

## APLICAÇÃO DE Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> COMERCIAL PARA DESCOLORAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO PELO PROCESSO DE FOTOCATÁLISE

Maria Carolina Pereira Gonçalves (Mestranda em Engenharia Química – Universidade Federal de Alfenas - Instituto de Ciência e Tecnologia (ICT), Rodovia José Aurélio Vilela, nº 11.999, Cidade Universitária, CEP: 37715-400, Poços de Caldas, MG) Email: mariacarolinapgoncalves@gmail.com

Shena Rafaela Rebouças Padilha (Estudante de Engenharia Química - Universidade Federal de Alfenas - Instituto de Ciência e Tecnologia (ICT), Rodovia José Aurélio Vilela, nº 11.999, Cidade Universitária, CEP: 37715-400, Poços de Caldas, MG) Email: shena\_rrp@hotmail.com

Mariana Fachin Lopes (Estudante de Engenharia Química - Universidade Federal de Alfenas - Instituto de Ciência e Tecnologia (ICT), Rodovia José Aurélio Vilela, nº 11.999, Cidade Universitária, CEP: 37715-400, Poços de Caldas, MG) Email: mariana\_flopes@outlook.com

Elaine Cristina Paris (Pesquisadora - Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, CEP: 13560-970, São Carlos, SP) Email: elaine.paris@embrapa.br

Tânia Regina Giraldi (Docente e pesquisadora- Instituto de Ciência e Tecnologia (ICT) - Universidade Federal de Alfenas, Rodovia José Aurélio Vilela, nº 11.999, Cidade Universitária, CEP: 37715-400, Poços de Caldas, MG) Email: taniagiraldi@gmail.com

**Resumo:** A gestão do uso da água em indústrias é fator decisivo para a construção de métodos produtivos ambientalmente sustentáveis. A fotocatalise é um método promissor para a descontaminação de águas. O presente artigo teve como proposta avaliar o potencial fotocatalítico de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comercial na degradação do corante azul de metileno (AM). Este óxido foi disponibilizado pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração – CBMM, sendo o composto cedido denominado como HY-340R. A escolha desse material se deu pelo fato de o Brasil ser o maior produtor de nióbio do mundo, o que faz com que a utilização deste óxido seja estratégica. O composto HY-340R foi utilizado no presente estudo assim como foi fornecido e também após ter sido submetido a um tratamento térmico de 600°C por 120 minutos, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Estes óxidos foram caracterizados por difração de raios X, análise de área superficial específica por fisissorção de nitrogênio, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier e também foram realizados ensaios fotocatalíticos frente à degradação do corante AM. Após realizar essas caracterizações verificou-se que o composto HY-340R possui elevada cristalinidade, com tamanho de cristalito de 89 nm. Não foram verificados contaminantes na superfície dos materiais em estudo e o tratamento térmico promoveu aumento da área superficial da amostra. Os ensaios fotocatalíticos realizados com a amostra submetida a tratamento térmico permitiram a degradação de praticamente 100% do corante em 150 minutos, enquanto no experimento realizado com as partículas sem tratamento térmico a degradação foi de 87%. Isto indica que o tratamento térmico contribuiu para a melhoria da atividade fotocatalítica do composto HY-340R. As reações fotocatalíticas apresentaram o mesmo mecanismo, correspondente a cinética de primeira ordem, e ambas apresentam velocidades de reação e tempos de meia vida semelhantes.

**Palavras-chave:** fotocatalise, óxido de nióbio, Azul de Metileno, tratamento térmico.

## APPLICATION OF COMMERCIAL Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> FOR THE DEGRADATION OF THE METHYLENE BLUE DYE BY THE PHOTOCATALYSIS PROCESS

**Abstract:** The management of water use in the industrial environment is a key factor to build new environmentally sustainable productive methods. Photocatalysis is a promising method to water decontamination. This paper has proposed the photocatalytic potential of commercial Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in the degradation of methylene blue dye (MB), which was given by Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM, the yielded compound being denominated as HY-340R. The choice of this material was due to the fact that Brazil is the largest niobium producer in the world, which makes the use of this oxide strategic. HY-340R compound was used in the present study as supplied and also after being subjected to a 600 °C heat thermal for 120 minutes, at a heating rate of 10 °C/min. These oxides were characterized by X-ray diffraction, specific surface area analysis by nitrogen physisorption, infrared spectroscopy with Fourier transform, and also photocatalytic essays were performed against the degradation of the MB dye. After performing these characterizations, it was found that the compound HY-340R has high crystallinity, with crystallite size of 89 nm. No contaminants were observed on the surface of

these materials and the heat treatment promoted an increase in the surface area of the samples. The photocatalytic tests performed with the sample submitted to a heat thermal allowed the degradation of practically 100% of the dye in 150 minutes, whereas in the experiment with the particles without heat treatment promoted degradation of 87%. This indicates that the heat thermal contributed to the improvement of the photocatalytic activity of compound HY-340R. The photocatalytic reactions presented the same mechanism, corresponding to first order kinetics, and both have reaction rates and similar half-life times.

