

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS - DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
MESTRADO EM QUÍMICA

Marcelo Magno de Siqueira

**Fotodegradação do corante azul de metileno utilizando Nb_2O_5 suportado em óxidos
mistos**

Juiz de Fora

2019

Marcelo Magno de Siqueira

Fotodegradação do corante azul de metileno utilizando Nb_2O_5 suportado em óxidos mistos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em química, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Giovanni Wilson Amarante

Coorientador: Dr. Gustavo Senra Gonçalves de Carvalho

Juiz de Fora

2019

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Giovanni Wilson Amarante, agradeço pela oportunidade de trabalharmos juntos, pelos ensinamentos e incentivos que recebi durante todo o processo de orientação.

Ao meu Co-orientador e amigo Dr. Gustavo Senra Gonçalves de Carvalho, agradeço o conhecimento transmitido no desenvolvimento deste trabalho, além da amizade e o apoio nos momentos difíceis.

Ao Prof. Dr. Marcone Augusto Leal de Oliveira, agradeço por ter permitido o uso do seu laboratório e equipamentos para a execução deste trabalho, além da receptividade.

Agradeço aos meus amigos de laboratório a compreensão e companheirismo nos bons e maus momentos vivenciados durante esse período de pós-graduação.

Aos membros do grupo GQAQ, agradeço por me receberem em suas instalações. Agradeço também pela receptividade e amizade.

À UFJF pela infraestrutura disponibilizada e a CAPES pela bolsa de estudos concedida.

“Nunca ande pelo caminho traçado, pois ele conduz
somente até onde os outros já foram.”

(Alexandre Graham Bell)

RESUMO

A água é um bem indispensável para a vida, mas também é vital para o funcionamento de muitas indústrias. A produção têxtil necessita de grandes quantidades de água que de acordo com a literatura pode variar de 25 a 250 m³ de água por tonelada de produto, boa parte dessa água após o processo de produção é liberada no meio ambiente sem tratamento contaminada com corantes. Os corantes utilizados atualmente pela indústria de têxtil são predominantemente sintéticos, projetados para resistir exposição à luz, água e agentes oxidantes desta forma são muito estáveis e, portanto, são mais difíceis de degradar, capazes de permanecer no meio ambiente por longos períodos. A liberação dessas águas residuais coloridas no ecossistema quando não ocorre o devido tratamento causa poluição estética, eutrofização e perturbações na vida aquática. Nesse trabalho é proposto um tipo de processo oxidativo avançado (POA), que é uma alternativa para o tratamento de efluentes contaminados com corantes sintéticos. Foi estudada a utilização Nb₂O₅ suportada em óxidos mistos; e através de uma série de experimentos podemos verificar a grande eficiência desse composto, demonstrando que ele é capaz de degradar 100% do corante estudado, convertendo o poluente em substâncias não tóxicas, em um período de aproximadamente 3h, utilizando como fonte de energia a luz solar. Além de utilizar uma fonte de energia gratuita, ele também pode ser reutilizado sem perda significativa do seu poder de degradação. As principais características são: não necessita de aditivos para que o processo de degradação ocorra; o catalisador proposto não é tóxico, é barato e de fácil produção e simples utilização, e por se tratar de uma catálise heterogênea ele pode ser completamente removido ao final do processo, estando em conformidade com princípios da química verde.

Palavras-chave: Efluente Têxtil. Corantes. Processos Oxidativos Avançados. Catalise Heterogênea. Nb₂O₅. Óxidos mistos. Luz Solar. Química verde.

ABSTRACT

Water is an indispensable commodity for life, but it is also vital to the functioning of many industries. Textile production requires large amounts of water which according to the literature can vary from 25 to 250 m³ of water per ton of product, much of this contaminated water after the production process is released into the environment without treatment. The dyes currently used by the textile industry are predominantly synthetic, designed to withstand exposure to light, water and oxidizing agents and, in this way, are very stable and therefore difficult to degrade, able to remain in the environment for long periods. When treatment does not occur, the release of these colored wastewater into the ecosystem causes aesthetic pollution, eutrophication and disturbances in aquatic life. This work proposes the development of an advanced oxidative process type (POA), which is an alternative for the treatment of effluents contaminated with synthetic dyes. The use of Nb₂O₅ supported in mixed oxides was studied; and, through a series of experiments, it was verified the great efficiency of this composite, demonstrating that it is able to degrade 100% of the dye studied, converting the pollutant into non-toxic substances, in a period of approximately 3 hours, using solar light as energy source. In addition to using a free energy source, it can also be reused without significant loss of its degradation power. The main characteristics are: no additives are needed for the degradation process to occur; the proposed non-toxic catalyst is inexpensive, easy to produce, simple to use and can be completely removed at the end of the process, in accordance with green chemistry principles.

Key words: Textile Effluent. Dyes. Advanced Oxidative Processes. Catalysis Heterogeneous. Nb₂O₅. Mixed oxides. Sun light. Green chemistry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação das transições HOMO-LUMO que ocorrem durante a absorção de energia por um sistema conjugado.....	16
Figura 2 - Estrutura do Azul de Metileno.....	17
Figura 3 - Criação do par elétron-lacuna em um óxido semiconductor	19
Figura 4 - Representação das diferentes lacunas energéticas (band gaps)	20
Figura 5 - Radiação eletromagnética	21
Figura 6 - Incidência de luz solar (ultravioleta) sobre a América do Sul e Europa registrada no dia 07 de junho de 2019	23
Figura 7 - Representação esquemática da estrutura do HDL	24
Figura 8 - Exemplo da síntese de óxidos mistos via HDL	25
Figura 9 - Ilustração da rampa de aquecimento para obtenção dos suportes.	28
Figura 10 - Espectro de IV para a estrutura do HDL.....	35
Figura 11 - Espectro de RMNES do núcleo de ²⁷ Al para o composto HDL.....	36
Figura 12 - Espectro de RMNES do núcleo de ¹³ C para o composto HDL	37
Figura 13 - Difratograma de Raios X para a estrutura do HDL	38
Figura 14 - Espectro de IV para as estrutura do OM.....	39
Figura 15 - Espectro de RMNES de ²⁷ Al para o óxido misto	40
Figura 16 - Difratograma de Raios X da estrutura do OM.....	41
Figura 17 - Espectro de IV para a estrutura Nb-Cat.....	41
Figura 18 - Espectro de RMNES do núcleo de ²⁷ Al para o composto Nb-Cat	42
Figura 19 - Difratograma de Raios X para a estrutura do Nb-Cat.....	43
Figura 20 - Imagem Raman da contribuição das áreas espectrais entre 750-990 cm ⁻¹ do catalisador suportado Nb-Cat.	44
Figura 21- Espectro UV-visível do Nb-Cat.....	45
Figura 22 - Curva construída a partir das concentrações de azul de metileno diluídas.....	46
Figura 23 - Reator fotoquímico	47
Figura 24 - O comprimento de onda versus a absorbância, durante o período de degradação em tempos de 0 até 60 minutos com intervalo de 10 minutos, utilizando 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 mg de catalisador para cada mL de solução de corante azul de metileno 25µM.....	48

Figura 25 - Concentração inicial em verde. Comparação entre o suporte puro em laranja o Nb ₂ O ₅ Puro em azul e o Nb-Cat durante o intervalo de degradação de 60 minutos	51
Figura 26 - O comprimento de onda λ de absorção versus a absorbância, durante o período de degradação em tempos 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9 h, utilizando 1,5 mg de catalisador para cada mL de solução de corante azul de metileno 25 μ M.....	52
Figura 27 - Testes de controle	54
Figura 28 - O comprimento de onda versus a absorbância, durante períodos de degradação superiores a 1h, utilizando energia solar e 1,5 mg de catalisador para cada mL de solução.	56
Figura 29 - Espectro de RMN de H ¹ antes e no decorrer do processo de degradação	57
Figura 30 - Espectro de RMN de H ¹ no decorrer do processo de degradação	58
Figura 31 – Intermediários detectados através do MALDI-TOF MS por Shirafuji et al.	58
Figura 32 - Abertura do anel.....	59
Figura 33 - Fragmentação da estrutura	59
Figura 34 - Eletroferograma para uma solução 0,1 mmol L ⁻¹ de NO ₃ ⁻	60
Figura 35 - Eletroferograma para a amostra de AM (A) e AM adicionado de 0,1 mmol L ⁻¹ de NO ₃ ⁻ (B).	61
Figura 36 - Eletroferograma para a solução aquosa do catalisador.	61
Figura 37 - Processo de mineralização da molécula.....	62

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 - Formação de radicais	19
Esquema 2 - Hidróxido Duplo Lamelar Zn-Al-CO ₃ (x = 0,33)	28
Esquema 3 - Oxido Misto, tipo Zn-Al	29
Esquema 4 - Reação com sal de nióbio	29
Esquema 5 - Catalisador, suportado em oxido tipo Zn-Al	31
Esquema 6 - Representação da síntese dos sistemas tipo HDL.....	33
Esquema 7 - Obtenção de óxidos mistos por decomposição térmica de HDL.....	34
Esquema 8 - Reação para obtenção de Nb-Cat.....	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Teores de Zn, Al e Nb no Nb-Cat, obtidas a partir de medidas com ICP-OES	44
Tabela 2 - Dados obtidos a partir da análise do UV-visível durante a degradação da solução de corante utilizando 0,5 mg de catalisador para cada mL de solução	48
Tabela 3 - Dados obtidos a partir da análise do UV-visível durante a degradação da solução de corante utilizando 1,0 mg de catalisador para cada mL de solução	49
Tabela 4 - Dados obtidos a partir da análise do UV-visível durante a degradação da solução de corante utilizando 1,5 mg de catalisador para cada mL de solução	49
Tabela 5 - Dados obtidos a partir da análise do UV-visível durante a degradação da solução de corante utilizando 2,0 mg de catalisador para cada mL de solução	50
Tabela 6 - Concentrações após 60 minutos de degradação	51
Tabela 7 - Dados obtidos a partir da análise do UV-visível durante a degradação da solução de corante azul de metileno 25 μ M, utilizando 1,5 mg de catalisador para cada mL de solução por períodos superiores a 1 hora	52
Tabela 8 - Tabela de reutilização do catalisador	53
Tabela 9 - Dados obtidos a partir da análise do UV-visível durante a degradação da solução de corante utilizando energia solar com 1,5 mg de catalisador para cada mL de solução por períodos superiores a 1 hora	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM	Azul de metileno
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
e^-	Elétron
h^+	Lacuna energética presente na banda de valência
HDL	Hidróxidos duplos lamelares
$h\nu$	Fóton
IV	Espectroscopia de infra-vermelho
m	Valor de massa
λ	Comprimento de onda
MM	Massa molecular
Nb-Cat	Catalizador de Nb ₂ O ₅ suportado em óxido misto derivado de hidróxido duplo lamelar
DRX	Difração de raios X
OM	Oxido misto derivado de hidróxido duplo lamelar
POAs	Processos Oxidativos Avançados
RMN	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear
RMNES	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de estado sólido
UV	Ultravioleta
UV-VIS	Ultravioleta Visível
V _p	Volume de poro
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente

SUMÁRIO

1	A INDÚSTRIA TÊXTIL E SEU IMPACTO AMBIENTAL	14
1.1	CORANTES ORGÂNICOS.....	16
1.2	ALGUNS PROCESSOS DE TRATAMENTO DE RESÍDUOS.....	17
1.3	PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO (POA).....	17
1.4	SEMICONDUTOR	19
1.5	ENERGIA SOLAR E RADIAÇÃO UV	20
1.6	HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR (HDL).....	23
1.7	ÓXIDOS MISTOS (OM)	25
2	OBJETIVOS GERAIS.....	26
3	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	28
4.1	SÍNTESE DO HDL.....	28
4.2	SÍNTESE DOS ÓXIDOS MISTOS (OM)	28
4.3	SINTESE DO CATALISADOR SUPORTADO (Nb-Cat)	29
4.4	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO ESTADO SOLIDO (RMNES) ..	31
4.5	ANÁLISE DE RMN DE ¹ H.....	31
4.6	INFRAVERMELHO (IV).....	32
4.7	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	32
4.8	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	32
4.9	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO UV-VIS	32
4.10	ELETROFORESE CAPILAR.....	32
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR (HDL).....	35
5.2	CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO MISTO (OM)	38
5.3	CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR SUPORTADO (Nb-Cat)	41
6	OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE.....	45
6.1	ANÁLISE DO ESPECTRO DE UV-VISÍVEL DO CATALISADOR	45
6.2	CURVA DE CALIBRAÇÃO.....	46
6.3	TEMPO DE ULTRASSOM.....	46
6.4	REATOR FOTOQUÍMICO	47

6.5	CONCENTRAÇÃO DO CATALISADOR	47
6.6	COMPARAÇÃO.....	50
6.7	ELIMINAÇÃO DE GRUPOS CROMÓFOROS	51
6.8	RECUPERAÇÃO DO CATALISADOR.....	53
6.9	TESTES DE CONTROLE	53
7	EXPOSIÇÃO A ENERGIA SOLAR.....	55
8	MINERALIZAÇÃO (OU POA)	56
8.1	ESTUDO DOS INTERMEDIÁRIOS	57
8.2	PROPOSTA DE MECANISMO DE FRAGMENTAÇÃO DO AM.....	59
8.3	DETERMINAÇÃO DE NITRATO	60
9	CONCLUSÕES	63
	REFERÊNCIAS	64

1 A INDÚSTRIA TÊXTIL E SEU IMPACTO AMBIENTAL

A otimização do uso da água em processos produtivos vem ganhando especial atenção devido ao seu alto valor agregado e as restrições imposta pela legislação tanto para sua captação quanto para o descarte (KUNZ *et al*, 2002). No Brasil temos como marco a criação da Lei Federal 9.433, de 8 de janeiro de 1997, que institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, deixando claro desde o seu primeiro artigo a importância desse bem insubstituível para vida. Os incisos I, II e III definem a água como um bem de domínio público, sendo natural, limitado, dotado de valor econômico e em caso de escassez, o uso prioritário é para o consumo humano e a dessedentação de animais (BRASIL, 1997).

Quando analisamos os grandes consumidores de água no mundo percebemos que a indústria têxtil é um dos setores que possui maior demanda, podendo chegar de 25 a 250 m³ de água por tonelada de produto, essa variação é decorrente do tipo de processo, da qualidade final do produto, do tipo de fibra que está sendo trabalhada e da tecnologia existente nos maquinários (CHACÓN *et al*, 2006). Entre as etapas que necessitam o uso de maior quantidade de água está o processo de tintura, que envolve como operação final uma etapa de lavagem em banhos correntes, para retirada do excesso de corante original ou corante hidrolisado não fixado à fibra nas etapas precedentes, gerando uma grande quantidade de água contaminada com seus insumos.

O Brasil conta com cerca de 12% da água doce disponível no mundo (GRASSI, 2001). Também possui umas das maiores indústrias têxteis do planeta. De acordo com dados da Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT, 2018) o Brasil é o quarto maior produtor de malhas do mundo e possui a maior Cadeia Têxtil completa do Ocidente. Apenas o Brasil ainda tem desde a produção das fibras, como plantação de algodão, até os desfiles de moda, passando por fiações, tecelagens, beneficiadoras, confecções e forte varejo. Com um faturamento anual de aproximadamente US\$ 51,58 bilhões e produção média de 8,9 bilhões de peças, empregando de forma direta 1,5 milhão de pessoas e indiretamente cerca de 8 milhões, sendo assim, o 2º maior empregador da indústria de transformação, perdendo apenas para alimentos e bebidas juntos. O número atual de empresas formais é de 27,5 mil em todo o país, o que representa 16,7% dos empregos e 5,7% do faturamento da Indústria de Transformação. Visto que a indústria têxtil tem como uma de suas principais matérias-primas os corantes sintéticos, esses números surpreendentes trazem como consequência uma grande geração de água contaminada com resíduos de corantes que nem sempre recebem o tratamento adequado. Para se ter uma idéia, as cores nos efluentes são perceptíveis

visualmente em uma concentração de corante tão baixa quanto 1 mg.L^{-1} enquanto uma concentração média de 300 mg L^{-1} de corante geralmente são identificadas em efluentes de processos de fabricação de têxteis (AGRAWAL et al, 2014).

Do ponto de vista ambiental, a remoção da cor do banho de lavagem é um dos grandes problemas do setor têxtil. Estima-se que cerca de 15% da produção mundial de corantes é perdida para o meio ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação desses corantes. A principal fonte desta perda corresponde à incompleta fixação dos corantes (10-20%), durante a etapa de tingimento das fibras têxteis (GUARATINI e ZANONI, 2000). A presença dessas águas residuais coloridas no ecossistema, quando não devidamente tratada, causa poluição estética, eutrofização (quando água perde sua transparência natural, principalmente pelo aumento de algas impedindo a penetração da luminosidade) e perturbações na vida aquática. Corantes sintéticos são componentes integrantes de várias indústrias, por isso são insubstituíveis. No entanto, os graves impactos negativos dos efluentes de tintura sobre a saúde ambiental e humana também se tornaram motivo de preocupação (RAWAT *et al*, 2016).

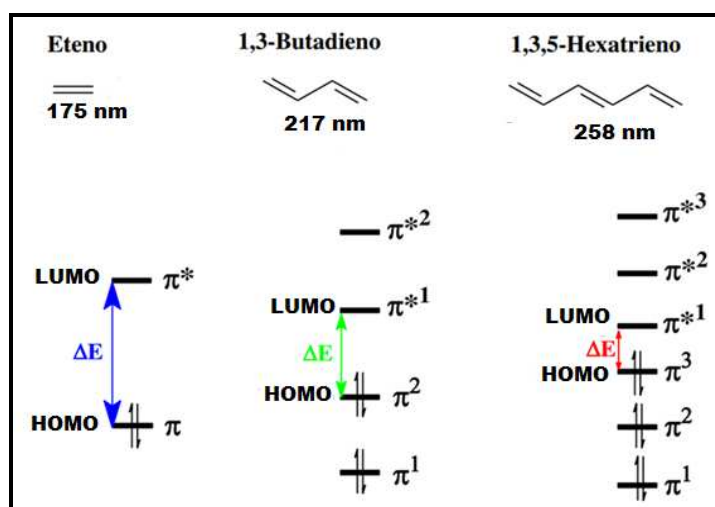
Além das leis ambientais, que estão cada dia mais rigorosas em relação ao tratamento de efluentes advindos da indústria têxtil, as empresas também se preocupam em se adequarem as exigências dos consumidores que desejam adquirir produtos feitos de forma sustentável, o que gerou um acréscimo na cobrança pela conservação dos ecossistemas. Para conquistar esses consumidores as empresas se mobilizam, adotando práticas ambientalmente corretas, com a finalidade de vincular suas marcas a práticas sustentáveis que estejam em conformidade com a conscientização mundial sobre a necessidade de preservar e recuperar o meio ambiente. (PINHEIRO; FRANCISCO, 2013). Podemos encarar a poluição como um caso de ‘matéria no lugar errado’: a poluição ocorre quando há excesso de uma substância, gerada pela atividade humana, no sítio ambiental errado (AZEVEDO, 1999). Existem duas estratégias adotadas no controle da poluição aquática: (1) redução na fonte e (2) tratamento dos resíduos de forma a remover os contaminantes ou ainda de convertê-los a uma forma menos nociva. (GRASSI, 2001). Como foi dito anteriormente, os corantes sintéticos são componentes integrantes de várias indústrias têxteis, dessa forma são insubstituíveis, portanto o foco deste trabalho é propor uma alternativa viável para o tratamento de águas contaminadas com resíduos de corantes de forma que eles sejam convertidos em espécies não nocivas a vida. Para isso, será proposto a utilização de processos de oxidação avançada utilizando um compósito feito com matérias não tóxicas, de fácil manuseio e com baixo custo.

1.1 CORANTES ORGÂNICOS

Até meados do século XIX os tecidos eram tingidos com corantes naturais, estes, no entanto, possuem uma gama de cores limitadas que não aderem bem ao tecido. Além disso, estes demonstram baixa resistência de cor quando exposto à lavagem e luz solar (KANT, 2012). Atualmente existem mais de 100 mil corantes disponíveis comercialmente, a maioria dos quais são difíceis de descolorir devido à sua estrutura complexa ocasionada pela sua origem sintética. Estas estruturas são especificamente projetadas para resistir à desvanecimento (perda da cor) após a exposição a luz, água e agentes oxidantes, desta forma, são muito estáveis e, portanto difíceis de degradar.

