um quelante, formando complexos com os íons metálicos desejados. A rede polimérica forma-se através de reações de poliesterificação entre os grupos hidroxila do poliálcool e os grupos carboxilatos do ácido policarboxílico, incorporando os complexos metálicos em nível atômico (TAI & LESSING, 1992, KAKIHANA, 1996; SPAGNOL et al., 2002; ROSARIO & PEREIRA, 2006; MASHREGHI & GHASEMI, 2015). Quando esta resina é calcinada, remove-se o material orgânico e possibilita a combinação dos elementos químicos remanescentes na forma de óxidos mistos. Outro aspecto importante deste método de síntese é que a estequiometria inicial dos íons metálicos é preservada durante a polimerização. Aquecendo-se a resina a temperaturas acima de 300 °C ocorre uma quebra do polímero. Um tratamento térmico adicional apropriado produz um pó fino de óxido.

Diferente do grupo de processos secos como a deposição de vapor químico, pulverização catódica, vaporização a vácuo ou mesmo a oxidação térmica, que envolvem grande gasto de energia e a utilização de equipamentos como reatores, o método Pechini pode ser reproduzido em temperaturas brandas, o que possibilita a utilização de materiais de laboratório como vidrarias e capela. Desde 1994, com a pesquisa de Faria e Bulhões (FARIA & BULHÕES, 1994) que utilizaram o método Pechini como uma alternativa para o processo sol-gel na preparação de filmes eletrocromicos de Nb₂O₅, o método vem sendo utilizado para diversas outras sínteses (ROSARIO & PEREIRA, 2006).

Este método tem sido utilizado com sucesso para produzir amostras nanoparticuladas homogêneas, com alta pureza dos materiais, aplicando temperaturas e tempos de sínteses menores do que usualmente usadas nos métodos de calcinação (RIBEIRO et al., 2013). Nota-se que a atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores, em especial a base de TiO₂, é fortemente dependente das suas estruturas, que por sua vez são dependentes do método de síntese. Sabe-se ainda, que as estruturas heterogêneas nanométricas podem melhorar o rendimento quântico de radicais hidroxilas e, portanto, tem potencial para aumentar a atividade fotocatalítica (LOPEZ-MUNOZ, REVILLA & ALCALDE, 2015). Portanto, a aplicação do método Pechini é uma boa tentativa para atingir os objetivos deste trabalho.

II – OBJETIVOS

O objetivo geral, neste trabalho, foi sintetizar pelo método Pechini (PECHINI, 1967), novos fotocatalisadores heterogêneos obtidos a partir de misturas intermediárias de TiO_2 e Nb_2O_5 que possam ser utilizados em fotodegradações de compostos orgânicos.

Os objetivos específicos foram:

- 1) Síntese dos fotocatalisadores heterogêneos com composição variável em mols de TiO_2 e Nb_2O_5 , a temperatura de 470 e 800 °C;
- 2) Análise dos fotocatalisadores sintetizados por:
 - Difração de raios X, para obter a cristalinidade da amostra;
 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio pelo método de BET, para determinar a área superficial e porosidade;
 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), para ver a morfologia e composição química dos óxidos;
 - Espectroscopia de refletância difusa, para analisar o *band gap* e
 - Técnicas termoanalíticas (análise termogravimétrica, TGA, análise térmica diferencial, DTA, e calorimetria exploratória diferencial, DSC), para verificar a composição dos óxidos e a transição de fases em função da temperatura.
- 3) Determinação da eficiência catalítica por meio do rendimento quântico da produção de radicais hidroxilas.

III - PARTE EXPERIMENTAL

III.1 - Reagentes

Acetato de amônio (P.A. – J. T. Baker);

Acetato de sódio anidro (P.A. – J. T. Baker);

Acetilacetona (P.A. – Aldrich);

Ácido acético glacial (P.A. – J. T. Baker);

Ácido cítrico mono-hidratado (P.A. – J. T. Baker);

Ácido nítrico concentrado (65% – Qhemis);

Ácido perclórico (70 % – Nuclear);

Complexo amoniacal de oxalato nióbio $((\text{NH}_4)[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2.n(\text{H}_2\text{O})]$, gentilmente cedido pela CBMM);

Dióxido de titânio (P25 – Degussa)

Etilenoglicol (P.A. – Merck);

1,10-Fenantrolina-mono-hidratada (P.A. – Acros Organics);

Isopropóxido de titânio (98% – Acros Organic);

Metanol (P.A. – J. T. Baker);

Oxalato de potássio mono-hidratado (P.A. – Acros Organics);

Pentóxido de nióbio $(\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O})$ – CBMM);

Perclorato de ferro(III) (P.A. – Aldrich).

Todos os reagentes foram utilizados sem purificação prévia.

III.2 - Equipamentos

A mufla utilizada para a síntese dos óxidos e para a padronização das resinas por termogravimetria foi da marca Quimis, modelo Q308S.

A actinometria da lâmpada usada nesta Dissertação e a determinação da eficiência fotônica para produção de radicais hidroxilas pelos fotocatalisadores sintetizados foram realizadas em um reator fotoquímico formado por uma caixa metálica com tampa onde a lâmpada UV-A (15 W – Grolux Sylvania) é inserida (Figura III.1). A lâmpada UV-A é revestida por uma camisa de vidro, por onde percorre a solução que se deseja irradiar. Neste mesmo sistema, encontra-se uma bomba de circulação que leva a solução de um

recipiente externo de capacidade de 1,7 L, para lâmpada UV-A no reator fotoquímico. Os experimentos foram realizados a 25 °C, mantido por meio de um banho termostático que controla a temperatura do recipiente externo.



Figura III.1: Fotografia do reator fotoquímico equipado com a lâmpada de luz negra, bomba de circulação e recipiente externo com controle de temperatura.

As medidas de absorção de luz ultravioleta-visível (UV-visível) foram feitas no espectropolarímetro Jasco J-810 com controlador de temperatura Jasco PTC 423S acoplado no equipamento. Foi feita a varredura entre 350 e 550 nm para a determinação da eficiência fotônica de formação de radicais hidroxilas pelos fotocatalisadores sintetizados e de 350 a 650 nm para a actinometria. Para ambos os experimentos, usou-se uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 1,0 cm a 25 °C.

III.3 - Métodos

III.3.1 - Síntese das resinas e dos fotocatalisadores heterogêneos

O preparo dos fotocatalisadores foi feito inicialmente pela síntese de resinas individuais de nióbio e titânio que empregam método Pechini (PECHINI, 1967).

III.3.2 - Síntese da resina de titânio

Para a resina de titânio, foram utilizados isopropóxido de titânio, ácido cítrico mono-hidratado, etilenoglicol e ácido nítrico concentrado nas proporções molares 1:4:16:3,5, respectivamente. Inicialmente, o ácido cítrico foi dissolvido em metade do volume necessário de etilenoglicol a 90 °C. Em um segundo momento, o ácido nítrico foi misturado a outra metade do etileno glicol, a temperatura ambiente, seguido da adição do isopropóxido de titânio. Esta solução foi aquecida a 80 °C. Atingindo-se esta temperatura, a solução contendo ácido cítrico foi adicionada e a mistura foi mantida a 85 °C sob agitação constante por duas horas.

III.3.3 - Síntese da resina de nióbio

Para a resina de nióbio, foram utilizados o complexo amoniacal de oxalato de nióbio, ácido cítrico monohidratado e etilenoglicol na razão molar de 1:4:16, respectivamente. Primeiro, dissolveu-se o ácido cítrico em todo o etilenoglicol a 80 °C sob agitação. Nesta temperatura, o complexo amoniacal de oxalato nióbio foi adicionado e a solução resultante e mantida a 80 °C, sob agitação constante durante duas horas.

III.3.4 - Padronização das resinas precursoras

A padronização das resinas foi feita por termogravimetria, a 500 °C. Cerca de 1 g de cada uma das resinas foi posta em um cadinho de porcelana e calcinada a 500 °C a uma velocidade de aquecimento de 10 °C min⁻¹ por duas horas. Após esse período, o material resultante resfriou em dessecador e foi pesado até a obtenção de massa constante.

III.3.5 - Síntese dos fotocatalisadores

A quantidade de cada resina, após padronizada, foi calculada a fim de se obter fotocatalisadores mistos com porcentagens variadas em mols de TiO₂ e Nb₂O₅ (Tabela IV.1). Os cadinhos foram levados à mufla e foram aquecidos da temperatura ambiente até 200 °C a uma velocidade de 2 °C por minuto, mantendo-se a 200 °C por 2 horas. Após esse período, aumentou-se a temperatura para 350 °C a uma velocidade de 10 °C por minuto, mantendo-se nesta temperatura por mais duas horas para formação de uma espuma rígida que foi macerada ainda quente e que deu origem a um pó preto, esfriado em dessecador. Na terceira e última etapa do processo, este material escuro voltou à mufla e foi aquecido da temperatura ambiente para 470 °C a uma velocidade de 10 °C por minuto e mantido nessa temperatura por mais 4 horas.

Em um segundo momento, parte dos óxidos que já haviam passado anteriormente pelo tratamento térmico a 470 °C foram tratados da temperatura ambiente para 800 °C, a uma velocidade de 10 °C por minuto, e permaneceram nesta temperatura por 4 horas.

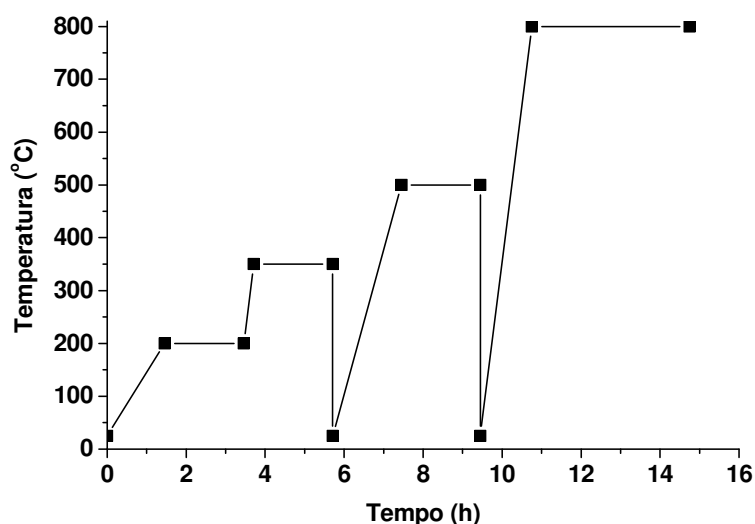


Figura III.2: Perfil de aquecimento das resinas para a síntese dos fotocatalisadores.

III.4 - Técnicas de caracterização dos fotocatalisadores

III.4.1 - Difração de raios X

A difração de raios X utilizou uma fonte monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54148 \text{ nm}$), no intervalo angular compreendido entre $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ do difratômetro modelo XRD-6000 Shimadzu. Foi usado o modo contínuo de varredura, com velocidade de 6,0000 (deg/min), tempo de contagem 0,20 segundos. O padrão de difração utilizado foi o dióxido de silício cristalino, enquanto o equipamento operou sob voltagem de 40 kV e 30 mA.

A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (Eq. III.1), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram. Esta distância é característica para cada fase cristalina.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Eq. III.1}$$

onde:

n = número inteiro

λ = comprimento de onda dos raios X incidentes;

d = distância interplanar e

θ = ângulo de difração

A difração de raios X também pode ser utilizada para a determinação do tamanho do cristalito. O tamanho das partículas constituintes do material pode ser calculado a partir da equação de Scherrer (Eq. I.5) (SCHERRER, 1918; LANGFORD & WILSON, 1978), utilizando como padrão o SiO₂.

$$TC = \frac{0,94 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Eq.III.2}$$

onde:

TC = tamanho médio do cristalito;

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética e

θ = ângulo de difração de Bragg

Na Equação III.2, o número 0,94 é um fator de correção que leva em consideração a forma do cristalito, enquanto β relaciona-se com a largura à meia altura do pico difratado da amostra ($FHWM_{amostra}$) e padrão ($FHWM_{padrão}$), respectivamente, como mostra a Eq. III.3:

$$\beta^2 = (FHWM_{amostra})^2 - (FHWM_{padrão})^2 \quad \text{Eq. III.3}$$

considerando o padrão de SiO₂, (SCHERRER, 1918; LANGFORD & WILSON, 1978).

III.4.2 - Isotermas de adsorção e dessorção

A determinação da área superficial, volume e tamanho de poros dos fotocatalisadores sintetizados foi feita por um analisador de área superficial e de tamanho de poros de amostras sólidas Quantachrome Instruments NOVA 1000e, pelo método de BET (BRUNAUER, EMMETT & TELLER, 1938).

O procedimento relaciona a massa de gás nitrogênio adsorvido na superfície do sólido com a correspondente pressão da ingestão desse mesmo gás, por meio da equação dos gases ideais. Determina-se a área superficial dos catalisadores, medindo-se a massa da monocamada de nitrogênio adsorvida em função da pressão relativa de nitrogênio, considerando a área transversal do nitrogênio de 16,2 Å² (QUANTACHROME

INSTRUMENTS, 2007). Para medir o volume e tamanho de poros nas superfícies de óxidos, usa-se o mesmo equipamento para determinar a área superficial, mas é necessário que a ingestão de gás continue além da primeira camada de gás adsorvida para o ponto em que começa a condensação fora dos poros. O gás continua a ser adsorvido na superfície exterior enquanto o processo de condensação ocorre no núcleo central dos poros (AMGARTEN, 2006). O tamanho de poros é expresso em termos do diâmetro (ou raio) da abertura dos mesmos.

Os óxidos foram aquecidos a 250 °C para a eliminação de água e outros adsorventes e, então, foram submetidos à pressurização por nitrogênio a -196 °C. Registraram-se os valores da pressão relativa, z , e volume de nitrogênio adsorvido para cada fotocatalisador. Para a análise da área superficial, utilizou-se até a sexta leitura registrada. A partir do sétimo registro de pressão relativa, z , e volume de N₂ adsorvido, coletaram-se os dados para a obtenção dos volumes e tamanhos dos poros de cada fotocatalisador, representando as isotermas de dessorção.

III.4.3 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL-30 FEG com acessórios para EDS e EBSD e todas as amostras foram previamente metalizadas em ouro. O equipamento foi operado com o feixe de elétrons de 20 kV e a ampliação das imagens foram feitas nas seguintes magnitudes: 2.500, 10.000, 50.000 e 100.000 vezes.

III.4.4 - Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Para a técnica de microscopia de energia dispersiva (EDS) utilizou-se um espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) da IXRF Systems, modelo 500 Digital Processing, operado com um feixe de elétrons de 20 kV. O mapeamento da composição de cada fotocatalisador foi feito com as mesmas amostras utilizadas no MEV.

III.4.5 - Reflectância difusa

As medidas de reflectância difusa foram realizadas no espectrofotômetro UV-VIS-NIR (Shimadzu, UV-3600), que operou de 190 a 3300 nm, a temperatura ambiente e usou sulfato de bário como composto de referência de reflexão total. O preparo das

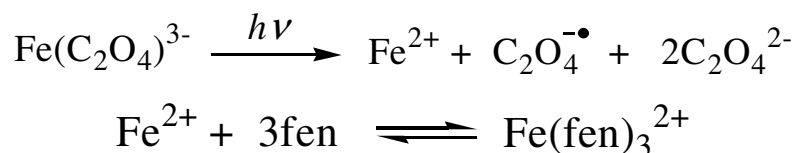
amostras envolveu a compactação manual dos fotocatalisadores no porta-amostra do equipamento. A varredura foi feita entre 200 e 800 nm, com intervalos de 0,5 nm.

III.4.6 - Análises térmicas

As medidas de análise termogravimétrica (TGA) e a análise térmica diferencial (DTA) foram realizadas em um equipamento da marca T.A.Instruments, modelo 2960 SDT V3.0F, sob fluxo de ar de 3 Kgf/cm², da temperatura ambiente até 1200 °C. Medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas em um equipamento da marca Perkin Elmer, modelo jade DSC sob fluxo de nitrogênio de 3 Kgf/cm² com aproximadamente 2 mg de cada fotocatalisador. Estas amostras permaneceram por 1,0 min a 30 °C e, posteriormente, foram aquecidas de 30 a 440 °C, com uma velocidade de aquecimento de 10,00 °C/min, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 3 kgf/cm².

III.5 – Actinometria

Na actinometria realizada neste trabalho, determina-se o fluxo de fótons indiretamente, por intermédio da quantidade em mols de Fe(II) (*n*) formado durante o tempo de radiação (*t*) de uma solução de ferrioxalato de potássio (K₃Fe(C₂O₄)₃), actinômetro de Hatchard-Parker. Os íons ferrosos na presença de 1,10-fenantrolina formam o complexo tris-(1,10-fenantrolina) -Fe²⁺, [Fe(fen)₃]²⁺, (Esquema III.1) (KUHN, BRASLAVSKY & SCHMIDT, 2004).



Esquema III.1: Redução do ânion ferrioxalato, Fe(C₂O₄)³⁻, por meio da ação de luz e reação de formação do complexo tris-(1,10-fenantrolina)-Fe²⁺, [Fe(fen)₃]²⁺.

Utilizando a lei de Lambert-Beer, Eq. III.4, que relaciona a absorção de energia (A) com a concentração das espécies (c), pode-se medir indiretamente a intensidade de emissão de fótons, I , avaliando-se a quantidade em mols de Fe(II) (n) por espectroscopia de absorção de luz UV/visível. O complexo $[\text{Fe}(\text{fen})_3]^{2+}$ apresenta máximo de absorção em 510 nm e o coeficiente de absorvidade molar (ε) é dado por $1,11 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (SCAIANO, 1989; CALVERT & PITTS, 1966; HATCHARD & PARKER, 1956).

$$A = \varepsilon \times b \times c \quad \text{Eq. III.4}$$

Considerando o fator de diluição (F) e o volume total radiado (V_{rad}) determina-se a quantidade em mols de Fe(II) produzidos durante a radiação, Eqs. III.5 e III.6:

$$n = F \times c \times V_{rad} \quad \text{Eq. III.5}$$

$$n = \frac{F \times A \times V_{rad}}{\varepsilon \times b} \quad \text{Eq. III.6}$$

O fluxo de emissão de fótons da lâmpada relaciona-se com o número de mols de Fe(III) reduzidos, o tempo de radiação de cada alíquota e com o fator (ϕ) que é a eficiência fotônica da produção de íons Fe(II) a partir de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, Eq. III.7.

$$I = \frac{n \times \phi}{t} \quad \text{Eq. III.7}$$

Combinando as Eqs. III.6 e III.7, obtém-se a Eq. III.8, cuja relação A/t é dada pelo coeficiente angular em um gráfico de absorção (A) em função do tempo de radiação (t):

$$I = \frac{A}{t} \times \frac{\phi \times F \times V}{\varepsilon \times b} \quad \text{Eq. III.8}$$

Os valores obtidos na actinometria foram utilizados para a determinação da eficiência fotônica para produção de radicais hidroxilas.

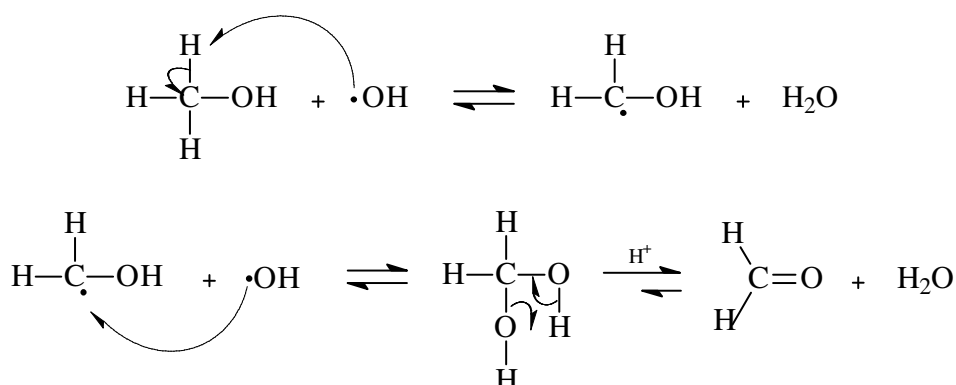
Para a realização da actinometria das lâmpadas foram preparadas soluções aquosas de 1,10-fenantrolina 0,1 %, solução tampão acetato de sódio em ácido perclórico (pH 3,5). Para a lâmpada de UV-A, 15 W preparou-se uma solução de ferrioxalato de

potássio $0,006 \text{ mol L}^{-1}$ a partir de perclorato de ferro(III) e de oxalato de potássio, em ácido perclórico $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ como descrito em CALVERT & PITTS, 1966; PARKER, 1953; HATCHARD & PARKER, 1956.

A actinometria das lâmpadas foi realizada a partir da radiação de 1 L da solução de ferrioxalato de potássio em um ambiente de baixa luminosidade. Foram coletados 1,0 mL da solução irradiada a cada 30 segundos e transferidos para um balão volumétrico de 10 mL contendo 1,0 mL de solução tampão acetato de sódio em ácido perclórico (pH 3,5) seguida pela adição de 1,0 mL de solução 1,10-fenantrolina 1,0 %, completando-se o volume com solução tampão de acetato de sódio em ácido perclórico. Após uma hora acondicionada em local escuro, a solução final de cada alíquota foi analisada por espectrofotometria de absorção de luz UV-visível com varredura de 350 a 650 nm, em uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 1,0 cm, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

III.6 - Eficiência fotônica para produção de radicais hidroxilas

A eficiência de quantos radicais hidroxilas são formados pelos fotocatalisadores sintetizados nesta Dissertação foi feita por meio da reação de Hantzsch. Em outras palavras, quantifica-se o formaldeído formado a partir da fotodegradação de metanol por radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) (NASH, 1993; BATISTA et al., 2013; HAMAGUCHI, 2011) (Esquema III.2).



Esquema III.2: Oxidação do metanol com os radicais hidroxilas gera o formaldeído.

Para a determinação da eficiência fotônica de geração de radicais hidroxilas dos fotocatalisadores heterogêneos foram preparados 100 mL de uma solução tampão (pH 6,0) contendo 0,2 mL de acetilacetona, 0,3 mL de ácido acético e 15 g de acetato de amônio, completado com água deionizada (NASH, 1953).

Os experimentos de determinação da eficiência fotônica de geração de radicais hidroxilas foram feitos através da radiação de 1,5 L de uma solução aquosa contendo 100 mg L⁻¹ do fotocatalisador, 150 µL L⁻¹ de metanol e pH 3,0 ajustado inicialmente com adição de ácido perclórico. A fonte de iluminação utilizada foi a lâmpada de UV-A (15 W, Grolux, Sylvania).

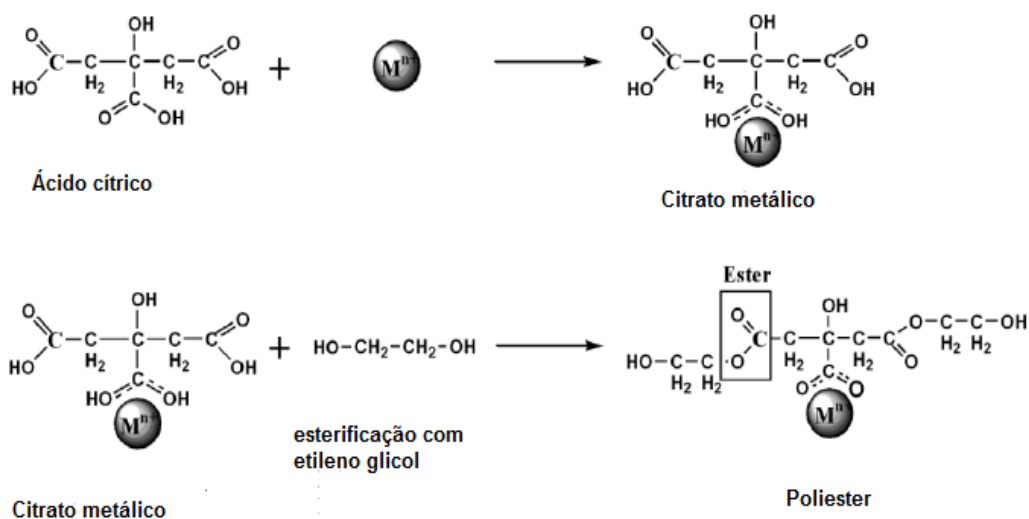
Após o início da radiação da solução, foram coletados alíquotas de 2,0 mL a cada 30 minutos no tempo total de 4 horas. A cada amostra foi adicionada a 1,0 mL da solução tampão (ácido acético/acetato de amônio e acetilacetona) pH 6,0 recentemente preparada e a solução final foi submetida a um banho termostaticado a 58 °C por 5 minutos. Após este tempo, retirou-se a solução da amostra do banho termostaticado e aguardou-se 20 minutos para o resfriamento natural e então, efetuar a leitura de absorção de luz UV-visível.

