



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS
BASEADOS EM NIÓBIA MODIFICADA COM
COBRE PARA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO
EM MEIO AQUOSO**

Mariana Diniz Viana

**Belo Horizonte-MG
2013**



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS
BASEADOS EM NIÓBIA MODIFICADA COM
COBRE PARA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO
EM MEIO AQUOSO**

Mariana Diniz Viana

Monografia apresentada ao Curso de Química Tecnológica do CEFET-MG como parte das exigências da disciplina Trabalho de Conclusão de Curso II (TCC II).

Orientador: Prof. Dr. Patterson Patricio de Souza

Co-Orientador: Prof. Msc. Adilson Candido da Silva

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Patterson Patricio de Souza (orientador)

Prof^a Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patricio

Prof. Msc. Henrique dos Santos Oliveira

Monografia aprovada em de março de 2013

**Belo Horizonte-MG
2013**

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida, e por me mostrar sempre o melhor caminho a seguir, e me dar forças nos momentos mais difíceis.

Aos meus pais José Maurício e Mércia, a minha irmã Júlia, e ao Lucas pelo carinho, atenção, amor, paciência e apoio em todos os momentos.

Aos meus orientadores Adilson e Patterson pela ajuda e pelos ensinamentos.

A todos do laboratório de Química ambiental, novos materiais e Mössbauer por me acolherem e pela disponibilidade em ajudar sempre, em especial ao professor Luiz Carlos, a Gabi e ao Soneca.

Ao Alisson pela ajuda com a análise de infravermelho.

Aos meus amigos que de forma direta ou indireta colaboraram para a realização deste trabalho, especialmente a Carol, Fernanda, Hortência e Mariana.

LISTA DE ABREVIATURAS

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ppm - Partes por milhão

S50 - Enxofre com concentração de 50 partes por milhão

S10 - Enxofre com concentração de 10 partes por milhão

v/v - Volume por volume

pH - Potencial hidrogênio

HÁ - Hidrocarbonetos aromáticos

HDS - Hidrodessulfuração

ODS - Oxidessulfuração

POA - Processos Oxidativos Avançados

UV - Ultravioleta

DRX - Difração de raios-x

IV - Infravermelho

mg - miligrama

cm - centímetro

g - gramas

nm - nanômetros

mL - mililitros

pm - picômetro

LISTA DE FIGURAS E FLUXOGRAMAS

Figura 1 - Esquema representativo da partícula de semicondutor.....	08
Figura 2 - Equações que ocorrem na fotocatalise.....	09
Figura 3 - Espectro de reflectância difusa das amostras de nióbia pura, nióbia com 1% de cobre e nióbia com 5% de cobre.....	13
Figura 4 - Difratoograma de raios - X das amostras de Nióbia pura, nióbia com 1% de cobre e nióbia com 5% de cobre.....	14
Figura 5 - Ampliação do pico 32,55° do Difratoograma de raios - X das amostras de Nióbia pura, nióbia com 1% de cobre e nióbia com 5% de cobre.....	15
Figura 6 - Espectro de infravermelho das amostras de nióbia pura, nióbia com 1% de cobre e nióbia com 5% de cobre.....	16
Figura 7 - Decomposição do peróxido de hidrogênio.....	17
Figura 8 - Remoção de coloração do azul de metileno 10 mg L ⁻¹ na fotocatalise.....	18
Figura 9 - Remoção de coloração do azul de metileno 10 mg L ⁻¹ na adsorção.....	19
Figura 10 - Remoção de coloração do azul de metileno 10 mg L ⁻¹ na reação do tipo fenton.....	20

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1 – Ocorrências de enxofre	03
---	----

RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS BASEADOS EM NIÓBIA MODIFICADA COM COBRE PARA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO EM MEIO AQUOSO

VIANA, M. D.; SOUZA, P. P.; SILVA, A.C.

Nesse trabalho foram sintetizados nióbia pura ou modificada com 1% e 5% de cobre. Os materiais foram caracterizados por difração de raios-x, espectroscopia na região do infravermelho e espectroscopia de reflectância difusa. Os materiais foram testados na remoção da molécula modelo de sulfurado, azul de metileno em meio aquoso, usando 3 diferentes sistemas: (i) remoção por adsorção, (ii) tipo Fenton, (iii) fotocatalise. Os dados de difração de raios-x, sugerem a incorporação de cobre na estrutura da nióbia. Pela reflectância difusa, pode-se observar um deslocamento da absorbância para a região do visível. Pode-se observar que no sistema do tipo Fenton, que o cobre melhora a atividade do material, apresentando remoção de cerca de 55%, para os materiais contendo cobre. Na fotocatalise, o material com 5% de cobre apresentou melhor atividade, cerca de 62% de remoção após 120 minutos de reação.

Palavras-chave: nióbia, fotocatalise, cobre.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	01
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	02
2.1 Enxofre	02
2.1.1 Problemas ambientais relacionados a compostos sulfurados	03
2.2 Nióbio	05
2.3 Cobre	06
2.4 Peróxido de hidrogênio	06
2.5 Fotocatálise	07
2.6 Reação do Tipo Fenton	09
3. MATERIAIS E MÉTODOS	10
3.1 Síntese da Nióbia	10
3.1.1 Síntese da Nióbia pura	10
3.1.2 Síntese da Nióbia dopada com 1% de cobre	10
3.1.3 Síntese da Nióbia dopada com 5% de cobre	11
3.2 Testes Catalíticos	11
3.2.1 Decomposição do peróxido de hidrogênio.....	11
3.2.2 Fotocatálise	11
3.2.3 Adsorção do Azul de Metileno	11
3.2.4 Reação do tipo Fenton	12
3.3 Caracterização	12
3.3.1 Reflectância difusa	12
3.3.2 Difração de raios - X (DRX)	12
3.3.3 Infravermelho (IV)	12
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	12
4.1 Caracterização	12
4.1.1 Reflectância difusa.....	12
4.1.2 Difração de raios - X (DRX)	13
4.1.3 Infravermelho (IV).....	15
4.2 Testes Catalíticos	16
4.2.1 Decomposição do peróxido de hidrogênio.....	16
4.2.2 Fotocatálise.....	17
4.2.3 Adsorção do Azul de Metileno.....	18
4.1.4 Reação do tipo Fenton	19

5. CONCLUSÕES.....	20
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	21

1. INTRODUÇÃO

Hoje em dia, a produção de combustíveis de transporte livre de compostos poluentes é necessária. Sabe-se que o enxofre e nitrogênio são importantes fontes de poluição de ar, por serem agentes potenciais para a formação de chuva ácida. Dentre os diversos poluentes atmosféricos, o dióxido de enxofre (SO₂) tem recebido atenção especial dos órgãos governamentais mundiais devido à severidade de seus efeitos, quer seja sobre as pessoas, animais ou mesmo sobre a vegetação (da Silva, 2002).

Neste contexto, há uma busca por novas tecnologias que podem atender os índices exigidos pela legislação cada vez mais severa na Europa, nos Estados Unidos e no Brasil, as quais restringem fortemente o teor de enxofre na gasolina e no diesel. Os compostos de enxofre presentes nos combustíveis são principalmente os sulfetos alifáticos, dissulfetos, tiofeno e seus derivados alquilados, benzotiofeno e dibenzotiofenos. Esta preocupação com o meio ambiente está provocando o surgimento de leis mais rígidas na Europa, nos Estados Unidos e no Brasil, as quais restringem fortemente o teor de enxofre na gasolina e no diesel. (AGUIAR *et al.*, 2009).

A legislação dos países desenvolvidos, como os Estados Unidos da América e alguns países europeus, em 2006, limitaram o teor de enxofre a 15 e 10 ppm, respectivamente (McCormick, 2005). No Brasil a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) publicou regras que vão garantir a oferta de diesel com baixo teor de enxofre, S10 (10 ppm de S) e S50 (50 ppm de S) em todo o Brasil, desde janeiro de 2012, para veículos do tipo pesado que são movidos a esse combustível. Com isso nova tecnologia estão sendo estudadas para a remoção de enxofre em pequenas concentrações, no petróleo. Uma alternativa atraente é usar um processo oxidativo, afim de aumentar a polaridade das moléculas sulfuradas, e após separá-las por extração líquido-líquido. (LISSNER, 2012)

O objetivo desse trabalho foi sintetizar e testar um material baseado em nióbia modificada com diferentes teores de cobre. Foram sintetizados 3 materiais diferentes, mudando a porcentagem de cobre (1% e 5%). Os materiais foram caracterizados, por diferentes técnicas afim de observar possíveis mudanças, estruturais ou texturais, causadas pelo cobre. Os

materiais foram testados na oxidação utilizando o azul de metileno, composto sulfurado modelo. Após serão realizados testes com a molécula modelo dibenzotiofeno usando o melhor catalisador na remoção de azul de metileno.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Enxofre

O enxofre foi classificado como elemento químico na década de 1770, por Lavoisier, mas só foi demonstrado como substância simples na primeira metade do século XIX, pelos químicos franceses Gay-Lussac e Thenard. Antes de ser identificado pela química moderna, havia sido empregado em experimentos alquímicos na Idade Média (FONSECA *et al.*, 2011).