Para que um composto orgânico apresente cor é preciso que sua estrutura química possibilite ressonâncias eletrônicas, sendo capaz de absorver radiações eletromagnéticas na região do espectro visível (SARON *et al*, 2006). Quando ocorre a absorção de fótons, ocorrem transições HOMO-LUMO, e quanto maior o número de conjugações no sistema, menor é a diferença de energia de transição dos orbitais HOMO-LUMO, necessitando de ondas com menor frequência para promover as transições eletrônicas. Portanto, quanto mais conjugado for um sistema, menor será a energia necessária para excitá-lo, por consequência ele absorverá em comprimentos de onda maiores. Por exemplo, sistemas contendo várias ligações duplas conjugadas tendem a absorver próximo ao vermelho, enquanto os com poucas ligações duplas conjugadas tendem a absorver na região do violeta e ultravioleta (Martins *et al*, 2015).

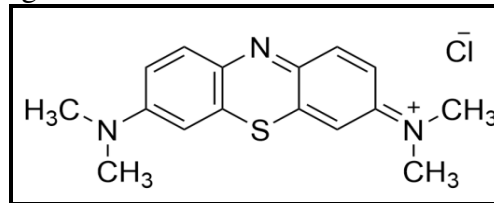
Figura 1 - Representação das transições HOMO-LUMO que ocorrem durante a absorção de energia por um sistema conjugado



Fonte: adaptado de Martins et al (Martins *et al*, 2015).

Para o composto orgânico colorido ser utilizado como colorante, deve apresentar características como estabilidades térmica, química e mecânica. Ou seja, deve ser estável nas condições normalmente empregadas no processamento do produto. (SARON *et al*, 2006). No estudo apresentado nesse trabalho foi utilizado o corante conhecido como azul de metileno, de fórmula molecular $C_{16}H_{18}N_3SCl$, massa molar 319,45 g/mol (Figura 2). Ele foi escolhido porque é muito utilizado em estudo de processos de degradação devido a sua alta estabilidade e resistência.

Figura 2 - Estrutura do Azul de Metileno



Fonte: Elaborado pelo autor.

1.2 ALGUNS PROCESSOS DE TRATAMENTO DE RESÍDUOS

Como foi dito anteriormente, em consequência da alta estabilidade das moléculas de corantes sintéticos, a comunidade acadêmica vem pesquisando diversas novas técnicas de remoção destes compostos dos efluentes da indústria têxtil, de forma a recuperar a água utilizada em processos de coloração de tecidos.

Entre as técnicas mais utilizadas estão as que funcionam por precipitação direta e separação de poluentes, ou eliminação por adsorção em carvão ativado ou materiais similares. Neste caso, o problema é apenas deslocado, e são necessários, ainda, tratamentos adicionais para separar os efluentes purificados ou para regenerar os adsorventes, portanto, um novo e diferente risco de poluição é enfrentado (HACHEM *et al*, 2001). Alternativamente, uma abordagem inovadora vem ganhando espaço no meio acadêmico que é a degradação fotoquímica, tal processo se enquadra na categoria de Processo Oxidativo Avançado (POA).

1.3 PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO (POA)

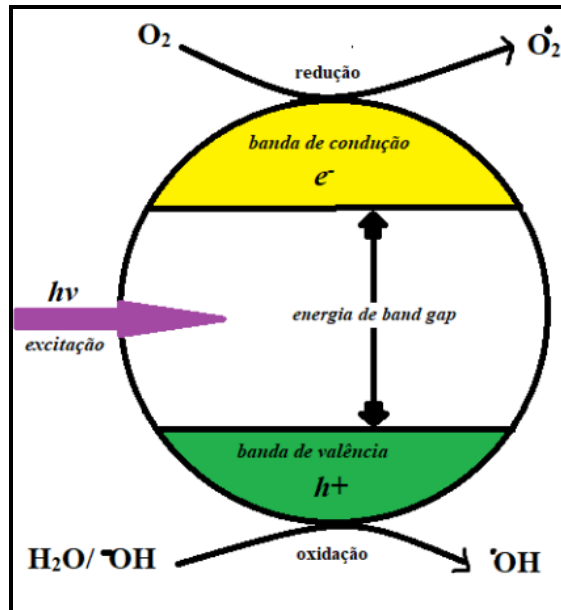
Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) apresentam na maioria dos casos alta eficiência na degradação de contaminantes orgânicos, pois geram radicais livres que provocam reações em cadeia, tornando o processo bastante eficaz e com geração de moléculas simples, como gases e sais não poluentes. Como exemplo, podemos destacar o reagente de

Fenton, que é obtido pela decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada com íon ferroso (Fe^{2+}) em meio ácido. Esta decomposição forma radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$) que reagem com os poluentes, causando a mineralização dos mesmos, essa técnica tem como limitação o controle do pH, sendo necessário a adição de ácido para manter o pH em torno de 3 (GEORGI *et al*, 2007). Também podemos destacar os processos de fotocatalise heterogênea utilizando materiais semicondutores suportados como fase catalítica ativa. Por serem fotocatalisadores heterogêneos, são mais facilmente reutilizados, quando comparados com catalisadores homogêneos. Além disso, são mais estáveis e baratos, o que favorece a diminuição nos custos do processo de forma considerável (CHEN, 2015; LANG, 2014; PALMISANO, 2007).

Dentre os semicondutores utilizados em processos fotoredox, o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) vem demonstrando grande potencial. O Nb_2O_5 é um semicondutor com *band gap* aproximadamente 3,4 eV, possui sítios ácidos de Bronsted e Lewis, com alta acidez e características anfotéricas, podendo ser dissolvido tanto em ácidos fortes como em bases fortes. O Nb_2O_5 geralmente possui em sua estrutura cristalina octaedros de NbO_6 , estrutura esta que pode ser distorcida em diferentes graus. Além disso, apresenta grande absorção de energia na região ultravioleta-visível e essa larga absorção, associada a adequadas propriedades eletrônicas e texturais, o torna um potencial candidato para aplicações em fotocatalise heterogênea (NOWAK, 1999).

Como foi dito anteriormente, os semicondutores agem como fotocatalisadores em processos redox devido às suas estruturas eletrônicas que são caracterizadas por uma banda de valência totalmente preenchida e uma banda de condução vazia. No caso do Nb_2O_5 , quando um fóton de energia igual ou superior a 3,4 eV incide sobre a superfície do semicondutor, um elétron da sua banda de valência sofre uma excitação suficientemente grande, superando o *band gap* semicondutor, que é a transferência desse elétron da banda de valência para a banda de condução. Tal transição eletrônica cria uma lacuna positiva (h^+) no semicondutor, que é preenchida por elétrons do grupo hidroxila (OH) do meio aquoso, formando radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Estes, por sua vez, podem atacar moléculas de corantes promovendo a sua degradação e eventual mineralização. (CHEN, 2015; LANG, 2014; PALMISANO, 2007; SCHNEIDER, 2014).

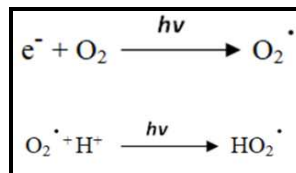
Figura 3 - Criação do par elétron-lacuna em um óxido semiconductor



Fonte: Elaborado pelo autor.

Estudos demonstram que o mecanismo de degradação não se dá exclusivamente através do radical hidroxila, mas também através de outras espécies radicalares derivadas de oxigênio ($O_2^{\cdot-}$, HO_2^{\cdot}) formadas pela captura de elétrons foto gerados (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Esquema 1 - Formação de radicais



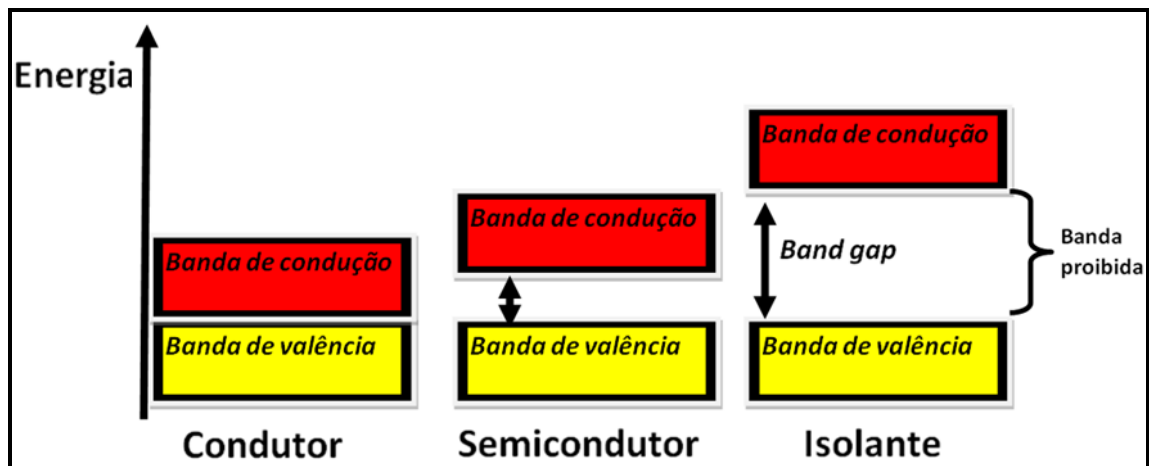
Fonte: Elaborado pelo autor.

1.4 SEMICONDUTOR

As propriedades de um material dependem diretamente da configuração de suas bandas de energia e do tamanho da banda proibida, que é a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução. A banda de valência é a última banda de energia ocupada por elétrons ligados e por isso recebe este nome. A banda de condução é o próximo nível energético permitido, acima da banda de valência. Nesta região os elétrons são livres e podem se movimentar no material (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Nos metais, as faixas de valência e de condução se superpõem (Figura 4), assim, sempre existem elétrons na banda de condução. No caso dos isolantes, a banda de valência está totalmente preenchida e a banda proibida possui um valor muito alto, sendo a banda proibida a região localizada entre as bandas de valência e a banda de condução de forma que é necessário fornecer uma energia muito alta a um elétron para que ele passe para a banda de condução. Contudo, os isolantes não apresentam elétrons livres. Todavia, os semicondutores têm estrutura de banda similar aos isolantes, mas o *band gap* é pequeno, e isso se deve ao fato de que os semicondutores possuem uma banda proibida intermediária. Quando os elétrons recebem certa quantidade de energia, eles se tornam livres e saem da camada de valência para a banda de condução (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Figura 4 - Representação das diferentes lacunas energéticas (*band gaps*)



Fonte: Elaborado pelo autor.

1.5 ENERGIA SOLAR E RADIAÇÃO UV

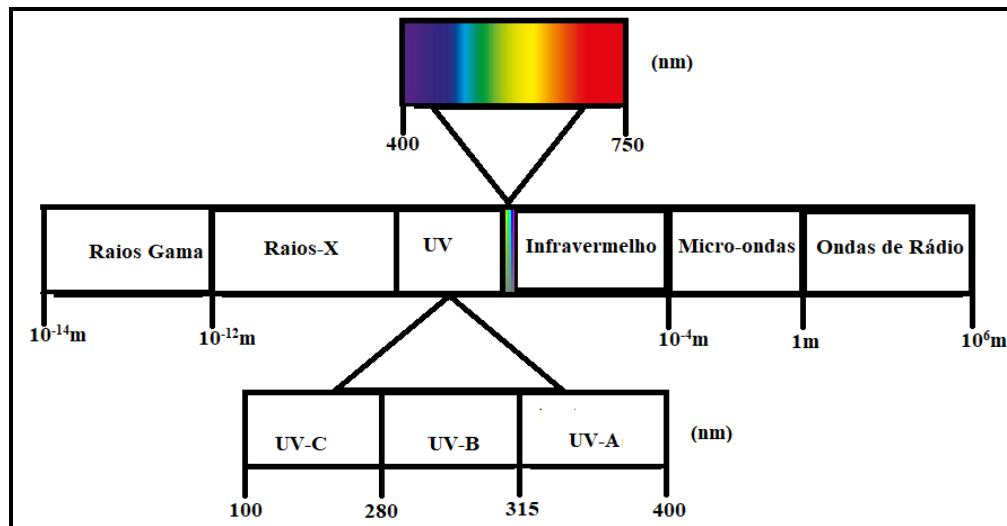
A luz é um tipo de radiação eletromagnética (Figura 5), como a radiação eletromagnética transporta energia pelo espaço, ela é também conhecida como energia radiante. Todos os tipos de radiações eletromagnéticas movem-se no vácuo a uma velocidade de $3,00 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$, a *velocidade da luz*. As características ondulatórias de uma radiação eletromagnética devem-se a oscilações periódicas de intensidades de forças eletrônicas e magnéticas associadas com a radiação (ATKINS; JONES, 2006). Podemos apontar a frequência e o comprimento de onda para essas ondas eletromagnéticas. Como a radiação eletromagnética se move à velocidade da luz, o comprimento de onda e a frequência estão relacionados. Se o comprimento de onda é longo, existirão menos ciclos da onda passando por

um ponto por segundo; logo, a frequência será baixa. De maneira inversa, para uma onda que tem frequência alta, a distância entre os picos da onda deverá ser menor (comprimento de onda curto). Essa relação inversa entre a frequência e o comprimento de onda de uma radiação eletromagnética pode ser expressa pela equação 1 (BROWN *et al*, 2005):

$$\lambda v = c \quad \text{equação (1)}$$

Onde: v é a frequência, λ é o comprimento de onda e c é a velocidade da luz.

Figura 5 - Radiação eletromagnética



Fonte: Elaborado pelo autor.

A radiação solar é toda radiação eletromagnética que incide na terra proveniente do Sol (QUERINO, 2006). A luz solar é composta por espectro contínuo de radiação eletromagnética que apresenta divisão e denominação em concordância com o intervalo de comprimento de onda (λ): radiação ultravioleta (UV) (100-400 nm), visível (400-800 nm) e infravermelho (> 800 nm). Tais intervalos de λ , provenientes da radiação solar, irradiam a superfície da Terra e apresentam-se assim distribuídos: 56% de infravermelho, 39% de luz visível e 5% de radiação ultravioleta (BALOGH, 2011). A radiação UV é subdividida, tradicionalmente, em: UVC (100-280 nm), UVB (280-315 nm) e UVA (315-400 nm).

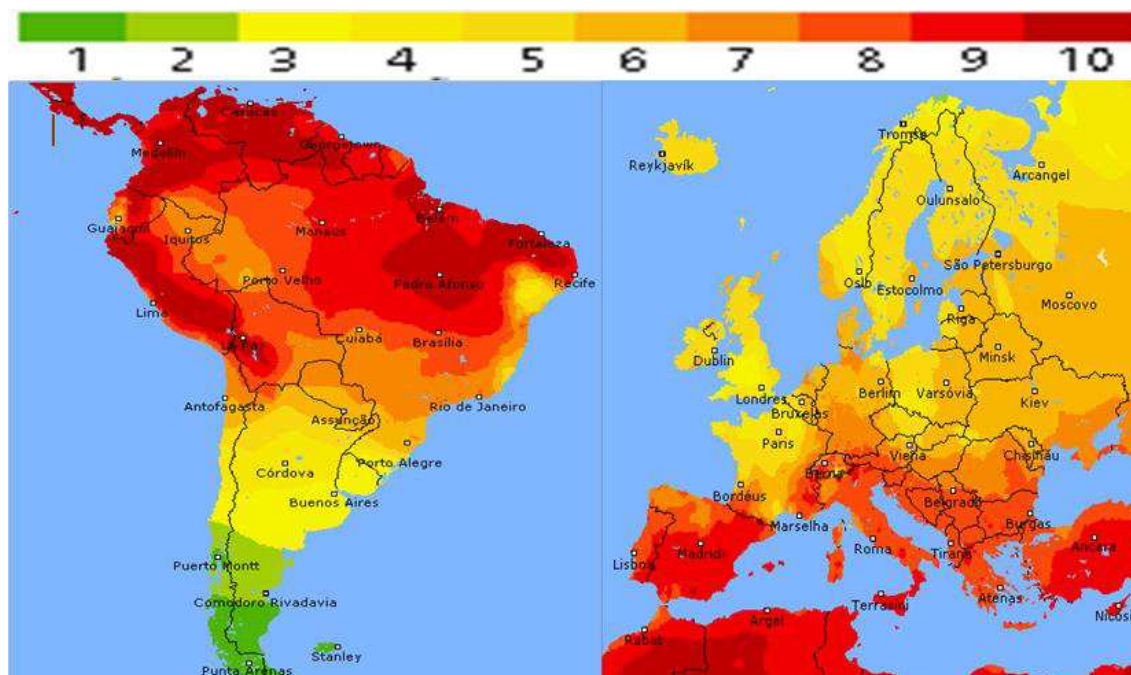
A radiação UVA é a mesma emitida pelas lâmpadas de luz negra. Como ela não é absorvida pela atmosfera chega quase que completamente a superfície terrestre (QUERINO, 2006). Quando a radiação UVB chega na atmosfera terrestre, é intensamente absorvida pelo ozônio estratosférico (O_3), Os feixes de radiação UVB também sofrem processos de

atenuação e espalhamento resultantes de partículas em suspensão, vapor d'água, entre outros. Contudo uma pequena parcela chega à superfície terrestre. A radiação UVC denominada radiação germicida, é totalmente absorvida pela atmosfera terrestre, principalmente pelo oxigênio molecular (O₂) não chegando assim a superfície terrestre (SILVA et al, 2015). Uma das formas de medir a incidência de radiação UV e utilizando o índice UV. O Índice de UV é uma previsão da quantidade de radiação UV prejudicial à pele que deverá atingir a superfície da Terra. Apesar do índice UV ter sido criado para ser uma escala de classificação numérica relacionada aos fluxos de UV biologicamente ativos que induzem a formação de eritema na pele humana (KIRCHHOFF *et al*, 2000), ele pode ser usado também para estipularmos o potencial que uma determinada região possui para a implantação de sistemas que utilizam radiação UV como fonte de energia. Na Figura 6, é possível comparar a incidência de radiação UV no Brasil que em algumas regiões permanece quase sempre acima de 8, que é considerado um valor muito alto, comparado a de países desenvolvidos do norte da Europa, onde a incidência de radiação UV raramente chega a 8.

A quantidade de radiação UV que atinge a superfície está relacionada principalmente com a elevação do sol no céu, a quantidade de ozônio na estratosfera e as quantidades de cobertura de nuvens. No entanto, a nuvem espessa pode reduzir muito os níveis de radiação ultravioleta e, surpreendentemente, certos tipos de nuvens finas podem aumentar a intensidade da radiação ultravioleta (CORRÊA, 2015). O pico do nível diário de radiação ultravioleta muda ao longo do ano. O mais forte está no solstício de verão e o mais fraco no solstício de inverno. O índice UV pode variar de 0 (à noite) a 11 ou 12. Ele é mais alto nos trópicos e em altas altitudes sob céu limpo. Quanto maior o índice UV, maior a taxa de dose de radiação UV.

O processo oxidativo avançado abordado nesse trabalho tem como sua principal fonte de energia a radiação UV-A, devido a energia associada a ela, pesando como principais pontos o fato de ser gratuita quando utilizada diretamente através da luz solar, além da grande incidência dentro do território brasileiro. Optamos por não utilizar a radiação UV-C nos testes laboratoriais, como é realizado em vários processos descritos na literatura, porque mesmo esta contendo maior eficiência em processos degradativos, devido ao fato de ser mais energética do que a radiação UV-A, ela não está disponível na superfície terrestre de forma natural, e o intuito deste trabalho é o desenvolvimento de processos degradativos de fácil implementação, baixo custo e ambientalmente sustentável.

Figura 6 - Incidência de luz solar (ultravioleta) sobre a América do Sul e Europa registrada no dia 07 de junho de 2019



Fonte: UV – Planeta terra (2019).

1.6 HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR (HDL)

Como dito, os catalisadores suportados são uma interessante classe a ser viabilizada em processos POA. Todavia, vale ressaltar, que o suporte pode influenciar na reatividade possibilitando maior ou menor interação com a fase ativa. Nesse sentido, óxidos mistos derivados de hidróxidos duplos lamelares (HDL) têm demonstrado grande potencial na obtenção de novos materiais catalíticos (ZHAO, 2003). A modificação na atividade catalítica devido ao suporte pode surgir como um resultado da boa dispersão aliada à morfologia do componente ativo.