O monitoramento da concentração de formaldeído foi feito de forma indireta por espectrofotometria de absorção de luz UV-visível através do acompanhamento do produto da reação entre o formaldeído e acetilacetona em meio tamponado de acetato de amônio e ácido acético, Reação de Hantzsch. Através dessa reação, o formaldeído foi quantificado pela formação do composto 3,5-diacetil-1,4-dihidrotoluidina (DDL), cujo espectro de absorção apresenta máximo em 412 nm, com absortividade molar de 8000 L mol⁻¹ cm⁻¹ (NASH, 1953).

IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1- Síntese das resinas e dos fotocatalisadores heterogêneos

A produção dos fotocatalisadores mistos de nióbio e titânio foi feita a partir de resinas de cada um desses metais, sintetizadas seguindo o método Pechini (PECHINI, 1967). O método Pechini é um processo que envolve a polimerização de um complexo metálico formado, neste trabalho, por ácido cítrico e os metais titânio e nióbio com etileno glicol.



Esquema IV.1: Síntese das resinas precursoras de cada metal seguindo o método Pechini (LEE et al., 2003)

A reação de esterificação ocorre com o aumento da temperatura da solução, que atinge entre 85 e 110 °C. A resina resultante deve ser calcinada para total remoção da água e de materiais orgânicos e formação do pó manométrico, para posterior padronização. Ambas as resinas (de titânio e de nióbio) apresentaram alta viscosidade e cores diferentes. A resina de titânio mostrou-se castanha, enquanto a resina de nióbio, cor branca. Obtiveram-se $4,80 \times 10^{-4}$ mols de TiO_2 por grama de resina e $1,44 \times 10^{-4}$ mols de Nb_2O_5 por grama de resina, determinados por termogravimetria.

IV.1.1 - Síntese dos fotocatalisadores heterogêneos

Os fotocatalisadores desta Dissertação foram nomeados de acordo com a porcentagem em mols de pentóxido de nióbio. Dessa forma, PNB000 e PNB100 representam, respectivamente, os fotocatalisadores formados apenas por TiO_2 e Nb_2O_5 sintetizados pelo método Pechini. O PNB030 contém 30% de mols de Nb_2O_5 e 70% de mols de TiO_2 . A Tabela IV.1 mostra as porcentagens teóricas que se desejava obter nesta preparação dos fotocatalisadores mistos de TiO_2 e Nb_2O_5 .

Ainda, na Tabela IV.1, os fotocatalisadores denominados com o adendo “_01”, como o PNB000_01 representam os óxidos já preparados pelo método Pechini, que contém a porcentagem de mols de Nb_2O_5 como descrito no parágrafo anterior, mas que foram submetidos a um segundo tratamento térmico em temperatura mais elevada, 800 °C, durante 6 horas.

Tabela IV.1: Nomenclatura dos fotocatalisadores mistos de Nb_2O_5 e TiO_2 estudados nesta Dissertação

Fotocatalisador	% em mols de Nb_2O_5	% em mols de TiO_2
PNB 000	0	100
PNB 018	18	82
PNB 030	30	70
PNB 070	70	30
PNB 099	99	1
PNB 100	100	0
PNB000_01	0	100
PNB 018_01	18	82
PNB 030_01	30	70
PNB 070_01	70	30
PNB 100_01	100	0

Todos os fotocatalisadores obtidos têm aparência de um pó branco fino. O uso de temperaturas de calcinação mais brandas (menores do que 470 °C) produz uma maior quantidade da fase metaestável do titânio, a anatase. Esta fase apresenta maior capacidade

fotocatalítica devido à maior tendência a adsorver oxigênio e por possuir baixa recombinação elétron-lacuna (BOURIKAS, KORDULIS & LYCOURGHOTIS, 2014). Essa propriedade pode ser justificada pela modificação da geometria na fase anatase que é da forma octaédrica distorcida e possui um maior distanciamento entre os átomos, o que promove diferenças nas propriedades físicas do composto (BOURIKAS, KORDULIS & LYCOURGHOTIS, 2014).

O TiO_2 (P25–Degussa) e o $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (CBMM) foram considerados as referências de comparação para a caracterização e verificação da eficiência dos fotocatalisadores sintetizados, em especial o PNB000 e o PNB100, respectivamente.

IV.2 – Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A técnica de energia dispersiva permite a obtenção da distribuição dos elementos na amostra ou a análise quantitativa destes elementos, uma vez que um feixe eletrônico incide sobre uma amostra, promove a emissão de raios X. Com a identificação destes raios X emitidos pela amostra, é possível determinar quantidades de até 1-2% dos elementos presentes em regiões de até 1 μm de diâmetro (MALISKA, 2009).

A Tabela IV.2 mostra os valores teóricos inicialmente calculados e os obtidos pela análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Além disso, a técnica de EDS permite a visualização digital e o mapeamento do óxido analisado. Todas as imagens de EDS encontram-se no Anexo I, no final desta Dissertação.

A Tabela IV.2 indica que o método Pechini é eficiente para a produção estequiométrica de óxidos. No entanto, é possível observar pequenas variações dos resultados determinados por EDS com os teóricos. Isso pode ser devido a contaminações que aconteceram durante à síntese devido às impurezas existentes no precursor da resina de nióbio, o complexo amoniacal de oxalato de nióbio. Este contém principalmente traços de alumínio. Cabe lembrar, que o alumínio não interfere nos processos catalíticos.

A Tabela IV.3 mostra a composição determinada por EDS dos fotocatalisadores que foram submetidos a um segundo tratamento térmico a 800 °C, durante 6 horas.

Tabela IV.2: Composição em mols de óxido de titânio e pentóxido de nióbio para os fotocatalisadores, calculados teoricamente e determinados por EDS

Fotocatalisador	Teórica		Análise por EDS	
	% em mols de Nb ₂ O ₅	% em mols de TiO ₂	% em mols de Nb ₂ O ₅	% em mols de TiO ₂
TiO ₂ (P25)	0	100	0	100
PNB000	0	100	0	99,2
PNB018	18	82	18,2	81,0
PNB030	30	70	26,4	69,5
PNB070	70	30	70	30
PNB099	99	1	99,2	0,8
PNB100	100	0	100	0
Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	100	0	100	0

Tabela IV.3: Composição em mols de Nb₂O₅ e de TiO₂ determinados por EDS para os fotocatalisadores que passaram pelo segundo tratamento térmico a 800 °C

Fotocatalisador	% em mols de Nb ₂ O ₅	% em mols de TiO ₂
PNB000_01	0	100
PNB018_01	18,2	81
PNB030_01	28	69
PNB070_01	69	30
PNB100_01	100	0

Nota-se que o tratamento térmico não afetou significativamente a composição em mols de pentóxido de nióbio e de dióxido de titânio dos fotocatalisadores.

IV.3 - Difração de raios X

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si, por distâncias da mesma ordem de

grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. O feixe de raios X incidido em um cristal, interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração (SKOOG, HOLLER & CROUCH, 2007).

Dentre as vantagens da técnica de difração de raios X para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e rapidez do método; a confiabilidade dos resultados obtidos, pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina; a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases.

A Figura IV.1 exibe os difratogramas de raios X obtido para o TiO₂ P25 da Degussa e do PNB000.

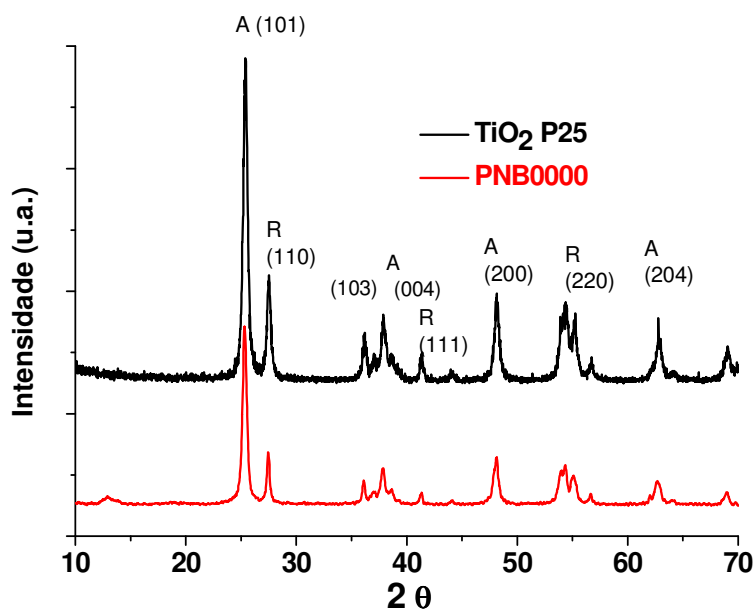


Figura IV.1: Difratogramas de raios X do TiO₂ P25 (Degussa) e do PNB000.

O perfil da Figura IV.1 concorda com o publicado na literatura (BOURIKAS, KORDULIS & LYCOURGHOTIS, 2014) para o TiO₂ P25 (Degussa), onde os picos da fase anatase aparecem em 25,2° (101); 36,1° (103); 37,2°; 37,8° (004); 48,1° (200) e 62,7° (204). Picos referentes a fase rutila aparecem em 27,4° (110); 41,3° (111) e 56,3° (220), de acordo com comparações com as fichas cristalográficas da Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) (BATISTA, 2010).

O cálculo do percentual das fases rutila e anatase pode ser feito aplicando-se a equação de Spur (Eqs. IV.1 e IV.2, TIAN et al., 2010), considerando o pico de maior intensidade das formas anatase e rutila, respectivamente, 25,2° (101) e 27,4° (110):

$$FR = \frac{1}{1+0,8 \left[\frac{I_a(101)}{I_r(110)} \right]} 100 \quad \text{Eq. IV.1}$$

$$FA = 100 - \frac{1}{1+0,8 \left[\frac{I_a(101)}{I_r(110)} \right]} 100 \quad \text{Eq. IV.2}$$

onde: I_a é a área do pico anatase (101) e I_r é a área do pico rutila (110).

Pela equação de Spur na Figura IV.1, para o TiO₂ P25 (Degussa) obteve-se 18% de rutila e 82% de anatase (HAMAGUCHI, 2011). Sabe-se que a composição pode variar desde 20% rutila: 80% anatase até a proporção de 30:70, respectivamente, devido a heterogeneidade do óxido (OHTANI et al., 2010). Portanto, os dados experimentais de raios X concordam com os dados da literatura para o TiO₂ comercial.

O PNB000 sintetizado pelo método Pechini em trabalho anterior do laboratório de pesquisa da orientadora (HAMAGUCHI, 2011) sofreu modificação para 24% de rutila e 76% de anatase, enquanto o PNB000 correspondente nesta Dissertação obteve-se 28% de rutila e 72% de anatase. Esses resultados mostram que ambos os PNB000 sintetizados pelo método Pechini possuem uma quantidade superior de rutila do que o TiO₂. De acordo com a literatura (LI et al., 2015), aumentando-se a temperatura de calcinação, a fase anatase pode se converter em rutila. Isso poderia ter ocorrido durante o processo de síntese do método Pechini, submetendo o TiO₂ a um aquecimento de 470 °C, explicando o aumento da fase rutila.

Na Figura IV.2 encontram-se os difratogramas dos demais óxidos sintetizados pelo método Pechini e o Nb₂O₅.nH₂O (CBMM).

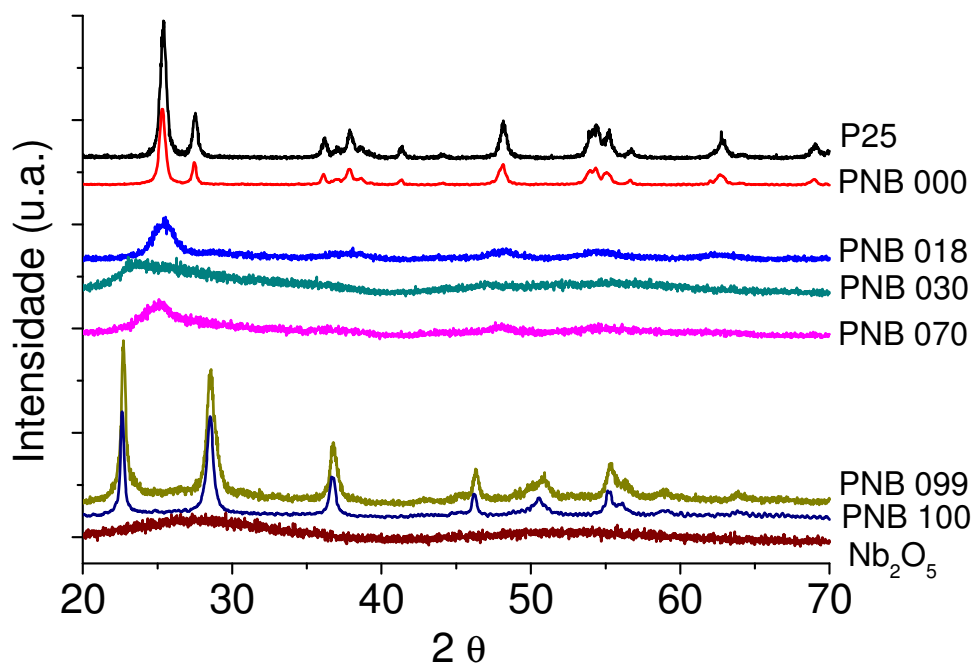


Figura IV.2: Difratogramas de raios X dos fotocatalisadores desta Dissertação.

Na Figura IV.2, pode-se observar uma gradativa diminuição da cristalinidade das amostras quando há a presença de 18, 30 e 70% em mols de Nb_2O_5 junto com o TiO_2 , respectivamente, PNB018, PNB030 e PNB070. Nestes óxidos, a ausência do pico da fase rutila pode ser devido, entre outros motivos, à presença e aproximação de átomos de nióbio durante a síntese. A introdução de átomos de nióbio, que possuem uma maior carga positiva quando comparado aos átomos de titânio, pode reduzir as lacunas antes deixadas por átomos de oxigênio. Isso aumenta o crescimento de partículas de anatase e obstrui a transformação para fase rutila. Melhora, também, a formação de nanopartículas (TIAN et al., 2010). Além disso, em óxidos cristalinos, a fase rutila costuma ser mais evidente nas sínteses a 850 °C, enquanto a anatase é evidente em transformações produzidas entre 350 a 650 °C (ARBIOL et al., 2002). Justamente nesta faixa, encontra-se a temperatura empregada, 470 °C, para a síntese dos fotocatalisadores, PNB018, PNB030 e PNB070. Assim, neste trabalho, a menor temperatura de calcinação da mistura das resinas precursoras de Ti e Nb, promoveu a perda de cristalinidade destes sólidos, não sendo possível determinar nem a fase anatase ou rutila.

O $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (CBMM) apresenta-se amorfo (Figura IV.2). Quando temos 100% de moles de Nb_2O_5 , PNB100, vemos que seu difratograma de raios X concorda com o publicado na literatura (LEE et al., 2009). O Nb_2O_5 pode existir em diferentes formas

polimórficas: $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (amorfa), $\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$ (pseudo-hexagonal), $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ (ortorrômbica) e $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ (monoclínica). Estas fases estão sujeitas a transformações de acordo com a temperatura e a forma de síntese, sendo a fase monoclínica a mais estável (LOPES, PARIS & RIBEIRO, 2014; BRAYNER & BOZON-VERDURAZ, 2003). A fase monoclínica apresenta picos característicos em $22,5^\circ$ (001); $28,5^\circ$ (110) e $36,6^\circ$ (101) (LEE et al., 2009), tais como o perfil obtido para o PNB100 deste trabalho.

Como os óxidos PNB018, PNB030 e PNB070 são amorfos, fizemos um segundo tratamento térmico nestes, elevando-se a temperatura a 800°C por 6 horas (contando-se o tempo da rampa de aquecimento e o tempo no qual o óxido permaneceu durante 800°C) para determinar por difração de raios X qual a sua composição. Para efeito de comparação, os óxidos cristalinos PNB000 e PNB100 foram submetidos ao mesmo tratamento térmico.

A sobreposição de todos os difratogramas de raios X para os fotocatalisadores submetidos ao segundo tratamento térmico a 800°C está na Figura IV.3.

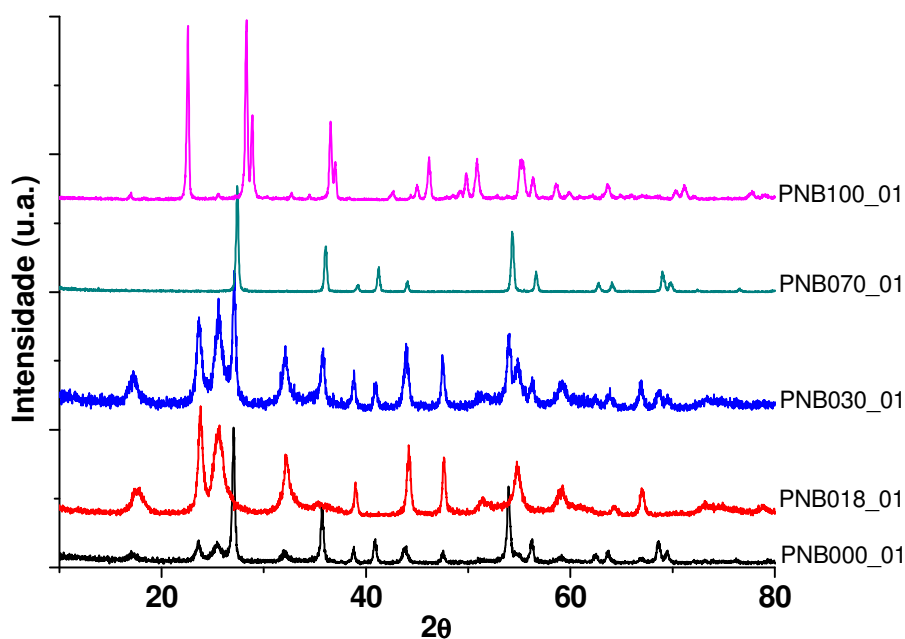


Figura IV.3: Difratogramas de raios X dos fotocatalisadores submetidos a um segundo tratamento térmico a 800°C .

Os resultados obtidos na Figura IV.3 mostram que as misturas de TiO_2 e Nb_2O_5 que passaram pelo tratamento térmico a 800°C tornaram-se cristalinas. Para uma melhor comparação, encontram-se nas Figuras IV.4–IV.8 a sobreposição entre cada um dos

fotocatalisadores submetidos a um segundo tratamento térmico a 800 °C junto com o óxido semiconductor inicial.

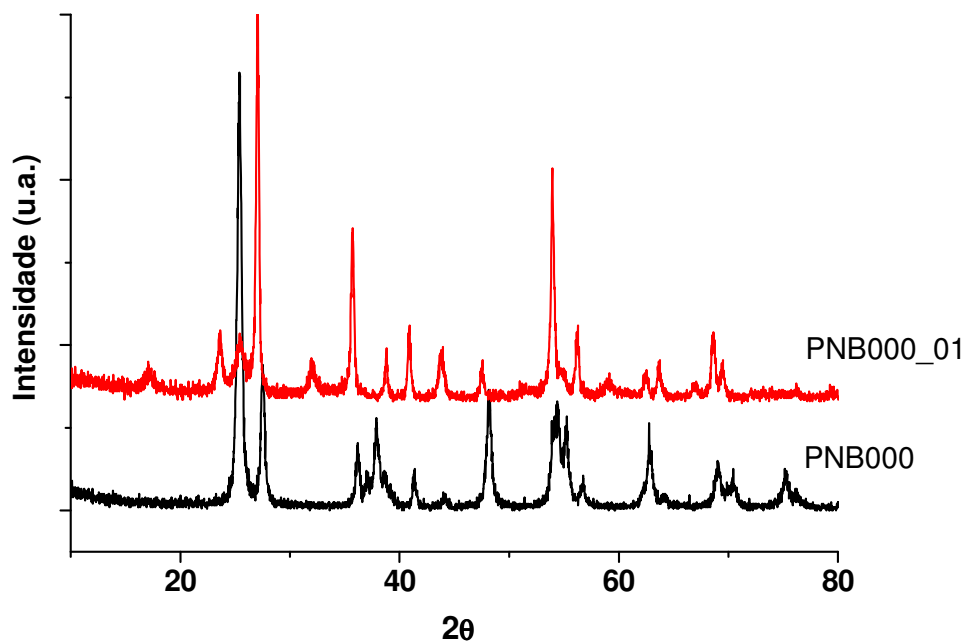


Figura IV.4: Difratogramas de raios X dos fotocatalisadores PNB000 e PNB000_01

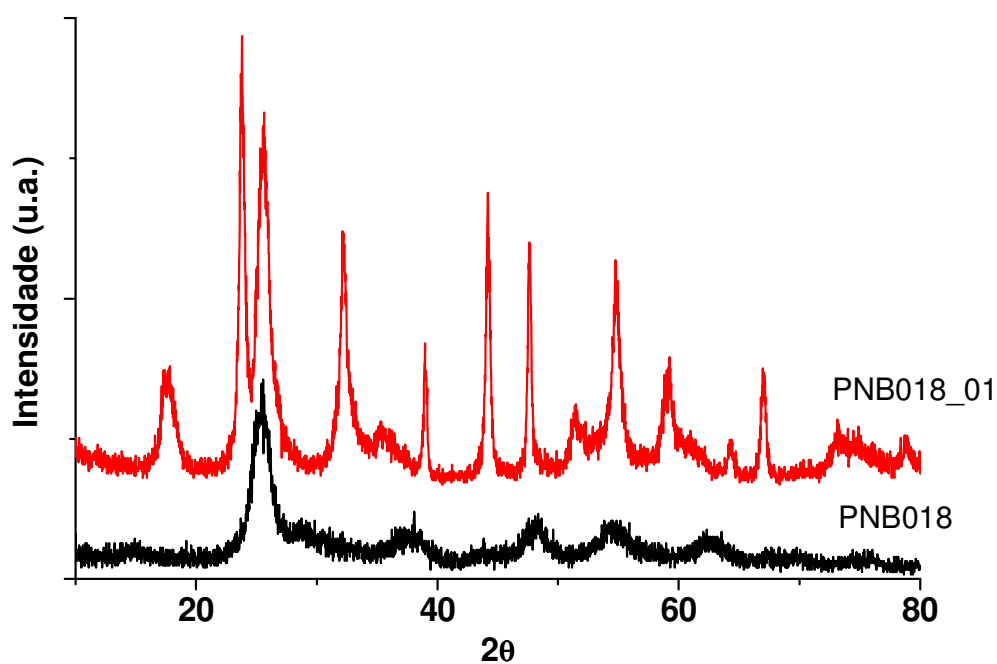


Figura IV.5: Difratogramas de raios X dos fotocatalisadores PNB018 e PNB018_01.

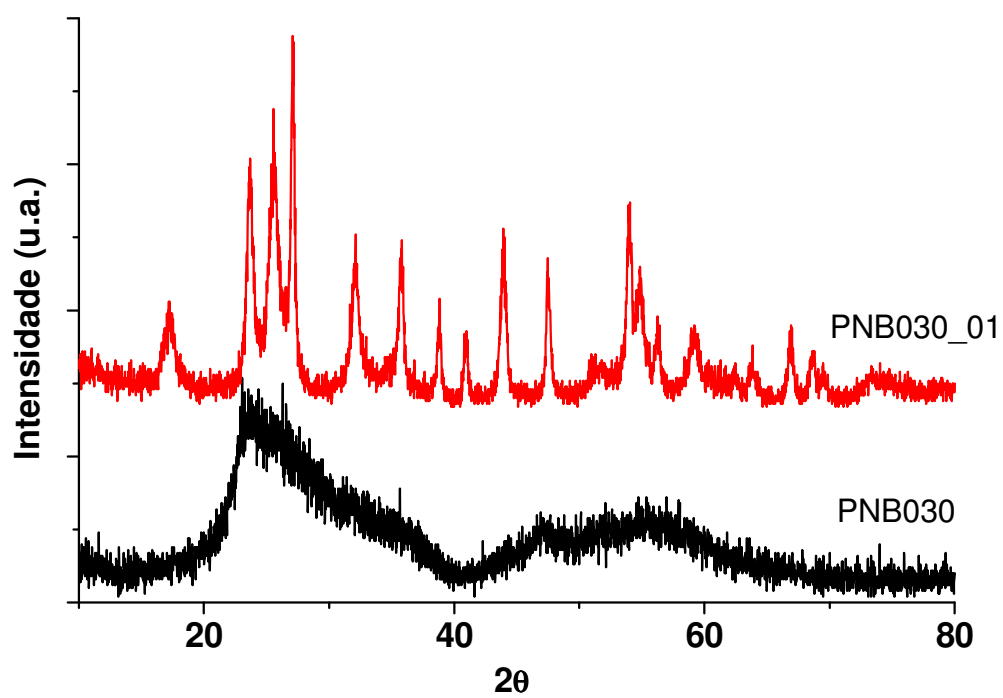


Figura IV.6: Difratomogramas de raios X dos fotocatalisadores PNB030 e PNB030_01.