Na forma elementar o enxofre ocorre nos depósitos de origem vulcânica, bacias de evaporitos e domos salinos. Na forma de composto ocorre como sulfatos (anidrita, barita, gipsita) e sulfetos (calcopirita, pirrotita, esfalerita, galena, arsenopirita, pirita). Ocorre ainda associado ao carvão (pirita), folhelho pirobetuminoso, petróleo e gás natural. Apesar de essencial a vida, sendo inclusive considerado o quarto macro nutriente, sua emissão para o ambiente provoca a ligação com outros elementos formando compostos contaminantes. (FONSECA *et al.*, 2011).

Sua produção foi originalmente como enxofre elementar proveniente de depósitos de origem vulcânica, posteriormente passou a ser recuperado a partir de sulfetos (pirita) e atualmente, a maior produção é através do refino de petróleo e recuperado a partir de gás natural e de metalurgias de metais não ferrosos. Essas últimas formas de produção de enxofre surgiram principalmente para cumprir legislações mais restritivas quanto à redução de emissões de enxofre para a atmosfera no processo de produção de combustíveis e de reduzir ou eliminar o enxofre durante os processos metalúrgicos para obtenção de outros elementos. O Enxofre pode ocorrer em sua forma nativa (S) ou formando compostos, sendo os mais comuns os sulfatos (SO_4^{-2}) e sulfetos (S^{-2}). (Martins, *et al.* 2002).

Tabela 01- Ocorrências de enxofre.

Tipo	Formação	Fórmula Química	% de Enxofre
Enxofre Nativo	Precipitação em áreas vulcânicas; em domos salinos; em seqüências evaporíticas.	S ⁰	100% S
Sulfetos	Formado sob condições anaeróbicas	S ²⁻	Pirita (FeS ₂): 53% S Pirrotita (FeS): 38,5% S Calcopirita (CuFeS ₂): 35% S
Sulfatos	Formado sob condições aeróbicas	SO ₄ ²⁻	Gipsita (CaSO ₄ ·2H ₂ O): 18,6% S Anidrita (CaSO ₄): 23,5% S

Fonte: Peter Van Straaten (2007).

O enxofre é utilizado em vários setores da indústria na forma do ácido sulfúrico (H₂SO₄), o dióxido de enxofre (SO₂) e o sulfureto de hidrogênio (H₂S). O enxofre e seus derivados possuem as mais diversas aplicações, como nas indústrias metalúrgicas, de pigmentação, celulose, do petróleo, assim como em baterias, detergentes, fungicidas, cosméticos, explosivos, no tratamento da água, entre outros.

2.1.1 Problemas ambientais relacionados a compostos sulfurados

Um dos agentes que mais contribui para a poluição do ar é o automóvel. Em áreas urbanas, isso é demonstrado dramaticamente pela fumaça fotoquímica, resultante da interação entre óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos e luz solar, para formar produtos de oxidação, que causam irritação aos olhos, ao aparelho respiratório e danos às plantas. Como os automóveis emitem esses compostos, além de monóxido de carbono, de dióxido de enxofre e de compostos aromáticos, eles contribuem diretamente para a fumaça fotoquímica e outras formas de poluição. O tipo e a composição do combustível usado nos automóveis influenciam, de modo significativo, nas diferentes formas de contaminação às quais o meio ambiente está sujeito. Os carros movidos a álcool, por exemplo, produzem altas emissões de aldeídos (principalmente formaldeído e acetaldeído) em relação àqueles movidos à gasolina. Os veículos movidos por misturas 20% etanol-gasolina (v/v) emitem mais aldeídos totais e óxidos de nitrogênio do

que a gasolina. São também elevadas as emissões de álcool não-carburado, principalmente com a ignição a frio. Dentre os poluentes gasosos emitidos por motores a diesel destacam-se: óxidos de carbono (CO e CO₂), óxidos sulfúricos (SO_x), óxidos de nitrogênio (NO_x), hidrocarbonetos aromáticos (HA) (Rangel, et al. 2003).

Dióxido de enxofre, um dos mais comuns poluentes atmosféricos, é introduzido no ambiente em grandes quantidades, proveniente tanto de fontes antropogênicas quanto de fontes naturais. Uma vez emitido, SO_{2(g)} pode reagir com vários oxidantes presentes na atmosfera e formar sulfato particulado, na forma de gotas de H₂SO₄ ou na forma de partículas neutralizadas tais como sulfato de amônio. O processo de oxidação do SO₂ e outras espécies de S (IV) ocorrem tanto em fase gasosa em dias claros, como também em fase aquosa, na presença de nuvens e nevoeiros. Tal processo, além de resultar na formação de sulfato particulado, contribui significativamente para a produção de acidez, comprometendo sobremaneira a qualidade das condições ambientais. (MARTINS,2002)

As chuvas normais dissolvem o dióxido de carbono existente na atmosfera, estabelecendo um equilíbrio químico entre o gás carbônico (CO₂), a água (H₂O) e o ácido carbônico (H₂CO₃). Como o próprio nome indica, o último composto faz com que a água das chuvas seja normalmente ácida, o que é indicada pelo seu índice pH igual e menor que 5,6. Entretanto a presença de componentes estranhos na atmosfera (principalmente óxidos de nitrogênio e de enxofre) pode ocasionar a dissolução desses compostos nas águas pluviais, que passarão a conter quantidade por vezes acentuada de ácido nítrico (HNO₃) e ácido sulfúrico (H₂SO₄). Essa presença leva o pH das águas pluviais a valores muito baixos, caracterizando-se mais um aspecto nocivo da poluição atmosférica: as chuvas ácidas. (Tolentino, et al. 1999).

A necessidade de remover esses componentes transcende o problema ambiental. Os derivados de petróleo contendo enxofre promovem a corrosão em motores de combustão interna, devido à formação de ácidos e óxidos de enxofre.

Hidrodessulfuração (HDS) é o processo convencional utilizado para reduzir o compostos orgânicos de enxofre nos produtos petrolíferos. Esta técnica requer condições operacionais severas, tais como alta pressão de H₂,

temperaturas elevadas, investimento de manutenção de alta e resulta na redução do tempo de vida do catalisador. (SOUZA *et al.*, 2009). Vale ressaltar que o HDS, é pouco eficiente para concentrações baixas de enxofre no meio. Devido a isso e as novas regulamentações ambientais rígidas, surge o processo chamado de oxidessulfuração (ODS), que não tem como princípio substituir os processo de HDS, mas sim de complementá-lo, sendo um processo realizado após o HDS, para remoção de baixas concentrações de enxofre.

2.2 Nióbio

Compostos e materiais de nióbio são agora catalisadores interessantes e importantes para várias reações. Embora existam algumas diferenças em eletronegatividade e raio iônico entre Nb e seus vizinhos (V, Zr, Mo) da tabela periódica dos elementos, é intrigante que os comportamentos catalíticos dos compostos de nióbio são bastante diferentes das da envolvente compostos de elementos vizinhos. (CARVALHO *et al.*, 2009).