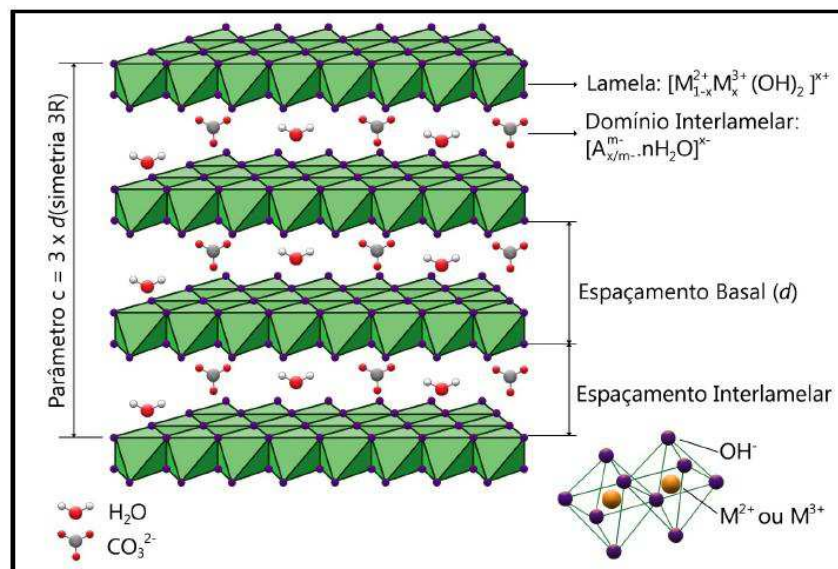
Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) são chamados também de argilas aniônicas ou composto do tipo hidrotalcita. Tem o primeiro relato de existência em 1842, com a descoberta na Suécia de um mineral branco que podia ser facilmente triturado, resultando em um pó semelhante ao talco. Esse relato foi considerado a descoberta das argilas aniônicas e o mineral foi denominado hidrotalcita (CAVANI, 1991). Apesar de raro na natureza, os HDLs podem ser facilmente sintetizados tanto em escala laboratorial quanto industrial.

A estrutura dos HDLs possuem camadas com estrutura do tipo da brucita $[Mg(OH)_2]$, que são carregadas positivamente e com ânions hidratados na região interlamelar

contrabalaceando a carga. As camadas são formadas por íons M^{2+} coordenados octaetricamente com grupos hidroxila, compartilhando arestas e formando camadas octaetricamente com grupos hidroxila, compartilhando arestas e formando camadas neutras mantidas empilhadas através de ligações de hidrogênio (KOVANDA, 2005). Quando certa quantidade de íons divalentes M^{2+} (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+}) são isomorficamente substituídos por íons trivalentes M^{3+} (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+}) uma carga residual positiva é gerada na camada lamelar. Então, a carga positiva gerada é neutralizada por ânions intercalados A^{m-} (CO_3^{2-} , OH^- , F^- , Cl^- , SO_4^{2-}) entre as camadas, empilhando-as umas sobre as outras, resultando, desta forma, na estrutura dos HDLs (Figura 7).

A possibilidade de variar a identidade e a proporção relativa de cátions di- e trivalentes, bem como a identidade dos íons interlamelares, fornecem uma ampla variedade de materiais que apresentam fórmula geral $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} A^{m-}_{x/n} \cdot nH_2O$, pertencentes à família dos HDLs. Os cátions metálicos M^{2+} e M^{3+} , na estrutura dos HDLs, devem ser acomodados no sítio octaédrico formado pelos grupos hidroxilas, e para isso os raios iônicos devem estar em uma faixa coerente. A partir da fórmula geral é possível prever várias combinações de cátions que podem formar HDLs (CREPALDI, 1998).

Figura 7 - Representação esquemática da estrutura do HDL

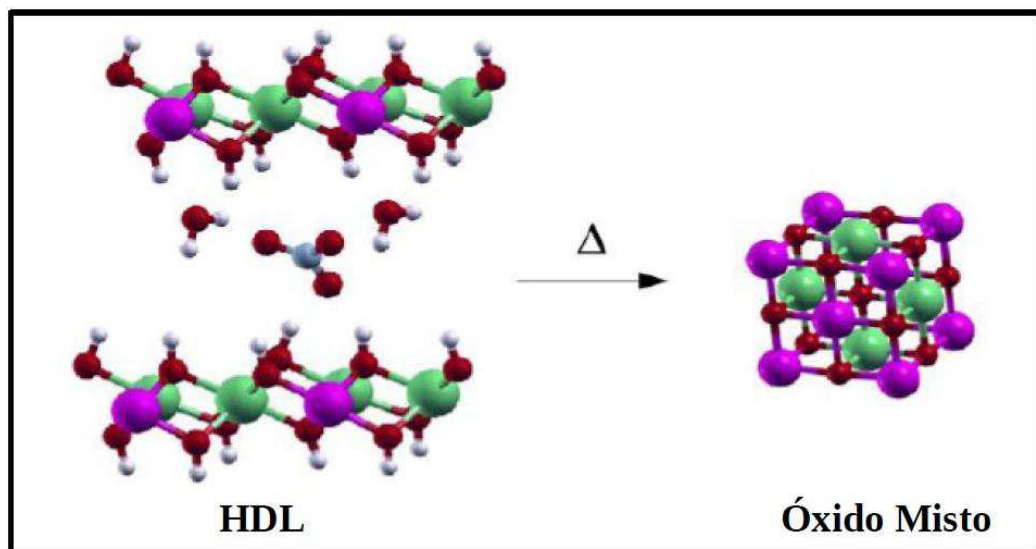


Fonte: MORAES *et al* (2016).

1.7 ÓXIDOS MISTOS (OM)

A decomposição térmica dos HDLs é uma sequência complexa de etapas que envolvem a desidratação, a desidroxilação (perda das hidroxilas) e a perda do íon interlamelar do material de partida (Figura 8). A composição e as propriedades dos óxidos formados irão depender dos íons metálicos utilizados na síntese de seus precursores (CHAGAS, 2015). Geralmente, os produtos formados apresentam um grande aumento na área superficial e no volume de poros. Após a calcinação de um HDL de um sistema $M^{2+}M^{3+}$, os produtos formados são óxidos simples $M^{2+}O$ ou óxidos mistos do tipo espinélio $M^{2+}M_4^{3+}O_4$. A variação da distribuição de cátion nas posições M^{2+} e M^{3+} provocam algumas mudanças nas propriedades físicas; uma delas é a condutividade elétrica. Além disso, tais materiais possuem elevada área superficial, presença de sítios básicos, capacidade de resistir a altas temperaturas. Somados ao efeito de sinergia entre os elementos, favorecendo o desenvolvimento de propriedades de interesse em catálise (CHAGAS, 2015).

Figura 8 - Exemplo da síntese de óxidos mistos via HDL



Fonte: CHAGAS *et al* (2013).

Os óxidos mistos dopados com Zinco possuem um *band gap* muito próximo aos dos fotocatalisadores convencionais como o TiO_2 (CARRIAZO, 2011; PALMISANO, 2007).

As características estruturais como a baixa cristalinidade e elevada área superficial contribuem para o bom desempenho dos óxidos mistos como suporte para catalisadores (CHAGAS, 2015; KITANO, 2014).

2 OBJETIVOS GERAIS

Sintetizar e caracterizar fotocatalisadores a base de óxido de nióbio suportados em óxidos mistos derivados de HDL. Utilizar os catalisadores suportados para degradar corantes orgânicos de uso comum na indústria têxtil através do uso de radiação UV-A emitida por lâmpadas de luz negra ou com o uso de energia solar.

3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar os fotocatalisadores a base de óxidos semicondutores, mais especificamente o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), suportado em óxidos mistos, do tipo Zn-Al obtidos a partir da calcinação de hidróxidos duplos lamelares (HDL).
- Caracterizar esses materiais por diversas técnicas de análise, a saber: Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido (RMNES), Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (I.V.), Espectroscopias de Espalhamento Raman (Raman), Difração de raios X de policristal (DRX).
- Avaliar o desempenho dos catalisadores suportados no processo de fotodegradação do corante azul de metileno.

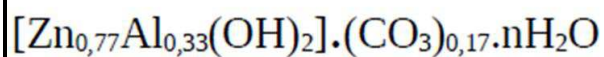
4 MATERIAL E MÉTODOS

A preparação do catalisador utilizado nesse trabalho, exigiu uma serie de etapas e caracterizações descritas mais adiante.

4.1 SÍNTESE DO HDL

A síntese do HDL precursor do suporte do catalisador foi realizada por coprecipitação de forma similar ao procedimento de Miyata (MIYATA, 1980). $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (2 equivalentes) $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (1 equivalente), foram dissolvida em água destilada e adicionada lentamente (cerca de $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) a uma solução aquosa contendo NaOH (6,35 equivalente - $2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) e Na_2CO_3 (0,635 equivalente - $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). O pH permaneceu próximo a 11 e a mistura ficou sob agitação por 24 h. Filtrou-se e lavou-se o solido branco ate se obter pH neutro. Secou-se a amostra a em estufa (aproximadamente 80°C) durante 24h.

Esquema 2 - Hidróxido Duplo Lamelar Zn-Al- CO_3 ($x = 0,33$)

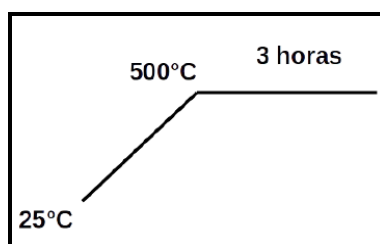


Fonte: elaborado pelo próprio autor.

4.2 SÍNTESE DOS ÓXIDOS MISTOS (OM)

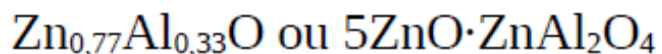
A obtenção dos óxidos mistos que foram utilizados como suporte do catalisador, foi feita através de modificação da metodologia aplicada por Chagas e Carmo *et al.* (CARMO, 2015; CHAGAS, 2015). Neste método a amostra foi calcinada a 500°C por 3 h ao ar, a uma taxa de $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Figura 9 - Ilustração da rampa de aquecimento para obtenção dos suportes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Esquema 3 - Oxido Misto, tipo Zn-Al



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3 SÍNTESE DO CATALISADOR SUPORTADO (Nb-Cat)

O catalisador foi preparado por impregnação ao ponto úmido adaptado de Chagas *et al.* (CHAGAS *et al.*, 2015). O procedimento consiste em adicionar quantidade predeterminada do sal de interesse, no caso o $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, sobre os suportes e calcinar o material resultante, a 500 °C, afim de se obter um catalisador com os teores desejados de óxidos impregnados. Para isso, primeiramente determina-se o volume de poros do suporte, a fim de que a quantidade de solução utilizada para impregnar o sólido não seja excessiva. O volume de poros do sólido (V_p) e determinado a partir da equação 2:

$$V_p = V_g / m_s \quad \text{equação (2)}$$

Onde: V_g e o volume de líquido gasto para umedecer o suporte
 m_s é a massa de suporte utilizada

Realizando os cálculos obtemos o volume de poros para os suportes 1,6 mL.g⁻¹. Uma vez conhecido o volume de poros do suporte e a composição desejada ao catalisador, calcula-se o volume de solução (V_s) que será utilizado para impregnar o suporte através da equação 3:

$$V_s = V_p \cdot m \quad \text{Equação (3)}$$

Onde: m e a massa que se deseja impregnar

A próxima etapa consiste do cálculo da porcentagem de nióbio a ser impregnado, para tal deve-se considerar que a reação que ocorre com o sal de partida que leva a formação do óxido de interesse:

Esquema 4 - Reação com sal de nióbio



Fonte: elaborado pelo autor.

Como pode-se perceber, 2 equivalente do sal de oxalato de nióbio amoniacal formaram 1 Equivalente do oxido de nióbio de interesse, e através da equação 4, descrita abaixo, calcula-se a porcentagem de oxido que pode ser obtido através do sal que será levado para calcinação.

$$\%M_{cat} = n \times M.M_{cat} / n \times M.M_{sal} \quad \text{Equação (4)}$$

Por outro lado, a quantidade do impregnante, no caso o oxido de nióbio 10%, será determinada pela equação 5.

$$M = m + \%M \quad \text{Equação (5)}$$

Onde: m = massa do suporte a ser impregnados

$\%M$ = porcentagem de massa do impregnante (= $\% M_{impregnante} \times m$)

M = massa total

Sendo que, com a massa total da amostra calculada, deve em seguida calcular a massa do impregnante pela equação 6:

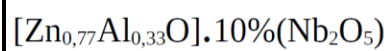
$$M_{impregnante} = \% \text{ impregnante} \times M \quad \text{Equação (6)}$$

Tendo o valor da massa necessária para a produção do catalisador suportado calculada pela equação anterior, o próximo passo é encontrar a massa necessária do sal para realizar a impregnação, através da equação 7.

$$M_{sal} = M_{impregnante} / \% M_{cat} \quad \text{Equação (7)}$$

Desta forma, pode-se finalmente realizar a dissolução do material impregnante no suporte, através da metodologia do ponto úmido, utilizando a massa do sal de partida (M_{sal}) dissolvida no volume V_s de água. O método consiste na adição lenta da solução do sal, gota a gota, no suporte de interesse, a cada gota o material foi homogeneizado com o auxílio de um pistilo. Logo, após o material foi levado para a calcinação, em forno apropriado, numa temperatura de 500°C por 3 horas.

Esquema 5 - Catalisador, suportado em oxido tipo Zn-Al



Fonte: elaborado pelo autor.

4.4 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR NO ESTADO SOLIDO (RMNES)

As análises de RMN no Estado Solido foram obtidos em um espectrômetro Bruker Avance III HD operado num campo de 7,05 T, utilizando uma sonda CPMAS de dois canais e rotores zirconia de 4 mm. Os espectros do núcleo de ^{27}Al foram obtidos, numa frequência de Larmor de 78,9 MHz, através de experimento *onepulse*, com um pulso de $\pi/5$ de 1,33 μs , intervalo de reciclo entre pulsos de 1,0 s 1024 aquisições. As amostras foram giradas a 10000 Hz e uma amostra solida de $\text{AlCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$ foi utilizado como referencia externa (0 ppm). Os espectros do núcleo de ^{13}C foram obtidos a uma frequência de Larmor de 75,00 MHz, frequência de giro de 3000 Hz, com tempo de relaxação de 3,5 s e um pulso de 90° de 2,0 μs utilizando giro-ao-angulo mágico, e polarização cruzada. Os deslocamentos químicos foram padronizados de forma indireta através de uma amostra de Glicina, com sinal referente a carbonila em 176,00 ppm em relação ao TMS que é o padrão primário.

4.5 ANÁLISE DE RMN DE ^1H

As análises de RMN de solução do núcleo de ^1H , que confirmaram a fragmentação do AM, foram realizadas num espectrômetro Bruker Avance III HD 500, equipado com sonda de dois canais de 5 mm para observação de núcleos na faixa do ^{15}N ao ^{31}P e ^1H observado ou desacoplado. Os solventes deuterados utilizados na solubilização das amostras também foram utilizados como referencia interna.

Em um balão volumétrico de 10 mL foi adicionado 20 mg de azul de metileno dissolvidos em 10 mL de D_2O , em seguida foi adicionado 15 mg de Nb-Cat. O balão volumétrico com a solução foi mantido dentro do reator fotoquímico, sendo feito o acompanhamento por RMN de ^1H até que fosse possível identificar a formação de intermediários.

4.6 INFRAVERMELHO (IV)

As análises relativas à espectroscopia no infravermelho foram realizadas utilizando um espectrômetro BRUKER Alpha FT-IR, na região de 4000 a 400 cm^{-1} . Uma boa relação sinal-ruído foi obtida usando resolução espectral de 4 cm^{-1} e 128 acumulações.

4.7 ESPECTROSCOPIA RAMAN

As análises correspondentes à espectroscopia Raman foram obtidos num espectrômetro dispersivo Bruker, modelo SENTERRA, detector CCD com radiação excitante em $\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$, 2 acumulações com tempo de 100 segundos, utilizando potencia de acordo com a amostra, sendo que a usual e 20 mW.

4.8 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As medidas de difração de Raios X foram realizadas em um difratômetro Bruker D8 Advance Da Vinci, equipado com tubo de cobre ($K = 1,5418 \text{ \AA}$) e geometria de Bragg-Brentano. Todas as medidas foram realizadas utilizando diferentes fendas, sendo estas a DS (Divergence slit), a SS (Sample slit) e RS (Receiving slit), com diâmetro de 6,0 mm. As varreduras foram realizadas na região de 4 a 90°, em 2Θ , utilizando variações tanto no passo angular quanto no tempo de contagem por passo.

4.9 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO UV-VIS

O processo de fotodegradação foi estudado através do desaparecimento de bandas no espectro UV-Vis, obtidas utilizando um espectrômetro UV-Vis Shimadzu modelo UV-1800 com uma faixa espectral entre 190-1100 nm, usando cubetas de 1,0 nm de quartzo como o caminho óptico.

4.10 ELETROFORESE CAPILAR

As análises de nitrato foram realizadas em um equipamento de eletroforese capilar modelo Agilent 7100 (Agilent Technologies, Palo Alto, USA) equipado com detector de arranjo de diodos (DAD) e controle, aquisição e tratamento dos dados em *software* (ChemStation A.06.01).

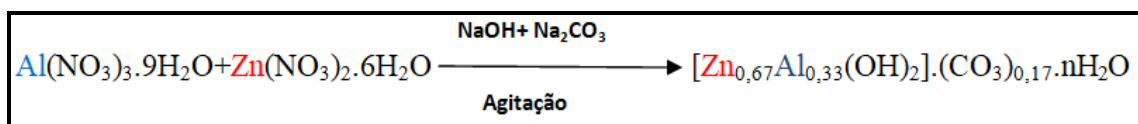
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse trabalho utilizou-se óxidos mistos oriundos da decomposição térmica do HDL, como suporte para o Nb_2O_5 . A decomposição térmica do HDL leva a formação de misturas homogêneas de óxidos metálicos, apresentando uma elevada área superficial, de interesse particular para aplicação em catálise heterogênea (CAVANI *et al.*, 1991). De acordo com o que foi abordado anteriormente, podemos obter diferentes óxidos mistos quando realizamos modificações na composição do HDL que lhe deu origem, a variação dos metais de transição bi e trivalentes na composição dos HDL consiste em uma estratégia importante para obter diferentes óxidos mistos utilizados como suportes de catalisadores (DEBECKER, 2009).

A reação de síntese do HDL aqui abordada é baseada no método de co-precipitação; esta técnica foi escolhida por ser uma técnica reprodutível e de baixo custo. A qual é possível co-precipitar dois ou mais cátions em forma de nitratos metálicos, em condição de baixa saturação e pH constante, obtendo-se precipitados cristalinos (MIYATA, 1980).

No presente trabalho, foi sintetizado o sistema do tipo HDL composto por Al, Zn em uma metodologia adaptada, adicionando-se uma solução dos nitratos metálicos em uma solução de hidróxido de sódio e carbonato de sódio, via gotejamento em velocidade controlada e em condições de agitação, à temperatura ambiente (Esquema 6).

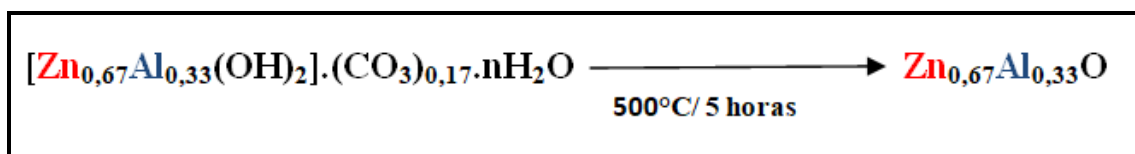
Esquema 6 - Representação da síntese dos sistemas tipo HDL



Fonte: Elaborado pelo autor.

A estrutura lamelar do HDL é formada por moléculas de água e íons carbonato dispostos no espaço interlamelar, de forma a contrabalancear as camadas positivamente carregadas, formadas pelos metais presentes nas estruturas das lamelas; entretanto, o processo de tratamento térmico (Esquema 7), permite a remoção destas moléculas e dos carbonatos, culminando com o rompimento desta estrutura lamelar e resultando na obtenção de um sistema bastante homogêneo de óxidos mistos, de baixa cristalinidade.