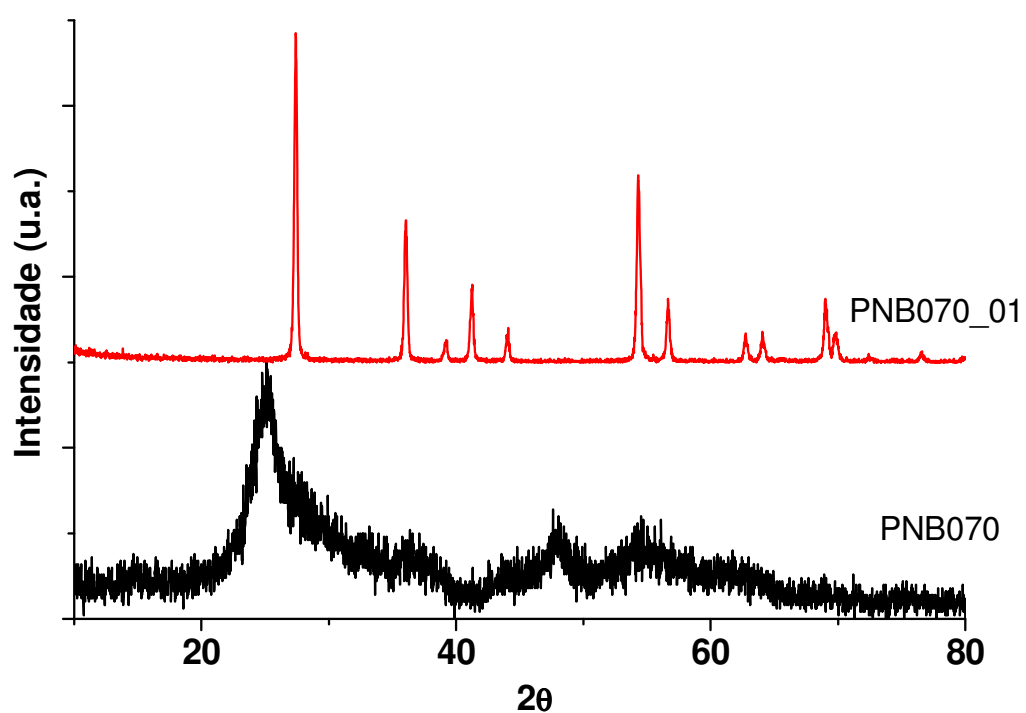


Figura IV.7: Difratomogramas de raios X dos fotocatalisadores PNB070 e PNB070_01.

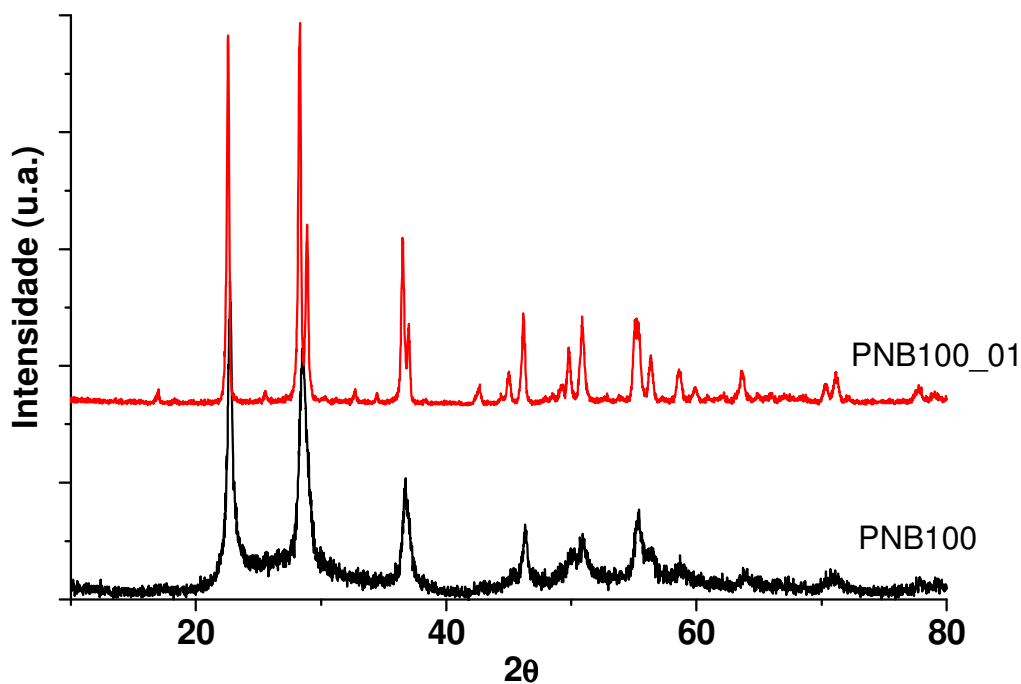


Figura IV.8: Difratogramas de raios X dos fotocatalisadores PNB100 e PNB100_01.

Na Figura IV.4, comparando-se PNB000 com PNB000_01, observa-se o aparecimento de picos mais intensos referentes à fase rutila em $37,5^\circ$; $41,3^\circ$ e $56,3^\circ$. Isso representa um aumento de 28% para 39% de fase rutila no PNB000_01. Sabe-se, da literatura, que a mistura de fases rutila e anatase é interessante para melhorar a atividade fotocatalítica (LOPEZ-MUNOZ, REVILLA & ALCALDE, 2015). No entanto, um aumento substancial na quantidade da fase rutila, pode diminuir significativamente tal eficiência (YOU et al., 2014).

Nas Figuras IV.5 a IV.7 comparam-se os difratogramas de raios X dos fotocatalisadores mistos amorfos PNB018, PNB030 e PNB070 sintetizados a 470°C com os seus respectivos óxidos após passarem por tratamento térmico a 800°C , PNB018_01, PNB030_01 e PNB070_01. Além do aumento da cristalinidade em todos, visualiza-se que os picos dos difratogramas de raios X do TiO_2 e do Nb_2O_5 não se sobrepõem. Por exemplo, a Figura IV.5 que exhibe a comparação do amorfo PNB018, nota-se picos em 17° ; $23,7^\circ$; $25,6^\circ$; $32,1^\circ$; $38,8^\circ$; 44° ; 47° ; 54° ; $59,4^\circ$ e 67° para o PNB018_01. Todos estes picos não correspondem nem a rutila ou anatase, bem como, do $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$. A Figura IV.6 da comparação entre os PNB030 exhibe o aparecimento de mais picos além dos que já foram citados do PNB018_01. Os novos picos são em $27,2^\circ$; $35,7^\circ$; 41° e $56,3^\circ$. Na Figura

IV.7 do PNB070 com maior conteúdo em mols de Nb_2O_5 observa-se que os picos que apareceram em PNB030_01 permanecem e desaparecem os picos relatados em PNB018_01. Portanto, pode-se atribuir os novos picos do PNB018_01 ao titânio, enquanto os picos do PNB070_01 ao nióbio. Convém deixar claro que nenhum destes picos correspondem ao descrito na literatura para as fases anatase ou rutila do TiO_2 ou da fase monoclinica do $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$. Isto é um indicativo que os compostos sintetizados nesta Dissertação pelo método Pechini não são uma mera mistura física de Nb_2O_5 e TiO_2 . Novos compostos foram gerados contendo a presença de átomos de Nb e Ti.

A Figura IV.8 mostra a comparação do PNB100 com o respectivo submetido a um segundo tratamento térmico a $800\text{ }^\circ\text{C}$, por 6 horas, PNB100_01. Este último possui picos coincidentes com a fase monoclinica do Nb_2O_5 ($\text{H-Nb}_2\text{O}_5$), com picos em $22,5^\circ$; $28,5^\circ$ e $36,6^\circ$.

Com os dados de difração de raios X foram calculados, pela equação de Scherrer, (SCHERRER, 1918; LANGFORD & WILSON, 1978), os tamanhos do cristalito dos fotocatalisadores estudados nesta Dissertação (Tabela IV.2). Note que as imagens de MEV indicaram a presença de estruturas esféricas nos fotocatalisadores heterogêneos estudados nesta Dissertação (item IV.5). Portanto, utilizamos o fator de correção (igual a 0,94) para o cristalito esférico (SCHERRER, 1918; LANGFORD & WILSON, 1978).

Os dados de cristalito para o TiO_2 P25 (Degussa) e $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (CBMM) estão de acordo com a literatura e são muito próximos dos valores do PNB000 e PNB100. A literatura descreve valores $22,0\text{ nm}$ (FRANÇA, 2015; HAN, KIM & KIM, 2012) e $74,4\text{ nm}$ (CASTRO et al., 2015), para similares do PNB000 e PNB100, respectivamente, onde foram modificados os precursores e tempos de agitação ou o tipo de síntese, como o método hidrotérmico (FRANÇA, 2015; CASTRO et al., 2015; HAN, KIM & KIM, 2012).

Tabela IV.2: Tamanho de cristalito (nm) dos fotocatalisadores heterogêneos calculados pela equação de Scherrer (SCHERRER, 1918; LANGFORD & WILSON, 1978).

Fotocatalisador (470 °C)	Tamanho do Cristalito (nm)	Fotocatalisador (800 °C)	Tamanho do Cristalito (nm)
TiO ₂ P25 (Degussa)	21,4 ^(a)		
PNB000	19,2	PNB000_01	46,2
PNB018	61,6	PNB018_01	74,5
PNB030	74,6	PNB030_01	96,1
PNB070	70,1	PNB070_01	125,6
PNB099	71,5		
PNB100	72,0	PNB100_01	132,7
Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O (CBMM)	74,0 ^(b)		

Tamanho do cristalito descrito na literatura: (a) 22,0 nm (FRANÇA, 2015; HAN, KIM & KIM, 2012) (b) 74,4 nm (CASTRO et al., 2015)

Como pode ser observado na Tabela IV.2 quando os fotocatalisadores são tratados pela segunda vez ao tratamento térmico a 800 °C, o tamanho do cristalito aumenta, o que pode ser devido ao tempo prolongado do tratamento térmico e da alta temperatura utilizada. Sabe-se que um menor tamanho de cristalito pode aumentar a eficiência fotocatalítica, pois tende a favorecer a coexistência de portadores de carga por tempos mais longos (HAN, KIM & KIM, 2012). Não foram encontrados na literatura dados do tamanho cristalito para os fotocatalisadores mistos de Nb₂O₅ e TiO₂.

IV.4 - Isotermas de dessorção e adsorção de N₂

Na Tabela IV.5, encontram-se os valores de área superficial para cada fotocatalisador sintetizado neste projeto e dos óxidos comerciais TiO₂ P25 (Degussa) e do Nb₂O₅.nH₂O (CBMM), para efeito de comparação. Esta área foi determinada pelo método das isotermas BET (BRUNAUER, EMMETT & TELLER, 1938).

Tabela IV.5: Área superficial (m^2/g), volume (cm^3/g) e tamanho dos poros (nm) dos fotocatalisadores heterogêneos determinados por isotermas de adsorção e dessorção (BET)

Catalisador	Área superficial (m^2/g)	Volume do poro (cm^3/g)	Tamanho do poro (nm)
TiO ₂ P25	52,68	0,106	15,0
PNB000	27,72	0,0721	8,48
PNB018	161,7	0,171	3,92
PNB030	130,8	0,205	5,64
PNB050	94,29	0,176	11,3
PNB070	150,5	0,195	6,04
PNB099	77,15	0,179	9,44
PNB100	83,43	0,179	9,18
Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	157,2	0,162	4,00
PNB018_01	5,550	0,0735	53,0
PNB030_01	15,09	0,110	30,0

Podemos observar que os fotocatalisadores puros, PNB000 (somente TiO₂) e PNB100 (somente Nb₂O₅) sintetizados pelo método Pechini possuem áreas superficiais menores ($27,72 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e $83,43 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, respectivamente) do que seus respectivos óxidos comerciais TiO₂ P25 (Degussa) ($52,68 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e Nb₂O₅.nH₂O (CBMM) ($157,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) (HAMAGUCHI, 2011). Na literatura, encontram-se valores da área superficial do TiO₂ P25 (composto por 30% rutila e 70% anatase) entre $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (SAUPE et al., 2005) e $51 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (BOURIKAS, KORDULIS & LYCOURGHOTIS, 2014), enquanto o PNB000 possui 28% de rutila e 72% anatase e passou pelo método Pechini para sua produção, sendo aquecido até 470 °C. Este aquecimento pode ter provocado a diminuição da área superficial do PNB000 em relação ao TiO₂ P25. Para o Nb₂O₅.nH₂O (CBMM) existem poucos dados sobre a área superficial disponíveis na literatura. O valor mais próximo encontrado foi de $132 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (BRAYNER & BONZON-VERDURAZ, 2003).

Para os fotocatalisadores amorfos (PNB018, PNB030, PNB050 e PNB070) a área superficial aumenta para acima de $124 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. O PNB018 que possui 18% mols de Nb₂O₅

e 82% mols de TiO_2 é o óxido que apresenta maior área ($161,74 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) entre todos os fotocatalisadores estudados.

Não foi possível a obtenção de área superficial para todos os fotocatalisadores que foram submetidos a um segundo tratamento térmico a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 6 horas. Este aquecimento provoca a perda de água na estrutura destes óxidos, diminuindo sua área superficial (YU et al., 2002). Conseguimos valores confiáveis somente para o PNB018_01 e PNB030_01, cujas áreas superficiais diminuem para $5,550$ e $15,09 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, respectivamente.

A área superficial é uma análise útil quando se trata de catálise. Sabe-se que um menor tamanho da partícula pode gerar uma velocidade de recombinação maior entre o par elétron-lacuna, diminuindo a velocidade da catálise. Neste caso, a maior área superficial pode favorecer a fotodegradação.

A porosidade das amostras de todos os fotocatalisadores foi estimada utilizando as isotermas de adsorção e dessorção de $\text{N}_2(\text{g})$, como apresentado na Figura IV.9:

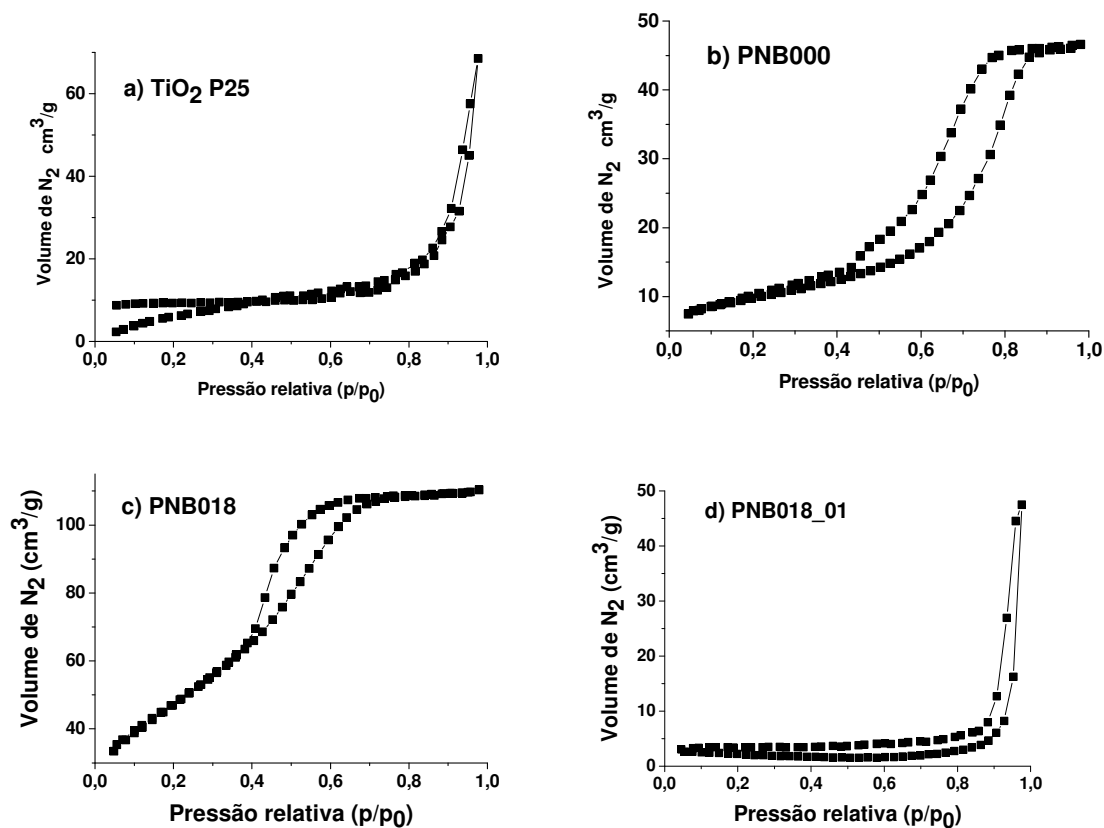
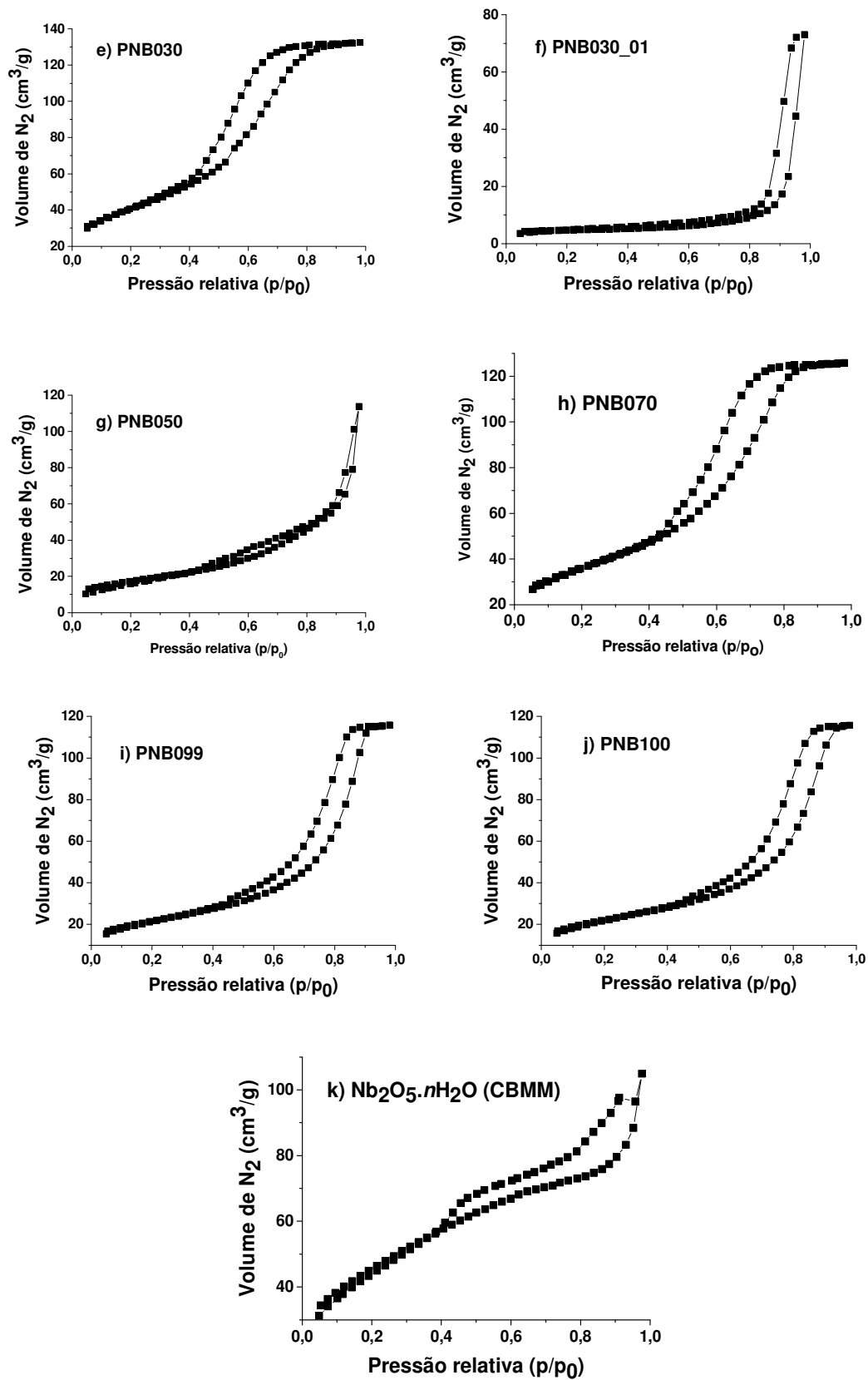


Figura IV.9a: Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 dos fotocatalisadores (a) TiO_2 P25, (b) PNB000, (c) PNB018 e (d) PNB018_01.



Continuação **Figura IV.9b**: Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 dos fotocatalisadores (e) PNB030, (f) PNB030_01, (g) PNB050, (h) PNB070, (i) PNB099, (j) PNB100 e (k) $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (CBMM).

A isoterma de adsorção e dessorção do TiO₂ P25 descrita na literatura é do tipo II com uma histerese H3 típica de materiais macroporosos (MASOLO et al., 2014) assim como foi determinado neste trabalho (Figura IV.9a). A histerese surge quando a quantidade de gás adsorvido na superfície do material não coincide com o aumento ou diminuição da pressão do gás, em certos intervalos de pressão (SING et al., 1985). A histerese H3 é encontrada em sólidos com uma grande distribuição de tamanho de poro. Neste trabalho, para o TiO₂ P25 determinamos o volume do poro como sendo de 0,106 cm³ g⁻¹ e o tamanho do poro de 15,0 nm. Na literatura, o volume do poro foi de 0,00244 cm³ g⁻¹ e o tamanho do poro de 1,83 nm, para um TiO₂ composto por 24% rutila e calcinado por 6 horas a 600 °C (PORTER, LI & CHAN, 1999).

O PNB000, PNB018, PNB030, PNB070, PNB099, PNB100 e o Nb₂O₅.nH₂O (CBMM) apresentam isotermas do tipo IV, característica de materiais mesoporosos com diâmetro médio de poros entre 2 e 50 nm, de acordo com a classificação IUPAC, junto com histerese do tipo H2. Este tipo de histerese, H2, é consequência da interconectividade dos poros, cuja distribuição pela superfície do material é irregular ou não muito bem definida. Em outras palavras, a histerese tipo H2 corresponde a canais com uma abertura de poro maior do que seu corpo, muitas vezes chamados de poros com formato de tinteiros (SING et al., 1985). O diâmetro médio dos poros destes óxidos situa-se entre 4 a 9 nm, enquanto seu volume varia entre 0,170-0,205 cm³ g⁻¹.

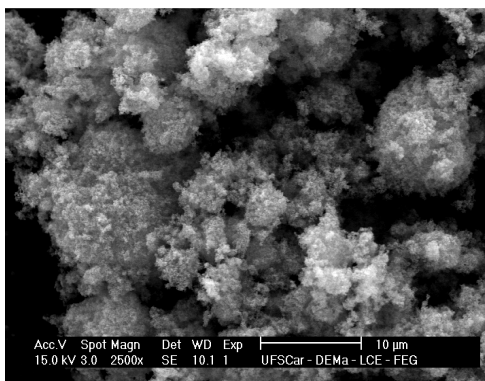
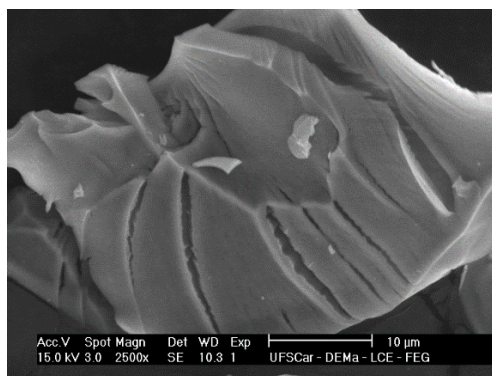
O PNB050 apresenta uma isoterma do tipo II, com histerese H3, semelhante ao TiO₂ P25. Este fotocatalisador foi sintetizado anteriormente, por meio do método Pechini, porém, usando uma mufla com presença constante de oxigênio ao invés de ar (HAMAGUCHI, 2011). Isso pode ter provocado uma área superficial menor do que os demais fotocatalisadores, 94,29 m² g⁻¹, um maior tamanho do poro 11,3 nm, comparável com o determinado para o TiO₂ P25, 15,0 nm, enquanto o volume dos poros é 0,176 cm³ g⁻¹, compatível com os outros óxidos mesoporosos desta Dissertação.