Os aspectos característicos de compostos de nióbio são o efeito promotor e o efeito de suporte. Óxidos de nióbio notavelmente aumentam a atividade catalítica e prolongam a vida do catalisador quando adicionado em pequenas quantidades aos catalisadores conhecidos. Além disso, os óxidos de nióbio apresentam um efeito pronunciado como suportes de metal e de catalisadores de óxido de metal. (TANABE, 2000)

Na busca de novos catalisadores, que apresentem eficiência e baixo custo, os materiais contendo nióbio têm despertado grande interesse nas últimas décadas devido às suas características especiais, tais como: propriedade redox, fotosensitividade e elevada acidez. Assim, os catalisadores à base de nióbio são eficazes em processos de controle de poluição, oxidação seletiva, hidrogenação e desidrogenação, desidratação, hidratação, fotoquímica, eletroquímica e polimerização. Além disso, sua ocorrência natural e sua abundância relativamente elevada na crosta terrestre (aproximadamente 20 mg kg⁻¹) propiciam seu uso como um material de baixo custo. No Brasil, a nióbia vem ganhando lugar de destaque no campo de pesquisa como suporte catalítico ou mesmo como catalisador. (CARVALHO *et al.*, 2009).

2.3 Cobre

O elemento químico cobre é um metal de cor avermelhada, calcófilo, de número atômico 29, peso atômico 63,54, dureza 2,5 a 3,0, ponto de fusão 1.023°C, brilho metálico, ótimo condutor de calor e eletricidade, dúctil e maleável. Apresenta elevada resistência à tensão física e à corrosão. Possui propriedade não magnética e é de fácil formação de ligas com outros metais. (RIBEIRO, 2001)

O cobre em estado puro, denominado cobre nativo, raramente é encontrado na natureza. Normalmente está associado a outros elementos químicos em várias formas estruturais, proporções estequiométricas e combinações químicas, formando diversos minerais. Existem dois grupos de minerais: os primários ou sulfetados, ocorrentes em zonas mais profundas da crosta terrestre, com mais alto teor em cobre, e os oxidados ou secundários, de origem mais superficial, de menor teor em cobre. (RIBEIRO, 2001)

O cobre é um dos metais que catalisa melhor a redução eletroquímica de CO₂, no entanto, dado que as reações de adsorção múltiplos envolvidos no processo a capacidade eletrocatalítica é afetada. (RAMIREZ *et al.*, 2009).

Pillewan *et al.* (2011) estudou a adsorção de As (III) e As (IV) usando óxido de cobre impregnado em alumina mesoporos. Observou-se que a incorporação de óxido de cobre melhora a capacidade de adsorção de alumina não modificado de 0,92 mg g⁻¹ para 2,16 mg g⁻¹ de As (III) e de 0,84 mg g⁻¹ para 2,02 mg g⁻¹ de As (V).

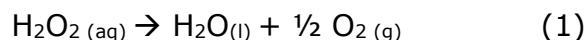
Bansiwal *et al.* (2010) estudou a incorporação de óxido de cobre em alumina mesoporosa e observou que o revestimento de óxido de cobre, melhora a capacidade de adsorção de alumina não modificado de 2,232 mg g⁻¹ para 7,770 mg g⁻¹, após a incorporação do cobre.

2.4 Peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio é um dos oxidantes mais versáteis que existe. Superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio; através de catálise, H₂O₂ pode ser convertido em radical hidroxila ([•]OH) com reatividade inferior apenas ao flúor (MATTOS *et al.*, 2003).

Apesar do poder de reação, peróxido de hidrogênio é um metabólito natural em muitos organismos o qual, quando decomposto, resulta em oxigênio

molecular e água (Equação 1). É formado pela ação da luz solar na água (foto-reação) em presença de substâncias húmicas (material orgânico dissolvido).



Como apresentado recentemente, os processos mais eficazes no tratamento de efluentes são aqueles denominados como "Processos Oxidativos Avançados" (POA). Estes são baseados na geração do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) que tem alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes em pouco tempo. Dentre os vários processos para a obtenção destes radicais livres, destacam-se a utilização de ozônio, peróxido de hidrogênio, mistura destes ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ou $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), fotocatalise e o reagente de Fenton (mistura de peróxido de hidrogênio e sais ferrosos). (MATTOS *et al.*, 2003)

2.5 Fotocatálise

Os POAs são caracterizados por reações de oxidação química intermediadas pelo radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$), espécie extremamente reativa e pouco seletiva. O potencial padrão de redução do radical hidroxila ($E^0 = 2,73 \text{ V}$), muito superior ao dos oxidantes convencionais, faz com que atue na oxidação de uma grande variedade de substâncias. Os radicais hidroxila são formados a partir de oxidantes como H_2O_2 ou O_3 , sendo que a eficiência pode ser aumentada pela combinação com irradiação ultravioleta (UV) ou visível ou catalisadores (íons metálicos, semicondutores). A fotocatalise heterogênea baseia-se na oxidação química dos contaminantes mediada por um semicondutor ativado por radiação UV. (MELO *et al.*, 2009).

Geralmente os fotocatalisadores utilizados são óxidos de metais de transição, tais como Fe_2O_3 , ZnO , ZnS , CdS e TiO_2 . (BAHNEMANN, 2004). Idealmente, um semicondutor empregado como catalisador no processo de fotocatalise, com finalidade de degradar compostos orgânicos, deve ser quimicamente inerte, fotocataliticamente estável na condição aplicada, de fácil produção e uso. Entretanto, a combinação de fotoatividade e fotoestabilidade não é muitas vezes satisfeita, como por exemplo, o semicondutor CdS , que apesar de absorver radiação de até 510 nm, sofre fotocorrosão quando irradiado, gerando Cd^{2+} e enxofre. (NOGUEIRA *et al.*, 1998) Entre esses semicondutores, o dióxido de titânio é o mais utilizado

devido a algumas propriedades tais como, elevada sensibilidade química, alta fotosensibilidade e natureza não tóxica, entre outras (ALBERICI, 1997). O princípio da fotocatalise envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) com a região entre elas chamada de "band gap". (NOGUEIRA, 2009)

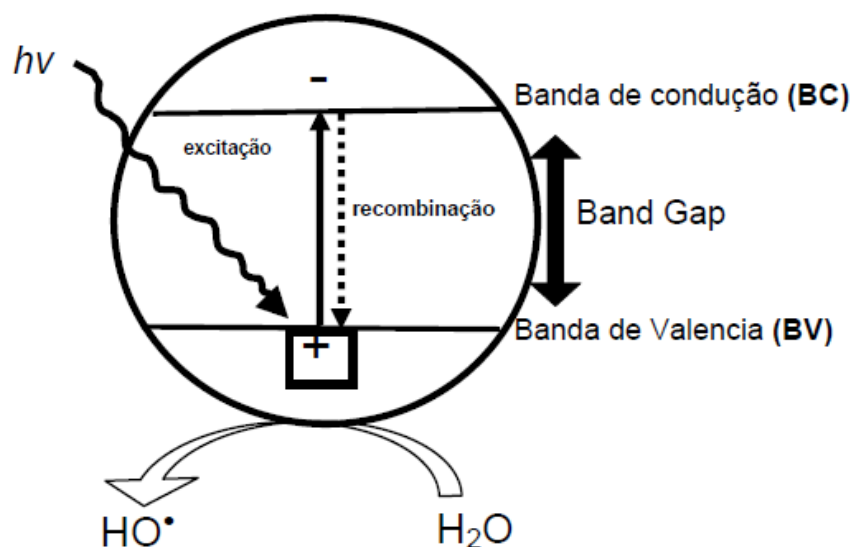


Figura 01- Esquema representativo da partícula de semicondutor.

Fonte: Nogueira, 2009

A absorção de fótons com energia superior à energia de "band gap" resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna $\boxed{+}$ na banda de valência. As lacunas $\boxed{+}$ apresentam um potencial suficientemente positivo para gerarem radicais HO^\bullet a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do catalisador, como apresentado na Figura 3. (NOGUEIRA, 2009)

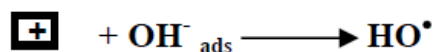
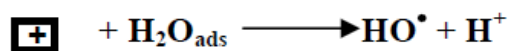
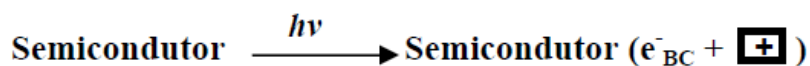
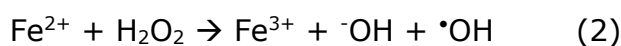


Figura 02- Equações que ocorrem na fotocatalise.