Esquema 7 - Obtenção de óxidos mistos por decomposição térmica de HDL



Fonte: Elaborado pelo autor.

O controle da temperatura influencia diretamente nas características do óxido misto obtido. De acordo com a literatura, o tratamento térmico com valores de temperatura abaixo de 200 °C resulta na remoção apenas de moléculas de água intersticiais do HDL, já o tratamento com uma faixa de temperatura compreendida entre 250 e 450°C permite a remoção das moléculas de carbonato, na forma de dióxido de carbono, e a remoção de quantidades residuais de água proveniente da desidroxilação do sistema (REICHLÉ; KANGD; EVERHARDT, 1986). No entanto, não se deve utilizar temperaturas elevadas quando a obtenção do óxido misto com elevada área superficial é desejada, pois temperaturas elevadas favorecem o surgimento de estruturas do tipo espinélio, acompanhada de uma segregação de fases (DEBECKER; GAIGNEAUX; BUSCA, 2009). Os dados da literatura apontam que as temperaturas de calcinação dos sistemas HDL, com a finalidade de obtenção de óxidos mistos, oscila entre 500 e 600 °C, por intervalos de tempo que se estendem desde algumas horas até intervalos mais prolongados, de até 48 horas, resultando na obtenção de óxidos mistos do tipo Zn(Al)O, com uma elevada área superficial, derivada da alta porosidade deste tipo de material (VELOSO *et al*, 2008; DI SERIO *et al*, 2006; DI COSIMO *et al*, 1998; ABELLO *et al*, 2005; ROELOFS, VAN DILLEN, DE JONG, 2000; CORMA *et al*, 1992).

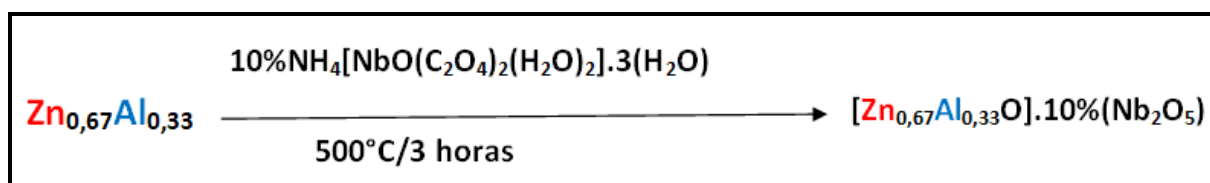
Durante a realização deste trabalho, o óxido misto derivado do HDL foi obtido através de uma metodologia adaptada (CARMO, 2015; CHAGAS, 2015), macerando o sistema HDL e o levando a calcinação a 500 °C por 5 horas, utilizando uma rampa de aquecimento de 10 °C por minuto. O material obtido ao final desta etapa é um pó fino, de coloração branca.

Uma forma de obtenção de catalisadores suportados consiste na impregnação de uma solução de um sal metálico na superfície do suporte, posteriormente tratado termicamente, de forma a promover a dispersão uniforme do catalisador sob uma grande área superficial do suporte. No presente trabalho foi adotado o método adaptado de impregnação por via úmida (CHAGAS, 2015), dissolvendo oxalato de nióbio amoniacal em água destilada e adicionando lentamente esta solução, sob maceração, ao óxido misto obtido na etapa anterior, que atuará como suporte neste sistema. Esta metodologia foi empregada em função de dados da literatura que apontam a obtenção de monocamadas de Nb₂O₅ sobre suportes de alumina quando em

faixas de pH entre 0,8 e 1,7, facilmente obtidas utilizando uma solução aquosa de oxalato de nióbio amoniacal, em detrimento da formação de uma fase inerte de AlNbO_4 , de pouco interesse em um contexto de catálise heterogênea (KITANO *et al*, 2014).

O material impregnado foi então submetido a novo processo de calcinação a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas, utilizando uma rampa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}$ por minuto (Esquema 8). Após esta etapa foi obtido um pó fino, com coloração branca identificado como Nb-Cat.

Esquema 8 - Reação para obtenção de Nb-Cat

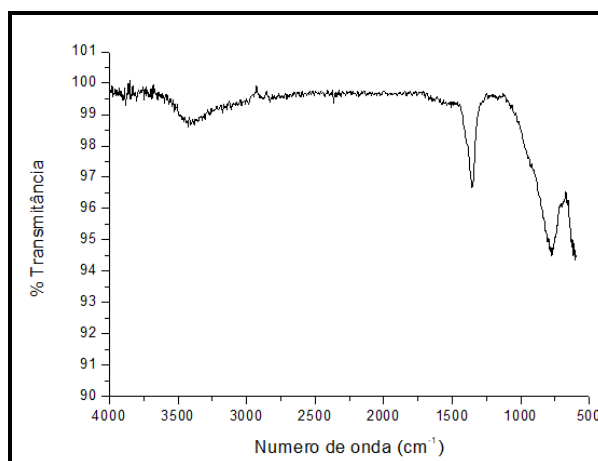


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR (HDL)

É possível identificar através do espectro no IV, bandas de absorção correspondentes ao estiramento da ligação O–H das hidroxilas lamelares e da água do espaço interlamelar, na região compreendida entre 3400 e 3500 cm^{-1} , e ao estiramento das ligações C–O dos carbonatos presentes no espaço interlamelar, na região entre 1300 e 1400 cm^{-1} (Figura 10), consistentes com dados verificados em literatura (REY; FORNÉS, 1992). É possível observar, ainda, a presença de bandas em uma região mais baixa do espectro, entre 600 e 800 cm^{-1} , referentes ao estiramento das ligações metal-oxigênio (RIVES, 2001).

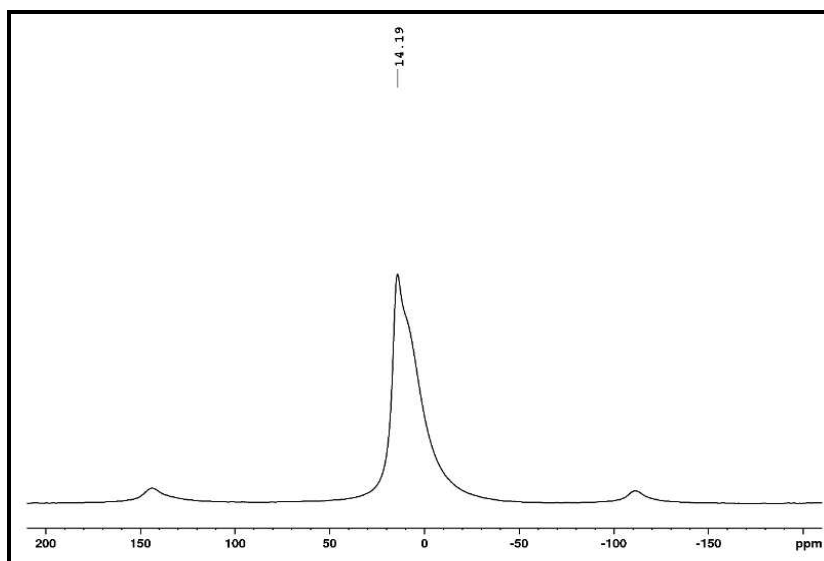
Figura 10 - Espectro de IV para a estrutura do HDL



Fonte: Elaborado pelo autor.

O espectro de RMNES do núcleo de ^{27}Al obtido para o HDL apresenta um sinal próximo a δ 14,0 ppm, característico de alumínio em sítios octaédricos (AlO_6) em HDL contendo íons Zn^{2+} no lugar de íons Mg^{2+} conforme descrito na literatura (CARMO, 2015) (Figura 11). Possíveis impurezas nesse tipo de amostra são, usualmente, devido à formação de hidróxidos simples durante os procedimentos de síntese (RADHA, 2003). A ausência de outros picos em outras regiões do espectro é um indicativo de pureza.

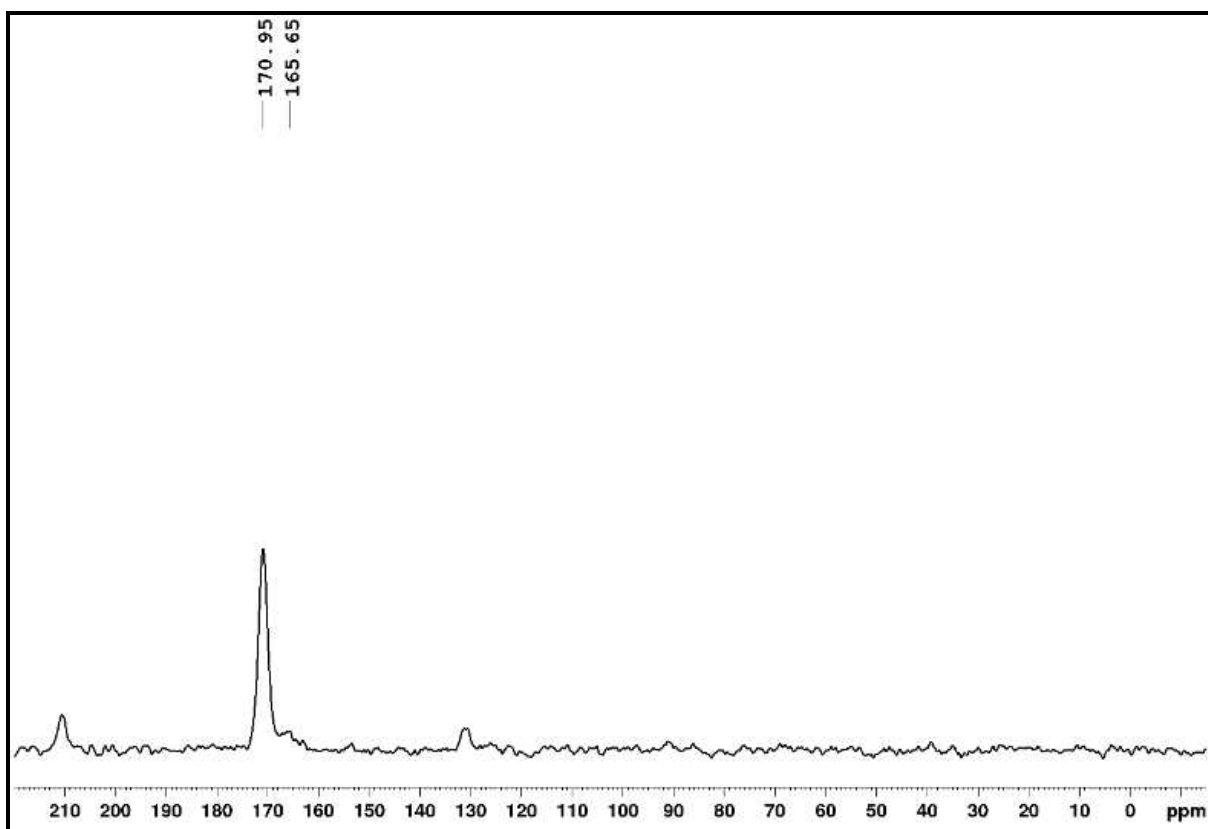
Figura 11 - Espectro de RMNES do núcleo de ^{27}Al para o composto HDL



Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise do espectro de RMNES do núcleo de ^{13}C do composto **HDL** apresenta um sinal próximo a região de δ 170 ppm sendo indicio da presença de íons carbonato (CO_3^{2-}) na estrutura interlamelar do composto, conforme descrito na literatura (WRIGHT, 2011 e VAN DERPOL, 1994) (Figura 12). O sinal de menor intensidade em aproximadamente δ 165 ppm, observado no espectro do composto, pode ser referente a impurezas de um dos materiais de partida, mais especificamente o carbonato de sódio (Na_2CO_3). Esta impureza é indiferente, pois na próxima etapa esta será eliminada durante o processo de calcinação para a formação dos óxidos mistos.

Figura 12 - Espectro de RMNES do núcleo de ^{13}C para o composto HDL



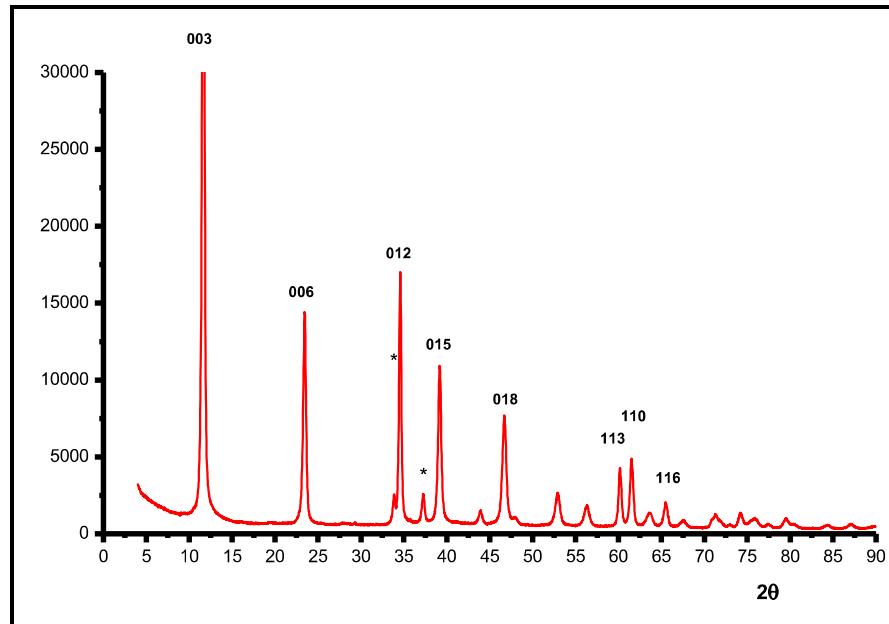
Fonte: Elaborado pelo autor.

O padrão de difração de raios X obtido para o composto HDL (figura 13), indica a formação de material com uma estrutura cristalina, bastante comum para estes compostos, com picos característicos $2\theta(\text{CuK}\alpha)$ em 11° (plano 003), 24° (plano 006), 34° (plano 012), 39° (plano 015), 45° (plano 018), 60° (plano 113), 62° (plano 110) e 66° (plano 116). Além disso, o difratograma é típico de estruturas com sistema cristalino romboédrico e grupo espacial $R3m$ (CHAGAS, 2015; CARMO, 2015).

Vale ressaltar, ainda, que a ausência de outros picos na região de baixo ângulo ($<30^\circ$ em 2θ) indica que não houve a formação de hidróxidos simples durante a síntese destas estruturas, que poderiam representar impurezas a estes sistemas (RADHA, 2003).

Além da fase mencionada acima, ainda foi verificada a presença de picos de Bragg em, aproximadamente, $2\theta(\text{CuK}\alpha)$, em $33,91^\circ$ (100) e $37,27^\circ$ (101) relativos a fase da zínica, ZnO. Esta contaminação não é um problema, visto que na próxima etapa, calcinação para a formação dos óxidos mistos, o ZnO será um dos produtos da reação de colapso do HDL.

Figura 13 - Difratoograma de Raios X para a estrutura do HDL

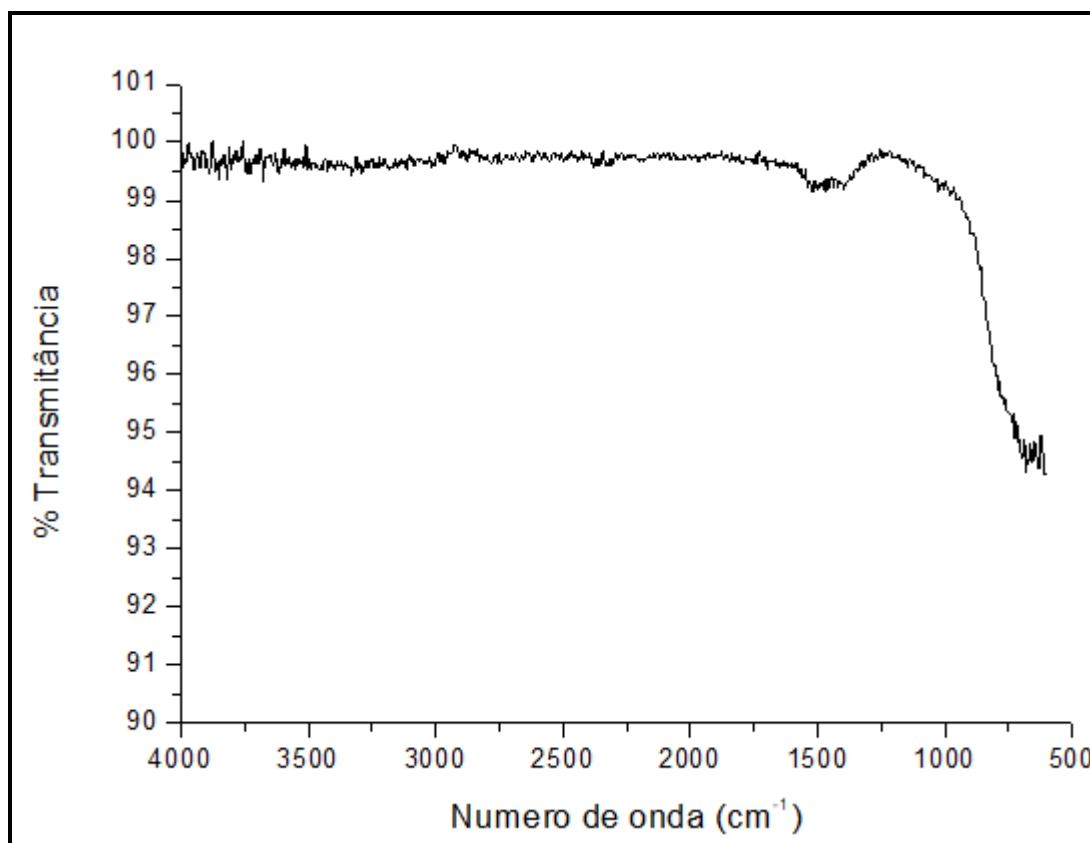


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO MISTO (OM)

Dados da literatura apontam que tratamentos térmicos utilizando temperaturas próximas a 100 °C são suficientes para remover cerca de um terço da água presente nos espaços interlamelares (DEBECKER; GAIGNEAUX, 2009), entretanto, a intensidade dos sinais das bandas referentes a ligações O–H tende a se reduzir quando os HDL são submetidos a tratamentos térmicos mais intensos. Quando utilizadas temperaturas próximas a 300 °C é observado o desaparecimento da banda presente na região de 3500 cm⁻¹ correspondente a ligações O–H e, em temperaturas superiores, próximas a 400 °C ocorre também uma redução significativa da intensidade da banda correspondente a ligação C–O dos carbonatos presentes no espaço interlamelar, na região compreendida entre 1300 e 1400 cm⁻¹ (REY; FORNÉS, 1992). O tratamento térmico do composto HDL realizado no presente trabalho, valendo-se de temperaturas de 500 °C permitiu a obtenção de um espectro consistente com os dados da literatura, indicando a obtenção de óxido misto derivado de hidróxido duplo lamelar através do colapso da estrutura lamelar destes compostos (Figura 14).

Figura 14 - Espectro de IV para as estrutura do OM

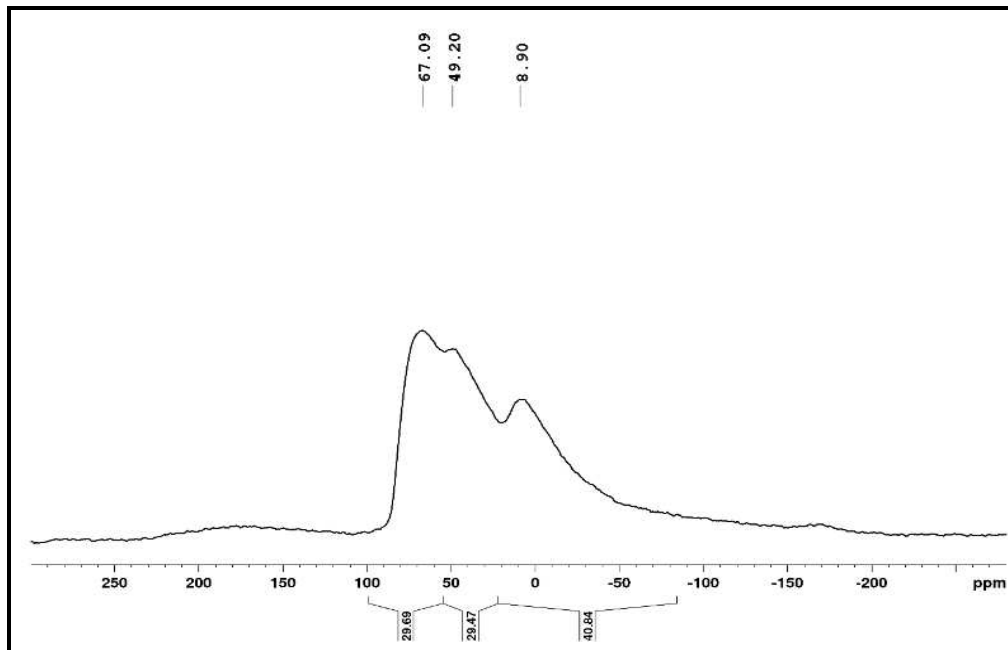


Fonte: Elaborado pelo autor.