Para os óxidos que foram submetidos a um segundo tratamento térmico a 800 °C, por 6 horas, além da diminuição da área superficial e volume do poro, há um aumento considerável do tamanho do poro 53,0 e 30,0 nm para, respectivamente, PNB018 e PNB030. As isotermas para estes fotocatalisadores são do tipo III, com histerese do tipo H3. As isotermas do tipo III indicam que há pouco ou nenhuma afinidade de adsorção das moléculas do nitrogênio na superfície das amostras.

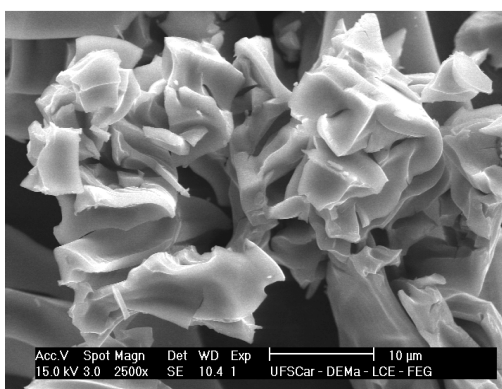
IV.5 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica faz parte de um conjunto de técnicas capazes de promoverem as correlações entre microestrutura–defeitos–propriedades, podendo ainda prever as propriedades do material quando estas correlações são estabelecidas. Nesta técnica, a área ou o microvolume a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons ao invés da radiação da luz. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X, elétrons Auger, fótons, entre outros. Estas radiações fornecem informações da topografia da superfície, composição, cristalografia do material. (MALISKA, 2009). A captação dos elétrons secundários, sinal de maior interesse, fornece imagens da topografia da superfície das amostras que são imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Define-se como elétrons secundários, os elétrons emitidos da amostra com energia inferior a 50 eV.

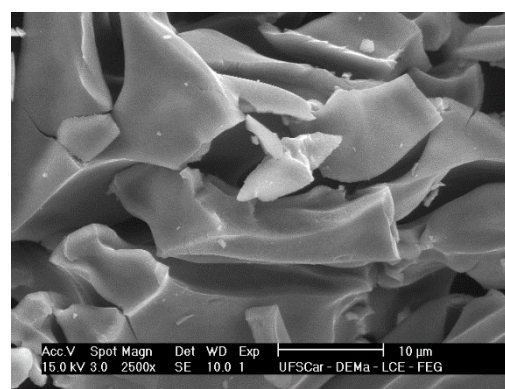
As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura estão apresentadas na Figura IV.10.

a) TiO₂ P25

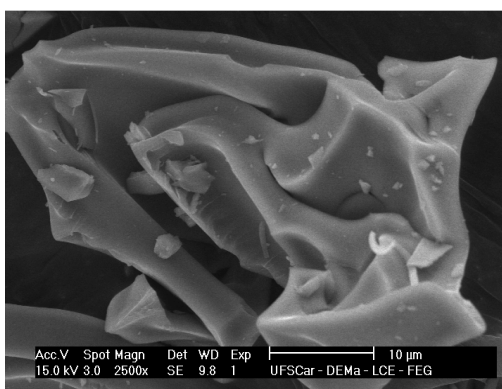
b) PNB000



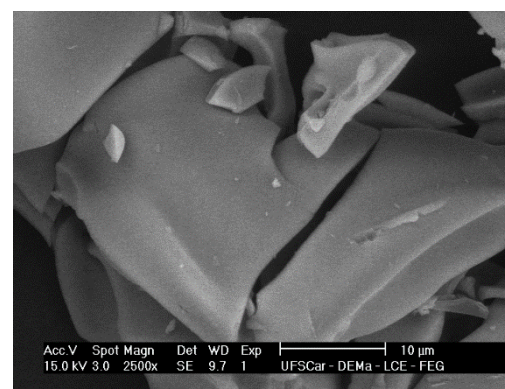
c) PNB018



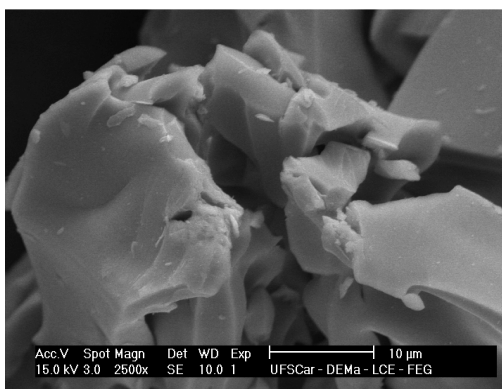
d) PNB030



e) PNB070



f) PNB099



g) PNB100

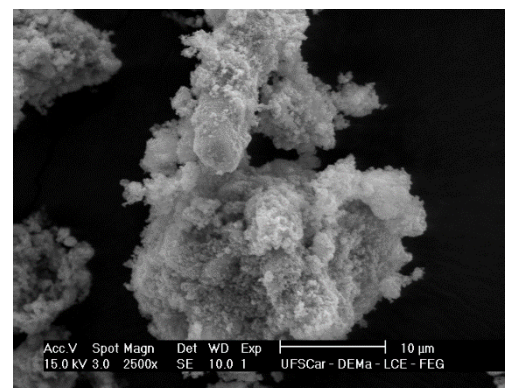
h) Nb₂O₅.nH₂O

Figura IV.10: Imagens de MEV dos fotocatalisadores deste trabalho.

É visível nas imagens de MEV que os óxidos comerciais TiO_2 P25 (Degussa) e o $\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$ (CBMM) encontram-se como um pó com muitas rugosidades. Os dados para o TiO_2 P25 concordam com o descrito na literatura (HUSSAIN et al., 2010) que mostra partículas com a mesma formação de agregados e tamanhos de 33 a 47 nm. Para Nb_2O_5 , encontra-se na literatura (CASTRO et al, 2015) síntese pelo método sol-gel, onde houve temperaturas de calcinação entre 450 e 650 °C, imagens de MEV coincidentes com a Figura IV.10h. As rugosidades do $\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$ têm tamanho variável entre 34 a 54 nm.

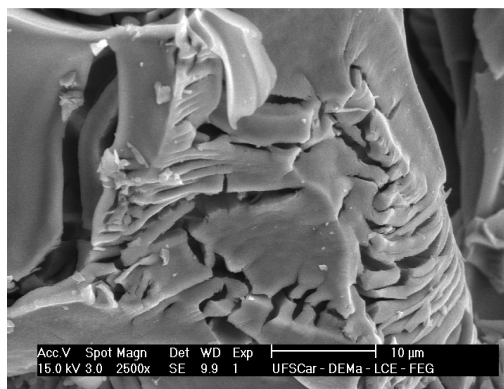
O PNB000 e o PNB100 possuem paredes mais lisas do que os respectivos óxidos originais. Resultados da literatura (SEYGHALI et al, 2015) sugerem a formação de aglomerados de nanopartículas quando se aplica um tratamento térmico no TiO_2 P25, o que concorda com os dados obtidos aqui. Ainda nesse mesmo trabalho, os autores mostram que o aglomerado de partículas se mantém, quando ocorre a formação de Si-TiO_2 . Isso mostra que a fase e a morfologia do fotocatalisador depende mais dos processos de síntese do que da adição de novos elementos.

Os fotocatalisadores com mistura em quantidade crescente de mols de Nb_2O_5 na sua composição (PNB018, PNB030, PNB070 e PNB099) possuem superfícies mais lisas e áreas superficiais maiores (entre 129 a 175 m^2/g) comparado com o PNB000 e PNB100. Estes dois últimos possuem área superficial de 34 e 78 m^2/g , respectivamente. Aumentando a resolução da imagem de MEV, pode-se verificar que todos têm a superfície cheia de rugosidades, com tamanhos entre 30 a 79 nm.

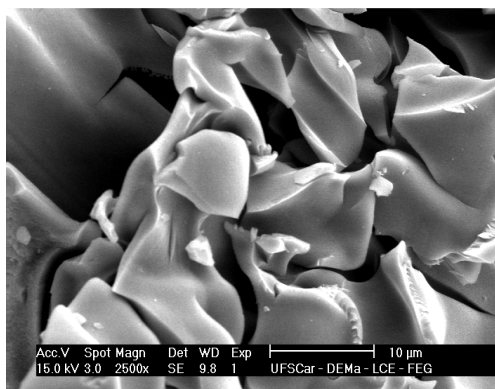
Esses resultados, também, são coincidentes com alguns trabalhos publicados (CHALESHTORI et al., 2013; FERRARI-LIMA et al., 2015). Nestes trabalhos, foram obtidas estruturas nanométricas, com formas semelhantes, superfícies igualmente lisas, que diferem na tendência de agregação possivelmente devido às diferenças no processo de produção.

Esta área, com a diminuição de poros internos, deixa a superfície desses óxidos mais lisa, o que melhora o desempenho dos óxidos para catálises (GRILLI et al., 2015).

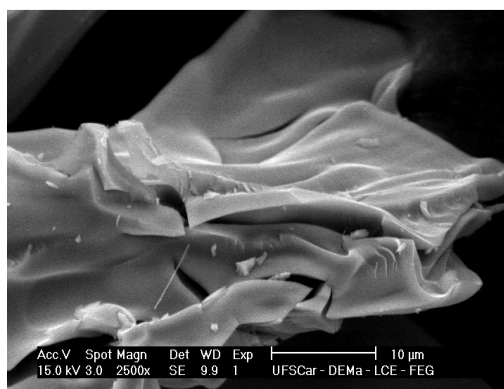
A Figura IV.11 mostra as imagens de MEV dos fotocatalisadores que passaram por tratamento térmico a 800 °C.



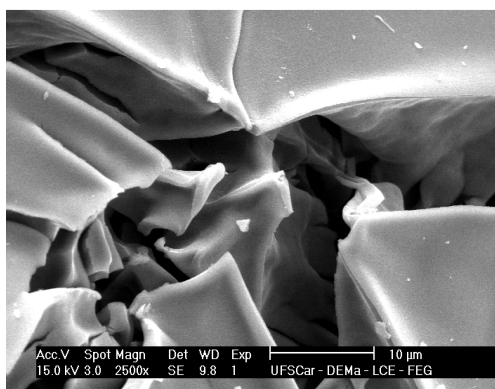
a) PNB000_01



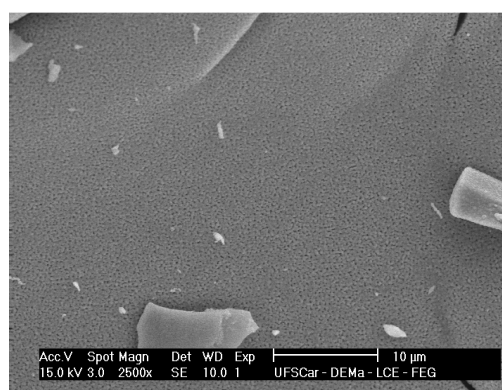
b) PNB018_01



c) PNB030_01



d) PNB070_01



e) PNB100_01

Figura IV.11: Imagens de MEV dos fotocatalisadores que foram submetidos a um segundo tratamento térmico a 800 °C, por 6 horas.

As imagens da FiguraIV.11 mostram nitidamente a aglomeração das partículas e a formação de placas para os fotocatalisadores PNB000_01, PNB018_01, PNB030_01 e PNB070_01. Isso pode impedir o cálculo da área superficial específica como foi o caso do PNB070_01. Para o PNB100_01 vê-se o aparecimento de tamanhos diferentes de

partículas que pode estar diretamente ligado a fase ortorrômbica, que surge com aquecimento a partir de 500 °C (BRAYNER & BOZON-VERDURAZ, 2003).

IV.6 - Reflectância difusa

A técnica de reflectância difusa permite a obtenção da energia absorvida por amostras sólidas e opacas. Os dados de reflectância difusa dos fotocatalisadores sintetizados a 470 °C e daqueles que foram submetidos a um segundo tratamento térmico a 800 °C durante 6 horas, foram obtidos utilizando a reflexão do sulfato de bário como referência (Figuras IV.12 e IV.13, respectivamente).

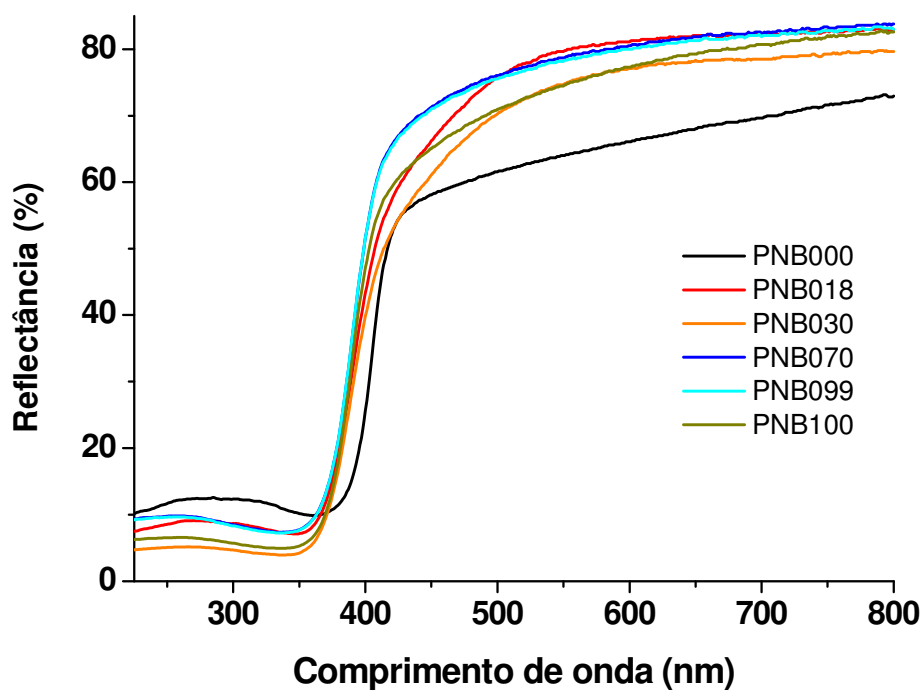


Figura IV.12: Reflectância difusa (%) em função do comprimento de onda (nm) para a determinação do E_{gap} dos fotocatalisadores sintetizados a 470 °C.

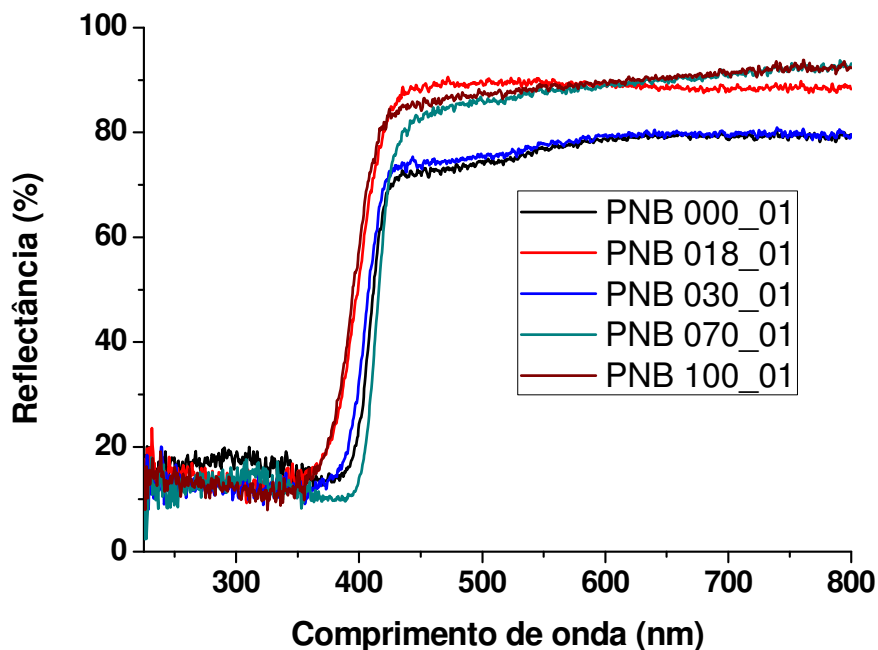


Figura IV.13: Reflectância difusa (%) em função do comprimento de onda (nm) para a determinação do E_{gap} dos fotocatalisadores que passaram por tratamento térmico a 800 °C durante 6 horas.

A absorvância dos fotocatalisadores foi obtida através da Eq. IV.3, (NOWAK, KAUCH & SZPERLICH, 2009):

$$A = \log\left(\frac{I_{\text{padrão}}}{I_{\text{difuso}}}\right) = -\log R_d \quad \text{Eq. IV.3}$$

A literatura mostra que existem diversas formas de se tratar os resultados de reflectância difusa para obtenção de E_{gap} . Cada um dos métodos pode gerar alterações nos valores de *band gap*, quando comparados com os resultados obtidos em diversos trabalhos (NOWAK et al, 2009).

Nesta Dissertação de Mestrado, determinou-se a diferença de energia entre as bandas de valência e de condução (*band gap*, E_{gap}) dos fotocatalisadores sintetizados, por meio da extrapolação da curva gerada de absorvância no eixo X (energia em eV). A Figura IV.14 mostra o exemplo do cálculo para o TiO₂ P25 (Degussa), no qual o E_{gap} determinado foi de 3,22 eV, enquanto o valor da literatura é de 3,2 eV (CHONG et al, 2010; KHATAEE & KASIRI, 2010).

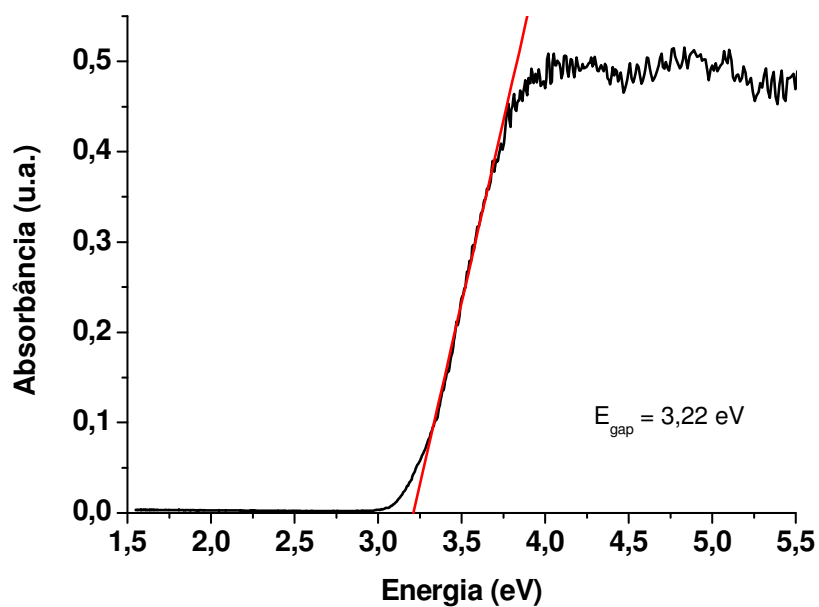


Figura IV.14: Determinação do E_{gap} do fotocatalisador TiO₂ P25 por absorbância (u.a.) em função da energia (eV).

As Figuras IV.15- IV.26 mostram a mesma análise para os demais óxidos desta Dissertação.

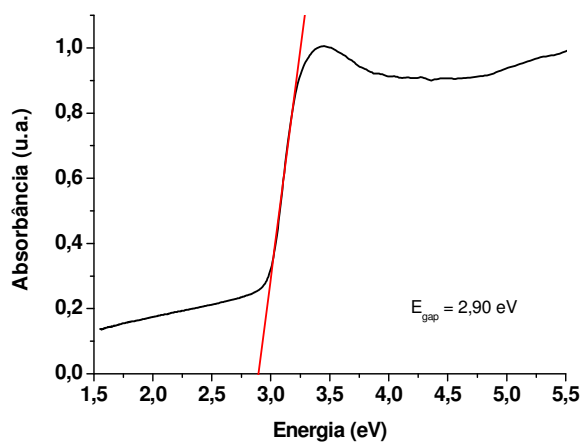


Figura IV.15: Determinação do E_{gap} do fotocatalisador PNB000 por absorbância (u.a.) em função da energia (eV).

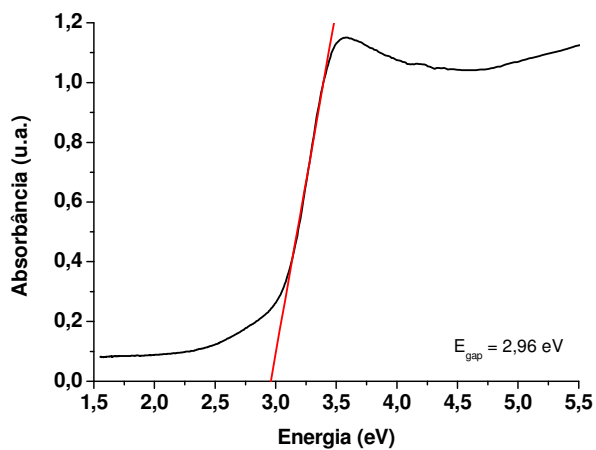


Figura IV.16: Determinação do E_{gap} do fotocatalisador PNB018 por absorbância (u.a.) em função da energia (eV).

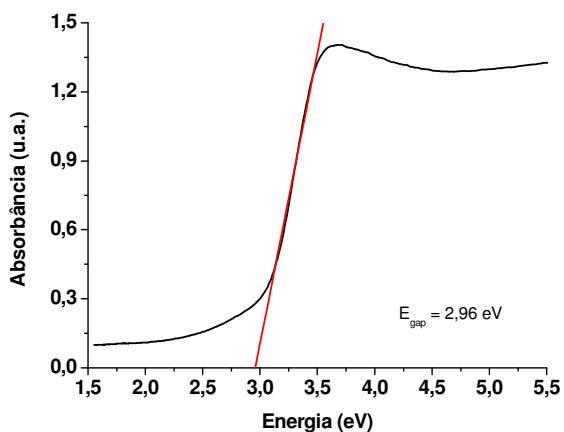


Figura IV.17: Determinação do E_{gap} do fotocatalisador PNB030 por absorbância (u.a.) em função da energia (eV).

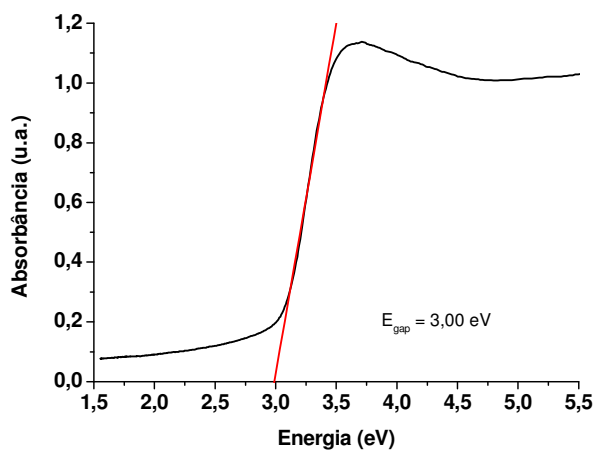


Figura IV.18: Determinação do E_{gap} do fotocatalisador PNB070 por absorbância (u.a.) em função da energia (eV).

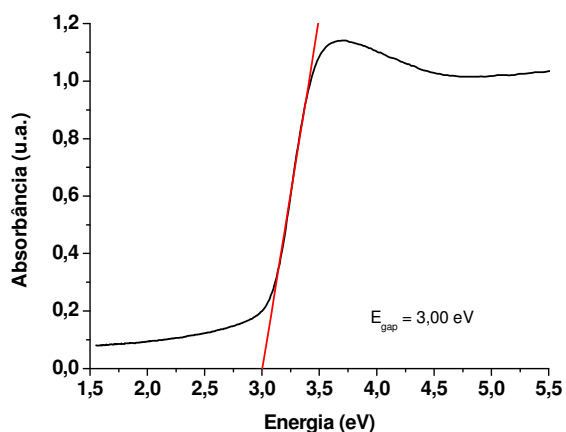


Figura IV.19: Determinação do E_{gap} do fotocatalisador PNB099 por absorbância (u.a.) em função da energia (eV).

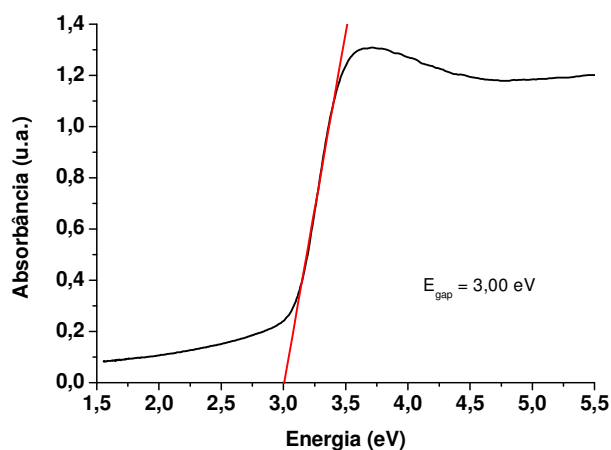


Figura IV.20: Determinação do E_{gap} do fotocatalisador PNB100 por absorbância (u.a.) em função da energia (eV).