Fonte: Nogueira, 2009

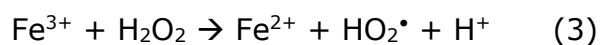
2.6 Reação de Tipo Fenton

Um dos POAs mais promissores consiste na reação entre Fe^{2+} e H_2O_2 , conhecida como a reação de Fenton (Equação 2), que gera os radicais OH que possuem elevado potencial de oxi-redução (2,73 V), atacando as espécies presentes no meio reacional. Quando é utilizado Fe^{3+} ao invés de Fe^{2+} e H_2O_2 em excesso (reação tipo Fenton), outros radicais de menor potencial de oxidação como hidroperoxila (HO_2^\bullet) e ânion superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) também são formados. A proporção na qual estes radicais são produzidos é determinada pelo pH, pois a protonação do ânion superóxido ocorre em meio ácido, cujo equilíbrio apresenta pKa 4,88.

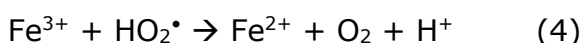


$$k = 76 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

Apesar da maior velocidade de reação entre Fe^{2+} e H_2O_2 , a utilização de Fe^{3+} é mais conveniente, pois neste estado de oxidação o ferro é mais abundante e tem menor custo. A decomposição de H_2O_2 por Fe^{3+} gera a espécie reduzida Fe^{2+} , que também reage com H_2O_2 , e o radical hidroperoxila (Equação 3). O íon Fe^{3+} também pode ser reduzido por esse radical (Equação 4), gerando radicais OH pela reação de Fenton (AGUIAR *et al.*, 2007).



$$k = 1 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, T = 25^\circ\text{C}$$



O cobre também atua como um catalisador na decomposição de H_2O_2 (reação de Fenton cuprosa), de modo similar ao ferro. Ambos os metais de transição reagem com H_2O_2 formando complexos intermediários, que em seguida se decompõem formando o radical OH. Peróxidos orgânicos (RO_2H) também são decompostos por esses metais, formando os radicais alcóxila (RO^\bullet) e peróxila orgânico (RO_2^\bullet). Na reação de Fenton cuprosa, o complexo formado entre H_2O_2 e o metal é mais estável que na reação de Fenton ferrosa. Como consequência, as espécies ativadas da reação de Fenton cuprosa podem ser o radical OH ou o íon Cu^{3+} . A reação de Fenton cuprosa é aproximadamente 3 vezes mais rápida que a ferrosa, no entanto, a estabilidade do Cu^{1+} em solução aquosa depende da presença de quelantes ou compostos que reduzam constantemente Cu^{2+} a Cu^{1+} . (AGUIAR *et al.*,2007)

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese da Nióbia

3.1.1 Síntese de Nióbia pura

Dissolveu-se em 100 mL de água destilada 14 gramas de oxalato amoniacal de nióbio ($NH_4NbO(CrO_4)(H_2O)$) à temperatura igual a $90^\circ C$ e com agitação. Depois de solubilizado gotejou-se lentamente 25 mL de NaOH 1 mol.L^{-1} , e em seguida 16 mL de NaOH 5 mol.L^{-1} mantendo a temperatura igual a $90^\circ C$ e a agitação. Em seguida filtrou-se, lavando com pouca água. Secou-se na estufa por 12 horas à $110^\circ C$. Em seguida calcinou-se a amostra em forno à temperatura de $600^\circ C$ durante 5 horas.

3.1.2 Síntese de Nióbia dopada com 1 % de cobre

Dissolveu-se em 100 mL de água destilada 14 gramas de oxalato amoniacal de nióbio ($NH_4NbO(CrO_4)(H_2O)$) e 0,1506 gramas de sulfato de cobre à temperatura igual a $90^\circ C$ e com agitação. Depois de solubilizado gotejou-se lentamente 25 mL de NaOH 1 mol.L^{-1} , e em seguida 16 mL de NaOH 5 mol.L^{-1} mantendo a temperatura igual a $90^\circ C$ e a agitação. Em seguida filtrou-se, lavando com pouca água. Secou-se na estufa por 12 horas à $110^\circ C$. Em seguida calcinou-se a amostra em forno à temperatura de $600^\circ C$ durante 5 horas.

3.1.3 Síntese de Nióbia dopada com 5 % de cobre

Dissolveu-se em 100 mL de água destilada 14 gramas de oxalato amoniacal de nióbio ($\text{NH}_4\text{NbO}(\text{CrO}_4)(\text{H}_2\text{O})$) e 0,7528 gramas de sulfato de cobre à temperatura igual a 90°C e com agitação. Depois de solubilizado gotejou-se lentamente 25 mL de $\text{NaOH } 1 \text{ mol.L}^{-1}$, e em seguida 16 mL de $\text{NaOH } 5 \text{ mol.L}^{-1}$ mantendo a temperatura igual a 90°C e a agitação. Em seguida filtrou-se, lavando com pouca água. Secou-se na estufa por 12 horas à 110°C . Em seguida calcinou-se a amostra em forno à temperatura de 600°C durante 5 horas.

3.2 Testes catalíticos

3.2.1 Decomposição do peróxido de hidrogênio

Fez-se uma montagem com uma proveta de 1000 mL cheia de água, e uma bureta de 25 mL virada para baixo. A bureta estava ligada a um balão por uma mangueira de látex. Dentro do balão adicionou-se 5 mL de água destilada, 2 mL de peróxido de hidrogênio 50% e 30 mg de catalisador. E colocou o balão em um agitador magnético. Deixou-se a reação durante uma hora, medindo o deslocamento de ar de 3 em 3 minutos.

3.2.2 Fotocatálise

Em um béquer pesou-se 0,06g de catalisador, adicionou-se 80 mL de azul de metileno 10 ppm. Colocou-se para agitar, e fechou-se a cabine de ultravioleta. Ligou-se a luz ultravioleta. Retirou-se uma alíquota a cada 30 minutos durante 2 horas. Cada uma das alíquotas foi centrifugada e fez-se a leitura no equipamento de espectroscopia de uv-visível no comprimento de onda de 665 nm.

3.2.3 Adsorção do Azul de Metileno

Em 4 béqueres de 30 mL, pesou-se 0,010 gramas de catalisador. Adicionou-se um agitador por béquer. Adicionou-se a cada béquer 9,9 mL de solução de azul de metileno 10 ppm e colocou-se sob agitação. Colocou-se em uma caixa fechada. Retirou-se um béquer a cada 30 minutos, retirou-se a alíquota e centrifugou. Em seguida fez-se a leitura no equipamento de espectroscopia de uv-visível no comprimento de onda de 665 nm.

3.2.4 Reação do tipo Fenton

Em 4 béqueres de 30 mL, pesou-se 0,010 gramas de catalisador. Adicionou-se um agitador por béquer. Adicionou-se a cada béquer 9,9 mL de solução de azul de metileno 10 ppm e 0,1 mL de peróxido de hidrogênio 50% e colocou-se sob agitação. Retirou-se um béquer a cada 30 minutos, retirou-se a alíquota e centrifugou. Em seguida fez-se a leitura no equipamento de espectroscopia de uv-visível no comprimento de onda de 665 nm.

3.3 Caracterização

3.3.1 Reflectância difusa

A fim de se obter os valores de band-gap para os fotocatalisadores, os materiais preparados foram analisados por reflectância difusa. Os espectros de reflectância difusa foram obtidos usando um equipamento Spectrophotometer UV-VIS - Shimadzu UV 2600, equipado com acessório para reflectância difusa.

3.3.2 Difração de raios -X (DRX)

As análises de difração de Raios-X (DRX) pelo método do pó foram executadas nas seguintes no equipamento Shimadzu 7000 nas seguintes condições de operação: Radiação Cu K α (35 KV/ 40 mA), velocidade do goniômetro 0,2° 2 θ por passo, com tempo de contagem de 2,4 segundo por passo e coletados de 10° a 70° 2 θ .

3.3.3 Infravermelho (IV)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu modelo IR Prestige-21, com o auxílio do acessório ATR, com faixa espectral de 400 a 4000 cm⁻¹ e resolução de 4 cm⁻¹.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização

4.1.1 Reflectância difusa

A reflectância difusa na região do visível, tem se tornado um importante método de caracterização, pois pode fornecer informações sobre a amostra, relacionado as propriedades fotocatalíticas do material. A Figura 3 apresenta os dados de reflectância difusa para os materiais.