No espectro de RMNES de ^{27}Al (Figura 15) obtido para o oxido misto observou-se sinal na região δ 8,9 ppm, o qual é característico de alumínios em sítios octaédricos (AlO_6) conforme descrito na literatura (CARMO, 2015; CHAGAS, 2015). Observou-se, diferentemente do que foi visto nos dados de RMN do precursor - HDL- que essa amostra apresenta um pico em aproximadamente δ 70,0 ppm. De acordo com a literatura (ROELOFS, 2002), na região de 50-80 ppm, é possível verificar uma banda larga e não simétrica cujo sinal de deslocamento químico δ é atribuído ao alumínio em sítios AlO_4 (CARMO, 2015; CHAGAS, 2015). Observa-se também, na região de δ 49,0 ppm, sinal característico de alumínios em sítios tetraédricos distorcidos. É provável que estes sítios se formaram nas amostras com Zn^{2+} em sua composição, pois com a provável formação de duas fases cristalinas após a calcinação, uma fase tipo Periclásio (MgO), a qual certamente é bem estável e não suporta o excesso de Zn^{2+} , a outra fase pode ser creditada a ZnO (Zincita) que se formou. Desta forma o material possui duas fases: uma fase do tipo periclásio (contendo Al e talvez Zn) e outra que é a Zincita (ZnO) segregada, formando uma solução sólida dos cátions Al^{3+} nas redes MgO e ZnO .

A proporção dos sítios AlO_4 (60%) em relação aos sítios AlO_6 (40%), obtida para as amostras de óxido misto está maior do que esperado, visto que numa temperatura de 500 °C os HDL contendo zinco tendem a possuir uma proporção de alumínio 20-40% em coordenação tetraédrica (MARCHI, 1998).

Figura 15 - Espectro de RMNES de ^{27}Al para o óxido misto



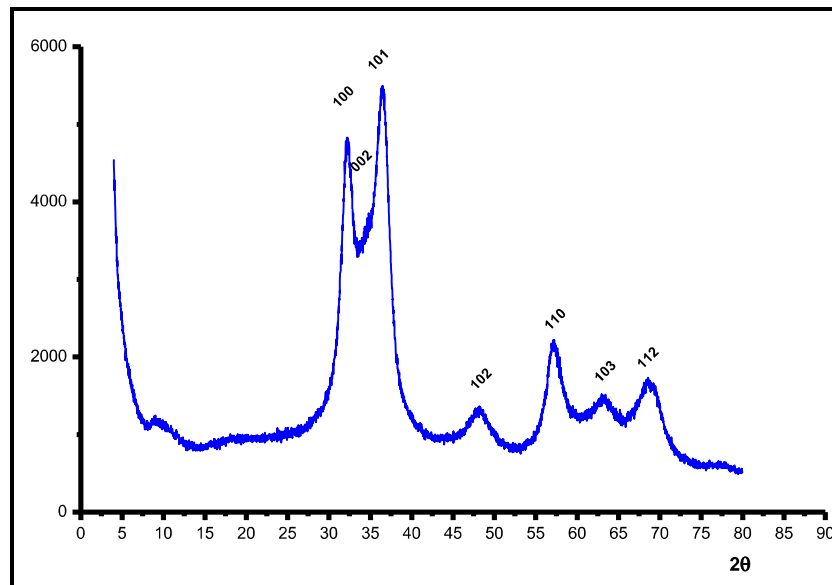
Fonte: Elaborado pelo autor.

No padrão de difração obtido para o óxido misto (figura 16), observamos o surgimento de picos 2θ ($\text{CuK}\alpha$) em 33° (plano 100), 34° (plano 002), 36,5° (plano 101), 48° (plano 102), 57° (plano 110), 63° (plano 103) e 69° (plano 112) indicando a formação de fase do tipo zincita ZnO com simetria hexagonal (Figura 12).

Segundo os dados apresentados pelas análises de RMNES do núcleo de ^{27}Al , a presença de sítios de AlO_4 leva alguns autores a concluir que a fase formada após a calcinação a 500°C é uma fase do tipo espinélio (SREEJA, 2008). O fato é que não se sabe ao certo o comportamento do alumínio nas amostras, bem como a fase formada após a calcinação, segundo os dados de DRX.

Os dados apresentados pelos padrões de difração das amostras corroboram com os resultados obtidos nas análises de RMNES para o núcleo de ^{27}Al no que se refere a formação das fases ZnO , bem como a provável formação de ambientes AlO_4 distintos.

Figura 16 - Difratoograma de Raios X da estrutura do OM

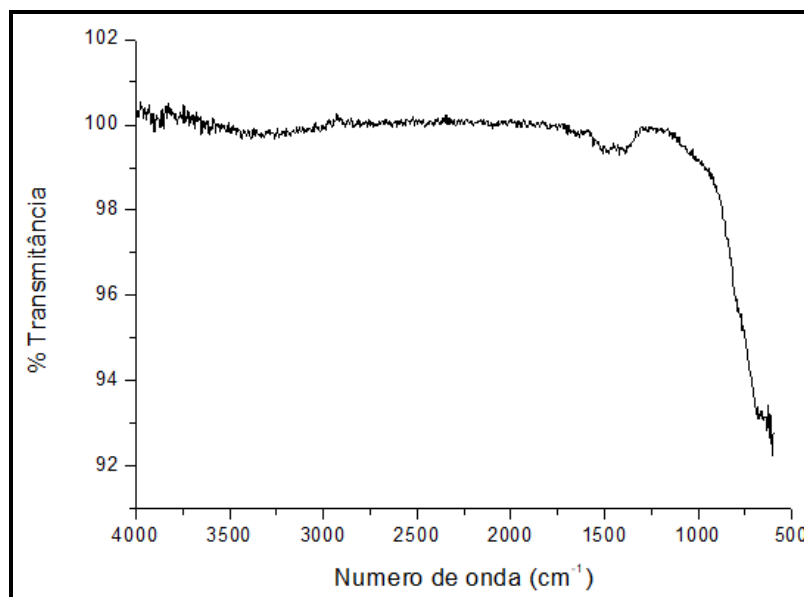


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR SUPORTADO (Nb-Cat)

Os espectros de absorção no infravermelho para o composto Nb-Cat (figura 17) indica que, após a impregnação de Nb_2O_5 no suporte, um novo tratamento térmico a $500\text{ }^\circ\text{C}$ deste material, permitiu a obtenção de espectros que indicam a ausência de moléculas de água (3400 e 3500 cm^{-1}) e carbonato no meio (1300 e 1400 cm^{-1}).

Figura 17 - Espectro de IV para a estrutura Nb-Cat

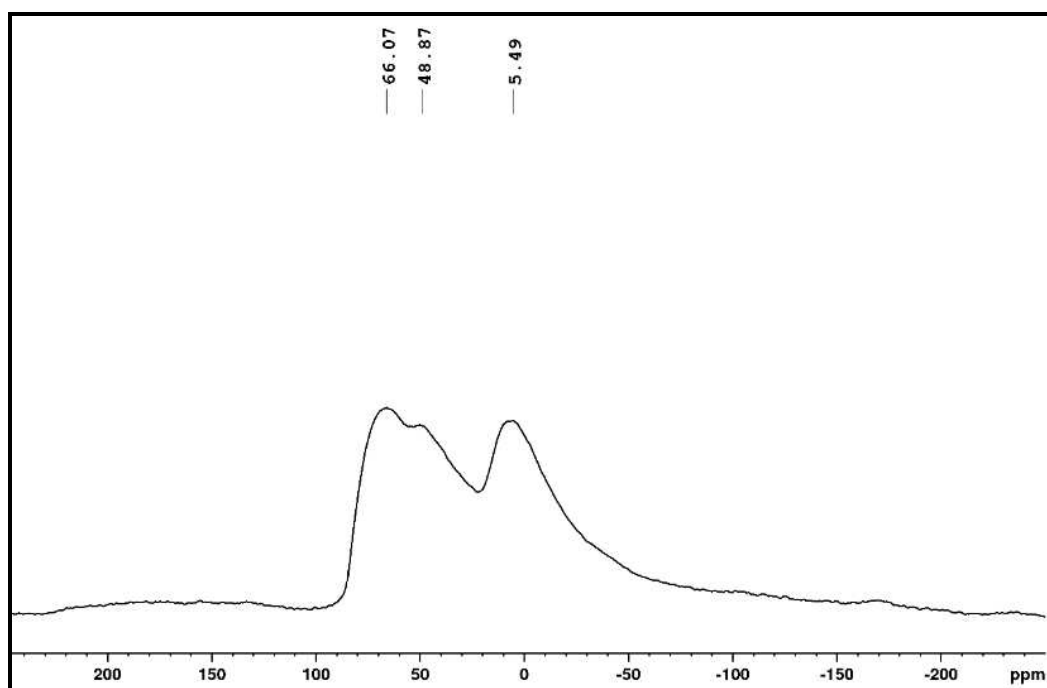


Fonte: Elaborado pelo autor.

No espectro de RMN de ^{27}Al obtido para o composto Nb-Cat observa-se sinal na região próxima a δ 5,49 ppm, que é característico de alumínio em sítios octaédricos (AlO_6) conforme descrito na literatura (CARMO, 2015; CHAGAS, 2015) (Figura 18). Observa-se também, um pico em aproximadamente δ 70,0 ppm, cujo sinal de deslocamento químico δ é atribuído ao alumínio em sítios AlO_4 (CARMO, 2015; CHAGAS, 2015; FEIFFER, 2010; ROELOFS, 2002).

É observado um sinal na região de δ 49,0 ppm, que é característico de alumínio em sítios tetraédricos distorcidos, conforme descrito para o suporte. A partir da integração dos picos verificou-se que a amostra Nb-Cat apresentaram a maior quantidade de alumínio em sítios AlO_6 , quando comparados com as quantidades de AlO_6 encontrados no suporte. Este fenômeno é atribuído a migração de íons alumínio ou transformação parcial da estrutura. Isso sugere que após a impregnação possa ter ocorrido uma substituição de alumínio por cátions de Nióbio e/ou Zinco nos sítios tetraédricos de alumínio, aumentando dessa forma a quantidade de espécies de alumínio octaédricos. A substituição deste tipo de cátions nos sítios tetraédricos quando há o uso da calcinação já é descrito na literatura por Marchi *et al* (MARCHI *et al*, 1998). Todavia, este dado pode ser considerado um indício da obtenção do material suportado.

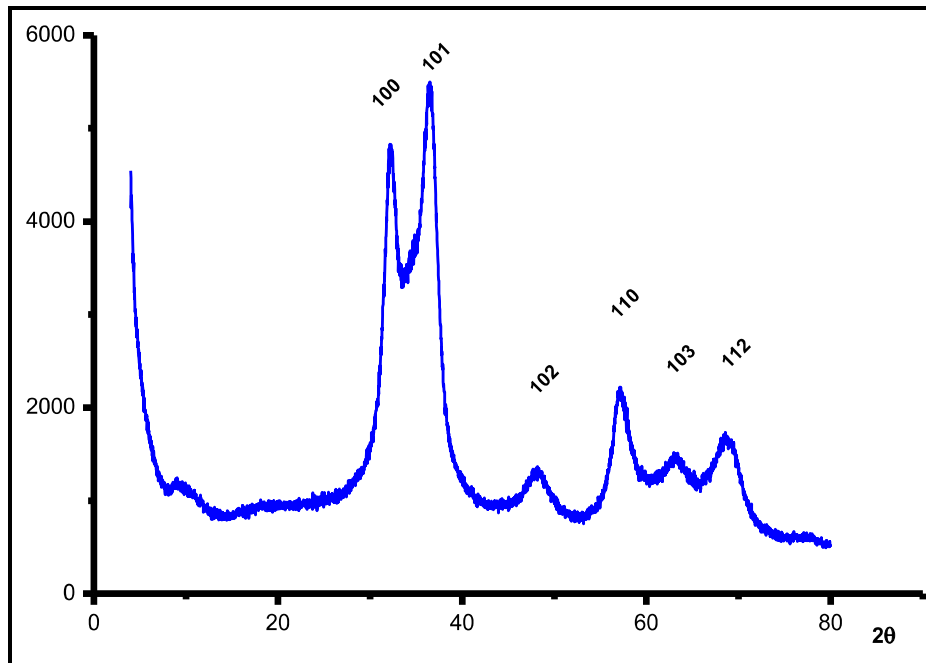
Figura 18 - Espectro de RMNES do núcleo de ^{27}Al para o composto Nb-Cat



Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise do Nb-Cat, obtido após procedimento de impregnação do oxalato de nióbio amoniacal aos suportes indicou pouca variação no perfil do difratograma obtido, não sendo observada, portanto, a formação de diferentes fases cristalinas na superfície do suporte (Figura 19).

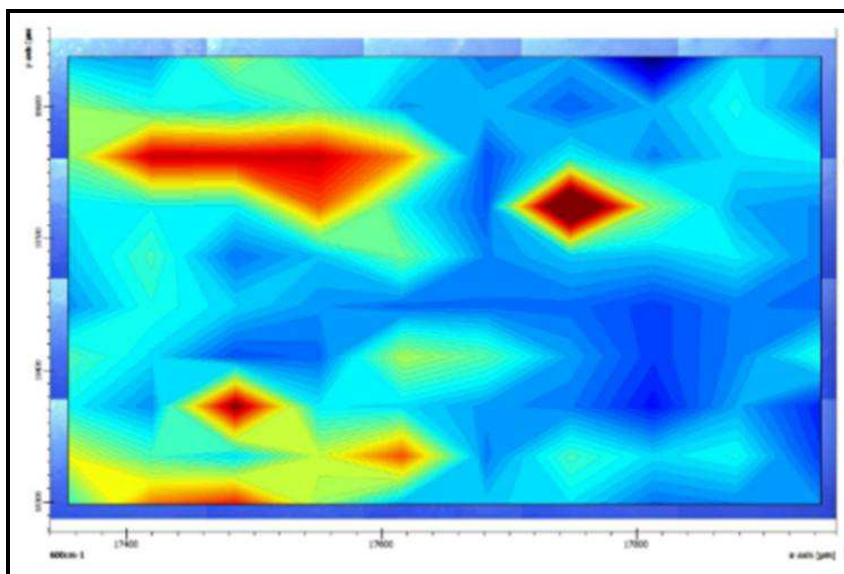
Figura 19 - Difratograma de Raios X para a estrutura do Nb-Cat



Fonte: Elaborado pelo autor.

Foi realizado o mapeamento de $750-990\text{ cm}^{-1}$ do espectro Raman da amostra, esta região foi escolhida, pois é nesta faixa que se encontra os sinais referentes as espécies Nb_2O_5 dispersos na superfície de suportes básicos, como é o caso dos óxidos mistos. Neste tipo de suporte ocorre a formação de espécies com geometria octaédrica distorcida (JEHNG, 1991). Verifica-se que o mapeamento Raman apresentou espectros com diferentes valores de intensidade das bandas referentes a fase ativa Nb_2O_5 em diferentes pontos (Figura 20). A interpretação qualitativa da imagem Raman mostra a alta homogeneidade da amostra, podendo-se observar pontos de máximo (regiões em vermelho e amarelo) distribuídos em quase toda a superfície analisada.

Figura 20 - Imagem Raman da contribuição das áreas espectrais entre 750-990 cm^{-1} do catalisador suportado Nb-Cat.



Fonte: Elaborado pelo autor

A Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) é uma técnica analítica usada na identificação e quantificação dos metais presentes em diferentes materiais. Ela se baseia-se na medida da intensidade da radiação eletromagnética emitida pelo vapor do elemento nas regiões do espectro eletromagnético visível e ultravioleta. Quando um átomo ou um íon é excitado pelo plasma ele retorna ao seu estado fundamental e emite a quantidade de energia absorvida que é característica de cada elemento. A determinação dos teores de zinco e alumínio no catalisador, bem como o teor de nióbio, foram determinados a partir desta análise.

Tabela 1 - Teores de Zn, Al e Nb no Nb-Cat, obtidas a partir de medidas com ICP-OES

Amostra	Zn	Al	Nb
Nb-Cat	61,14%	11,44%	4,52%

Fonte: Elaborado pelo autor

6 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE

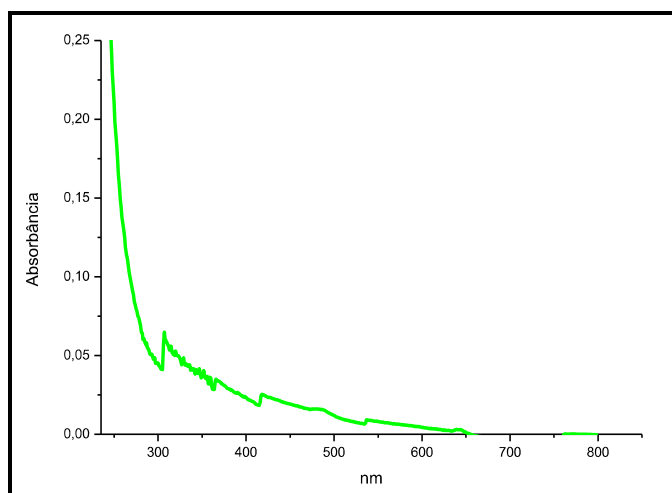
Para que fosse possível encontrar as condições ideais de trabalho, foi realizado vários testes de otimização do uso do catalisador que serão descritos mais adiante.

6.1 ANÁLISE DO ESPECTRO DE UV-VISÍVEL DO CATALISADOR

Através da análise do espectro de UV-visível, observamos em quais comprimentos de onda o Nb-Cat absorve.

Por esta análise, foi possível verificar que a maior absorção ocorre na região abaixo de 400nm, que corresponde ao ultravioleta (Figura 21), o que se mostrou em conformidade com os resultados empíricos, pois o processo de degradação ocorreu apenas quando foi utilizado radiação ultravioleta não sendo detectado degradação do corante quando se utilizou luz na região do visível.

Figura 21- Espectro UV-visível do Nb-Cat



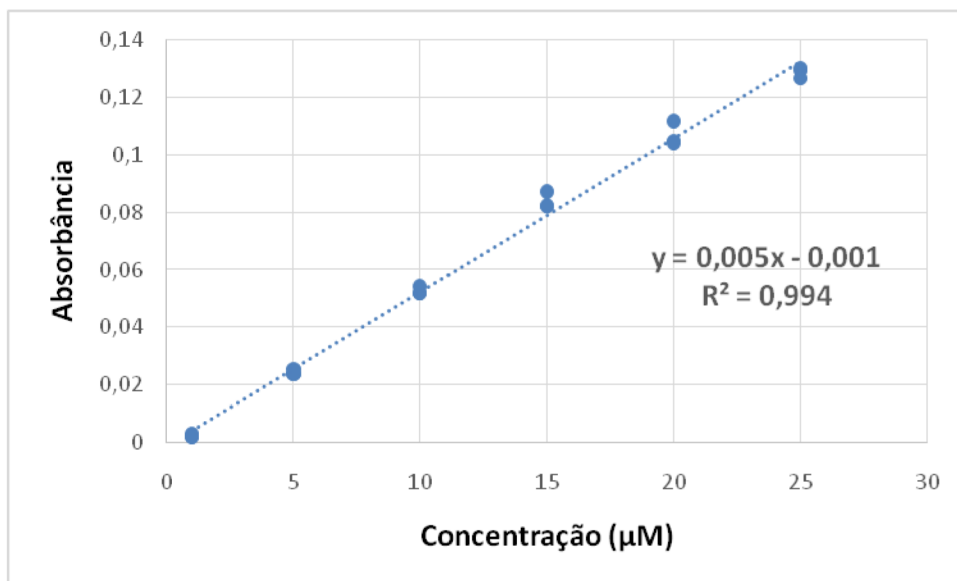
Fonte: Elaborado pelo autor.