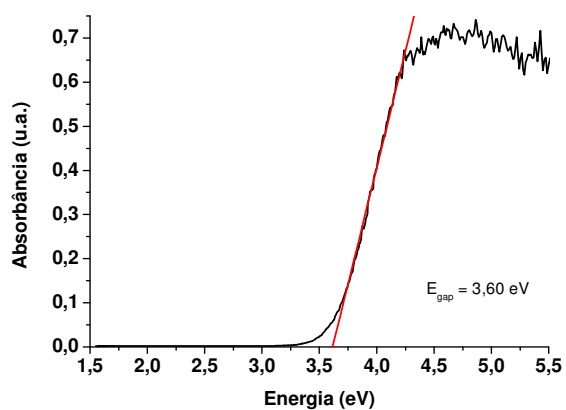


Figura IV.21: Determinação do E_{gap} do fotocatalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (CBMM) por absorbância (u.a.) em função da energia (eV).

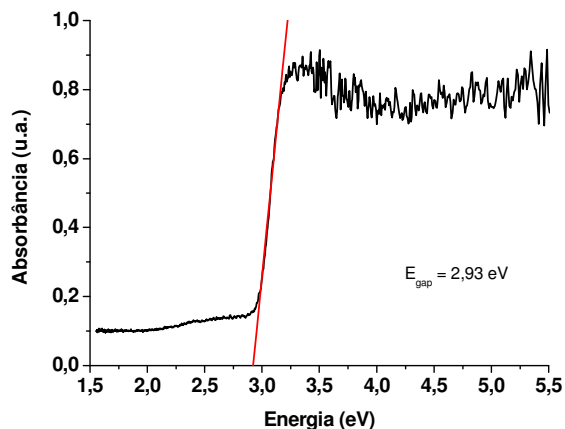


Figura IV.22: Determinação do E_{gap} do fotocatalisador PNB000_01 por absorbância (u.a.) em função da energia (eV).

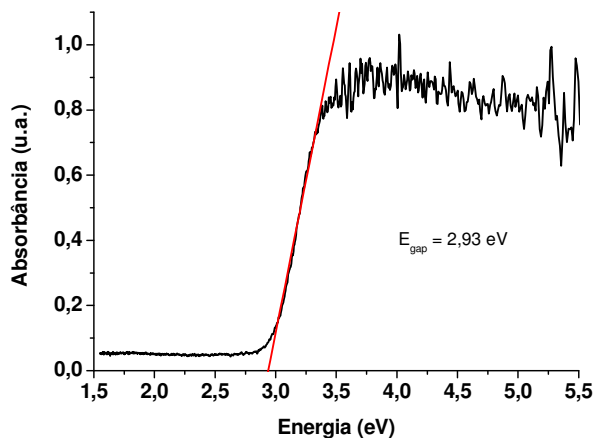


Figura IV.23: Determinação do E_{gap} do fotocatalisador PNB018_01 por absorbância (u.a.) em função da energia (eV).

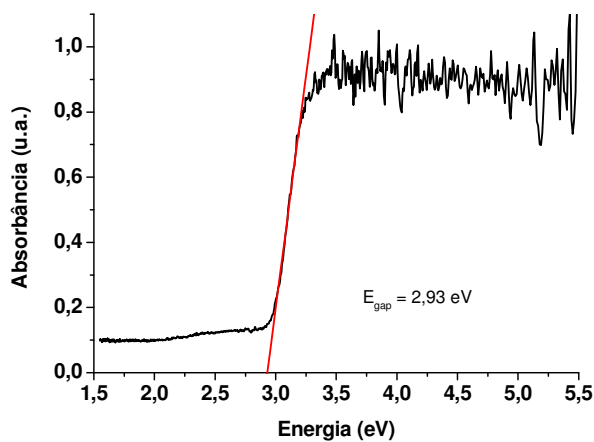


Figura IV.24: Determinação do E_{gap} do fotocatalisador PNB030_01 por absorbância (u.a.) em função da energia (eV).

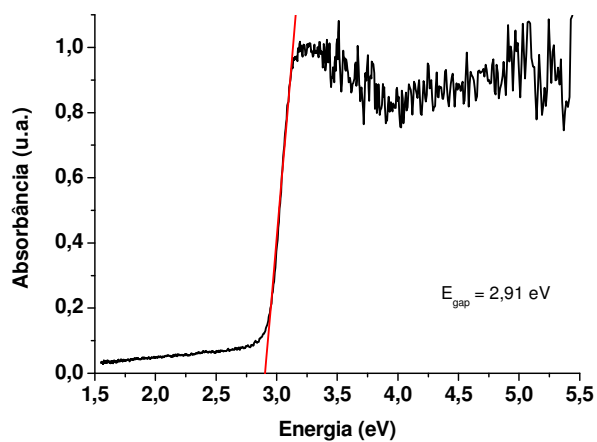


Figura IV.25: Determinação do E_{gap} do fotocatalisador PNB070_01 por absorbância (u.a.) em função da energia (eV).

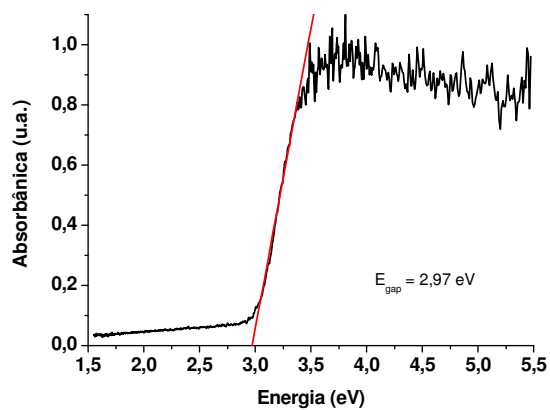


Figura IV.26: Determinação do E_{gap} do fotocatalisador PNB100_01 por absorbância (u.a.) em função da energia (eV).

A Tabela IV.6 mostra os valores de *band gap* dos fotocatalisadores deste trabalho.

Tabela IV.6: Energias de band gap (E_{gap} , eV) dos fotocatalisadores sintetizados neste trabalho

Fotocatalisador	E_{gap} (eV)	Fotocatalisador	E_{gap} (eV)
TiO ₂ P25	3,22		
PNB000	2,90	PNB000_01	2,93
PNB018	2,96	PNB018_01	2,93
PNB030	2,96	PNB030_01	2,93
PNB070	3,00	PNB070_01	2,91
PNB099	3,00		
PNB100	3,00	PNB100_01	2,97
Nb ₂ O ₅ . <i>n</i> H ₂ O (CBMM)	3,60		

O valor de E_{gap} de 3,60 eV descrito na Tabela IV.6 para o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅.*n*H₂O) da CBMM concorda com o anteriormente usado neste laboratório (HAMAGUCHI, 2011). Na literatura, este mesmo óxido tem o valor de *band gap* descrito como sendo de 3,4 eV (PRADO et al., 2008). Note que quando se varia o método de preparação do fotocatalisador, como na síntese hidrotérmica, o valor de *band gap* pode ser alterado de acordo com a temperatura e o tempo do procedimento sintético (LOPES, PARIS & RIBEIRO, 2014). Portanto, como os valores dos óxidos comerciais (TiO₂ P25 Degussa e Nb₂O₅.*n*H₂O da CBMM) concordam com os dados da literatura (CHONG et al., 2010; KHATAEE & KASIRI, 2010; HAMAGUCHI, 2011; PRADO et al., 2008), podemos considerar que o método usado para determinação de *band gap* pode fornecer dados válidos para os demais fotocatalisadores estudados.

Na Tabela IV.6 podemos observar que houve uma diminuição dos E_{gap} para os fotocatalisadores sintetizados a 470 °C em comparação com os óxidos comerciais (TiO₂ P25 da Degussa e Nb₂O₅.*n*H₂O da (CBMM)). O método Pechini diminui consideravelmente o valor de *band gap* do PNB000, $E_{\text{gap}} = 2,90$ eV, comparado com o TiO₂ P25 $E_{\text{gap}} = 3,22$ eV. Aumentando-se a proporção em mols de Nb₂O₅ nos fotocatalisadores, há um pequeníssimo aumento no *band gap*, que poderíamos considerar como sendo o mesmo valor. No PNB018 e PNB030, $E_{\text{gap}} = 2,96$ eV, e de 70 a 100% em mols de mols de Nb₂O₅, $E_{\text{gap}} = 3,00$ eV. Isto sugere que estes fotocatalisadores sintetizados pelo método Pechini estão absorvendo em regiões mais próximas da região

visível do espectro eletromagnético, em outras palavras, necessita de uma energia menor para que ocorram transições eletrônicas.

O tratamento térmico a 800 °C, durante 6 horas, dos fotocatalisadores PNB000_01, PNB018_01, PNB030_01, PNB070_01 e PNB100_01 não muda significativamente o *band gap*, $E_{\text{gap}} = 2,93 \text{ eV}$.

IV.7 - Análises térmicas

Os óxidos sintetizados pelo método Pechini foram submetidos às análises termogravimétrica (TGA), termodiferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), com o intuito de verificar o comportamento de cada amostra sob aquecimento. A Figura IV.27 mostra o perfil de TGA, DTA e da derivada da massa em função da temperatura (DTG) do TiO₂ P25 (Degussa) obtido com um aquecimento de 10 °C/minutos em ar.

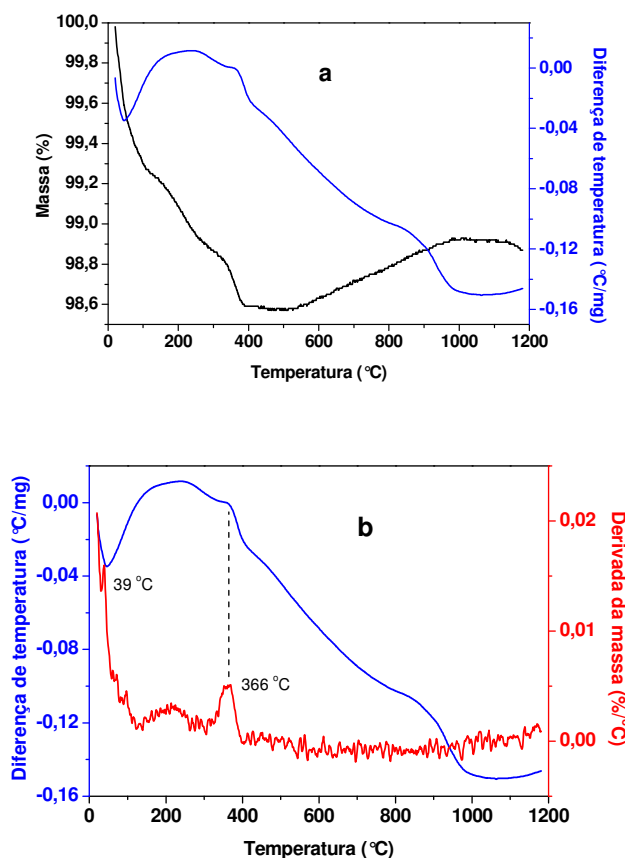


Figura IV.27: Curvas de (a) TGA (preto) e DTA (azul) e (b) DTA (azul) e DTG (vermelho) do TiO₂ P25 (Degussa).

A Figura IV.27a concorda com o publicado na literatura (KARAPATI et al., 2014). O TiO₂ P25 (Degussa) perde 1,5% de sua massa inicial com aquecimento de 20 a 500 °C, o que mostra sua boa estabilidade térmica. De 20 a 39 °C, o TiO₂ perde 0,3% de massa em um processo endotérmico (Figura IV.27b). A partir de 141 a 292 °C, há um pico exotérmico em 211°C, com perda de 0,3% de massa. Entre 304 e 407 °C aparece um segundo pico exotérmico em 366 °C, quando o TiO₂ perde 0,3% de massa. Esses processos podem ser relacionados com a transformação da fase anatase para rutila (LI et al., 2015). Acima de 500 °C, há um pequeno aumento de massa, 0,3%, devido a medida ter sido feita em pressão ambiente, ao ar e, conseqüentemente, pode ter ocorrido adsorção de oxigênio na amostra, provocando sua oxidação, entre 1000 a 1200 °C.

As Figuras IV.28 a-c mostram, respectivamente, o perfil de TGA/DTA, DTA/DTG e DSC do Nb₂O₅.nH₂O (CBMM).

O perfil da curva de TGA do Nb₂O₅.nH₂O (CBMM) (Figura IV.28a) mostra que este óxido perde 17,5% de sua massa entre 20 a 200 °C. Depois, sua massa permanece constante até 1200 °C, com um pequeno aumento de massa (0,2%) devido a adsorção de oxigênio pelo óxido. A perda de massa é um processo endotérmico, mas por DTA e DTG (Figura IV.28b) notamos que em 53 e 115 °C, há perda de água de hidratação do óxido. Em 53°C há perda de 4% em massa, enquanto em 115 °C perde-se mais 7% em massa, totalizando 11% de perda. Esses picos são vistos aproximadamente no espectro de DSC (Figura IV.27c) em 33 e 91 °C. Convém lembrar que as medidas de DSC não foram feitas no mesmo equipamento de TGA e nem na mesma faixa de temperatura. A faixa analisada de temperatura das medidas de DSC foram de 30 a 440 °C, com uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min, enquanto a determinação de TGA foi realizada da temperatura ambiente a 1200 °C. Além disso, as curvas de TGA, DTA e DTG foram medidas em atmosfera ambiente (ar), enquanto o DSC foi feito em atmosfera de nitrogênio. Portanto, a variação entre as duas temperaturas (53 e 115 °C no TGA e 33 e 91 no DSC) pode ser devida a isso.

Na Figura IV.28b podemos notar ainda um pequeno pico exotérmico em 321 °C. Este pico está associado a transformação da fase amorfa do Nb₂O₅.nH₂O na fase pseudo-hexagonal, TT-Nb₂O₅. Em 600 °C há um pico exotérmico que pode ser associado a transformação da fase pseudo-hexagonal do Nb₂O₅ para a fase ortorrômbica, T-Nb₂O₅. Em 993 °C, notamos o terceiro pico exotérmico, de pequena intensidade, indicando a mudança de fase ortorrômbica para a monoclinica, H-Nb₂O₅. Note que o aumento da

temperatura pode provocar mudanças no $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, inicialmente amorfo para estruturas mais cristalinas

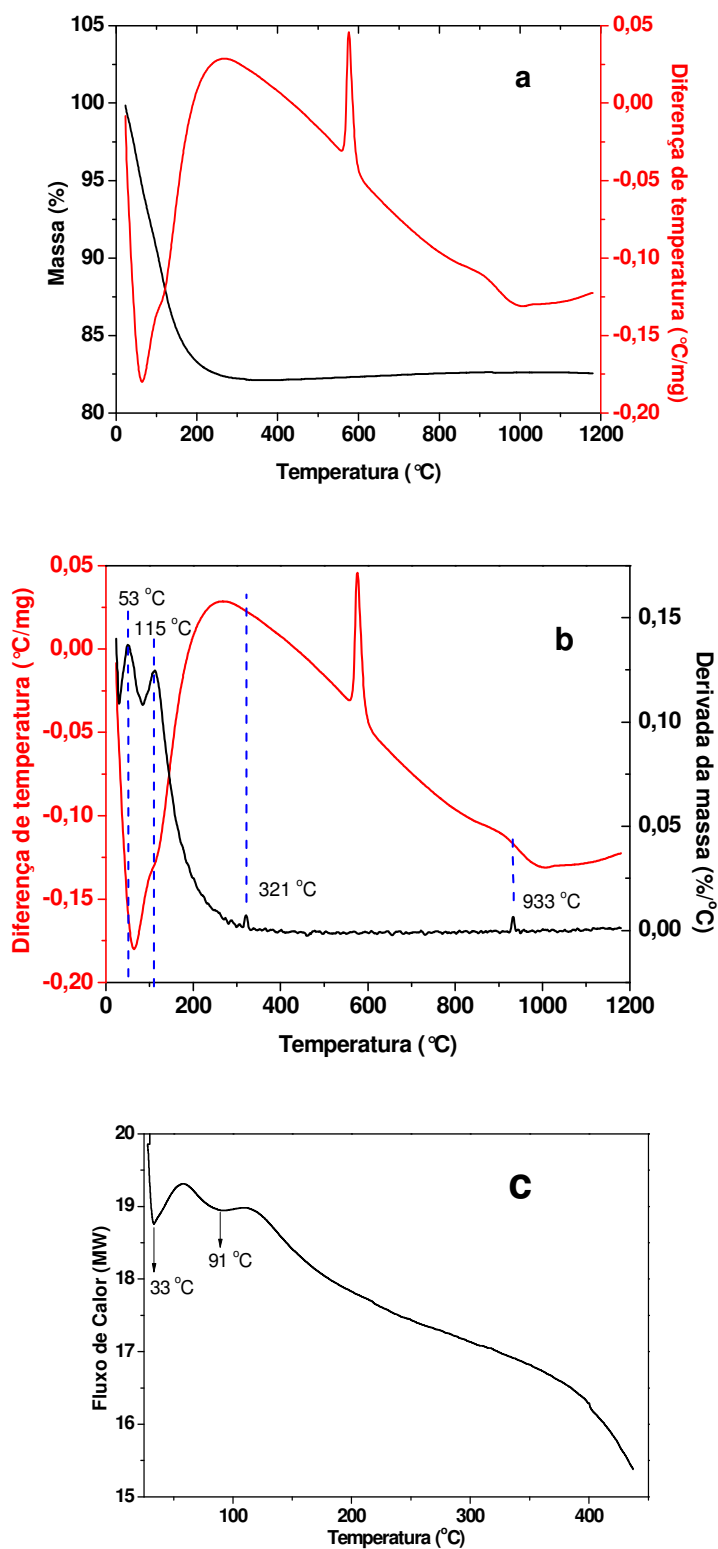


Figura IV.28: Curvas de (a) TGA (preto) e DTA (vermelho), (b) DTA (vermelho) e DTG (preto) e (c) DSC do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (CBMM).

Na literatura, (BRAYNER & BOZON-VERDURAZ, 2003) descreve-se que o Nb_2O_5 possui as seguintes formas polimórficas: $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (amorfa), $\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$ (pseudo-hexagonal), $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ (ortorrômbica) e $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ (monoclínica). De 300 a 500 °C a fase amorfa do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ transforma-se na fase pseudo-hexagonal, $\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$. Por sua vez, na faixa entre 500 a 800 °C, há a mudança da fase pseudo-hexagonal, $\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$, para a ortorrômbica, $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$. Acima de 1000 °C, a fase ortorrômbica muda para a fase monoclínica, $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$.

Já foi mostrado nos resultados para difração de raios X, parte (IV.3) que o $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ da CBMM possui um perfil amorfo que se torna mais cristalino com a síntese pelo método Pechini (PNB000). Portanto, os resultados obtidos por TGA/DTA, DTG e DSC confirmam essas mudanças de fase.

A Figura IV.29 mostra o perfil de TGA de todos os fotocatalisadores, com exceção do Nb_2O_5 . Em todas as medidas, há aumento de massa a partir de 400 °C, devido ao oxigênio presente no ar durante o experimento.

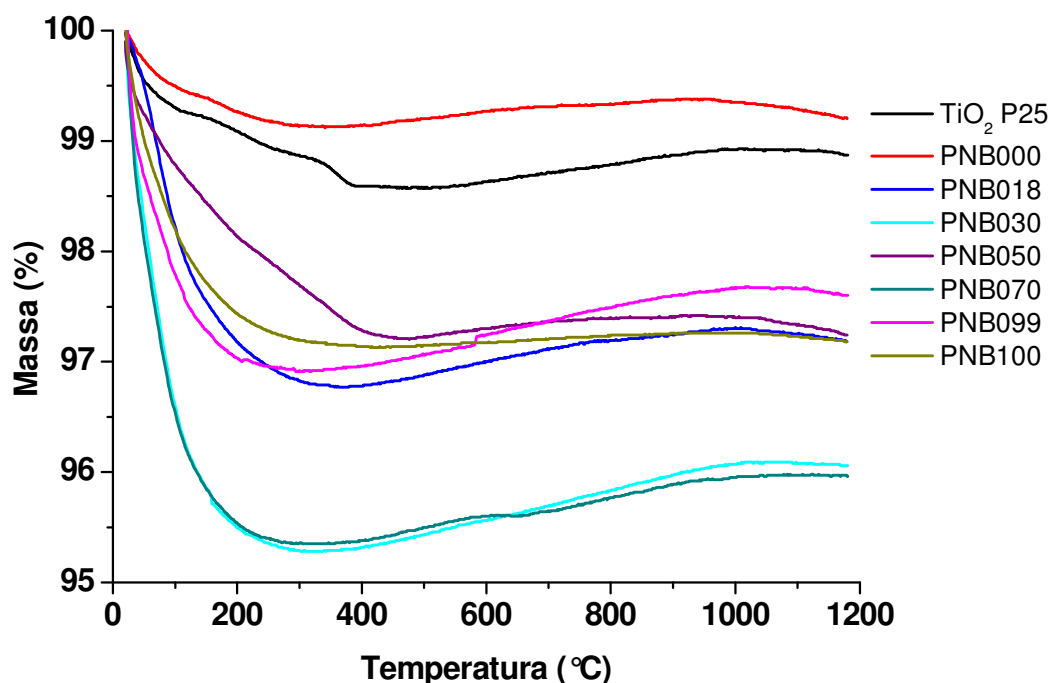


Figura IV.29: Perfil da perda de massa (%) em função da temperatura (°C) dos óxidos: TiO_2 P25, PNB000, PNB018, PNB070, PNB099 e PNB100.

Podemos dividir a análise da Figura IV.29 em quatro regiões distintas. A primeira refere-se à comparação entre o PNB000 e o TiO_2 . A segunda, uma faixa intermediária compreendida pelos óxidos PNB018, PNB099 e PNB100, sendo o PNB018 e o PNB099 os extremos dos nossos fotocatalisadores. O PNB018 e o PNB099 contêm, respectivamente, 18 e 99% em mol de pentóxido de nióbio. A síntese do PNB050 foi ligeiramente diferente dos demais óxidos desta Dissertação (HAMAGUCHI, 2011). Foi empregada uma calcinação das resinas precursoras contendo nióbio e titânio com a presença de purgamento constante de oxigênio na mufla, o que pode ter provocado o seu comportamento ligeiramente diferente do PNB018, PNB099 e PNB100. A quarta região engloba o PNB030 e PNB070, os óxidos com faixas medianas de porcentagens em mols de Nb_2O_5 , respectivamente 30 e 70%.

Iniciando-se pela análise entre o PNB000 e o TiO_2 , na Figura IV.29, observa-se que ambos possuem comportamento muito semelhante. Porém, o PNB000 perde menos massa do que o TiO_2 (somente 0,9% para o PNB000, comparado com 1,5% do TiO_2). A Figura IV.30 apresenta a comparação entre o DTA e DTG destes dois óxidos.

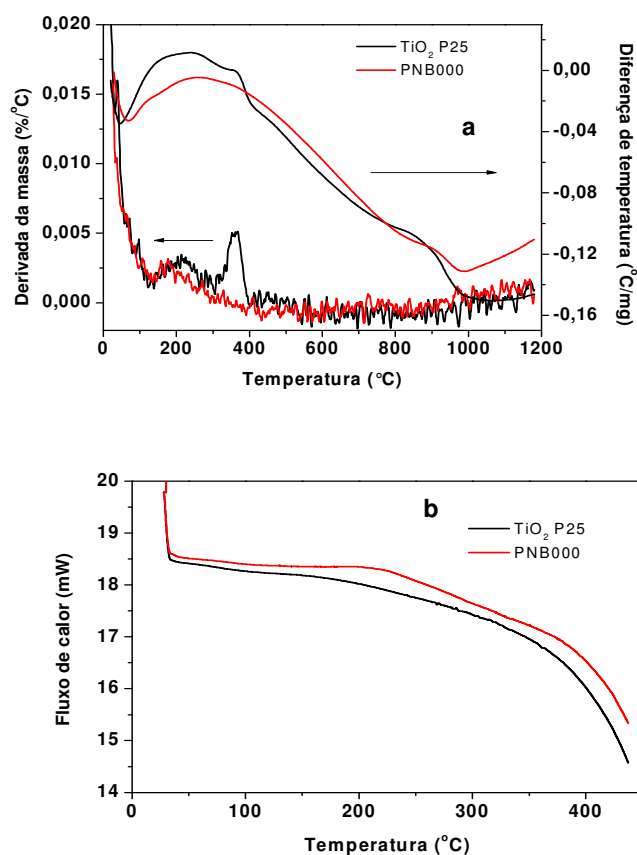


Figura IV.30: Comparação entre as curvas de (a) DTA e DTG e (b) DSC do TiO_2 (preto) e PNB000 (vermelho)

O pico endotérmico, também, apresenta diferença (Figura IV.29a). No PNB000, o pico endotérmico é em 56 °C, com perda de 0,3% de massa, enquanto a mesma perda de massa com processo endotérmico ocorre em 39 °C no TiO₂. Ambos TiO₂ e PNB000 começam o processo exotérmico em 141 °C, mas o primeiro e único pico exotérmico dele é em 180 °C (211 °C para o TiO₂). O PNB000 não apresenta pico exotérmico em 366 °C, (figura IV.30a). O PNB000 sintetizado pelo método Pechini, sofre aquecimento a 470 °C durante a calcinação das resinas precursoras. Por isso, durante a síntese já ocorre parte da transformação de fase anatase para rutila, diminuindo a ocorrência disso nesta análise térmica.