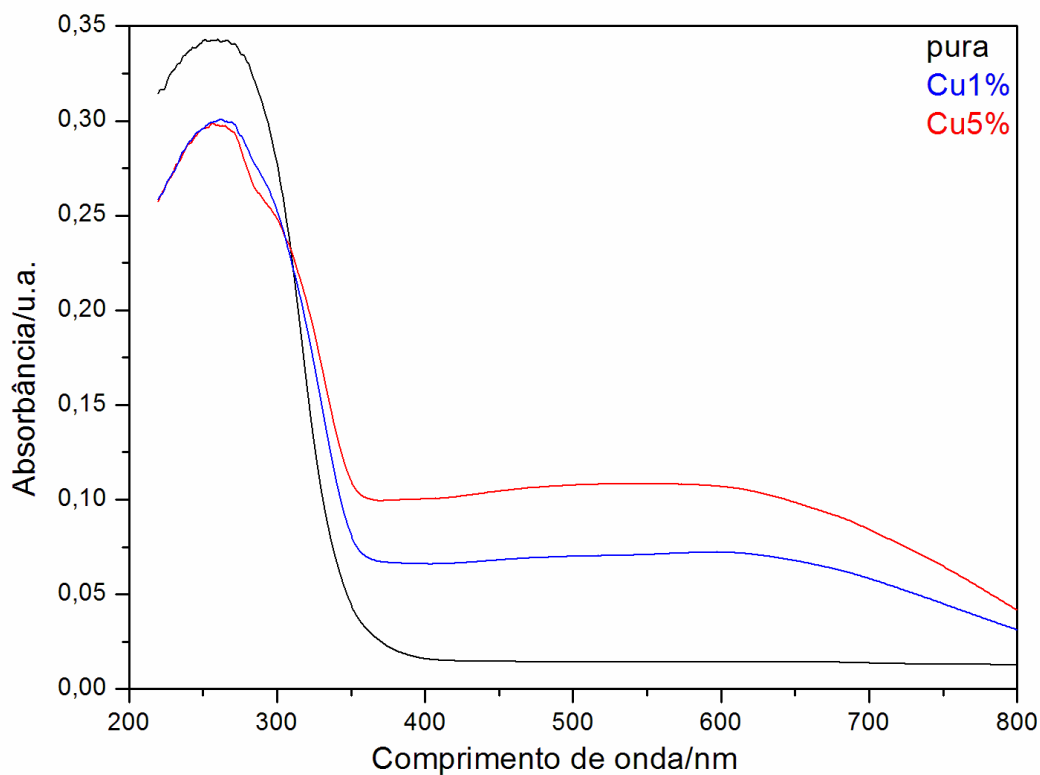


Figura 3- Espectro de reflectância difusa das amostras de Nióbia pura, nióbia com 1% de cobre e nióbia com 5% de cobre

Pelo espectro de reflectância difusa pode-se notar que, com a incorporação de cobre ocorre absorbância na região do visível, além de um deslocamento para direita.

4.1.2 Difração de raios -X (DRX)

As análises de difração de raios - X pelo método do pó, desempenham um papel importante na caracterização dos catalisadores, especialmente na identificação de estruturas cristalinas e fases cristalinas presentes. A Figura 4, mostra o difratograma de raios-x para os materiais.

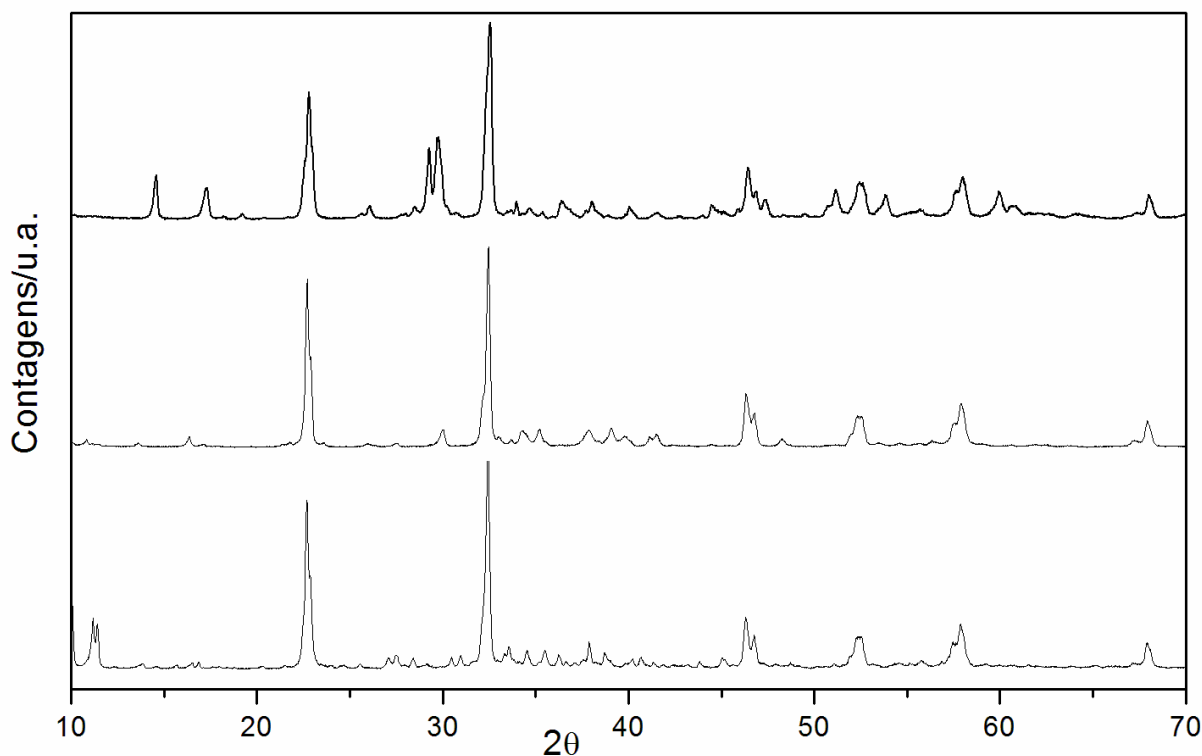


Figura 4 - Difratoograma de raios - X das amostras de Nióbia pura, nióbia com 1% de cobre e nióbia com 5% de cobre

Através da Figura 4, podemos perceber que o difratograma de raios - X apresenta picos característicos do Nb_2O_5 . Segundo Guarido (2007), o óxido de nióbio apresenta apenas a fase ortorrômbica com picos principais de difração ($2\theta = 22,6^\circ; 28,3^\circ; 37,1^\circ; 46^\circ; 50,8^\circ$ e $55,3^\circ$) [JCPDS - 27-1003]. Observa-se para as três amostras os picos de $22,6^\circ; 32,4^\circ; 46,2^\circ; 52,2^\circ$ e $57,9^\circ$.

Cortez *et al.* (2006) também observou em seu trabalho que com o aumento da concentração de 10 a 20% de Nb_2O_5 em alumina, observa-se o surgimento de um pico em $2\theta = 22,84^\circ$, correspondente à fase cristalina T ou TT do Nb_2O_5 .

Para observar se o cobre está substituindo isomorficamente átomos de nióbio na rede cristalina, foi ampliada a difração em $32,55^\circ$, referente a 100% de Nb_2O_5 . A Figura 5 mostra a ampliação.