Como o catalisador apresentou grande absorção na região do ultravioleta, foi possível dar sequência nos estudos de aplicação no processo de fotodegradação, visto que esta região apresenta um grande potencial energético que pode possibilitar a degradação de alguns tipos de moléculas.

6.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO

Para verificar o potencial de degradação do corante, foi necessário a construção de uma curva de calibração (figura 22). Para a construção da mesma foi utilizado concentrações de azul de metileno de 1, 5, 10, 15, 20 e 25 μM que é a concentração máxima utilizada nos experimentos. A curva foi construída a partir da regressão linear entre os pontos obtidos em 664 nm, comprimento de onda da absorbância máxima.

Figura 22 - Curva construída a partir das concentrações de azul de metileno diluídas



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observamos que o R^2 está muito próximo de 1 o que indica uma boa confiabilidade nos valores que serão obtidos através da equação da reta.

6.3 TEMPO DE ULTRASSOM

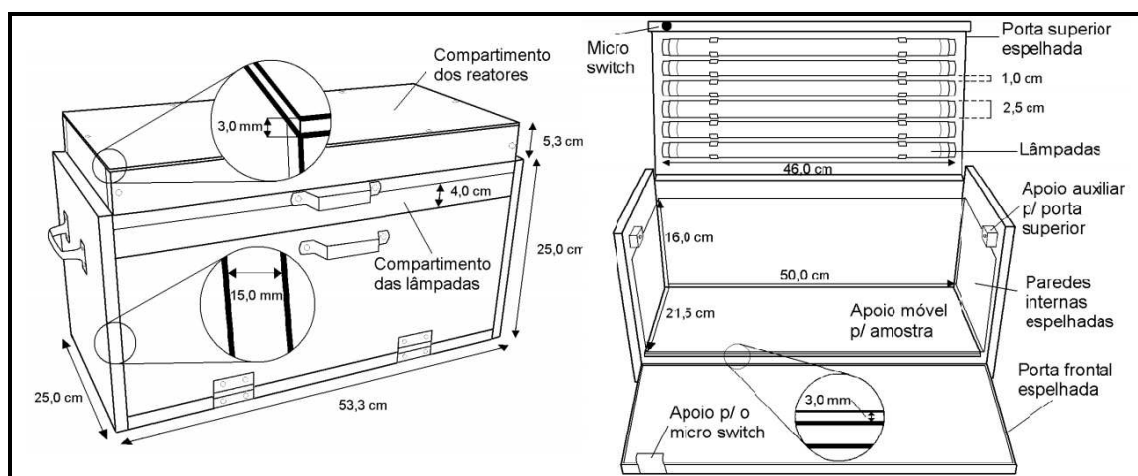
Para a realização do processo de degradação foi utilizado balões volumétricos de 10 mL, onde foi adicionado o catalisador e a solução de corante com concentração de 25 μM . Para que ocorresse uma maior distribuição do catalisador na solução, antes que fosse expostos a radiação UV-A, foi utilizado um equipamento de ultrassom com frequência de 25 KHz e potência de 220 Watts RMS, com o objetivo de dispersar o catalisador de forma mais homogênea possível na solução. Foi observado que os resultados possuíam maior linearidade quando o tempo de permanência no ultrassom era de 15 minutos, sendo que valores superiores

não apresentavam mudanças em relação a esse tempo. Em tempos inferiores a 15 minutos, os resultados possuem baixa linearidade, possivelmente devido à baixa dispersão do catalisador no meio. Desta forma, o tempo ideal de exposição ao ultra-som foi de 15 minutos.

6.4 REATOR FOTOQUÍMICO

Passado 15 minutos de permanência do balão com a solução de azul de metileno no ultrassom, as amostras foram levadas para um reator fotoquímico (Figura 23) contendo 6 lâmpadas de luz negra de 15 W essas lâmpadas emitem radiação UV-A em torno de 365 nm, próximo ao comprimento de onda emitido pela radiação natural do sol. As medidas de emissão das lâmpadas foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Vis (modelo USB 2000, Ocean Optics, USA), equipado com fibra óptica e detector CCD (1601PC, Shimadzu, Kyoto, Japan).

Figura 23 - Reator fotoquímico



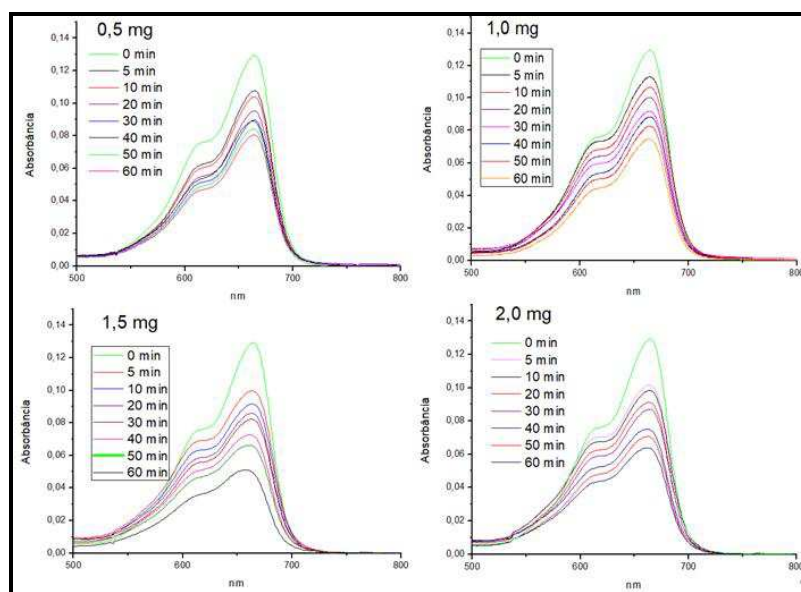
Fonte: Vaz e Oliveira (2008).

6.5 CONCENTRAÇÃO DO CATALISADOR

Com objetivo otimizar a quantidade de catalisador que deve ser utilizada para obter o melhor resultado de degradação, foram testadas 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 mg de catalisador para cada mL de solução de azul de metileno 25 μ M. Os tempos de permanência de cada balão no reator fotoquímico são de 10, 20, 30, 40, 50, 60 minutos. Todos os tempos foram feitos em triplicata.

Em todas as concentrações ocorreu a degradação do corante, o que pode ser observado com a redução da absorbância em 664 nm (Figura 24). A partir da análise da porcentagem de corante degradado em cada experimento, foi possível identificar a melhor concentração para dar sequência nas próximas etapas.

Figura 24 - O comprimento de onda versus a absorbância, durante o período de degradação em tempos de 0 até 60 minutos com intervalo de 10 minutos, utilizando 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 mg de catalisador para cada mL de solução de corante azul de metileno 25 μ M



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 2 - Dados obtidos a partir da análise do UV-visível durante a degradação da solução de corante utilizando 0,5 mg de catalisador para cada mL de solução

Tempo (min)	Absorbância	Concentração em (μM) cada instante	% degradada
0	0,13657	25	0
10	0,10384	20,968	16,128
20	0,09529	19,258	22,968
30	0,08977	18,154	27,384
40	0,08887	17,974	28,104
50	0,08411	17,022	31,912
60	0,08054	16,308	34,768

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 3 - Dados obtidos a partir da análise do UV-visível durante a degradação da solução de corante utilizando 1,0 mg de catalisador para cada mL de solução

Tempo (min)	Absorbância	Concentração em (μM) cada instante	% degradada
0	0,13657	25	0
10	0,10652	21,504	13,984
20	0,10039	20,278	18,888
30	0,09183	18,566	25,736
40	0,08836	17,872	28,512
50	0,08269	16,738	33,048
60	0,07494	15,188	39,248

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 4 - Dados obtidos a partir da análise do UV-visível durante a degradação da solução de corante utilizando 1,5 mg de catalisador para cada mL de solução

Tempo (min)	Absorbância	Concentração em (μM) cada instante	% degradada
0	0,13657	25	0
10	0,09171	18,542	25,832
20	0,0858	17,36	30,56
30	0,08212	16,624	33,504
40	0,07216	14,632	41,472
50	0,06567	13,334	46,664
60	0,0493	10,06	59,76

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 5 - Dados obtidos a partir da análise do UV-visível durante a degradação da solução de corante utilizando 2,0 mg de catalisador para cada mL de solução

Tempo (min)	Absorbância	Concentração em (μM) cada instante	% degradada
0	0,13657	25	0
10	0,09834	19,868	20,528
20	0,09106	18,412	26,352
30	0,05928	12,056	51,776
40	0,07484	15,168	39,328
50	0,07043	14,286	42,856
60	0,06367	12,934	48,264

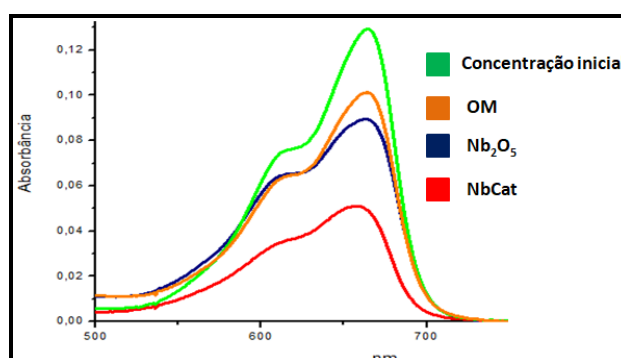
Fonte: Elaborado pelo autor.

Através dos gráficos e das tabelas é possível observar que dentro do período de 60 minutos ocorreu um aumento da velocidade de degradação proporcional ao aumento da concentração de catalisador utilizada. A concentração de 1,5 mg de catalisador por mL de solução apresentou melhor resultado dentro do período de 60 minutos analisado, quando comparado as concentrações 0,5 mg e 1,0 mg. Este fenômeno ocorre devido ao aumento da absorção de fótons pelo aumento da quantidade de catalisador, que gera mais pares de elétrons-furos e, conseqüentemente, aumenta a atividade de fotodegradação. Porém, quando analisamos a concentração de $2,0 \text{ mg.mL}^{-1}$ percebemos que o mesmo possui eficiência inferior a concentração de $1,5 \text{ mg.mL}^{-1}$. Isso pode estar relacionado com o aumento da área total da superfície ativa com o aumento da dosagem do catalisador. Ao mesmo tempo, devido a um aumento na turbidez da suspensão, há uma diminuição na penetração da luz UV como um resultado do aumento do efeito de espalhamento e, portanto, o volume fotoativado da suspensão diminui (DANESHVAR, 2004).

6.6 COMPARAÇÃO

Quando comparamos a eficiência do Nb_2O_5 puro na ausência do suporte ou do suporte na ausência do Nb_2O_5 percebemos uma redução abrupta na capacidade de degradação (Figura 25), podemos atribuir isso ao fato que a formação de um novo composto suportado aumenta a eficiência dos mesmos.

Figura 25 - Concentração inicial em verde. Comparação entre o suporte puro em laranja o Nb₂O₅ Puro em azul e o Nb-Cat durante o intervalo de degradação de 60 minutos



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 6 - Concentrações após 60 minutos de degradação

Material utilizado	Absorbância	Concentração em (µM) após 60 minutos	% degradada
Óxido misto puro	0,10118	20,436	18,256
Nb₂O₅	0,08949	18,098	27,608
Nb-Cat	0,0493	10,06	59,76

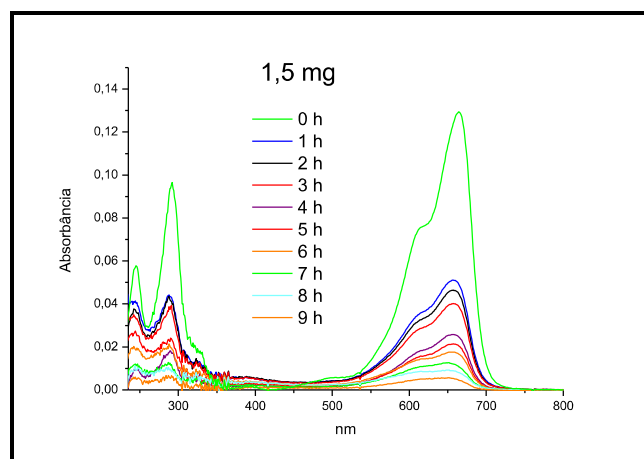
Fonte: Elaborado pelo autor.

6.7 ELIMINAÇÃO DE GRUPOS CROMÓFOROS

De posse dos tempos de homogeneização no ultra-som e da concentração em que o catalisador apresenta melhor atividade, deu-se início o estudo da degradação completa do corante, convertendo o mesmo em substâncias não prejudiciais. O principal recurso utilizado para acompanhar esse processo foi o UV-visível. Para este, foi utilizado uma solução de 25 µM de azul de metileno idêntica a utilizada nos experimentos anteriores. A concentração de catalisador foi a 1,5 mg por mL de solução. Foi utilizado balões volumétricos de 10 mL onde foram adicionados o catalisador e a solução. Após a mistura permanecer por 15 minutos no ultra-som para que se ocorra uma melhor dispersão do catalisador na solução, ela foi então levada para o reator fotoquímico. Foi preparadas amostras em triplicata para os tempos de permanência de 1 hora até 9 horas de exposição, as amostras foram retiradas da caixa a cada

hora, após a centrifugação para a remoção do catalisador, foram então analisadas no equipamento de UV-visível (Figura 26).

Figura 26 - O comprimento de onda λ de absorção versus a absorbância, durante o período de degradação em tempos 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9 h, utilizando 1,5 mg de catalisador para cada mL de solução de corante azul de metileno 25 μM



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 7 - Dados obtidos a partir da análise do UV-visível durante a degradação da solução de corante azul de metileno 25 μM , utilizando 1,5 mg de catalisador para cada mL de solução por períodos superiores a 1 hora

Tempo (horas)	Absorbância	Concentração em (μM)	% degradada
0	0,13657	25	0
1	0,0493	10,06	59,76
2	0,04482	9,164	63,344
3	0,03882	7,964	68,144
4	0,02467	5,134	79,464
5	0,02051	4,302	82,792
6	0,01669	3,538	85,848
7	0,0108	2,36	90,56
8	0,008	1,8	92,8
9	0,00452	1,104	95,584

Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao comparar as curvas da Figura 26 no tempo 0 com o tempo 9 horas, observa-se o desaparecimento de todas as bandas do AM, o que pode indicar que esta ocorrendo um processo de mineralização.

6.8 RECUPERAÇÃO DO CATALISADOR

Para verificar a possibilidade de reuso do catalisador foram realizados três ciclos catalíticos, utilizado o mesmo catalisador, partindo nos três casos de uma solução de 25 μM de azul de metileno, ao fim de cada ciclo o catalisador era seco em estufa a 60°C durante 48 h. Esses estudos revelaram que a atividade do catalisador se manteve satisfatória, sendo que no terceiro reuso ele ainda manteve 80% da capacidade de degradação em comparação com a primeira utilização, evidenciando que o Nb_2O_5 suportado em óxido misto tem capacidade de ser reaplicado em reações de fotodegradação. Essa habilidade está em conformidade com os princípios-chave da química verde.

Tabela 8 - Tabela de reutilização do catalisador

Número de uso do catalisador	Absorbância	Concentração em (μM) após 60 minutos	% degradada
Primeiro uso	0,0439	8,98	64,08
Segundo uso	0,0493	10,06	59,76
Terceiro uso	0,05943	12,086	51,656

Fonte: Elaborado pelo autor.

6.9 TESTES DE CONTROLE

Com o intuito de verificar se o catalisador poderia ser ativado de forma eficiente por outras formas de energia, foram realizados alguns testes descritos na Figura 27. Verificou-se através do teste 1, que a temperatura elevada não influencia no processo de degradação dentro dos períodos analisados, demonstrando assim que o catalisador não é ativado quando se aumenta a temperatura. No teste 2, foi possível observar que não estava ocorrendo interferências de outras fontes de energia dentro do reator fotoquímico, visto que quando a luz UV foi impedida de atingir o catalisador a reação não ocorreu. No teste 3, foi possível

observar que, de fato, não ocorreu degradação em comprimentos de onda na região do visível próximo ao UV, isso ocorre porque o Nb-Cat absorve pouco na região do violeta e azul (Figura 20), também se deve levar em conta que as ondas eletromagnéticas na região do visível são menos energéticas, necessitando assim de períodos mais longos para apresentarem resultados.

No teste 4, que foi realizado sem o uso do catalisador, nota-se que apesar da luz UV por si só possuir capacidade de degradação (CASSARES; PETRELLA, 2013), ela demanda tempos muito longos, que em alguns casos pode levar vários anos para destruir um composto colorido. Tempos dentro de um período de 10 h, considerados neste trabalho, a luz UV não apresenta poder de degradação perceptível. No teste 5, observa-se a estabilidade do corante e a necessidade de luz UV para a ativação do catalisador. Como conclusões parciais dos testes de controle, pode-se denotar a eficiência do catalisador na degradação do corante estudado e a necessidade de radiação UV para que ocorra sua ativação.

Figura 27 - Testes de controle

Quadro de Controle	
Tipo de teste	Resultado
Teste 1- Aquecimento da solução de azul de metileno com catalisador (80 °C por 10h na ausência de luz).	Não foi observado degradação do corante nessas condições
Teste 2- Permanência da solução em um balão volumétrico envolvido por papel alumínio dentro do reator fotoquímico ligado por 10h.	Não foi observado degradação do corante nessas condições
Teste 3- Exposição da solução com catalisador a luz violeta e azul por 10h cada uma.	Não foi observado degradação do corante nessas condições
Teste 4- Permanência da solução de corante sem catalisador por 10h dentro do reator fotoquímico ligado.	Não foi observado degradação do corante nessas condições
Teste 5- Solução com catalisador em ambiente escuro por 3 meses.	Não foi observado degradação do corante nessas condições

Fonte: Elaborado pelo autor.

7 EXPOSIÇÃO A ENERGIA SOLAR

De posse de todos os dados obtidos, deu-se início aos testes com luz solar (figura 28), como abordado anteriormente a luz solar tem como uma de suas componentes a luz ultravioleta. Como o catalisador apresentou uma boa eficiência utilizando luz ultravioleta artificial, o próximo passo foi verificar os resultados quando exposto a luz solar. Os testes foram realizados no mês de junho em um dia ensolarado sem nuvens, a média da radiação solar em junho na cidade de juiz de fora é $3,11 \text{ kWh.m}^{-2} \times \text{dia}$ (Borges, 2013).

Os dados obtidos foram muito satisfatórios (Tabela 9), obtivemos mais de 98,8% de degradação em 3 h, o que corresponde a apenas um terço do tempo que foi gasto utilizando radiação UV-A artificial. Visto que em nenhum momento foi adicionado nenhum outro agente além do próprio catalisador, mais uma vez o processo demonstrou estar em conformidade com a química verde.

Tabela 9 - Dados obtidos a partir da análise do UV-visível durante a degradação da solução de corante utilizando energia solar com 1,5 mg de catalisador para cada mL de solução por períodos superiores a 1 hora

Tempo (horas)	Absorbância	Concentração em (μM)	% degradada
0	0,13657	25	0
1	0,028	5,8	76,8
2	0,0115	2,5	90
3	0,0014	0,48	98,08

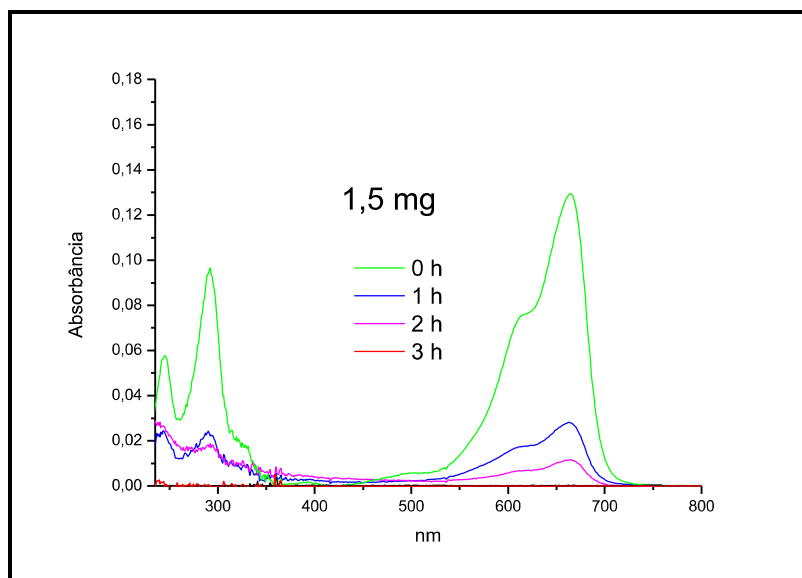
Fonte: Elaborado pelo autor.