A Figura IV.30b mostra o perfil de DSC do TiO₂ P25 e do PNB000. Convém lembrar que todas as medidas de DSC não foram feitas nas mesmas condições experimentais do que as análises termogravimétricas e termodiferenciais. Foram feitas em uma faixa de temperatura menor até 440 °C e em atmosfera de nitrogênio. As curvas da Figura IV.30b mostram que o processo é endotérmico, sendo que a partir de 220 °C o processo endotérmico é evidente para o PNB000.

A Figura IV.31 mostra a comparação das análises térmicas entre o PNB018, PNB099 e PNB100.

Nota-se na Figura IV.31a, da temperatura ambiente a 400 °C, o PNB018 é o que perde mais massa, 3,25%, pois trata-se de material amorfo. O PNB099 e o PNB 100 da temperatura ambiente a 350 °C perdem 3 e 2,86% de massa, respectivamente. O PNB100 que não era amorfo, após 350 °C permanece com a massa constante, apesar da presença de oxigênio (Figuras IV.31 a e b). O PNB 018 e PNB099 se oxidam com o oxigênio, apresentando aumento de massa conforme a temperatura se eleva de 350 a 1200 °C. O início do processo de perda de massa, provavelmente água, ocorre com pico endotérmico em temperaturas muito próximas: 41 °C (PNB018), 34 °C (PNB099) e 75 °C (PNB100) (Figura IV.31a).

Na Figura IV.31b, observa-se que o PNB018 após o pico endotérmico em 41 °C, com perda de 1,5% de água; com aquecimento sucessivo, há um processo exotérmico de oxidação deste fotocatalisador. O PNB099, por sua vez, apresenta várias mudanças no seu perfil. Possui dois picos endotérmicos a 92 e 117 °C e dois exotérmicos em 210 e 582 °C. Comparando-se com o Nb₂O₅.nH₂O, os dois primeiros eventos endotérmicos podem estar relacionados a perda de água, enquanto os dois últimos processos exotérmicos podemos atribuir a mudança de fase do nióbio.

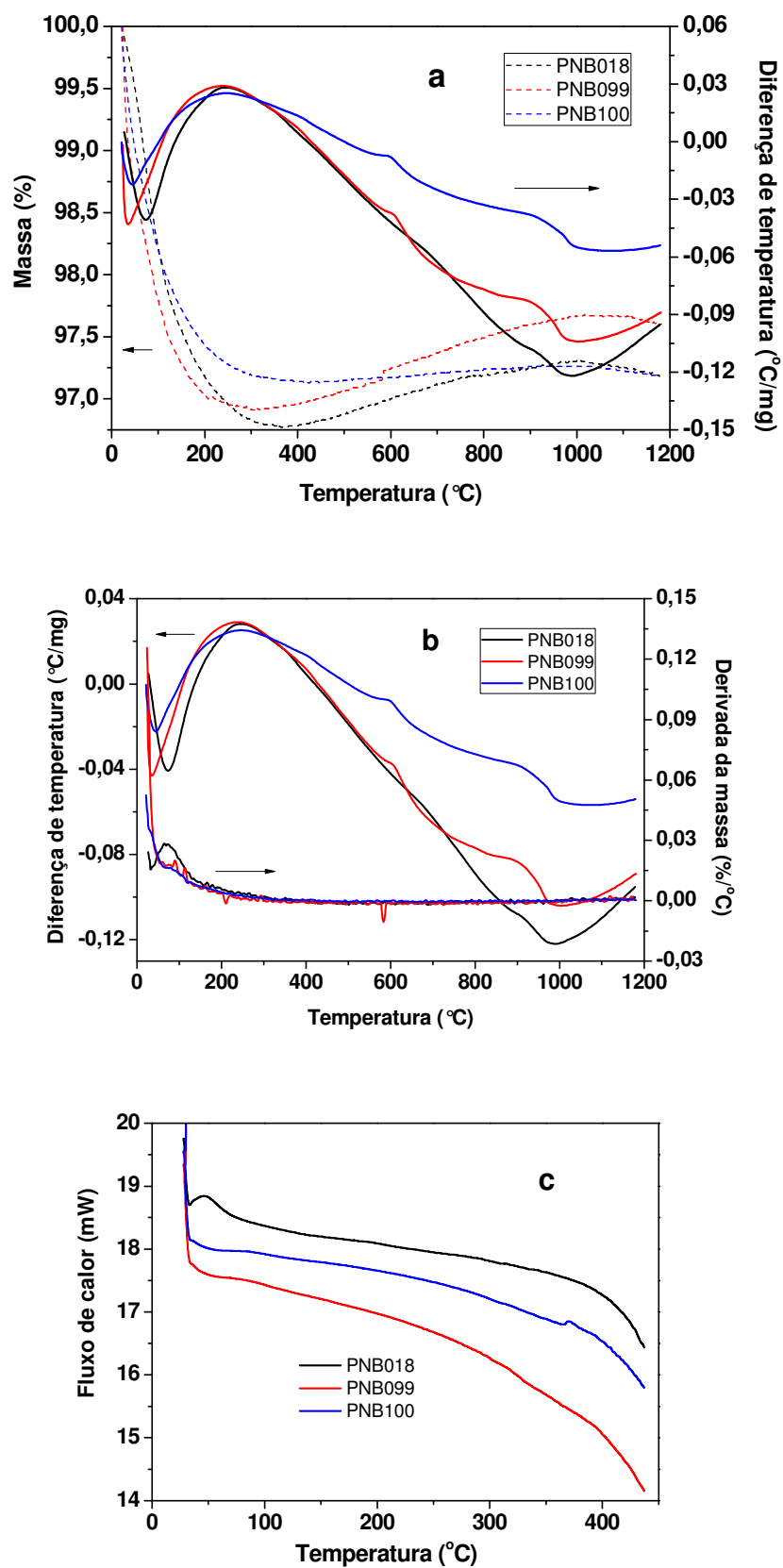


Figura IV.31: Comparação entre as curvas de (a) TGA e DTA, (b) DTA e DTG e (c) DSC do PNB018 (preto), PNB099 (vermelho) e PNB100 (azul).

A Figura IV.31 c evidencia as diferenças entre o PNB018, PNB099 e PNB100. O que absorve mais calor é o PNB099, enquanto a curva de DSC do PNB018 concorda com o descrito acima sobre o pico endotérmico em 36 °C.

As Figuras IV.32 a e b mostram, respectivamente, o perfil de TGA, DTA e DTA e DTG do PNB050.

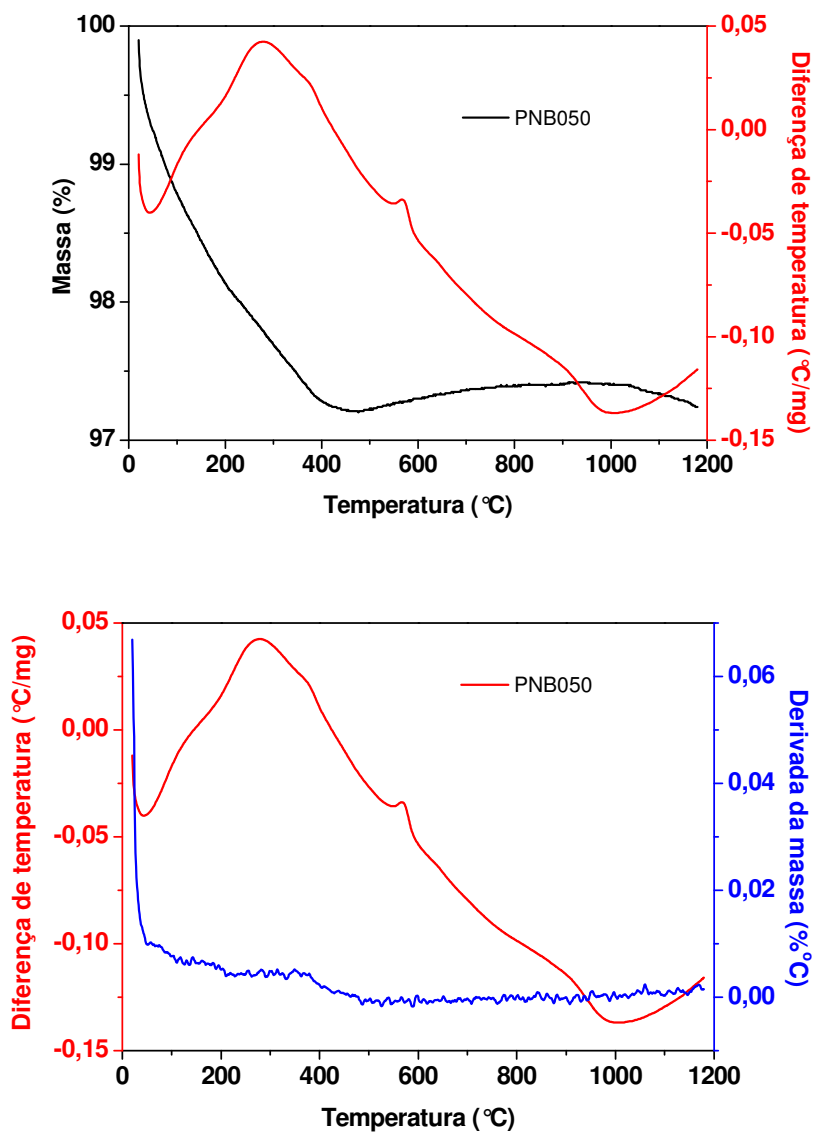


Figura IV.32: Curvas de (a) TGA (preto) e DTA (vermelho) e (b) DTA (vermelho) e DTG (azul) do PNB050.

Na Figura IV.32a, nota-se que da temperatura ambiente a 476 °C, o PNB050 perde 2,7% de massa. Há um pico endotérmico de perda de 0,62% de água em 46 °C. Há picos exotérmicos em 275, 378 e 565 °C que se relacionam com mudanças de fase do titânio e do nióbio.

As Figuras IV.33 a e b mostram os perfis de termogravimetria, análise térmica diferencial e varredura exploratória diferencial do PNB030 e PNB070.

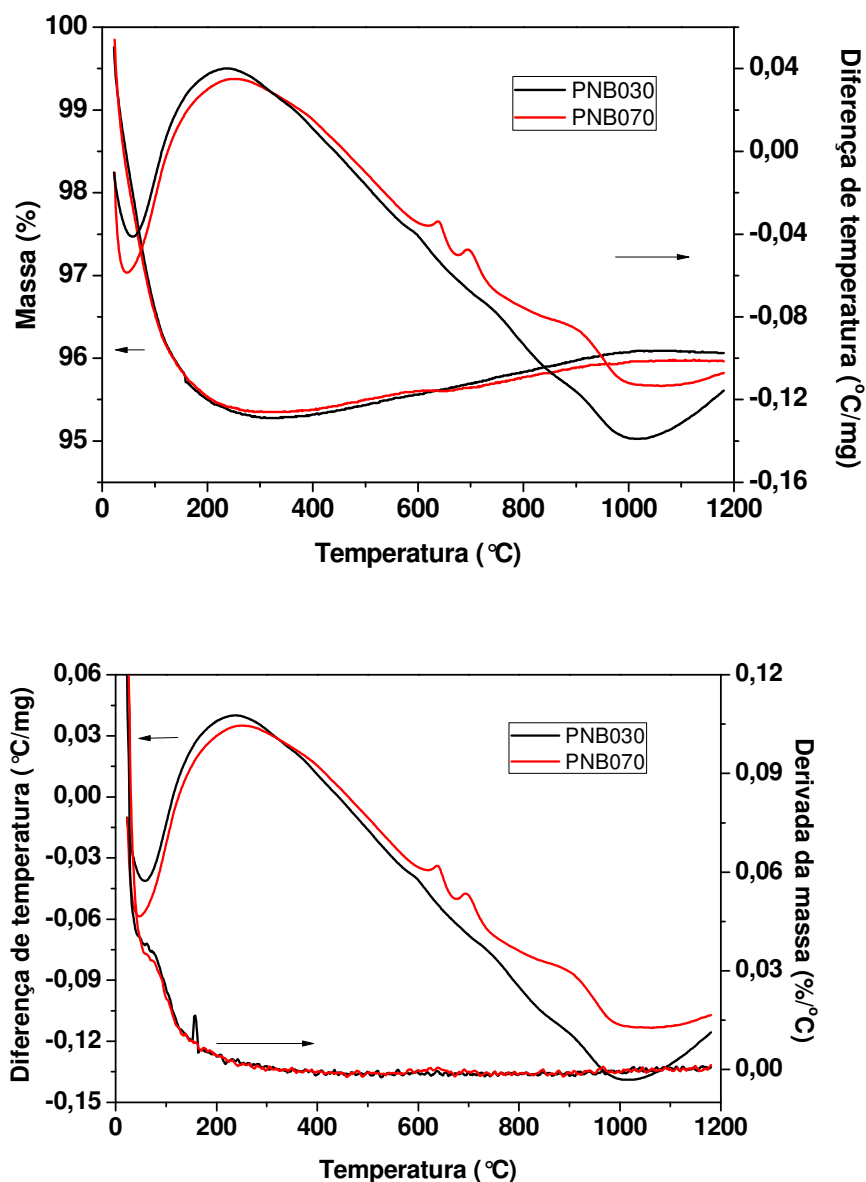


Figura IV.33: Comparação entre as curvas de (a) TGA e DTA e (b) DTA e DTG do PNB030 (preto), PNB070 (vermelho).

Na Figura IV.33a nota-se que o perfil de perda de massa do PNB030 e PNB070 é semelhante. Ambos perdem 4,5% de massa da temperatura ambiente a 330 °C. Porém, um exame mais cuidadoso das Figuras IV.33 a e b mostram que o PNB030 perde 1,3% de massa com um pico endotérmico em 46 °C, enquanto o PNB070 perde 2% de massa com pico endotérmico em 58 °C. O PNB030 sofre, posteriormente um processo de perda de massa exotérmico com pico em 156 °C. O PNB070 também perde massa em um processo exotérmico, mas os picos são bem diferentes: 638, 865 e 912 °C. Ambas amostras PNB030 e PNB070 são amorfas, mas possuem conteúdo variável de porcentagem em mols de Nb₂O₅. As diferenças observadas relacionam-se com este conteúdo de nióbio em cada um dos fotocatalisadores.

A Figura IV.34 mostra o perfil de DSC do PNB030, PNB050, PNB070 e PNB099.

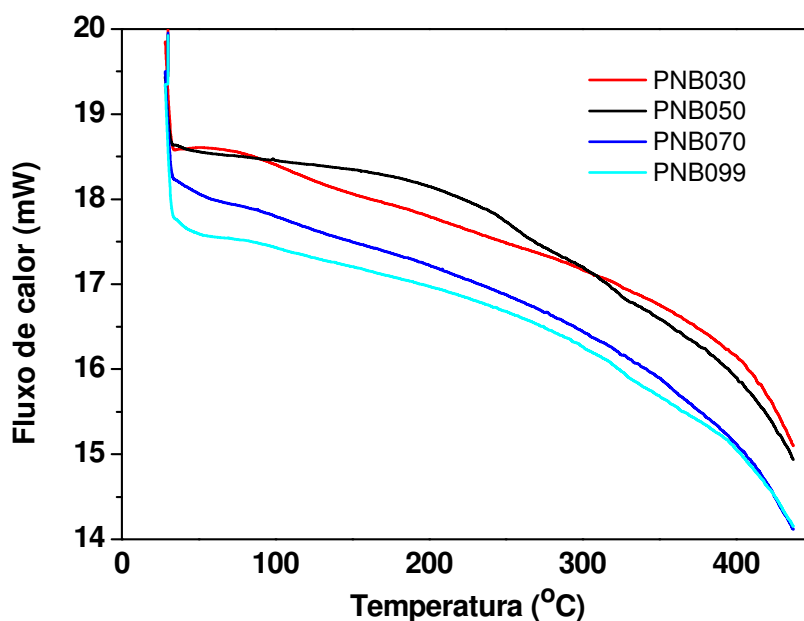


Figura IV.34: Curvas de DSC do PNB030 (vermelho), PNB050 (preto), PNB070 (azul escuro) e PNB099 (azul claro).

A Figura IV.34 mostra mais uma vez a diferença entre os fotocatalisadores PNB030, PNB050, PNB070 e PNB099. Os três primeiros absorvem menos energia do que o PNB099. O perfil de DSC do PNB050 é muito parecido com o PNB030. Apesar do perfil de termogravimetria do PNB030 e PNB070 serem muito semelhantes, a Figura IV.34 mostra que se trata de óxidos diferentes entre si.

Não houve variação de massa para os óxidos sintetizados por método Pechini a 470 °C e submetidos a um segundo tratamento térmico a 800 °C. A Figura IV.35 mostra o perfil de DSC destes óxidos.

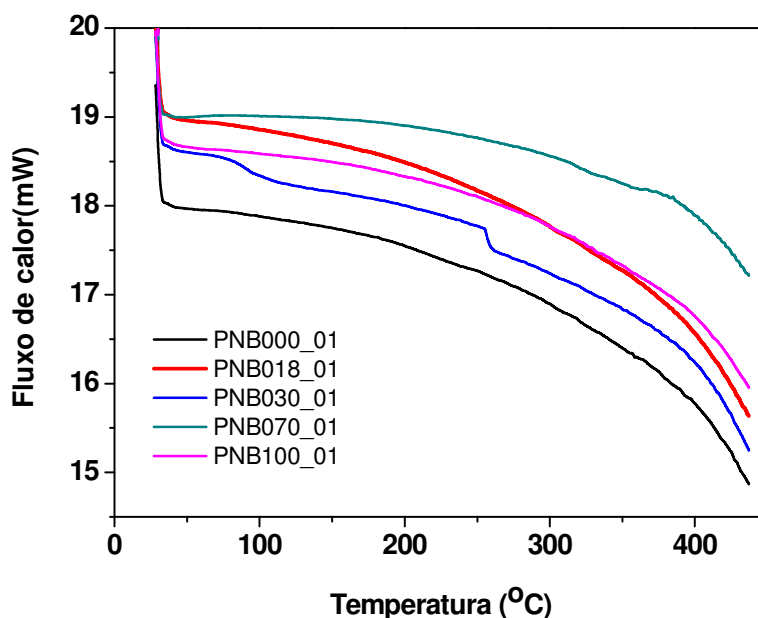


Figura IV.35: Curvas de DSC do PNB000_01 (preto), PNB018_01 (vermelho), PNB030_01 (azul), PNB070_01 (verde) e PNB100_01 (magenta).

A Figura IV.35 mostra que o PNB070_01 é o mais estável na faixa de temperatura estudada. Em contrapartida, o PNB000_01 é o que absorve mais calor. Os demais (PNB018, PNB030_01 e PNB100_01) encontram-se em valores intermediários entre o PNB070_01 e o PNB100_01.

IV.8 - Actinometria

Em um actinômetro químico, a conversão fotoquímica está diretamente relacionada com o número de fótons absorvido. Assim, qualquer sistema químico que sofre uma reação induzida por luz de comprimento de onda (λ) e tem um rendimento quântico (ϕ) conhecido pode ser usada como actinômetro. Nesta Dissertação, o actinômetro de Hatchard-Parker forneceu o gráfico descrito na Figura IV.36.

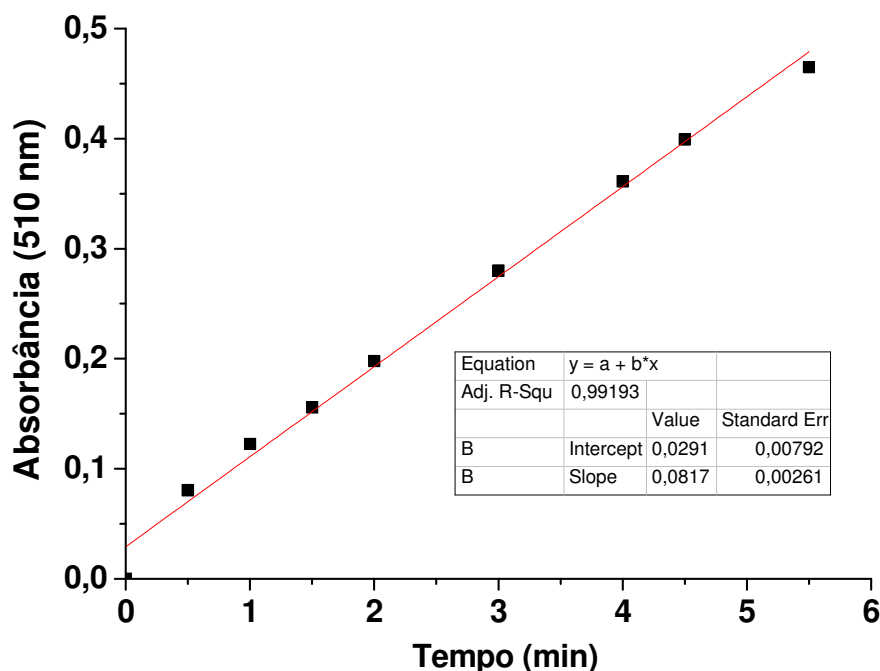


Figura IV.36: Formação do complexo tris-(1,10-fenantrolina)-Fe²⁺, [Fe(fen)₃]²⁺, monitorada por absorbância em 510 nm em função do tempo (min).

O cálculo da intensidade de fótons emitidos pela lâmpada (I) foi obtido por meio da Eq. III.8, descrita na parte experimental onde a relação A/té dada pelo coeficiente angular do gráfico da Figura IV.35.

$$I = \frac{0,0817 \times 0,83 \times 10^4 \times 1}{11100 \times 1} = 6,11 \times 10^{-5} \text{ Einstein min}^{-1}$$

Portanto, o fluxo de fótons que a lâmpada UVA 15 W (Sylvania GROLUX T12) emite é de $6,11 \times 10^{-5}$ mol de fótons min^{-1} , ou Einstein min^{-1} .

IV.9 - Determinação da eficiência fotônica para a produção de radicais hidroxilas

A eficiência de cada fotocatalisador para gerar radicais hidroxilas foi determinada para avaliar o potencial de fotodegradação de cada um dos óxidos produzidos neste trabalho. O controle do pH das soluções foi necessariamente feito com o ácido perclórico, ao invés dos ácidos sulfúrico ou clorídrico, para evitar a formação dos ânions radicais sulfato ou cloreto após a radiação da solução metanólica contendo o fotocatalisador. Os ânions radicais sulfato ou cloreto possuem uma alta reatividade para consumir o radical hidroxila, objeto de estudo destes experimentos (MACHULEK et al., 2009). O pH foi ajustado para 3,0 para evitar o acúmulo de cargas negativas na superfície do fotocatalisador. O excesso de cargas negativas na superfície dos óxidos facilita a recombinação entre elétrons e lacunas reduzindo a eficácia do processo de catálise (KORMALI et al., 2007).

A fonte de iluminação escolhida foi a lâmpada UV-A de 15 W (Sylvania – GROLUX T12) porque um dos objetivos desta Dissertação foi a obtenção de fotocatalisadores que absorvam em regiões mais próximas da região visível do espectro eletromagnético. Esta lâmpada apresentou fluxo de fótons estimado por actinometria de $6,11 \times 10^{-5}$ Einstein/min, e emite a maior parte de sua intensidade em comprimentos de ondas de 350 a 500 nm.

Os radicais hidroxilas formados por meio da radiação UV-A na superfície dos fotocatalisadores, reage com o metanol formando o formaldeído, com uma estequiometria de dois radicais hidroxilas para formar uma mol de formaldeído ($2 \bullet\text{OH}$: 1 formaldeído). Posteriormente, o formaldeído reagiu com acetilacetona, acetato de amônio e ácido acético em pH 6,0 (reação de Hantzsch) produzindo a 3,5-diacetil-1,4-dihidrotoluidina (DDL), que possui máximo de absorção em 412 nm, com absortividade molar de $8000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (NASH, 1953).