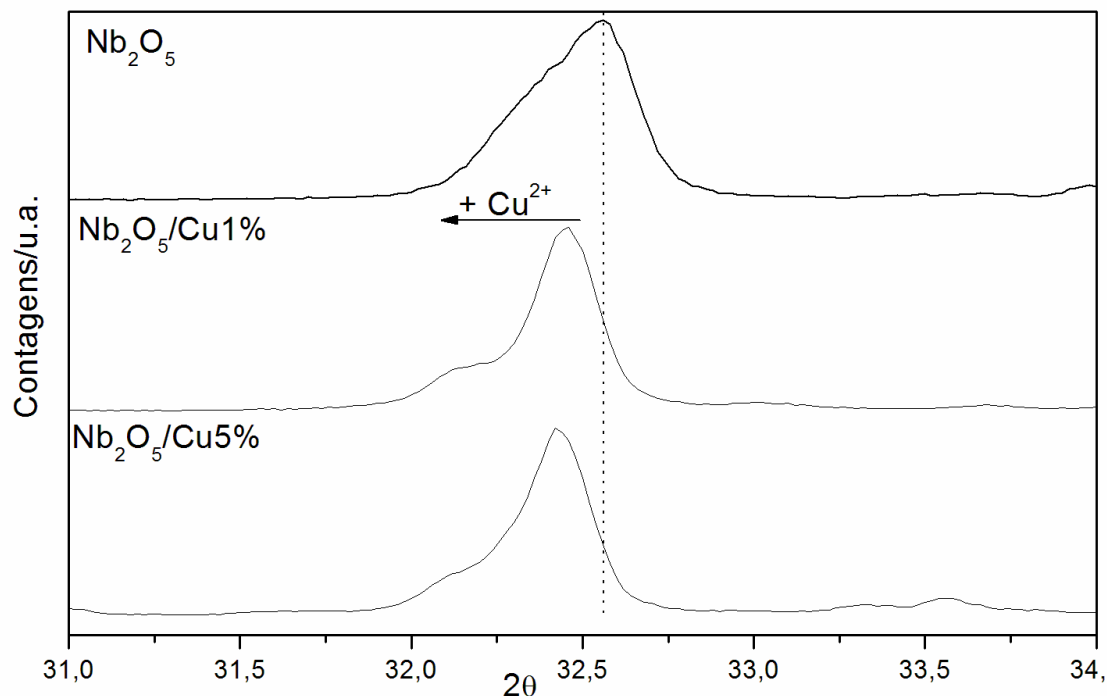


Figura 5 – Ampliação do pico $32,55^\circ$ do Difratoograma de raios – X das amostras de Nióbia pura, nióbia com 1% de cobre e nióbia com 5% de cobre

Pela Figura 5, pode-se notar que a difração referente a 100% de nióbia desloca para esquerda. Isso é um grande indício da substituição do Nb^{5+} (raio atômico 64 pm), por átomos de Cu^{2+} (raio atômico 128 pm). Esse deslocamento nesse sentido, ocorre quando o parâmetro de rede aumenta. Com a substituição de átomos de nióbio por átomos de cobre na rede, deve ocorrer esse aumento, devido ao maior raio atômico do cobre.

4.2.3 Infravermelho (IV)

Para observar as vibrações presentes nos materiais sintetizados, e também auxiliar no entendimento das propriedades catalíticas dos materiais, foi realizada a análise por espectroscopia na região do infravermelho. A Figura 6, apresenta o infravermelho.

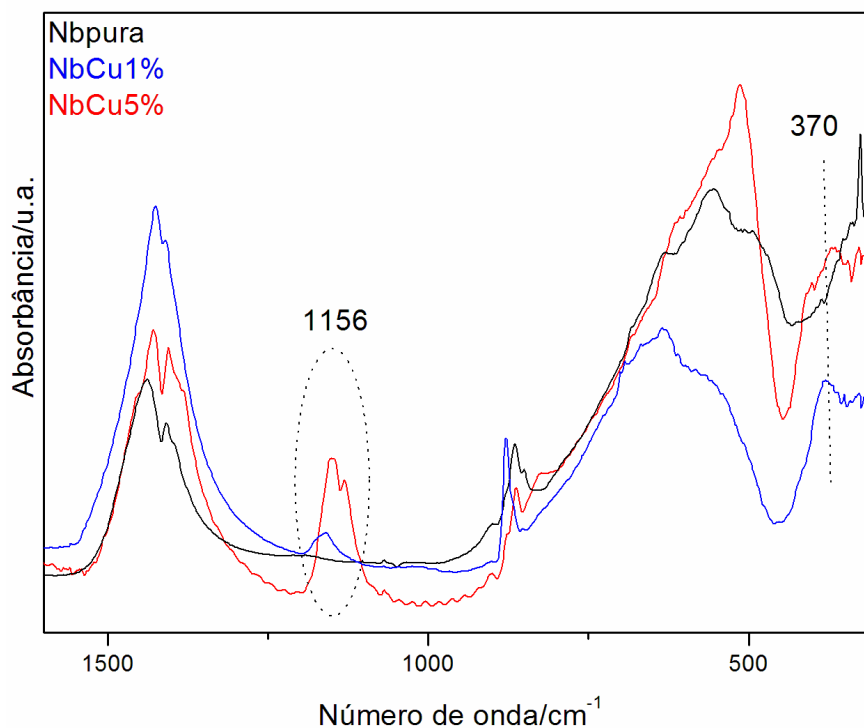


Figura 6 - Espectro infravermelho das amostras de Nióbia pura, nióbia com 1% de cobre e nióbia com 5% de cobre

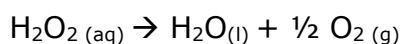
Segundo Barros *et al.* (2008) vibrações relacionadas a Nb-O são geralmente observados entre 600 cm^{-1} e 950 cm^{-1} , na figura 10 observa-se picos em 557 cm^{-1} e 861 cm^{-1} .

Belghiti *et al.* (2002) também cita que vibrações que são relacionadas ao estiramento da ligação Nb-O encontram-se entre 480 cm^{-1} e 876 cm^{-1} .

4.2 Testes Catalíticos

4.2.1 Decomposição do Peróxido de hidrogênio

Sabe-se que a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio é:



Essa reação é um primeiro estudo sobre a atividade dos materiais na reação de decomposição, para geração dos radicais hidroxilas. A Figura 7, mostra os resultados da decomposição do peróxido de hidrogênio para os materiais sintetizados.

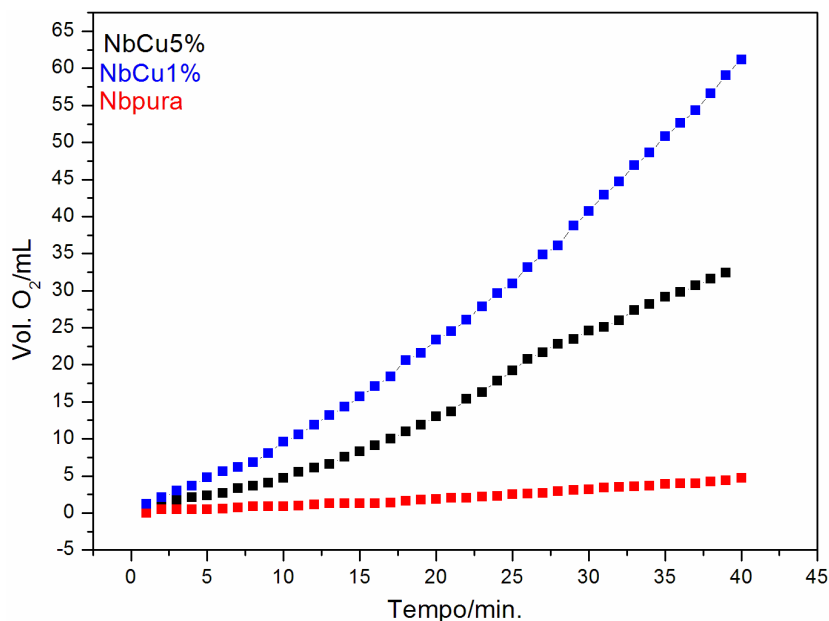


Figura 7- Decomposição do peróxido de hidrogênio.

Pelos dados da Figura 7, pode-se observar que a presença de cobre é fundamental para a reação de decomposição de H_2O_2 . Na reação usando o material sem a presença de cobre (nióbia pura), apresenta apenas 4 mL de O_2 , após 40 minutos de reação. O material com 1% de cobre apresenta maior atividade, produzindo cerca de 62 mL de O_2 , após 40 minutos de reação. O material com 5% de cobre apresentou cerca de 32 mL de O_2 após 40 minutos. Esses dados mostram a importância da incorporação de cobre para uso do material em reações de oxidação, usando peróxido de hidrogênio como oxidante.

4.1.2 Fotocatálise

A fim de estudar o efeito do cobre nas propriedades fotocatalíticas da nióbia, os materiais foram estudados na degradação fotocatalítica da molécula modelo azul de metileno 10 mg L^{-1} . Os resultados das reações são mostrados na Figura 8.