**Keywords:** Photocatalysis, niobium oxide, methylene blue, heat treatment.

## 1. INTRODUÇÃO

O Nióbio é encontrado em grande abundância no Brasil, onde se concentram as maiores reservas deste elemento no mundo. Ao contabilizar as reservas médias, são totalizadas 842.400.000 toneladas, sendo que Minas Gerais detêm 75,08% delas, as quais se encontram em sua maioria na cidade de Araxá. A utilização de nióbio está em expansão, o que deixa o Brasil numa posição privilegiada para o desenvolvimento de pesquisas e produtos derivados do elemento. Dessa forma, a concepção de tecnologias utilizando o nióbio se torna estratégica para a nação (LOPES *et al.*, 2014).

Atualmente, a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) é o principal fornecedor mundial de nióbio. A empresa opera de forma integrada, desde a mineração até o processamento do minério de nióbio, bem como de sua fabricação, personalização e comercialização. A Companhia promove a utilização do nióbio como liga visando aumentar a resistência do aço sem comprometer suas características de maleabilidade. Esse aço é utilizado principalmente na indústria automotiva e na construção de oleodutos, gasodutos e de grandes estruturas. Já o nióbio na forma de óxido ( $Nb_2O_5$ ) permite o aumento do índice de refração de lentes, o que melhora a sua precisão, deixando-as mais finas e leves do que as lentes comuns. O óxido de nióbio também é empregado na fabricação de vidros e de cerâmicas especiais utilizadas em receptores de televisão e outros equipamentos (TITHER, 2002).

Além disso, durante as últimas décadas o  $Nb_2O_5$  vem recebendo atenção crescente no campo da catálise (BRAYNER; BOZON-VERDURAZ, 2003), sendo utilizado como catalisador em diversas reações como desidratação, hidratação, esterificação, hidrólise, condensação, alquilação, desidrogenação, além de outras reações de oxidação (ZHAO *et al.*, 2012). Muitas vezes estas reações são aplicadas na remediação da natureza, mais especificamente na fotodegradação de contaminantes orgânicos (LOPES *et al.*, 2014; BOLZON, 2007; WU *et al.*, 2010; PRADO *et al.*, 2008; PRADO *et al.*, 2005).

Lopes *et al.* (2015) realizaram uma abordagem sobre o nióbio e seus principais compostos, em especial os óxidos, e sua aplicação na fotocatalise heterogênea, além de divulgar as potencialidades em aplicações tecnológicas e ambientais. A história da descoberta do elemento e da sua importância econômica e científica foi apresentada e, na sequência, algumas propriedades de seus principais compostos foram descritas e relacionadas às suas aplicações, enfatizando-se o  $Nb_2O_5$ , mais utilizado como fotocatalisador. Foram apresentados diferentes métodos de síntese deste material, discutindo-se as propriedades adequadas à aplicação em fotocatalise e como tais podem ser obtidas por meio da manipulação do método de síntese.

Desta forma, a revisão apresentada por Lopes *et al.* (2015) fundamentou o presente trabalho, sendo que este teve como principal foco utilizar  $Nb_2O_5$  comercial como potencial fotocatalisador na degradação do corante azul de metileno.

A fotocatalise consiste na geração de radicais hidroxila livres (agentes oxidantes) capazes de mineralizar poluentes orgânicos a compostos não tóxicos, como  $CO_2$  e  $H_2O$ . Uma das suas principais vantagens em comparação aos demais tipos de tratamentos é o fato de que

os poluentes orgânicos são destruídos e não apenas transferidos de uma fase para outra (FERREIRA; DANIEL, 2004). Entretanto, fontes de baixa energia, como a luz solar, geralmente não são eficientes no tratamento dos resíduos, sendo necessária a utilização de radiação com maior energia – usualmente a radiação ultravioleta (UV) (MOURÃO *et al.*, 2009).

Em estudos realizados por Long *et al.* (2014) a atividade fotocatalítica do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi avaliada através da degradação de azul de metileno (AM) em uma solução aquosa sob irradiação UV. Os resultados obtidos mostraram uma degradação do corante em torno de 87%, a qual foi atribuída ao fato de que as partículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentaram escala nanométrica e formas irregulares com tamanho médio entre 20 e 30 nm, o que sugere que o material apresenta elevada área superficial.