Desta forma, as medidas de intensidade de absorção em 412 nm foram transformadas em concentrações de radicais hidroxilas pela equação de Lambert-Beer. Um gráfico da concentração de radicais hidroxilas, $[\text{OH}]$, em função do tempo determina a velocidade de formação do radical hidroxila (ROH), por meio do coeficiente angular das retas. A Figura IV.36 mostra somente dados experimentais para alguns dos óxidos

estudados neste trabalho. Os valores obtidos da velocidade formação do radical hidroxila para todos os fotocatalisadores encontram-se na Tabela IV.7.

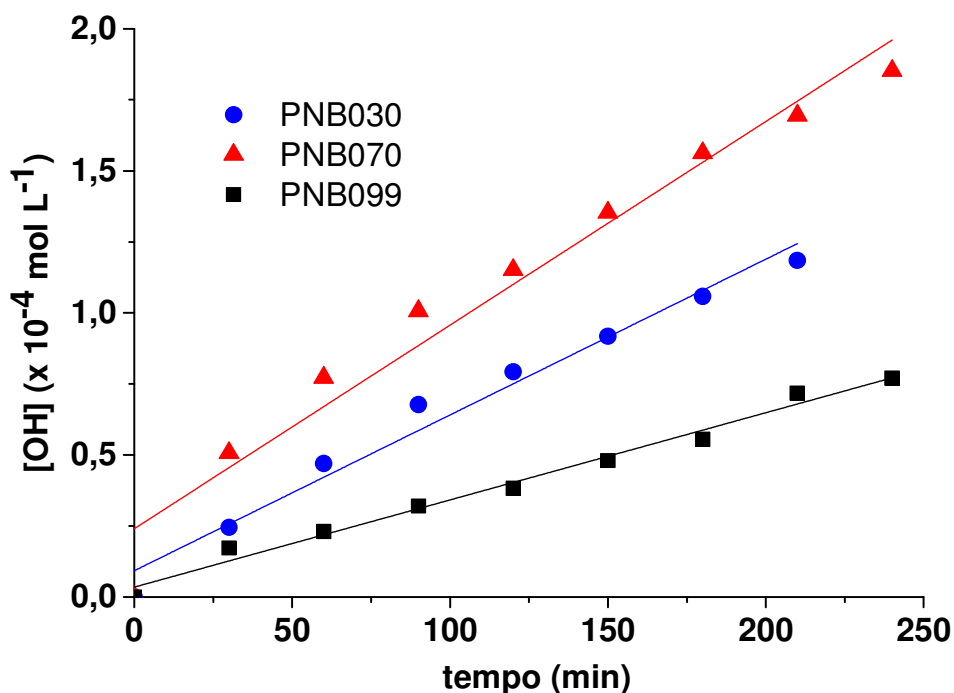


Figura IV.37: Formação de radicais hidroxilas ($[\text{OH}] \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em função do tempo (min) para determinação da velocidade de produção de radicais hidroxilas. (■) TiO_2 P25, (●) PNB030, (▲) PNB070

Tabela IV.7: Velocidade de formação de radicais hidroxilas (ROH) de cada fotocatalisador irradiado por lâmpada UV-Ade 15 W (Sylvania – GROLUX T12).

Fotocatalisador	ROH ($\times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	Fotocatalisador	ROH ($\times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
PNB000	$7,4 \pm 0,6$	PNB000_01	$2,52 \pm 0,06$
PNB018	$4,6 \pm 0,3$	PNB018_01	$2,09 \pm 0,08$
PNB030	$5,5 \pm 0,3$	PNB030_01	$1,5 \pm 0,2$
PNB070	$7,2 \pm 0,5$	PNB070_01	$2,1 \pm 0,6$
PNB099	$3,1 \pm 0,1$		
PNB100	$3,4 \pm 0,1$	PNB100_01	3 ± 1

Tendo em mãos os valores de velocidades de formação dos radicais hidroxilas é possível calcular a eficiência fotônica de sua produção a partir da Equação IV.4

$$R_{OH} = \frac{d[OH]}{dt} = \frac{I F_{abs} \Phi_{OH}}{V} \quad \text{Eq. IV.4}$$

onde:

I= intensidade de luz emitida pela lâmpada, por actinometria = $6,11 \times 10^{-5}$ Einstein/min;

V= volume de amostra irradiado = 1 L e

F_{abs} = fator de correção para a quantidade de luz absorvida pelo fotocatalisador.

A mesma lâmpada e reator fotoquímico usados na actinometria, foram utilizados nesta parte do trabalho, para evitar variações na geometria e incidência de luz. Como se trata de fotocatalisadores sólidos, temos que considerar o espalhamento de luz, que reduz a quantidade efetiva de luz absorvida por cada fotocatalisador. Assim, a fração de luz incidente efetivamente absorvida pelos fotocatalisadores, foi obtida através da Eq IV.5 (CALVERT & PITTS, 1966),

$$F_{abs} = \int f_{abs}(\lambda) \left[\frac{I(\lambda)}{\int I(\lambda) d\lambda} \right] d\lambda \quad \text{Eq. IV.5}$$

que representa a integral da intensidade relativa da luz de excitação incidente, $I(\lambda)$, definida como $\int I(\lambda) d\lambda = 1$, multiplicado pela fração de luz incidente absorvida pela solução de fotocatalisadores heterogêneos a cada comprimento de onda, f_{abs} , das lâmpadas utilizadas, Eq. IV.6 (CALVERT & PITTS, 1966):

$$f_{abs} = 1 - 10^{-A(\lambda)} \quad \text{Eq. IV.6}$$

Podemos utilizar os espectros de reflectância difusa e transformá-los em gráficos da quantidade luz absorvida por cada fotocatalisador; considerando a intensidade de luz absorvida na faixa de 350 a 800 nm para a lâmpada UV-A. O gráfico da Figura IV.37 mostra a absorção do PNB100. A área hachurada indica a área da curva de 350 a 800 nm

que deve ser integrada para obtermos o valor da intensidade de luz absorvida por cada fotocatalisador. Multiplicando-se este valor pela área total relativa a intensidade da luz de excitação incidente, temos o F_{abs} , cujos resultados obtidos estão apresentados na Tabela IV.8.

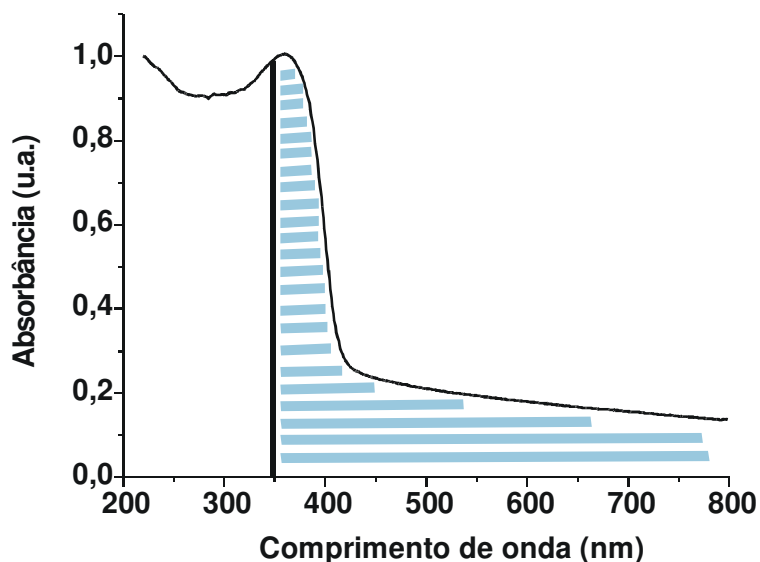


Figura IV.38: Área de absorção de luz UV-visível do PNB100.

Tabela IV.8: Valores de eficiência fotônica aparente ($\Phi_{aparente}$) e de geração de radicais hidroxilas (Φ_{OH}) e o fator de correção F_{abs} para os fotocatalisadores considerando-se a radiação por uma lâmpada UV-A de 15 W (Sylvania-Grolux T12).

Fotocatalisador	$\Phi_{aparente}$ (x 10 ⁻²)	F_{abs}	Φ_{OH} (x 10 ⁻²)	Fotocatalisador	$\Phi_{aparente}$ (x 10 ⁻³)	F_{abs}	Φ_{OH} (x 10 ⁻²)
PNB000	1,21	0,210	5,77	PNB000_01	4,12	0,156	2,64
PNB018	0,753	0,122	6,16	PNB018_01	3,42	0,0948	3,61
PNB030	0,900	0,123	7,32	PNB030_01	2,45	0,151	1,63
PNB070	1,18	0,114	10,4	PNB070_01	3,44	0,114	3,01
PNB099	0,507	0,115	4,41				
PNB100	0,556	0,113	4,92	PNB100_01	4,91	0,0927	5,29

Na Tabela IV.9 encontram-se os valores de eficiência fotônica de geração de radicais hidroxilas determinados anteriormente no laboratório da Orientadora (HAMAGUCHI, 2011).

Tabela IV.9: Valores de eficiência fotônica de geração de radicais hidroxilas (Φ_{OH}) para os fotocatalisadores considerando-se a radiação por uma lâmpada UV-A de 15 W (Sylvania-Grolux T12) (HAMAGUCHI, 2011)

Fotocatalisador	Φ_{OH}
TiO ₂ P25	1,34 x 10 ⁻¹
PNB000	3,62 x 10 ⁻²
PNB099	2,93 x 10 ⁻²
PNB100	3,05 x 10 ⁻²
Nb ₂ O ₅ .nH ₂ O	1,64 x 10 ⁻¹

O rendimento quântico para a produção de radicais hidroxilas do TiO₂ P25, Φ_{OH} de 0,134 (HAMAGUCHI, 2011) concorda com os valores da literatura aproximadamente 0,06 com radiação de uma lâmpada de Xe, Osram XBO 450, filtro de 310–390 nm e fluxo de fótons 2,02 x 10⁻⁴ Einstein min⁻¹ (WANG et al., 2002) e 0,87 com radiação de lâmpada de mercúrio de alta pressão de 400 W (HPLN Osram) com filtro de vidro de borossilicato de fluxo de fótons de 1,98 x 10⁻⁴ Einstein min⁻¹ (BATISTA et al., 2013).

Nesta Dissertação, pela Tabela IV.8 observamos que os fotocatalisadores sintetizados PNB000; PNB018, PNB030, PNB099 e PNB100 possuem uma eficiência fotônica para produção de radicais hidroxilas da ordem de 0,044 a 0,073. O PNB000 (Φ_{OH} 0,0577), PNB099 (Φ_{OH} 0,0441) e o PNB100 (Φ_{OH} 0,0492) possuem valores muito próximos daqueles já determinados anteriormente Tabela IV.9 (HAMAGUCHI, 2011), respectivamente 0,0362; 0,0293 e 0,0305).

A única exceção é o PNB070 que apresenta Φ_{OH} de 0,104 da mesma ordem de grandeza do TiO₂ P25 e ligeiramente menor do que o Φ_{OH} do Nb₂O₅.nH₂O (Φ_{OH} 0,164).

Os fotocatalisadores que passaram por um tratamento térmico a 800 °C, durante 6 horas, (Tabela IV.8), o PNB000_01, PNB000_018, PNB000_030 e PNB000_070 possuem valores de produção de radicais hidroxilas bem inferiores aos seus correspondentes que não tiveram esse tratamento. Esses resultados sugerem que o aumento da cristalinidade pode diminuir a atividade fotocatalítica (CASTRO et al., 2015). Em outras palavras, o estado amorfo pode favorecer o aumento da velocidade de transferência de elétrons e a fotocatalise.

Novamente, há aqui um fotocatalisador que foge deste tipo de comportamento. O PNB100_01 cujo Φ_{OH} de 0,0529 é ligeiramente superior ao PNB100 (Φ_{OH} 0,0492). Entretanto, neste fotocatalisador o ajuste dos pontos experimentais não foi tão bom quanto os demais, indicando que este valor é oriundo de erros experimentais. Infelizmente, não tivemos tempo de repetir as análises para este fotocatalisador, para incluir melhores dados nesta Dissertação.

V – CONCLUSÕES

O objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar novas proporções de fotocatalisadores mistos de nióbio e titânio. Escolhemos para a síntese, o método Pechini que emprega calcinação das resinas precursoras de cada elemento (titânio e nióbio) a 470 °C. Obtivemos os fotocatalisadores PNB000, PNB018, PNB030, PNB070, PNB099 e PNB100, onde os números representam a porcentagem em mols de pentóxido de nióbio presentes em sua composição. Em uma segunda etapa do trabalho, estes fotocatalisadores foram submetidos a um segundo tratamento térmico a 800 °C, durante 6 horas. Obtivemos, assim, os fotocatalisadores PNB000_1, PNB018_01, PNB030_01, PNB070_01, PNB100_01.

Pela análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) confirmamos as porcentagens em mol de TiO_2 e Nb_2O_5 presentes nos fotocatalisadores sintetizados. A área superficial obtida por isotermas (BET) do PNB018 (161,7 m^2/g), PNB030 (130,8 m^2/g), PNB070 (150,5 m^2/g) são bem maiores do que o TiO_2 P25 (52,68 m^2/g). Supõe-se que estes fotocatalisadores sejam constituídos de partículas nanométricas, conforme foram vistos pelas imagens de MEV.

A difração de raios-X mostrou que os fotocatalisadores mistos sintetizados a 470 °C são amorfos. Após serem submetidos ao segundo tratamento térmico a 800 °C, tornaram-se cristalinos. A análise dos difratogramas de raios-X do PNB018_01, PNB030_01, PNB070_01 deixou claro que são novos materiais e não mera misturas físicas dos elementos titânio e nióbio.

As medidas de energia de *band gap* mostrou diferenças significativas quando comparamos o TiO_2 P25 (E_{gap} 3,22 eV) e o PNB000 (E_{gap} 2,90 eV). Isso leva a concluir que estes fotocatalisadores sintetizados pelo método Pechini estão absorvendo em regiões mais próximas da região visível do espectro eletromagnético e necessitam de uma energia menor para que ocorram transições eletrônicas.

As análises térmicas, de termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial mostraram grande estabilidade de todos os fotocatalisadores sintetizados neste trabalho. A pouca variação de massa é referente à perda de pequena porcentagem de água, ou o pequeno aumento referente a adsorção de oxigênio por ter sido utilizado atmosfera de ar nas análises. A pouca variação de energia relaciona-se a transformação de fases, tanto no PNB000, TiO_2 , como para o Nb_2O_5 ,

PNB100. Essa variação de energia ocorre em outros picos de temperatura, nos óxidos mistos, o que evidencia mais uma vez, a síntese de novos compostos.

O potencial para serem usados na fotodegradação de compostos orgânicos foi avaliada utilizando-se a lâmpada de UV-A, de 15 W na determinação do rendimento quântico de geração de radicais hidroxilas (Φ_{OH}). O fotocatalisador PNB070, que apresenta 70% em mols de pentóxido de nióbio, apresentou Φ_{OH} de 0,104 da mesma ordem de grandeza do TiO_2 P25 (Φ_{OH} 0,134) e ligeiramente menor do que o Φ_{OH} do $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ (Φ_{OH} 0,164). Dessa maneira, supõe-se que o PNB070 tenha o mesmo potencial de eficiência que o TiO_2 P25 para fotodegradações.

Os fotocatalisadores que passaram por um segundo tratamento térmico a 800 °C mostraram valores de produção de radicais hidroxilas bem inferiores aos seus correspondentes sem esse tratamento. Por exemplo, o PNB070_01 teve Φ_{OH} de 0,003. Esses resultados sugerem que o aumento da cristalinidade pode diminuir a atividade fotocatalítica, ou, que o estado amorfo pode favorecer o aumento da velocidade de transferência de elétrons e a fotocatalise.

Uma extensão deste trabalho é a realização de experimentos de fotodegradação de compostos orgânicos com diversas estruturas químicas, para comprovação de sua utilização. Alguns experimentos encontram-se em andamento no laboratório de pesquisa da orientadora.

VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahmed, M. M.; Barbati, S.; Doumenq, P.; Chiron, S., Sulfate radical anion oxidation of diclofenac and sulfamethoxazole for water decontamination. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *197*, 440-447.
- Amgarten, D. R. Determinação do Volume Específico de Poros de Sílicas Cromatográficas por Dessorção de Líquidos em Excesso. Dissertação de Mestrado, IQ-UNICAMP, Campinas, 2006.
- Anceno, A. J.; Stuetz, R. M., Photocatalytic odor abatement by platinumized TiO₂ under optically transmitted LED-UV light. *Applied Catalysis B-Environmental* **2016**, *181*, 661-671.
- Arbiol, J.; Cerdà, J.; Dezanneau, G.; Cirera, A.; Peiró, F.; Cornet, A.; Morante, J. M., Effects of Nb doping on the TiO₂ anatase-to-rutile phase transition. *Journal of Applied Physics* **2002**, *92* (5), 853-864.
- Asghar, A.; Raman, A. A. A.; Daud, W., Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. . *Journal of Cleaner Production* **2015**, *87*, 826-838.
- Batista, P. S. Propriedades morfológicas e estruturais e rendimento quântico de geração de radicais hidroxila em amostras sintetizadas de dióxido de titânio. Tese de Doutorado, IQ-UFU, Uberlândia, 2010.
- Batista, P. S.; Souza, D. R.; Maximiano, R. V.; Barbosa, N. M.; Machado, A. E. H., Quantum Efficiency of Hydroxyl Radical Formation in a Composite Containing Nanocrystalline TiO₂ e Zinc Phthalocyanine, and the Nature of the Incident Radiation. *Journal of Materials Science Research* **2013**, *2* (3), 82-95.
- Bauer, R.; Waldner, G.; Fallmann, H.; Hager, S.; Klare, M.; Krutzler, T.; Malato, S.; Maletzky, P., The photo-fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment - novel developments. *Catalysis Today* **1999**, *53*, 131-144.
- Bhachu, D. S.; Sathasivam, S.; Sankar, G.; Scanlon, D. O.; Cibir, G.; Carmalt, C. J.; Parkin, I. P.; Watson, G. W.; Bawaked, S. M.; Obaid, A. Y.; Al-Thabaiti, S.; Basahel, S. N., Solution Processing Route to Multifunctional Titania Thin Films: Highly Conductive and Photocatalytically Active Nb:TiO₂. *Advanced Functional Materials* **2014**, *24* (32), 5075-5085.

- Bourikas, K.; Kordulis, C.; Lycourghiotis, A., Titanium Dioxide (Anatase and Rutile): Surface Chemistry, Liquid Solid Interface Chemistry, and Scientific Synthesis of Supported Catalysts. *Chemical Reviews*. **2014**, *114* (19), 9754-9823.
- Brayner, R.; Bozon-Verduraz, F., Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: morphology, structure, defects and quantum size effect. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2003**, *5* (7), 1457-1466.
- Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60* (309-319).
- Calvert, J. G.; Pitts, J. N., *Photochemistry*. John Wiley and Sons, Inc.: New York, 1966; p 783-786.
- Castro, D. C.; Cavalcante, R. P.; Jorge, J.; Martines, M. A. U.; Oliveira, L. C. S.; Casagrande, G. A.; Machulek Jr, A., Synthesis and Characterization of Mesoporous Nb₂O₅ and Its Application for Photocatalytic Degradation of the Herbicide Methylviologen. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2016**, *27* (2), 303-313.
- Chaleshtori, M. Z.; Hosseini, M.; Edalatpour, R.; Masud, S. M. S.; Chianelli, R. R., New porous titanium-niobium oxide for photocatalytic degradation of bromocresol green dye in aqueous solution. *Materials Research Bulletin* **2013**, *48* (10), 3961-3967.
- Chong, M. N.; Jin, B.; Chow, C. W. K.; Saint, C., Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research* **2010**, *44*, 2997-3027.
- Colina-Márquez, J.; Machuca-Martínez, F.; Puma, G. L., Radiation Absorption and Optimization of Solar Photocatalytic Reactors for Environmental Applications. *Environmental Science Technology* **2010**, *44*, 5112-5120.
- Di Paola, A.; Garcia-Lopez, E.; Marci, G.; Palmisano, L., A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. *Journal of Hazardous Materials* **2012**, *211*, 3-29.
- Dong, H.; Zeng, G.; Tang, L.; Fan, C.; Zhang, C.; He, X.; He, Y., An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. *Water Research* **2015**, *79*, 128-146.
- Dukkanci, M.; Vinatoru, M.; Mason, T. J., The sonochemical decolourisation of textile azo dye Orange II: Effects of Fenton type reagents and UV light. *Ultrasonics Sonochemistry* **2014**, *21* (2), 846-853.

- Faria, R. C.; Bulhões, L. O. D., A novel synthetic route to nb2o5 thin-films for electrochromic devices. *Journal of the Electrochemical Society* **1994**, *141* (3), L29-L30.
- Ferrari-Lima, A. M.; Marques, R. G.; Gimenes, M. L.; Fernandes-Machado, N. R. C., Synthesis, characterisation and photocatalytic activity of N-doped TiO₂-Nb₂O₅ mixed oxides. *Catalysis Today* **2015**, *254*, 119-128.
- França, M. D. Síntese e caracterização de óxidos semicondutores com atividade fotocatalítica ampliada, para aplicação em fotocatalise heterogênea solar. Tese de Doutorado, IQ-UFU, Uberlândia, 2015.
- Ghugal, S. G.; Umare, S. S.; Sasikala, R., Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ assisted by Nb, N and S multidopants. *Materials Research Bulletin* **2015**, *61*, 298-305.
- Grilli, R.; Di Camillo, D.; Lozzi, L.; Horovitz, I.; Mamane, H.; Avisar, D.; Baker, M. A., Surface characterisation and photocatalytic performance of N-doped TiO₂ thin films deposited onto 200 nm pore size alumina membranes by sol-gel methods. *Materials Chemistry and Physics* **2015**, *159*, 25-37.
- Hamaguchi, R. Preparação, caracterização e estudo das propriedades fotocatalíticas de catalisadores obtidos de dopagem de TiO₂ e Nb₂O₅. Dissertação de Mestrado, DQ-FFCLRP-USP, Ribeirão Preto, 2011.
- Han, Y.; Kim, H.-S.; Kim, H., Relationship between Synthesis Conditions and Photocatalytic Activity of Nanocrystalline TiO₂. *Journal of Nanomaterials* **2012**, *2012*, Article ID 427453, doi: 10.1155/2012/427453.
- Hashemzadeh, F.; Rahimi, R.; Ghaffarinejad, A., Mesoporous nanostructures of Nb₂O₅ obtained by an EISA route for the treatment of malachite green dye-contaminated aqueous solution under UV and visible light irradiation. *Ceramics International* **2014**, *40* (7), 9817-9829.
- Hatchard, C. G.; Parker, C. A., A new sensitive chemical actinometer. II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer. *Proceedings of the Royal Society (London)* **1956**, *A235* (1203), 518-536.
- Hermosilla, D.; Merayo, N.; Gasco, A.; Blanco, A., The application of advanced oxidation technologies to the treatment of effluents from the pulp and paper industry: a review. *Environmental Science and Pollution Research* **2015**, *22* (1), 168-191.
- Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W., Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews* **1995**, *95*, 69-96.

- Homem, V.; Alves, A.; Santos, L., Microwave-assisted Fenton's oxidation of amoxicillin. *Chemical Engineering Journal* **2013**, *220*, 35-44.
- Hussain, M.; Ceccarelli, R.; Marchisio, D. L.; Fino, D.; Russo, N.; Geobaldo, F., Synthesis, characterization, and photocatalytic application of novel TiO₂ nanoparticles. *Chemical Engineering Journal* **2010**, *157* (1), 45-51.
- Jat, R. A.; Samui, P.; Gupta, N. K.; Panda, S. C., Synthesis, characterization and heat capacities of ternary oxides in the Ti-Nb-O system. *Thermochimica Acta* **2014**, *592*, 31-36.
- Jehng, J. M.; Wachs, I. E., Molecular Design of Supported Niobium Oxide Catalysts. *Catalysis Today* **1993**, *16* (3), 417-426.
- Joshi, B. N.; Yoon, H.; van Hest, M. F. A. M.; Yoon, S. S., Niobium-Doped Titania Photocatalyst Film Prepared via a Nonaqueous Sol-Gel Method. *Journal of the American Ceramic Society* **2013**, *96* (8), 2623-2627.
- Kakihana, M., "Sol-Gel" Preparation of High Temperature Superconducting Oxides. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1996**, *6*, 7-55.
- Karapati, S.; Giannakopoulou, T.; Todorova, N.; Boukos, N.; Antiohos, S.; Papageorgiou, D.; Chaniotakis, E.; Dimotikali, D.; Trapalis, C., TiO₂ functionalization for efficient NO_x removal in photoactive cement. *Applied Surface Science* **2014**, *319*, 29-36.
- Khataee, A. R.; Kasiri, M. B., Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2010**, *328*, 8-26.
- Kominami, H.; Murakami, S.; Kohno, M.; Kera, Y.; Okada, K.; Ohtani, B., Stoichiometric decomposition of water by titanium(IV) oxide photocatalyst synthesized in organic media: Effect of synthesis and irradiation conditions on photocatalytic activity. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2001**, *3* (18), 4102-4106.
- Kormali, P.; Troupis, A.; Triantis, T.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E., Photocatalysis by polyoxometallates and TiO₂: a comparative study. *Catalysis Today* **2007**, *2007* (124), 3.
- Krzmarzick, M. J.; Novak, P. J., Removal of chlorinated organic compounds during wastewater treatment: achievements and limits. *Applied Microbiology and Biotechnology* **2014**, *98* (14), 6233-6242.