8 MINERALIZAÇÃO (OU POA)

O espectro de absorção no UV-VIS do AM (Figura 28) revela duas bandas de absorção mais intensas em torno de 664 e 612 nm, a banda em 664 é característica do sistema conjugado do grupo heterociclo N-S, já a banda localizada em 612 nm esta associada ao dímero do AM. As outras duas bandas de menor intensidade uma em 291 nm que caracteriza a estrutura da fenotiazina e a outra em 245 nm na região UV pertencem a aromáticos e policíclicos aromático. (WANG *et al*, 2018).

Durante o processo de degradação, a intensidade de todas essas quatro bandas de absorção diminui gradualmente de forma quase sincronizada, sem revelar nenhuma nova banda nos espectros de absorção do AM, o que indica que esse processo não produz subproduto intermediário estável dentro das condições estabelecidas. Podemos concluir que a estrutura do AM foi atacada por radicais e oxidada para abrir o anel fragmentando-se em seguida em pequenas moléculas intermediárias que passarão por um processo de mineralização.

Figura 28 - O comprimento de onda versus a absorbância, durante períodos de degradação superiores a 1h, utilizando energia solar e 1,5 mg de catalisador para cada mL de solução.



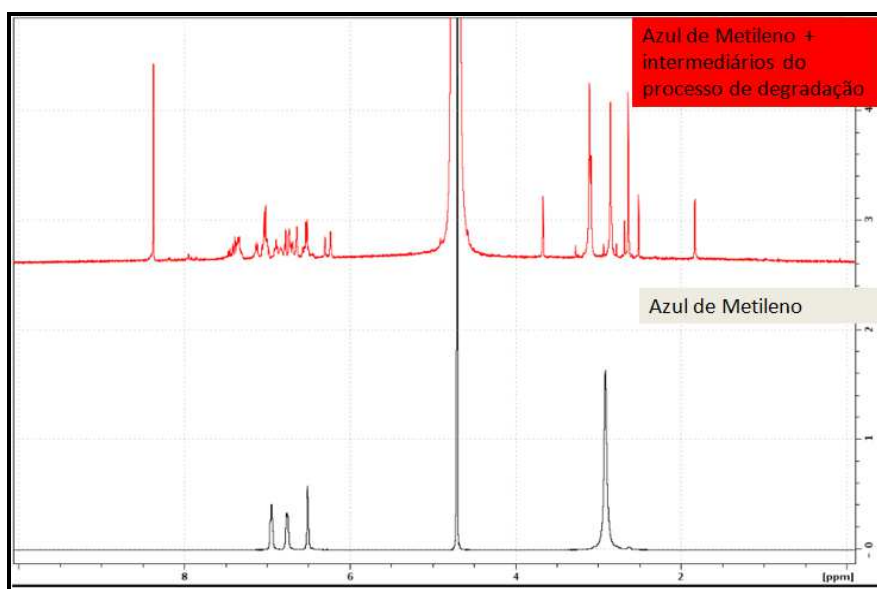
Fonte: Elaborado pelo autor.

8.1 ESTUDO DOS INTERMEDIÁRIOS

Os intermediários formados no meio reacional foram submetidos à análise por espectroscopia de RMN de ^1H (Figura 29) com o intuito de caracterizar e detectar a presença destes no meio. A técnica utilizada fornece dados das estruturas moleculares dos compostos formados e fornece indícios da presença dos intermediários, mesmo em misturas complexas. Os resultados obtidos foram comparados com dados de espectrometria de massas por MALDI-TOF (SHIRAFUJI *et al.*, 2015; 2017) (Figura 31).

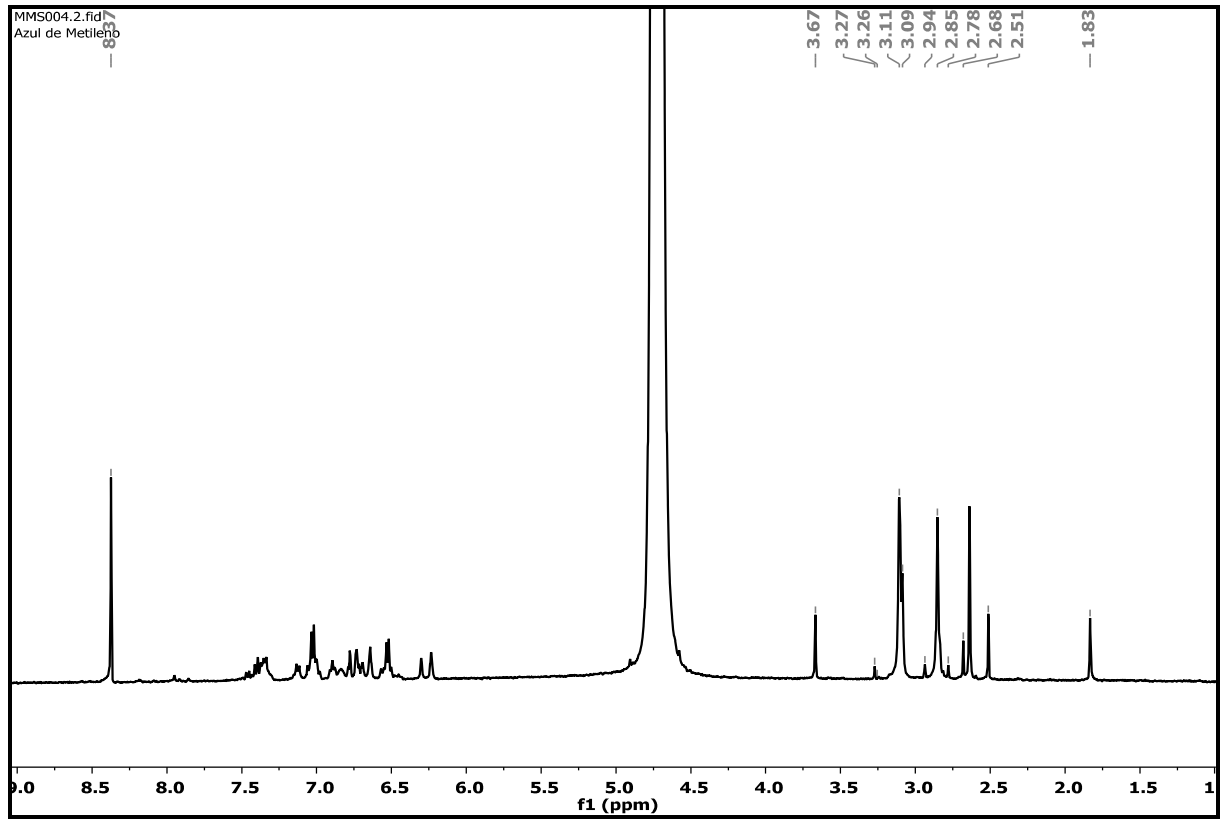
A análise do espectro de RMN de ^1H mostrou a presença de hidrogênios metílicos ligados a nitrogênios de funções amina e amida entre δ 1,83 e 3,27 ppm (figura 30) e de sinais de absorção na região dos aromáticos em torno de 6-8 ppm referentes as estruturas principais dos fragmentos. Devido à falta de simetria nas estruturas moleculares, a região dos hidrogênios aromáticos apresentou sinais sobrepostos e, por isso, não foi possível fazer atribuição de sinais. A presença de carga no nitrogênio em alguns fragmentos pode estar relacionada a blindagem de hidrogênios metílicos, por isso, eles foram observados no espectro em regiões diferentes dos outros radicais metila. Um simpleto em δ 8,37 ppm indicou a presença do hidrogênio característico de grupo formamida de um intermediário (Figura 31-C).

Figura 29 - Espectro de RMN de H^1 antes e no decorrer do processo de degradação



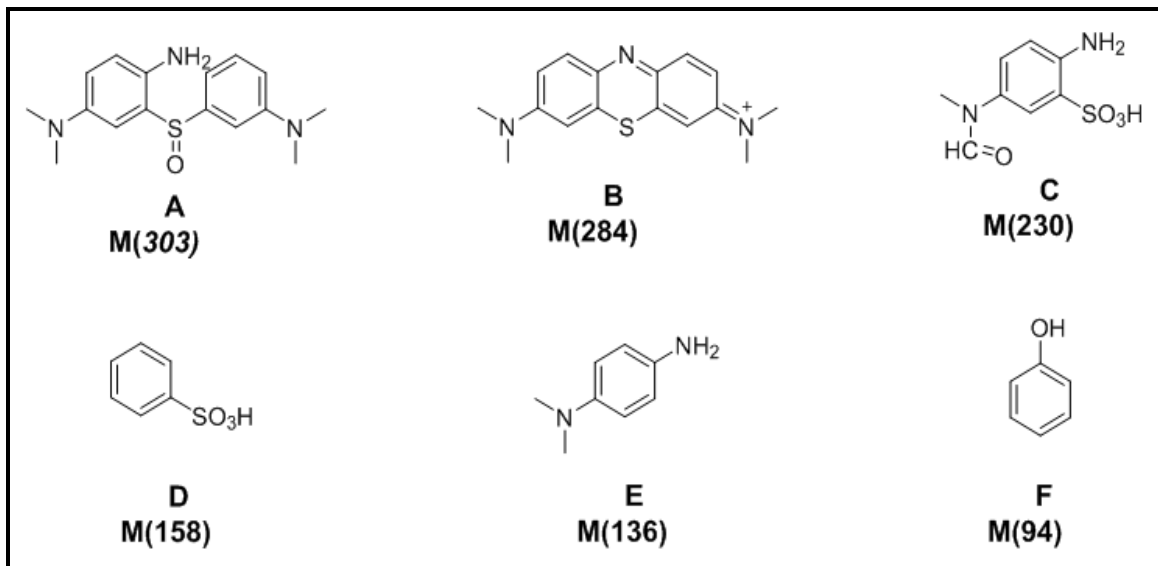
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 30 - Espectro de RMN de H^1 no decorrer do processo de degradação



Fonte: Elaborado pelo autor.

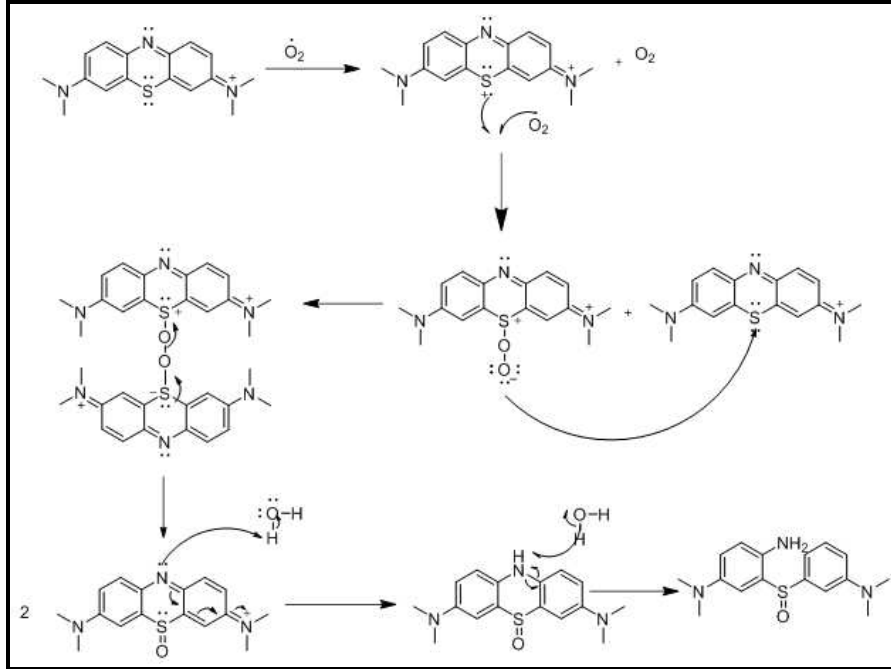
Figura 31 – Intermediários detectados através do MALDI-TOF MS por Shirafuji et al.



Fonte: Elaborado pelo autor.

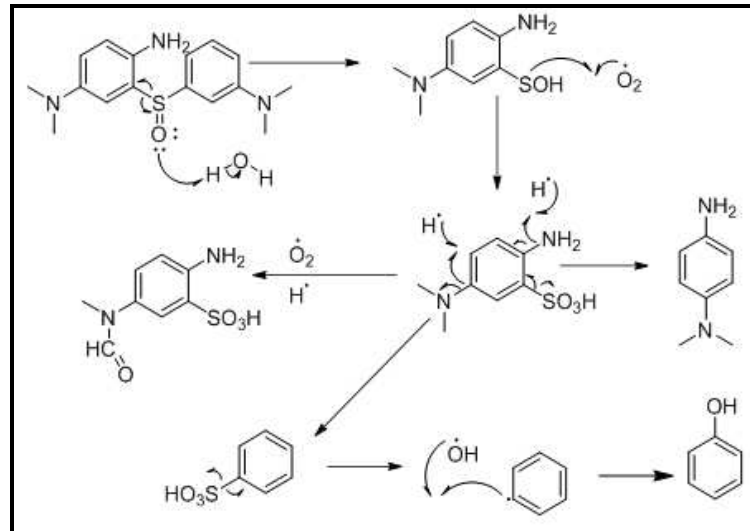
8.2 PROPOSTA DE MECANISMO DE FRAGMENTAÇÃO DO AM

Figura 32 - Abertura do anel



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 33 - Fragmentação da estrutura



Fonte: Elaborado pelo autor.

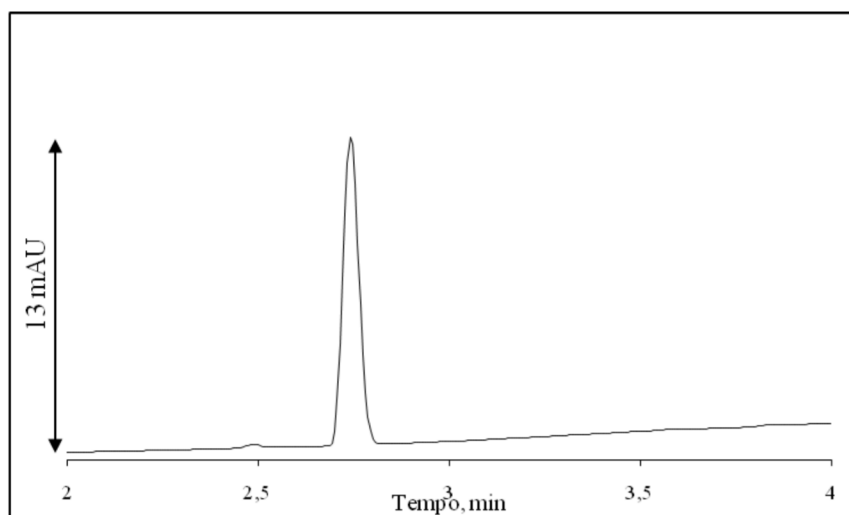
8.3 DETERMINAÇÃO DE NITRATO

Com o intuito de investigar o processo de mineralização, além dos espectros de UV-visível que mostram o desaparecimento dos grupos aromáticos na região abaixo de 400 nm (figura 28), utilizou-se a técnica de eletroforese capilar de zona onde foi possível identificar a formação de nitratos, isso ocorre na etapa final do processo de degradação, onde todas as substâncias orgânicas são convertidas em substâncias inorgânicas.

Para a determinação qualitativa do íon nitrato NO_3^- na amostra de azul de metileno, utilizou-se um eletrólito composto por 40 mmol L^{-1} de TRIS e 20 mmol L^{-1} de HCl, em pH 8,20. As condições operacionais foram: cartucho contendo o capilar mantido a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, injeção hidrodinâmica de 25 mbar por 5 s, comprimento de onda de detecção correspondendo a 210 nm e voltagem aplicada de -25 kV . O capilar utilizado foi de sílica fundida revestido com poliimida com 35 cm ($26,5 \text{ cm}$ de comprimento efetivo) x $75 \text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro interno x $375 \text{ }\mu\text{m}$ diâmetro externo.

Ao injetar uma solução de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de NO_3^- sob as condições mostradas anteriormente, encontrou-se o eletroferograma mostrado na Figura 34.

Figura 34 - Eletroferograma para uma solução $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de NO_3^-

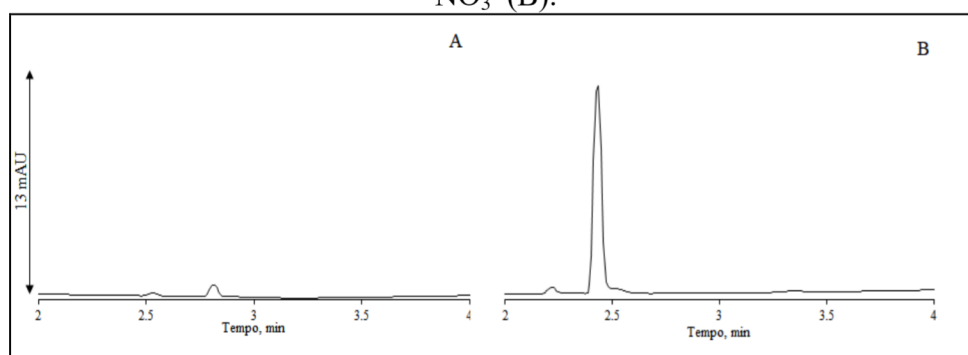


Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando-se a Figura 34, percebeu-se a presença de um pico em 2,8 minutos, correspondente ao NO_3^- . De modo a avaliar esse eletrólito para a amostra de AM, fez-se a injeção da mesma sob as mesmas condições descritas anteriormente. O resultado é mostrado na Figura 35A, que mostra que houve um pico em 2,8 minutos, tempo de migração próximo

ao NO_3^- na Figura 34. Com o objetivo de confirmar que esse pico se tratava do analito, uma quantidade conhecida da solução de NO_3^- foi adicionada à amostra de AM de forma que a sua concentração final fosse igual a $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, Figura 35B. Comparando-se as Figuras 35A e 35B, o pico da Figura 34B mostrou aumento de intensidade em relação à Figura 35A, concluindo-se que o pico em questão se tratava do NO_3^- . Assim, comprovou-se qualitativamente a presença do íon NO_3^- na amostra de AM.

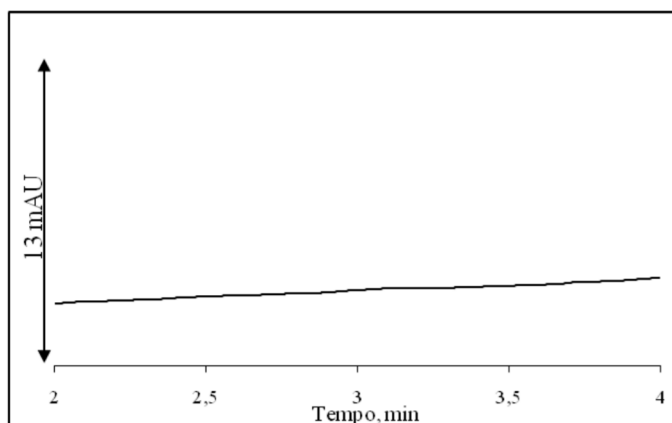
Figura 35 - Eletroferograma para a amostra de AM (A) e AM adicionado de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de NO_3^- (B).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para certificar que o NO_3^- não é originário de resíduos do catalisador, uma solução aquosa do mesmo foi injetada sob as mesmas condições da solução de AM, conforme o eletroferograma da Figura 36. Como pode ser visto nessa figura, não foi possível visualizar picos na região do pico do nitrato, como mostrado nas Figuras 34 e 35, o que demonstra que este não é oriundo do catalisador, sendo devido, então, à degradação do AM.

Figura 36 - Eletroferograma para a solução aquosa do catalisador.