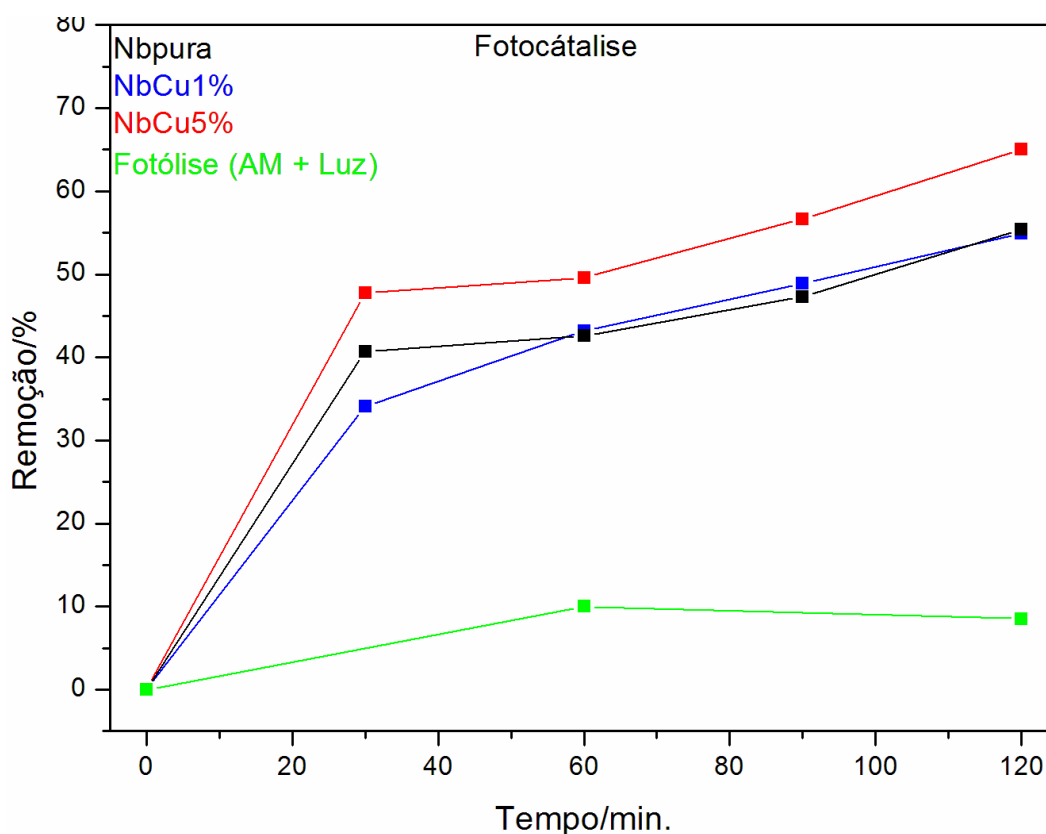


Figura 8 - Remoção de coloração do Azul de metileno 10 mg L⁻¹ na Fotocatalise

Pela Figura 8, pode-se observar que a nióbia pura ou com 1% de cobre, apresentam mesmo perfil de remoção de azul de metileno, chegando a 55,4% após 120 minutos, para ambos os materiais. A presença de 5% de cobre acentua a atividade fotocatalítica da nióbia, levando a uma remoção de 65,3% da coloração, após 120 minutos de reação.

Silva *et al.* (2009) em seu trabalho com catalisador hematita dopado com 10% de nióbio obteve uma remoção de 40% após 60 minutos de reação. Percebe-se assim que o catalisador de nióbia com cobre é mais eficiente quando comparado a este material.

4.1.3 Adsorção do Azul de Metileno

A fim de estudar qual a contribuição de remoção por simples adsorção. Os materiais foram testados na adsorção de azul de metileno 10 mg L⁻¹. As reações de adsorção foram realizados, em um sistema ausente de radiação, para não ocorrer efeitos fotocatalíticos no processo. A Figura 9, apresenta os resultados obtidos para adsorção.

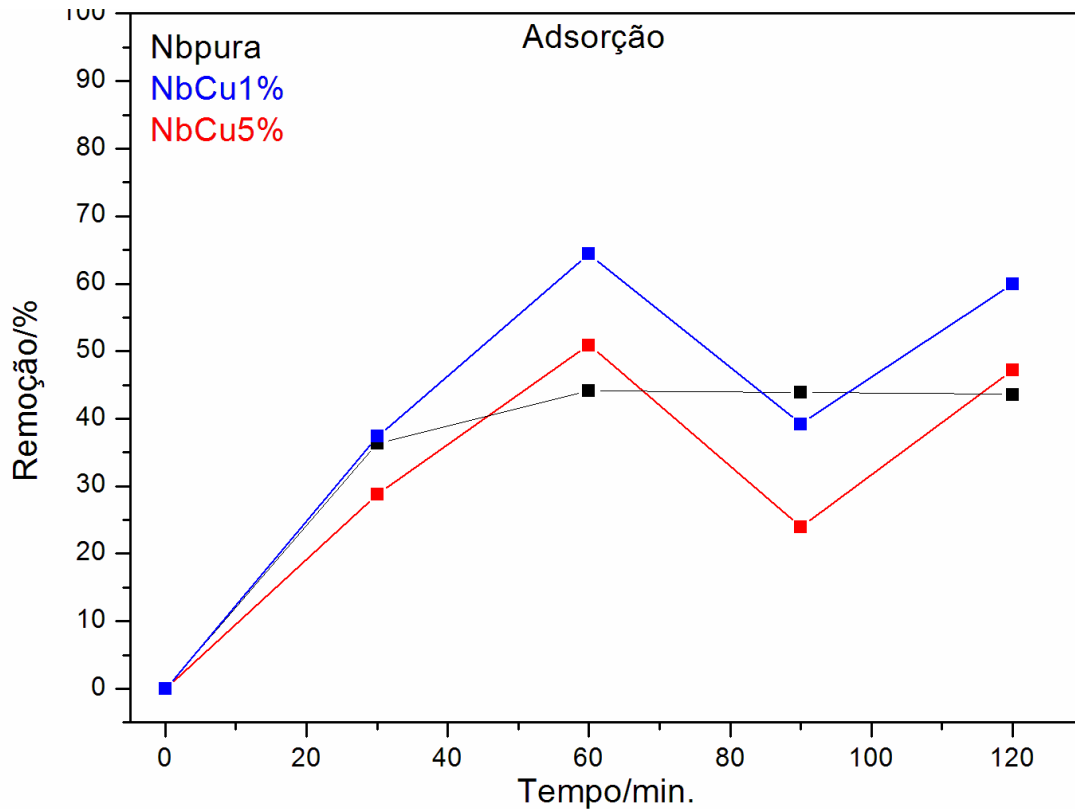


Figura 9 - Remoção de coloração do Azul de metileno 10 mg L^{-1} na Adsorção

Pelos dados da Figura 9, pode-se observar que a nióbia pura adsorve cerca de 44,1% de azul de metileno, alcançando um patamar de equilíbrio em 60 minutos de reação. O material contendo 1% de cobre apresenta maior adsorção, chegando a 60,4% em 120 minutos de reação.

4.1.4 Reação do Tipo Fenton

Para observar a eficiência dos materiais, no sistema de oxidação usando peróxido de hidrogênio como agente oxidante, os materiais preparados, foram testados no sistema do tipo Fenton. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 10.

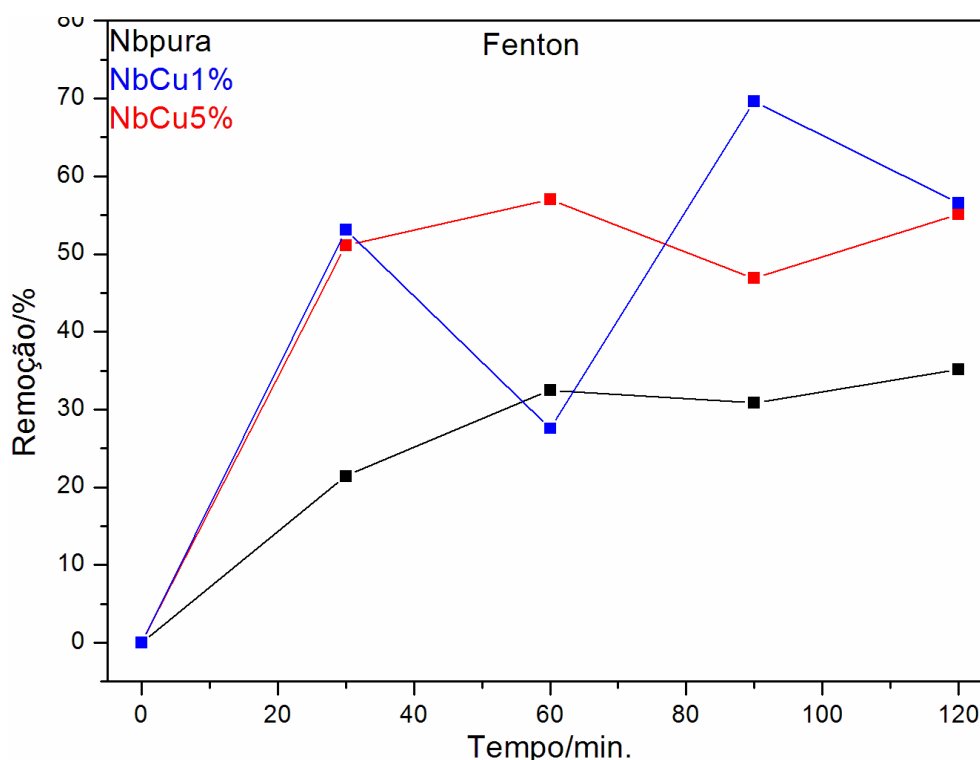


Figura 10 - Remoção de coloração do Azul de metileno 10 mg L⁻¹ na Reação do Tipo Fenton