- Kubacka, A.; Colon, G.; Fernandez-Garcia, M., Cationic (V, Mo, Nb, W) doping of TiO₂-anatase: A real alternative for visible light-driven photocatalysts. . *Catalysis Today* **2009**, *143* (3-4), 286-292.
- Kuhn, H. J.; Braslavsky, S. E.; Schmidt, R., Chemical actinometry. *Pure and Applied Chemistry* **1989**, *61*, 187-210.
- Kumar, S. G.; Rao, K. S. R. K., Tungsten-based nanomaterials (WO₃ & Bi₂WO₆): Modifications related to charge carrier transfer mechanisms and photocatalytic applications. *Applied Surface Science* **2015**, *355*, 939-958.
- Kurioka, N.; D., W.; Haneda, M.; Shimanouchi, T.; Mizushima, T.; Kakuta, N.; Ueno, A.; Hanaoka, T.; Sugio, Y., Preparation of Niobium Oxide Films as a Humidity Sensor *Catalysis Today* **1993**, *16* (3-4), 495-501.
- Lan, Y.; Lu, Y.; Ren, Z., Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. *Nano Energy* **2013**, *2* (5), 1031-1045.
- Langford, J. I.; Wilson, A. J. C., Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size. *Journal of Applied Crystallography* **1978**, *11*, 102-113.
- Lee, H.; Hong, M.; S., B.; E., P.; K., K., A novel approach to preparing nano-size Co₃O₄-coated Ni powder by the Pechini method for MCFC cathodes. *Journal of Materials Chemistry* **2003**, *13*, 2626-2632.
- Lee, K. R.; Kim, S. J.; Song, J. S.; Lee, J. H.; Chung, Y. J.; Park, S., Photocatalytic characteristics of nanometer-sized titania powders fabricated by a homogeneous-precipitation process. *Journal of the American Ceramic Society* **2002**, *85* (2), 341-345.
- Lee, S. Y.; Park, S. J., TiO₂ photocatalyst for water treatment applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2013**, *19* (6), 1761-1769.
- Lee, S.; Teshima, K.; Niina, Y.; Suzuki, S.; Yubuta, K.; Shishido, T.; Endo, M.; Oishi, S., Highly crystalline niobium oxide converted from flux-grown K₄Nb₆O₁₇ crystals. *Cryst EngComm* **2009**, *11*, 2326-2331.
- Leong, K. H.; Liu, S. L.; Sim, L. C.; Saravanan, P.; Jang, M.; Ibrahim, S., Surface reconstruction of titania with g-C₃N₄ and Ag for promoting efficient electrons migration and enhanced visible light photocatalysis. *Applied Surface Science* **2015**, *358*, 370-376.

- Li, D.; Cheng, X. W.; Yu, X. J.; Xing, Z. P., Preparation and characterization of TiO₂-based nanosheets for photocatalytic degradation of acetylsalicylic acid: Influence of calcination temperature. . *Chemical Engineering Journal* **2015**, *279*, 994-1003.
- Li, T.; Zhang, Z.; Li, W.; Liu, C.; Wang, J.; An, L., H₄SiW₁₂O₄₀/polymethylmethacrylate/ polyvinyl alcohol sandwich nanofibrous membrane with enhanced photocatalytic activity. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* **2016**, *489*, 289-296.
- Lim, J.; Murugan, P.; Lakshminarasimhan, N.; Kim, J. Y.; Lee, J. S.; Lee, S. H.; Choi, W., Synergic photocatalytic effects of nitrogen and niobium co-doping in TiO₂ for the redox conversion of aquatic pollutants under visible light. . *Journal of Catalysis* **2014**, *310*, 91-99.
- Liu, L.; Gu, X.; Sun, C.; Li, H.; Deng, Y.; Gao, F.; Dong, L., *In situ* loading of ultra-small Cu₂O particles on TiO₂ nanosheets to enhance the visible-light photoactivity. *Nanoscale* **2012**, *4* (20), 6351-6359.
- Liu, N.; Sijak, S.; Zheng, M.; Tang, L.; Xu, G.; Wu, M. H., Aquatic photolysis of florfenicol and thiamphenicol under direct UV irradiation, UV/H₂O₂ and UV/Fe(II) processes. *Chemical Engineering Journal* **2015**, *260*, 826-834.
- Lopes, O. F.; Paris, E. C.; Ribeiro, C., Synthesis of Nb₂O₅ nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A mechanistic study. *Applied Catalysis B-Environmental* **2014**, *144*, 800-808.
- Lopez-Munoz, M. J.; Revilla, A.; Alcalde, G., Brookite TiO₂-based materials: Synthesis and photocatalytic performance in oxidation of methyl orange and As(III) in aqueous suspensions. *Catalysis Today* **2015**, *240*, 138-145.
- Lu, J.; Su, F.; Huang, Z.; Zhang, C.; Liu, Y.; Ma, X.; Gong, J., N-doped Ag/TiO₂ hollow spheres for highly efficient photocatalysis under visible-light irradiation. *RSC Advances* **2013**, *3* (3), 720-724.
- Machulek, A.; Moraes, J. E. F.; Okano, L. T.; Silverio, C. A.; Quina, F. H., Photolysis of ferric ions in the presence of sulfate or chloride ions: implications for the photo-Fenton process. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2009**, *8* (7), 985-991.
- Maliska, A. M. Apostila: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf (acessado 10/ junho/ 2015).

- Mashreghi, A.; Ghasemi, M., Investigating the effect of molar ratio between TiO₂ nanoparticles and titanium alkoxide in Pechini based TiO₂ paste on photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells. *Renewable Energy* **2015**, *75*, 481-488.
- Masolo, E.; Meloni, M.; Garroni, S.; Mulas, G.; Enzo, S.; Baro, M. D.; Rossinyol, E.; Rzeszutek, A.; Herrmann-Geppert, I.; Pilo, M., Mesoporous Titania Powders: The Role of Precursors, Ligand Addition and Calcination Rate on Their Morphology, Crystalline Structure and Photocatalytic Activity. *Nanomaterials* **2014**, *4* (3), 583-598.
- Miyauchi, T.; Yamada, M.; Yamamoto, A.; Iwasa, F.; Suzawa, T.; Kamijo, R.; Baba, K.; Ogawa, T., The enhanced characteristics of osteoblast adhesion to photofunctionalized nanoscale TiO₂ layers on biomaterials surfaces. *Biomaterials* **2010**, *31* (14), 3827-3839.
- Mousset, E.; Frunzo, L.; Esposito, G.; van Hullebusch, E. D.; Oturan, N.; Oturan, M. A., A complete phenol oxidation pathway obtained during electro-Fenton treatment and validated by a kinetic model study. *Applied Catalysis B-Environmental* **2016**, *180*, 189-198.
- Murashkina, A. A.; Murzin, P. D.; Rudakova, A. V.; Ryabchuk, V. K.; Emeline, A. V.; Bahnemann, D. W., Influence of the Dopant Concentration on the Photocatalytic Activity: Al-Doped TiO₂. *Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119* (44), 24695-24703.
- Nash, T., The colorimetric estimation of formaldehyde by means of Hantzsch reaction. *Biochemistry* **1953**, *55*, 416-421.
- Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F., A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. *Química Nova* **1998**, *21* (1), 69-72.
- Nogueira, R. F. P.; Trovó, A. G.; Silva, M. R. A.; Villa, R. D.; Oliveira, M. C., Fundamentos e Aplicações Ambientais dos Processos Fenton e Foto-Fenton. *Química Nova* **2007**, *30* (2), 400-408.
- Novo, A.; Andre, S.; Viana, P.; Nunes, O. C.; Manaia, C. M., Antibiotic resistance, antimicrobial residues and bacterial community composition in urban wastewater. *Water Research* **2013**, *47* (5), 1875-1887.
- Nowak, M.; Kauch, B.; Szperlich, P. Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy. *Review of Scientific Instruments* **2009**, *80*, 046107.

- Ohtani, B.; Prieto-Mahaney, O. O.; Li, D.; Abe, R., What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. *Journal of Photochemistry and Photobiology A* **2010**, *216*, 179-182.
- Parida, S. C.; Gupta, N. K.; Krishnan, K.; Rao, G. A. R.; Sen, B. K., High-temperature oxidation of beta-NbTi alloys. . *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science* **2008**, *39A* (9), 2020-2025.
- Park, H.; Park, Y.; Kim, W.; Choi, W., Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews* **2013**, *15*, 1-20.
- Parker, C. A., A new sensitive chemical actinometer. I. Some trials with potassium ferrioxalate. *Proceedings of the Royal Society of London* **1953**, *A220* (1140), 104-116.
- Pechini, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. U.S. Patent 3.330.697, 1967.
- Pol, R.; Guerrero, M.; Garcia-Lecina, E.; Altube, A.; Rossinyol, E.; Garroni, S.; Dolors Baro, M.; Pons, J.; Sort, J.; Pellicer, E., Ni-, Pt- and (Ni/Pt)-doped TiO₂ nanophotocatalysts: A smart approach for sustainable degradation of Rhodamine B dye. *Applied Catalysis B-Environmental* **2016**, *181*, 270-278.
- Porter, J. F.; Li, Y. G.; Chan, C. K., The effect of calcination on the microstructural characteristics and photoreactivity of Degussa P-25 TiO₂. *Journal of Materials Science Research* **1999**, *34* (7), 1523-1531.
- Prado, A. G. S.; Bolzon, L. B.; Pedroso, C. P.; Moura, A. O.; Costa, L. L., Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. *Applied Catalysis B-Environmental* **2008**, *82*, 219-224.
- Quantachrome Instruments, *Manual de operação do NOVA V - Isotermas de BET*.
- Raba, A. M.; Barba-Ortega, J.; Joya, M. R., The effect of the preparation method of Nb₂O₅ oxide influences the performance of the photocatalytic activity. *Applied Physics A-Materials Science & Processing* **2015**, *119* (3), 923-928.
- Raza, W.; Haque, M. M.; Muneer, M.; Harada, T.; Matsumura, M., Synthesis, characterization and photocatalytic performance of visible light induced bismuth oxide nanoparticle. *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, *648*, 641-650.
- Reszczynska, J.; Grzyb, T.; Wei, Z.; Klein, M.; Kowalska, E.; Ohtani, B.; Zaleska-Medynska, A., Photocatalytic activity and luminescence properties of RE³⁺-TiO₂

nanocrystals prepared by sol-gel and hydrothermal methods. *Applied Catalysis B-Environmental* **2016**, *181*, 825-837.

- Ribeiro, P. C.; da Costa, A.; Kiminami, R.; Sasaki, J. M.; Lira, H. L., Synthesis of TiO₂ by the Pechini Method and Photocatalytic Degradation of Methyl Red. *Materials Research-Ibero-American Journal of Materials* **2013**, *16* (2), 468-472.
- Rivera-Utrilla, J.; Sanchez-Polo, M.; Ferro-Garcia, M. A.; Prados-Joya, G.; Ocampo-Perez, R., Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere* **2013**, *93* (7), 1268-1287.
- Rosario, A. V.; Christinelli, W. A.; Barreto, R. N.; Pereira, E. C., Investigation of photocatalytic activity of metal-doped TiO₂ nanoparticles prepared by Pechini method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2012**, *64* (3), 734-742.
- Rosario, A. V.; Pereira, E. C., The effect of composition variables on precursor degradation and their consequence on Nb₂O₅ film properties prepared by the Pechini Method, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2006**, *38* (3), 233-240.
- Ross, J. R. H.; Smits, R.H.H.; Seshan, K., The use of niobia in oxidation catalysis. *Catalysis Today* **1993**, *16* (3-4), 503-511.
- Safari, G. H.; Hoseini, M.; Seyedsalehi, M.; Kamani, H.; Jaafari, J.; Mahvi, A. H., Photocatalytic degradation of tetracycline using nanosized titanium dioxide in aqueous solution. *International Journal of Environmental Science and Technology* **2015**, *12* (2), 603-616.
- Samsudin, E. M.; Abd Hamid, S. B.; Juan, J. C.; Basirun, W. J.; Centi, G., Enhancement of the intrinsic photocatalytic activity of TiO₂ in the degradation of 1,3,5-triazine herbicides by doping with N,F. *Chemical Engineering Journal* **2015**, *280*, 330-343.
- Saupe, G. B.; Zhao, Y.; Bang, J.; Yesu, N. R.; Carballo, G. A.; Ordonez, R.; Bubphamala, T., Evaluation of a new porous titanium-niobium mixed oxide for photocatalytic water decontamination. *Microchemical Journal* **2005**, *81* (1), 156-162.
- Scaiano, J. C., *CRC Handbook of Organic Photochemistry*. CRC Press, Inc.: Florida, 1989; p 243-244.
- Scherrer, P., Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* **1918**, *1918*, 98-100.

- Serpone, N.; Horikoshi, S.; Emeline, A. V., Microwaves in advanced oxidation processes for environmental applications. A brief review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2010**, *11*, 114-131.
- Seyghali, B.; Zanjanchi, M. A., Photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles synthesized in presence of ammonium hexafluorosilicate. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2015**, *151*, 104-110.
- Shertzer, H. G.; Clay, C. D.; Genter, M. B.; Chames, M. C.; Schneider, S. N.; Oakley, G. G.; Nebert, D. W.; Dalton, T. P., Uncoupling-mediated generation of reactive oxygen by halogenated aromatic hydrocarbons in mouse liver microsomes. *Free Radical Biology and Medicine* **2004**, *36* (5), 618-631.
- Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquérol, J.; Siemieniewska, T., Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity. *Pure and Applied Chemistry* **1985**, *57* (4), 603-619.
- Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R., *Principles of Instrumental Analysis*. 6th edition; Thomson Brooks/Cole: Belmont, 2007.
- Spagnol, P. D.; Varela, J. A.; Bertochi, M. A. Z.; Stojanovic, B. D.; Tebcherani, S. M., Effect of precursor solution on the formation of perovskite phase of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ thin films. *Thin Solid Films* **2002**, *410*, 177-182.
- Su, C.; Hong, B. Y.; Tseng, C. M., Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide. *Catalysis Today* **2004**, *96* (3), 119-126.
- Sui, Q.; Huang, J.; Lu, S. G.; Deng, S. B.; Wang, B.; Zhao, W. T.; Qiu, Z. F.; Yu, G., Removal of pharmaceutical and personal care products by sequential ultraviolet and ozonation process in a full-scale wastewater treatment plant. *Frontiers of Environmental Science & Engineering* **2014**, *8* (1), 62-68.
- Tai, L.-W.; Lessing, P. A., Modified resin-intermediate processing of perovskite powders: Part I. Optimization of polymeric precursors. *Journal of Materials Research* **1992**, *7* (2), 502-510.
- Tian, G. H.; Chen, Y. J.; Pan, K.; Wang, D. J.; Zhou, W.; Ren, Z. Y.; Fu, H. G., Efficient visible light-induced degradation of phenol on N-doped anatase TiO₂ with large surface area and high crystallinity. *Applied Surface Science* **2010**, *256* (4), 3740-3745.

- Trovo, A. G.; Gomes, O.; Machado, A. E. H.; Neto, W. B.; Silva, J. O., Degradation of the Herbicide Paraquat by Photo-Fenton Process: Optimization by Experimental Design and Toxicity Assessment. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2013**, *24* (1), 76-84.
- Xu, Y.; Zhang, M.; Zhang, M.; Lv, J.; Jiang, X.; He, G.; Song, X. P.; Sun, Z., Controllable hydrothermal synthesis, optical and photocatalytic properties of TiO₂ nanostructures. . *Applied Surface Science* **2014**, *315*, 299-306.
- Yan, J.; Wu, G.; Guan, N.; Li, L., Nb₂O₅/TiO₂ heterojunctions: Synthesis strategy and photocatalytic activity. *Applied Catalysis B-Environmental* **2014**, *152*, 280-288.
- Yanez, E.; Santander, P.; Contreras, D.; Yanez, J.; Cornejo, L.; Mansilla, H. D., Homogeneous and heterogeneous degradation of caffeic acid using photocatalysis driven by UVA and solar light. *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* **2016**, *51* (1), 78-85.
- Yao, W. F.; Zhang, B.; Huang, C. P.; Ma, C.; Song, X. L.; Xu, Q. J., Synthesis and characterization of high efficiency and stable Ag₃PO₄/TiO₂ visible light photocatalyst for the degradation of methylene blue and rhodamine B solutions. . *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22* (9), 4050-4055.
- You, Y. F.; Xu, C. H.; Xu, S. S.; Cao, S.; Wang, J. P.; Huang, Y. B.; Shi, S. Q., Structural characterization and optical property of TiO₂ powders prepared by the sol-gel method. *Ceramics International* **2014**, *40* (6), 8659-8666.
- Yurkova, M. P.; Pozdnyakov, I. P.; Plyusnin, V. F.; Grivin, V. P.; Bazhin, N. M.; Kruppa, A. I.; Maksimova, T. A., A mechanistic study of the photodegradation of herbicide 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid in aqueous solution. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2013**, *12* (4), 684-689.

ANEXO:

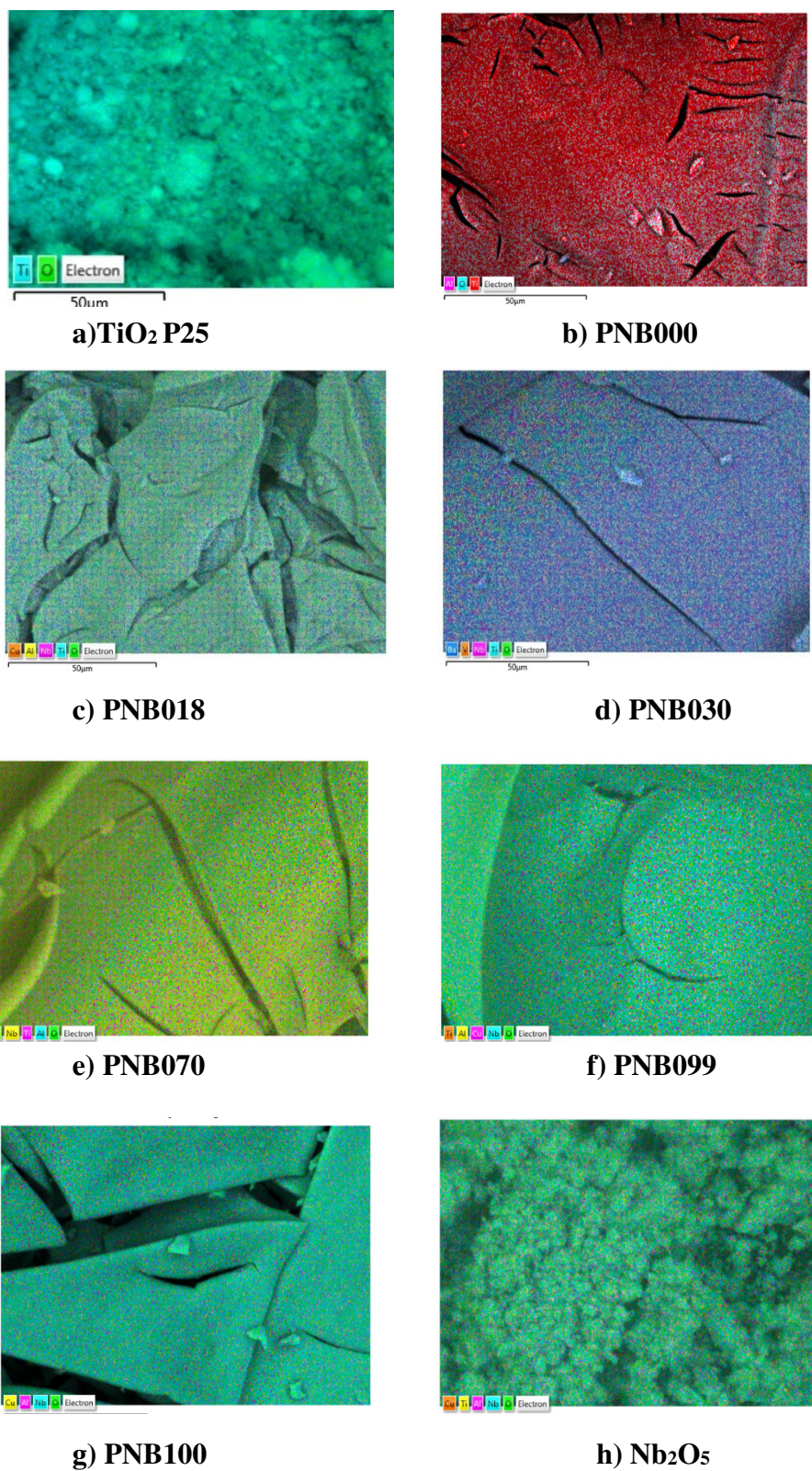
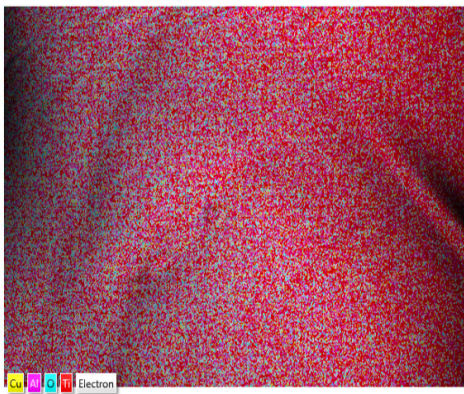
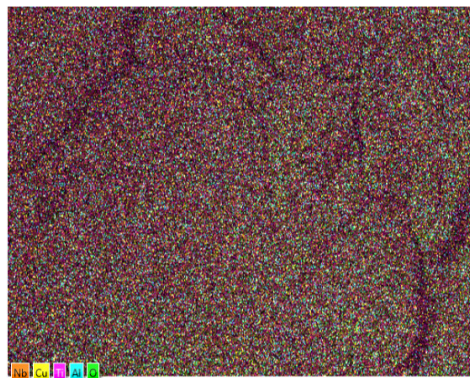


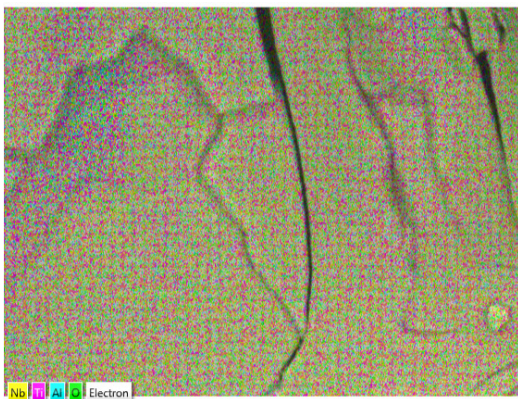
Figura A1. Imagens de EDS dos fotocatalisadores: a) TiO_2 P25, b) PNB000, c) PNB018, d) PNB030, e) PNB070, f) PNB099, g) PNB100 e h) Nb_2O_5 .



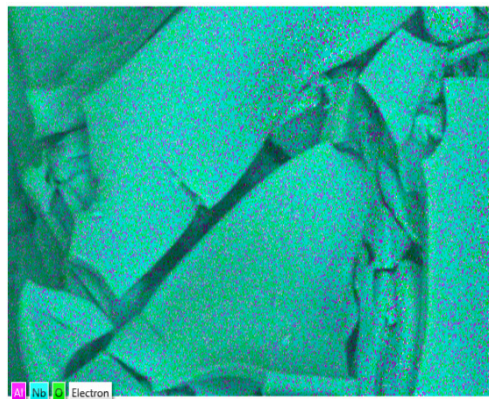
a) PNB000_01



b) PNB030_01



c) PNB070_01



d) PNB100_01

Figura A2. Imagens de EDS dos fotocatalisadores tratados a 800°C: a) PNB000_01; b) PNB030_01; c) PNB070_01 e d) PNB100_01.