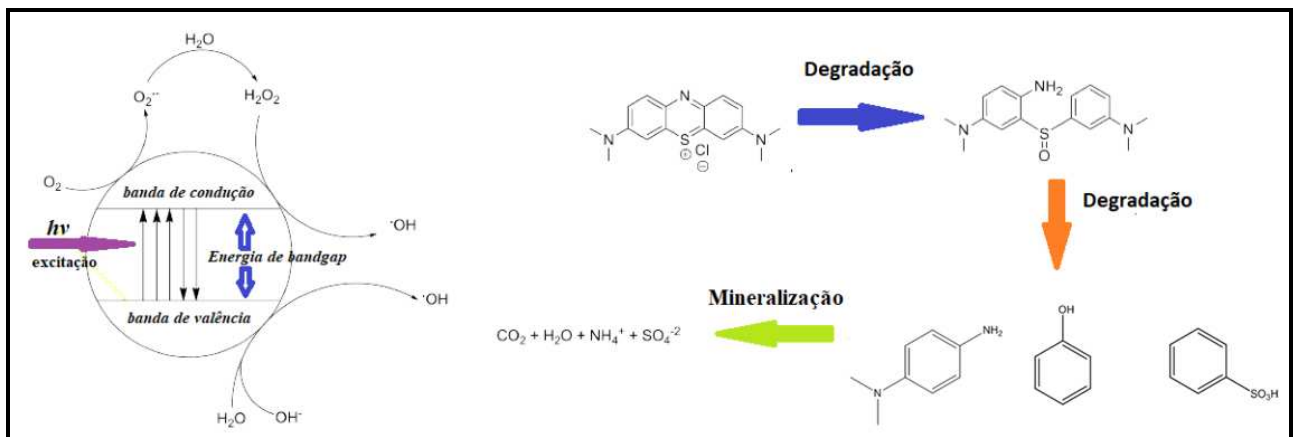


Fonte: Elaborado pelo autor.

As análises por Eletroforese Capilar foram realizadas em parceria com Prof. Marcone Augusto Leal de Oliveira do grupo de Química Analítica e Quimiometria (GQAQ) do departamento de química da Universidade Federal de Juiz de Fora.

A degradação completa, ou mineralização (figura 37), leva à conversão de carbono orgânico em CO_2 gasoso inofensivo e de heteroátomos de nitrogênio e enxofre em íons inorgânicos, tais como nitrato e sulfato, respectivamente.

Figura 37 - Processo de mineralização da molécula



Fonte: Elaborado pelo autor.

9 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizada a síntese do catalisador de Nb_2O_5 suportado em óxidos mistos, sua caracterização, além da realização de um estudo sobre sua aplicação no processo de fotodegradação do corante azul de metileno. A caracterização do catalisador, suporte e precursor foi realizada através das técnicas de espectroscopia na região do infravermelho, difração raios-x de policristais, espectroscopia Raman e ressonância magnética nuclear do estado sólido apontando dados compatíveis com a literatura.

O estudo do processo de degradação utilizando apenas Nb_2O_5 suportado aponta que a quantidade de catalisador suportado e sua dispersão na solução influenciam diretamente na velocidade em que ocorre a degradação. Sendo assim, foi necessário utilizar quantidades que permitam um melhor contato entre a solução de corante e o catalisador de forma que a radiação UV consiga alcançar o maior número de partículas possível. A possibilidade de utilizar energia solar para realização do processo de degradação viabiliza ainda mais o uso do catalisador, visto que isto reduz drasticamente os custos e o tempo gasto com o tratamento do resíduo colorido.

O catalisador suportado também apresentou melhor resultado do que o uso de Nb_2O_5 puro, isso pode ser atribuído a participação do suporte na degradação, da dispersão e formação da nova espécie de composto. As principais vantagens que podemos apontar para a utilização Nb-Cat é sua maior eficiência, menor custo, visto que utilizamos apenas 10% da massa de Nb_2O_5 na superfície do suporte e o mais importante não são necessários aditivos, além da possibilidade de reutilização do catalisador. Através dos dados obtidos na literatura e pelas técnicas de RMN de ^1H e eletroforese capilar de zona, pôde-se propor etapas do processo completo de mineralização.

Este estudo aponta que o uso do Nb-Cat em processos de degradação está em conformidade com os princípios da química verde. Como utilizou-se o azul de metileno que é uma molécula complexa e resistente, acredita-se que o catalisador é promissor para o estudo de degradação de moléculas menos resistentes como as utilizadas em pesticidas e outros poluentes orgânicos.

REFERÊNCIAS

- ABELLO, S.; MEDINA, F.; TICHIT, D.; PEREZ-RAMIREZ, J.; RODRIGUEZ, X.; SUEIRAS, J. E.; SALAGRE, P.; CESTEROS, Y. Study of alkaline-doping agents on the performance of reconstructed Mg–Al hydrotalcites in aldol condensations. **Applied Catalysis**, v. 281, p. 191–198, 2005.
- ABIT TÊXTIL E CONFECÇÕES. Disponível em: <https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>. Acesso em: 05 de jun. 2019.
- AGRAWAL, S.; TIPRE, D.; PATEL, B.; DAVE, S. Optimization of triazo acid black 210 dye degradation by providencia sp. **SRS82 and elucidation of degradation pathway**, v. 49, p.110-119, 2014.
- ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de Química**: questionando a vida moderna o meio ambiente. 3 ed. Guanabara: Bookman, 2006.
- AZEVEDO, E. B. Poluição e tratamento de água. **Química Nova na Escola**, n. 10, p. 21-25, 1999.
- BALOGH, B. S.; PEDRIALI, C. A.; BABY, A. R.; VALASCO, M. V. R.; KANEKO, T. M. Proteção à radiação ultravioleta: recursos disponíveis na atualidade em fotoproteção. **An Bras Dermatol**, n. 86, v. 4, p. 732-42, 2011.
- BORGES, Leandro da Motta. **Dimensionamento e Gestão de Energia Solar Fotovoltaica Para Aplicação em Sistemas Automatizados Isolados da Rede Elétrica**. 2013. Dissertação de Mestrado em Sistemas Eletrônicos. Faculdade de engenharia, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2013.
- BRASIL. Lei Federal nº 9.433 de 8 de janeiro de 1997 - Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989. **Diário Oficial da União**, Brasília – DF, janeiro de 1997.
- BRAÚNA, C. H. C.; MOTA, S.; SANTOS, A. B. Descoloração reductiva do corante azo RR2 na ausência e presença de mediador redox e acceptor de elétrons nitrato. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 14, n. 2, p. 275- 284, 2009.
- BROWN, Theodore; LEMAY, H. Eugene; BURSTEN, Bruce E. **Química: a ciência central**. 9 ed. Fortaleza: Prentice-Hall, 2005.
- CARMO, W. R.; FISCHER-HADDAD, J.; CHAGAS, L. H.; BELTRAO, M. S. S.; DE CARVALHO, G. S. G.; OLIVEIRA, L. C. A.; SOUZA, T. E.; LEITAO, A. A.; DINIZ, R. Effect of precursor synthesis on the physicochemical properties of Zn–Mg–Al mixed oxides. **Applied Clay Science**, v. 116-117, p. 31-38, 2015.

CARMO, Weberton Reis do. **Estudo estrutural e determinação de propriedades físico químicas de calcinados a partir das hidrotalcitas do tipo Mg–Zn–Co₃**. 2016. Tese de doutorado em Química. Faculdade de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2016.

CASSARES, N. C.; PETRELLA, Y. L. M. M. Influência da radiação de luz sobre acervos museológicos. **Anais do Museu Paulista**, v. 9. p. 177-192, 2003.

CAVANI, F.; TRIFIRÓ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, p. 173-301, 1991.

CARRIAZO, D.; DEL ARCO, M.; GARCIA-LOPEZ, E.; MARCI, G.; MARTIN, C.; PALMISANO, L.; RIVES, V. Zn,Al hydrotalcites calcined at different temperatures: preparation, characterization and photocatalytic activity in gas–solid regime. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 342-343, p. 83-90, 2011.

CHACÓN, J. M.; LEAL, M.T.; SÁNCHEZ, M.; BANDALA, E. R. Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-Fenton process. **Dyes and Pigments**, v. 69, p. 144-150, 2006.

CHAGAS, Luciano Honorato. **Produção, caracterização e determinação de propriedades físico-químicas de catalisadores e suportes utilizados em processos de hidrotratamento**. 2013. Tese de doutorado em Química. Faculdade de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2013.

CHAGAS, L. H.; DE CARVALHO, G. S. G.; DO CARMO, W. R.; SAN GIL, R. A. S.; CHIARO, S. S. X.; LEITAO, A. A.; DINIZ, R.; DE SENA, L. A.; ACHETE, C. A. MgCoAl and NiCoAl LDHs synthesized by the hydrothermal urea hydrolysis method: structural characterization and thermal decomposition. **Materials Research Bulletin**, v. 64, p. 207-215, 2015.

CHEN, J.; CEN, J.; XU, X.; LI, X. The application of heterogeneous visible light photocatalyst in organic synthesis. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, p. 349-362, 2015.

CORRÊA, M. P. Solar ultraviolet radiation: properties, characteristics and amounts observed in Brazil and South America. **Anais Brasileiros de Dermatologia**, v. 90, n. 3, p. 297-313, 2015.

GRASSI, M. T. As águas do planeta terra. **Química Nova na Escola**, v.45, n. 1, p. 31-40, 2001.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

CORMA, A.; FORNES, V.; MARTIN–ARANDA, R. M.; REY, F. Determination of base properties of hydrotalcites: condensation of benzaldehyde with ethyl acetoacetate. **Journal of Catalysis**, v. 134, p. 58–65, 1992.

COSTA, D. G.; ROCHA, A. B.; DINIZ, R.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S. X.; LEITAO, A. A. Structural model proposition and thermodynamic and vibrational analysis of hydrotalcite-like compounds by DFT calculations. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 111, p. 14133-14140, 2010.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, p. 300-311, 1998.

CRIVELLO, M.; PEREZ, C.; FERNANDEZ, J.; EIMER, G.; HERRERO, E.; CASUSCELLI, S.; RODRIGUEZ-CASTELLON, E. Synthesis and characterization of Cr/Cu/Mg mixed oxides obtained from hydrotalcite-type compounds and their application in the dehydrogenation of isoamylic alcohol. **Applied Catalysis A: General**, v. 317, p. 11-19, 2007.

DANESHVAR, N.; SALARI, D.; KHATAEE, A. R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 162 p. 317-322, 2004.

DEBECKER, D. P.; GAIGNEAUX, E. M.; BUSCA G. Exploring, tuning, and exploiting the basicity of hydrotalcites for applications in heterogeneous catalysis. **Chemistry- A European Journal**, v. 15, p. 3920-3935, 2009.

DI COSIMO, J. I.; DIEZ, V. K.; XU, M.; IGLESIA, E.; APESTEGUIA, C. R. Structure and surface and catalytic properties of mg-al basic oxides. **Journal of Catalysis**, v. 178, p. 499-510, 1998.

DI SERIO, M.; LEDDA, M.; COZZOLINO, M.; MINUTILLO, G.; TESSER, R.; SANTACESARIA, E. Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 3009-3014, 2006.

FEIFFER, H.; LIMA, E.; LARA, V.; VALENTE, J. S. Thermokinetic study of the rehydration process of a calcined MgAl-layered double hydroxide. **Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids**. v. 26, p. 4074-4079, 2010.

GEORGI, A.; SCHIERZ, A.; TROMMLER, U.; HORWITZ, C. P.; COLLINS, T. J.; KOPINKE, F. D. Humic acid modified fenton reagent for enhancement of the working PH range. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 72, n. 2, p. 26-36, 2007.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

HACHEM, C.; BOCQUILLON, F.; ZAHRAA, O.; BOUCHY, M. Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process. **Dyes and Pigments**, v.49, n. 2, p.117-125, 2001.

HOSNI, K.; ABDELKARIM, O.; FRINI-SRASRA, N.; SRASRA, E. Synthesis, structure and photocatalytic activity of calcined Mg-Al-Ti-layered double hydroxides. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 32, p. 104-113, 2015.

Kant, R. Textile dyeing industry an environmental hazard. **Natural Science**, v. 4, p. 22-26, 2012.

KARKMAZ, M.; PUZENAT, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M. Photocatalytic degradation of alimentary azo dye amaranth: mineralization of the azo group to nitrogen. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.51, p. 183-194, 2004.

KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, p. 78-82, 2002.

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

KIRCHHOFF, V. W. J. H; ECHER, E; LEME, N. P. SILVA, A. A. A variação sazonal da radiação ultravioleta solar biologicamente ativa. **Brazilian Journal of Geophysics**, v. 18, p. 63-74, 2000

KITANO, T.; SHISHIDO, T.; TERAMURA, K.; TANAKA, T. Acid property of Nb₂O₅/Al₂O₃ prepared by impregnation method by using niobium oxalate solution: effect of pH on the structure and acid property. **Catalysis Today**, v. 226, p. 97-102, 2014.

KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, p. 78-82, 2002.

KOVANDA, F.; KOLOUSEK, D.; CILOVA, Z. Crystallization of synthetic hydrotalcite under hydrothermal conditions. **Applied Clay Science**, v. 28, p. 101-109, 2005.

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

LU, G.; LINSEBIGLER, A.; YATES, J. T. Photo oxidation of CH₃Cl on TiO₂: a mechanism not involving H₂O. **The Journal of Physical Chemistry** v. 99, p. 7626-7631, 1995.

MARCHI, A. J.; APESTEGUIA, C. R. Impregnation-induced memory effect of thermally activated layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, v. 13, p. 35, 1998.

MARTINS, G. B. C.; SUCUPIRA, R. R.; SUAREZ, P. A. Z. A química e as cores. **Revista Virtual Química**, v. 7, n. 4, p. 1508-1534, 2015.

MIYATA, S. Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition. **Clays and Clay Minerals**, v. 28, p. 50-56, 1980.

MORAES P. I. R; TAVARES, S. R. ; VAISS, V. S.; LEITÃO, A. A. A bintio sudy of layered double hydroxides containing iron and its potential use as fertilizer. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 120, p. 9965-9974, 2016.

NEBEL, H.; NEUMANN, M.; MAYER, C.; EPPLE, M. On the structure of amorphous calcium carbonates - a detailed study by solid-state NMR spectroscopy. **Inorganic Chemistry**, v.47, p. 7874-7879, 2008.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 5, p. 671-673, 1998.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium compounds: preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, v. 99, p. 3603-3624, 1999.

PALMISANO, G.; AUGUGLIARO, V.; PAGLIARO, M.; PALMISANO, L. Hotocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry. **Chemical Communications**, v. 33, p. 3425-3437, 2007.

PINHEIRO, R.; FRANCISCO, A. C. O desempenho ambiental e o descarte de resíduos têxteis nas indústrias de confecções - uma abordagem teórica. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 33.; Salvador, BA, Brasil, 08 a 11 de outubro de 2013.

PIZATO, E.; LOPES, A. C.; BARBOSA, A.; Rocha, R. D. C.; BARBOSA, A. M.; CUNHA, M. A. A. Caracterização de efluente têxtil e avaliação da capacidade de remoção de cor utilizando o fungo lasiodiplodia theobromae mmpi. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, n. 22, p. 1027-1035, 2017.

RADHA, A. V.; KAMATH, P. V. Aging of trivalent metal hydroxide/oxide gels in divalent metal salt solutions: Mechanism of formation of layered double hydroxides (LDHs). **Bulletin of Materials Science**, v. 26, p. 661-666, 2003.

RAWAT, D.; MISHRA, V.; SHARMA, R. S. Detoxification of azo dyes in the context of environmental processes. **Chemosphere**, v. 155, p. 591-605, 2016.

REICHLES, W. T.; KANGD, Y.; EVERHARDT, S. The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral. **Journal of Catalysis**, v. 101, p. 352-359, 1986.

REY, F.; FORNÉS, V. Thermal decomposition of hydrotalcites, an infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopic study. **Journal of the Chemical Society**, v. 88, p. 2233-2238, 1992.

RIVES, V. Layered double hydroxides: present and future. **Nova Science Publishers**, v.22, p.75-76, 2001.

ROELOFS, J. C. A. A.; VAN DILLEN, A. J.; DE JONG, K. P. Base-catalyzed condensation of citral and acetone at low temperature using modified hydrotalcite catalysts. **Catalysis Today**, v. 60, p. 297-303, 2000.

ROELOFS, J. C. A. A.; VAN BOKHOVEN, J. A.; VAN DILLEN, A. J.; GEUS, J. W.; DE JONG, K. P. The Thermal decomposition of Mg-Al hydrotalcites: effects of interlayer anions and characteristics of the final structure. **Chemistry: A European Journal**, v. 8, p. 5571-5579, 2002.

SARON, C.; FELISBERTI, M. I. Ação de colorantes na degradação e estabilização de polímeros. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 124- 128, 2006.

SCHNEIDER, J.; MATSUOKA, M.; TAKEUCHI, M.; ZHANG, J.; HORIUCHI, Y.; ANPO, M.; BAHNEMANN, D.W. Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials. **Chemical Reviews**, v. 114, p. 9919-9986, 2014.

SHIRAFUJI, T.; NOMURA, A.; HAYASHI, Y.; TANAKA, K.; GOTO, M. Matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometric analysis of degradation products after treatment of methylene blue aqueous solution with three-dimensionally integrated microsolution plasma. **Japanese Journal of Applied Physics**, V.55, 2015.

SHIRAFUJI, T.; ISHIDA, Y.; NOMURA, A.; HAYASHI, Y.; GOTO, M. Reaction mechanisms of methylene-blue degradation in three-dimensionally integrated micro-solution plasma. **Japanese Journal of Applied Physics**. v. 56, 2017.

SILVA, R. R.; MACHADO, P. F. L.; ROCHA, R. J.; SILVA, S. C. F. A luz e os filtros solares: uma temática sócio científica. **Virtual Química**, v.7, p. 218-241, 2015.

SREEJA, V.; SMITHA, T. S.; NAND, D.; AJITHKUMAR, T. G.; JOY, P. A. Size Dependent Coordination Behavior and Cation Distribution in $MgAl_2O_4$ Nanoparticles from ^{27}Al Solid State NMR Studies. **J. Phys. Chem. C**, v.112, n. 38, p. 14737-14744. 2008.

UV – Planeta terra, UV index forecast, Institute of medical physics and biostatistics, University of veterinary medicine Vienna. Disponível em: <https://www.weatheronline.pt/>. Acesso em: 07 de Jun. 2019.

POL, A. V. D.; MOJET, B. L.; VEN, E. V. D.; BOER, E. D. Ordering of intercalated water and carbonate anions in hydrotalcite. an NMR study. **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, p. 4050-4054. 1994.

Vaz, F. A. S; Oliveira, M. A. L. Construção de câmara de luz ultravioleta para foto polimerização de fases estacionárias monolíticas. **Química Nova**, n.8, v.31, p. 2156-2158, 2008.

VELOSO, C. O.; PEREZ, C. N.; SOUZA, B. M.; LIMA, E. C.; DIAS, A. G.; MONTEIRO, J. L. F.; HENRIQUES, C. A. Condensation of glyceraldehyde acetone with ethyl acetoacetate over Mg, Al-mixed oxides derived from hydrotalcites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 107, p. 23–30, 2008.

XU, Z. P.; ZHANG, J.; ADEBAJO, M. O.; ZHANG, H.; ZHOU, C. Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives. **Applied Clay Science**, v. 53, p. 139–150, 2011.

ZHAO, R.; YIN, C.; ZHAO, H.; LIU, C. Synthesis, characterization, and application of hydrotalcites in hydrodesulfurization of FCC gasoline. **Fuel Processing Technology**, v. 81, p. 201–209, 2003.

ZHAO, Y.; ZHANG, S.; LI, B.; YAN, H.; HE, S.; TIAN, L.; SHI, W.; MA, J.; WEI, M.; EVANS, D.G.; DUAN, X. A Family of Visible-Light Responsive Photocatalysts Obtained by Dispersing CrO_6 Octahedra into a Hydrotalcite Matrix. **Chem. Eur. J.** v. 17, p. 13175-13181, 2011.

WANG, X.; HAN, S.; ZHANG, Q.; ZHANG, N.; ZHAO, D. Photocatalytic oxidation degradation mechanism study of methylene blue dye waste water with GR/iTO2. **Matec Web of Conferences**, v. 238, p. 1-5, 2018.

WRIGHT, J.; BARSAN, M. M.; BUTLER, I. S.; GILSON, D. F. R.; ADEBAJOB, M. O.; FROST, R. L. High-pressure Raman spectroscopic and other structural studies of hydrotalcites containing intercalated dicarboxylic acid anions. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 42, p. 1562-1566, 2011.