Pela Figura 10, observa-se que a presença de cobre (1% ou 5%), causa aumento da velocidade inicial da remoção de corante. Em 30 minutos de reação, o material sem cobre remove cerca de 22% da coloração da solução, enquanto os materiais contendo cobre removem 50% (5% de cobre) e 54% (1% de cobre). Após 120 minutos de reação, a nióbia pura apresentou uma remoção de aproximadamente 35%. O material contendo 1% de cobre remove 56,6%, enquanto para o material com 5% de cobre a remoção foi de 55,1%, corroborando dados de decomposição. A melhor atividade para material com 1% de cobre, pode ser devido a maior dispersão desse metal na nióbia, estando assim mais disponível para a reação, enquanto que 5% de cobre, pode estar formando aglomerados, diminuindo assim a disponibilidade do cobre para a reação.

5. CONCLUSÃO

Com os dados obtidos nos testes catalíticos de decomposição do peróxido de hidrogênio pode-se notar que a incorporação do cobre é fundamental para aumentar a velocidade da reação de decomposição. Pelos dados de Fenton, podemos observar que a incorporação de 1% de cobre, melhora a

atividade do material em reações de oxidação, usando peróxido de hidrogênio, como oxidante. Pelos dados fotocatalíticos, pode observar que a incorporação de 5% de cobre melhora a atividade catalítica do material. Isso pode ser devido ao material com 5% de cobre, apresentar maior absorvância na região do visível. Com os dados obtidos, o próximo passo do trabalho, será o teste de remoção de dibenzotiofeno (composto presente no petróleo), usando a nióbia contendo 1% de cobre, pelo sistema do tipo Fenton.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, A. C. S.; SILVA, R. D.; FILHO, J. G. P.; BARBOSA, C. M. B. M.; SOUZA, W. F. Remoção de enxofre via dessulfurização oxidativa de gasolina sintética com peróxido de hidrogênio e catalisadores de molibdênio. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS, 4., 2007, Campinas. São Paulo: Associação Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, 2007. Disponível em: <http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO_4_2_0274-1.pdf>. Acesso em: 27 out. 2012

LISSNER, E. A. **Extração oxidativa de organossulfurados e extração de nitrogenados por líquidos iônicos funcionalizados**. 2012. 155p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

SOUZA, W. F.; GUIMARAES, I. R.; GUERREIRO, M. C.; OLIVEIRA, D. Q. L.; Catalytic oxidation of sulfur and nitrogen compounds from diesel fuel. **Applied Catalysis A**. v. 360, p. 205-209, 2009

Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/noticias/arquivos/2011/12/9/anp-aprova-abastecimento-com-diesel-de-baixo-teor-de-enxofre-a-partir-de-janeiro-de-2012>>. Acesso em: 27 out. 2012

FONSECA, D. S.; BASIC, I. R. Enxofre. **Economia Mineral do Brasil**. p. 577-590, 2009

RANGEL, M. C.; CARVALHO, M. F. A.; Impacto dos catalisadores automotivos no controle da qualidade do ar. **Química Nova**. v. 26. n. 2, p. 265-277, 2003.

MARTINS, C.; R.; ANDRADE, J. B.; Química atmosférica do enxofre (IV): Emissões, reações em fase aquosa e impacto ambiental. **Química Nova**. v. 25, p. 259-272, 2002.

TOLENTINO, M ; ROCHA, R – FILHO ; SILVA, R. O azul do planeta Terra: um retrato da atmosfera terrestre. São Paulo : Moderna Ltda. , 1999.

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

TANABE, K.; Catalytic applications of niobium compounds. Disponível em: <http://www.cbmm.com.br/portug/sources/techlib/science_techno/table_content/sub_3/images/pdfs/019.pdf> . Acesso em: 27 out. 2012

RIBEIRO, J. A. S.; Cobre. Balanço Mineral Brasileiro. p. 1, 2001

PILLEWAN, P.; MUKHERJEE, S.; ROYCHOWDHURY, T.; DAS, S.; BANSIWAL, A.; RAYALU, S.; Removal of As (III) and As (V) from water by copper oxide incorporated mesoporous alumina. **Journal of Hazardous Materials**. v. 186, p. 367-375, 2011

BANSIWAL, A.; PILLEWAN, P.; BINIWALE, R. B.; RAYALU, S. S.; Copper oxide incorporated mesoporous alumina for defluoridation of drinking water. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 129, p. 54-61, 2010

MATTOS, I. L.; SHIRAIISHI, K. A.; BRAZ, A. D.; FERNANDES, J. R.; Peróxido de hidrogênio: Importância e determinação. **Química Nova**. v. 26 n. 3, p. 373-380, 2003

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P.; Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**. v. 32. n. 2, p. 188-197, 2009

BAHNEMANN, D. Photocatalytic water treatment: solar energy applications, **Solar Energy**. v. 77. n. 5, p. 445-459, 2004

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A.; Fotocatálise Heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**. v. 21, p. 69-72, 1998

ALBERICI, R. M.; JARDIM, W. F.; Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide. **Applied Catalysis, B. Environmental**. v.14. n. 1/2, p. 55-68, 1997

NOGUEIRA, A. E. **Novos materiais a base de nióbia para utilização na degradação de compostos orgânicos via fotocatalise**. 2011. Disponível em: < http://bdtd.ufla.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=3419>. Acesso em: 02 mar. 2013

SHRIVER, D.F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 4ª ed. Rio de Janeiro: Bookman, 2008.

AGUIAR, A.; FERRAZ, A.; CONTRERAS, D.; RODRÍGUES, J.; Mecanismo e Aplicações da reação de Fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro. **Química Nova**. v. 30. n. 3, p. 623-628, 2007

GUARIDO, C. E. M. **Catalisadores para a geração de hidrogênio a partir do etanol**. 2007. 191p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

CORTEZ, G. G.; PAIVA, J. B.; MONTEIRO, W. R.; ZACHARIAS, M. A.; RODRIGUES, J. A.; Influencia do nióbio na acidez do sistema Nb₂O₅/Al₂O₃ In: Encontro Regional de Catálise, 7., 2006, Lorena, **Anais ...** Cachoeira Paulista: Sociedade Brasileira de Catálise, 2006. Disponível em: < <http://mtc-m17.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/mtc-m17%4080/2007/03.06.12.12/doc/influ.pdf>>. Acesso em: 19 mar. 2013

BARROS, I. C. L.; BRAGA, V. S.; PINTO, D. S.; MACEDO, J. L.; FILHO, G. N. R.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L.; Effects of niobium addition on ZSM-5 studied by thermal and spectroscopy methods. **Microporous and mesoporous materials**. v. 109, p. 485-493, 2008

BELGHITI, H. E. A.; SIMON, A.; GRAVEREAU, P.; VILLESUZANNE, A.; ELAATMANI, M.; RAVEZ, J.; . Ferroelectric and crystallographic properties of

the $\text{Sr}_{2-x}\text{K}_{1+x}\text{Nb}_5\text{O}_{15-x}\text{F}_x$ solid solution. Solid. **State Sciences**. v. 4, p. 933-940, 2002.

SILVA, A. C.; OLIVEIRA, D. Q. L.; OLIVEIRA, L. C. A.; ANASTACIO, A. S.; RAMALHO, T. C.; LOPES, J. HH.; CARVALHO, H. W. P.; TORRES, C. E. R.; Nb-containing hematites $\text{Fe}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$: The role of Nb^{5+} on the reactivity in presence of the H_2O_2 or ultraviolet light. Applied Catalysis A: General. v. 357, p. 79–84, 2009