Nogueira *et al.* (2011) obtiveram partículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em uma síntese utilizando como reagente o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). As partículas foram utilizadas em ensaios fotocatalíticos para a degradação do AM sob irradiação UV. A análise dos resultados mostrou que o corante foi sucessivamente oxidado a diferentes compostos intermediários. Esses dados sugerem que a oxidação do AM envolve espécies oxidantes geradas principalmente após tratamento anterior com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. O óxido de nióbio tratado com peróxido de hidrogênio apresentou descoloração total da solução de AM após 60 minutos de reação.

Em mais um estudo realizado a respeito das propriedades fotocatalíticas do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, realizado por Lopes *et al.* (2014), foi feita a síntese de nanopartículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a partir de tratamento hidrotérmico para que as mesmas sofressem cristalização. Foi dissolvido em água destilada o oxalato de nióbio, sob uma agitação vigorosa, o que resultou em uma solução transparente. A esta solução foi adicionado peróxido de hidrogênio, formando assim o óxido de nióbio. Com as amostras obtidas foi possível avaliar o potencial fotocatalítico do sistema através da degradação de dois contaminantes diferentes, a Rodamina B e a Atrazina. Neste experimento, cerca de 10% da Rodamina B foi degradada após três horas, e 20% da atrazina foi degradada depois de trinta minutos. Estes resultados foram atribuídos à cristalinidade dos óxidos obtidos. Materiais sintetizados em temperaturas mais baixas apresentaram menor cristalinidade e conseqüentemente menor taxa de degradação.

Zhao *et al.* (2012) sintetizaram nanoesferas e hastes de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para verificação de sua atividade fotocatalítica por meio da dispersão do mesmo em solução aquosa de AM. O material apresentou elevada cristalinidade, com presença de sítios ácidos na superfície do mesmo. Estes sítios ácidos promoveram não só a fotodegradação do AM, mas também sua adsorção na superfície do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. A adsorção de moléculas de corante acarreta a imobilização do mesmo pelos sítios ácidos, sendo que os elétrons fotoinduzidos e os buracos na superfície podem atacá-los sem recorrer ao mecanismo da formação de radical clássico. Em suma, os sítios ácidos da superfície do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> permitem a ligação de moléculas orgânicas em concentrações elevadas para proporcionar uma maior fotomineralização durante a irradiação. A degradação apresentada pelo AM com nanoesferas e hastes de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi de aproximadamente 90%, o que evidencia a alta atividade fotocatalítica do material sintetizado.

A literatura apresenta estudos que visam sintetizar Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em laboratório para avaliação de suas propriedades fotocatalíticas. O óxido de nióbio sintetizado em laboratório pode apresentar propriedades particulares oriundas de cada método de síntese, propriedades estas relacionadas com a sua cristalinidade e área superficial. Desta forma, fica evidente a dependência destes parâmetros com o método de síntese empregado sobre esses sistemas. No entanto, este óxido também é obtido industrialmente. A CBMM produz o composto HY-340R, que consiste no óxido de nióbio hidratado, também denominado ácido nióbio. Este óxido consiste em um sólido branco, não solúvel em água. Quando calcinado a temperaturas relativamente baixas (100-300°C), ainda contem espécies adsorvidas em sua superfície. Devido

a sua acidez superficial, o HY-340R promove atividade catalítica em várias reações às quais moléculas de água são participantes do processo. Vale ressaltar que a fotocatalise é um processo que envolve reações de oxidação e redução que ocorrem entre o semicondutor (no caso o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) e o meio aquoso em que se encontra.

Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo avaliar características estruturais e morfológicas do composto HY-340R, fornecido pela CBMM, bem como seu potencial fotocatalítico frente à degradação do corante AM. O intuito foi avaliar uma possibilidade de empregar e agregar valores a um material abundante no Brasil, o nióbio, buscando contribuir com a resolução de um problema ambiental e de saúde coletiva, a contaminação da água por corantes.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

O óxido de nióbio cedido pela CBMM (HY-340R) foi utilizado no presente estudo assim como foi fornecido e também após ter sido submetido a um tratamento térmico de  $600^\circ\text{C}$  por 120 minutos, com uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . O objetivo foi avaliar a ocorrência de alterações superficiais no material, e, conseqüentemente, modificações nas propriedades fotocatalíticas do mesmo. Estes óxidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), análise de área superficial específica por fisissorção de nitrogênio (BET), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), e também foram realizados os ensaios fotocatalíticos para verificar a degradação do corante AM.

A difratometria de raios X foi a técnica utilizada para a verificação das fases cristalinas do HY-340R. Foi realizada varredura padrão  $0-2\theta$ , com intervalo  $2\theta$  de 10 a  $100^\circ$ , em equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000, de 30 kV a 30 mA, com monocromador de grafite. Por meio dos difratogramas obtidos e utilizando-se a equação de Scherrer (CULLITY, 1967), calculou-se o tamanho de cristalito dos óxidos.

A análise de área superficial específica por fisissorção de nitrogênio, empregando a equação de Bru-nauer, Emmett e Teller (BET), foi realizada em equipamento Micromeritics Gemini VII, Surface Area and Porosity. Cerca de 500 mg de material foram previamente preparados no equipamento Micromeritics Vap Prep 061, Sample Degas System, para garantir que a superfície do material estivesse livre de impurezas adsorvidas. O degas foi realizado em rampa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , a  $100^\circ\text{C}$ , taxa de evacuação de  $5,0 \text{ mmHg/s}$  e 60 minutos de vácuo.

As análises de FTIR foram realizadas em equipamento Perkin-Elmer Spectrum 1000, com varredura de  $4000$  a  $450 \text{ cm}^{-1}$ . Previamente à análise, foram prensadas pastilhas de amostra e brometo de potássio (KBr) com razão mássica de 1:100 (amostra:KBr), sendo o KBr seco a  $105^\circ\text{C}$  por 24 horas.

Para a análise da resposta fotocatalítica do HY-340R frente à degradação do corante AM foram realizados ensaios em reator de bancada, monitorados por medidas de absorvância em diferentes intervalos de tempo. Para a realização dos ensaios, primeiramente preparou-se uma solução de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  do corante. Colocou-se então 25 mL dessa solução em um béquer com 10 mg de partículas e o mesmo foi posicionado em um agitador magnético de múltiplas posições. Este agitador compõe parte do sistema no qual foram realizados os experimentos. O reator, como um todo, é composto por uma caixa de madeira com quatro lâmpadas UVC (Philips, 15W), 100 a 290 nm, acopladas em sua tampa e um sistema de refrigeração composto por serpentinas de cobre em sua parede, as quais são ligadas a um banho termostático. As suspensões contendo as partículas e uma solução sem catalisador (branco) foram deixadas sob agitação no escuro por 1 hora. Posteriormente as lâmpadas UVC e o banho termostático foram

ligados, e as suspensões foram agitadas por 3 horas, com medidas de absorvância realizadas a cada 15 minutos, em espectrofotômetro UV-Vis (Cary 60, Agilent).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma vez que o presente trabalho tem como enfoque aplicar o catalisador  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , aqui denominado HY-340R, na descontaminação de águas, é essencial que as propriedades das partículas sejam estudadas e interpretadas. Sendo assim, algumas técnicas de caracterização foram empregadas para que fosse possível observar propriedades estruturais e informações relacionadas à superfície dos fotocatalisadores em estudo.

A Figura 1 ilustra o DRX da amostra de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  fornecida pela CBMM (HY-340R), assim como a mesma submetida a tratamento térmico de  $600^\circ\text{C}$  (HY-340R –  $600^\circ\text{C}$ ).

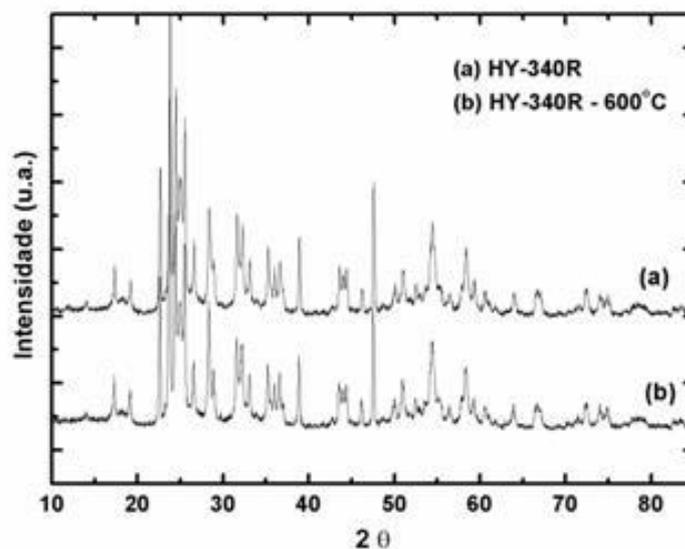


Figura 1 - Difratogramas de raios X das amostras HY – 340R.

Por meio do difratograma da Figura 1, observa-se picos referentes à fase  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  majoritariamente na estrutura monoclinica (JCPDS 37-1468), porém também se faz presente  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com estrutura tetragonal (JCPDS 72-1484). A partir do difratograma apresentado na Figura 1, calculou-se o tamanho de cristalito. Verificou-se que o tamanho médio de cristalito é de 89 nm, o que faz com que este material se apresente na escala nanométrica.

A Figura 2 ilustra os espectros de FTIR das amostras HY-340R e HY-340R- $600^\circ\text{C}$ .

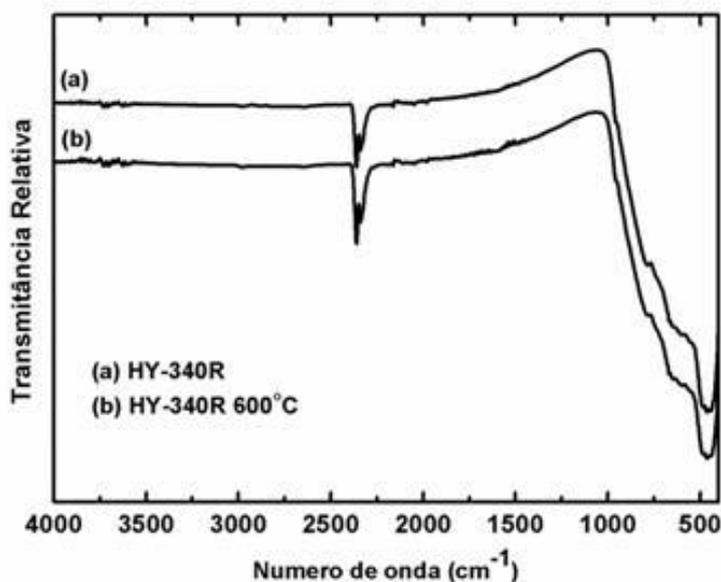


Figura 2 - Espectros FTIR das amostras HY-340R.

Os espectros obtidos apresentaram bandas típicas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , sendo a mais pronunciada uma banda larga na região entre  $1000$  e  $500\text{ cm}^{-1}$  que é atribuída aos estiramentos assimétricos dos grupos Nb-O-Nb (CARVALHO, 2009). A banda presente em  $2350\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento assimétrico do  $\text{CO}_2$ , advindo de moléculas interferentes do ambiente. De acordo com o espectro apresentado, não se verificam contaminantes na superfície dos materiais em estudo. Este é um fator positivo, uma vez que a presença de espécies adsorvidas ocupa sítios ativos da superfície das partículas, podendo resultar em uma menor atividade catalítica e menor capacidade de adsorção. De fato, um estudo realizado por Giraldi *et al.* (2012) mostrou que partículas de ZnO obtidas por síntese química apresentaram espécies adsorvidas em sua superfície, as quais são oriundas de resíduos de síntese. A presença de espécies adsorvidas na superfície do óxido é um dos principais parâmetros que podem influenciar na atividade fotocatalítica do material.

Os valores de áreas superficiais específicas, calculadas pela equação de Brunauer-Emmet-Teller, foram de  $1,50\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  para HY-340R e  $2,40\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  para HY-340R-600°C. Isto indica que o tratamento térmico promoveu aumento da área superficial das amostras. Vale ressaltar que tanto a área superficial do fotocatalisador quanto a superfície livre de contaminantes são características essenciais em estudos relacionados à fotocatalise, uma vez que estão diretamente relacionadas com a presença de sítios ativos que permitem a adsorção de espécies que promovem a geração de radicais livres, desencadeando assim o processo fotocatalítico.

### 3.1. Ensaios fotocatalíticos

A degradação de corantes via fotocatalise consiste em uma reação química na qual radicais hidroxila atacam a molécula do corante. Com a ocorrência deste processo, a coloração da solução desaparece, uma vez que a molécula é degradada. No entanto, vale ressaltar que a coloração do meio pode desaparecer não somente por processo fotocatalítico, mas também por processo de adsorção. Um corante é adsorvido sobre a superfície de um sólido quando a mistura

de um sólido particulado à solução de um corante causa um decréscimo da intensidade da coloração.

Desta forma, para verificar se há adsorção das moléculas de corante na superfície das partículas, foi realizado um ensaio de adsorção para o AM para as amostras HY-340R, obtendo-se os resultados apresentados na Figura 3:

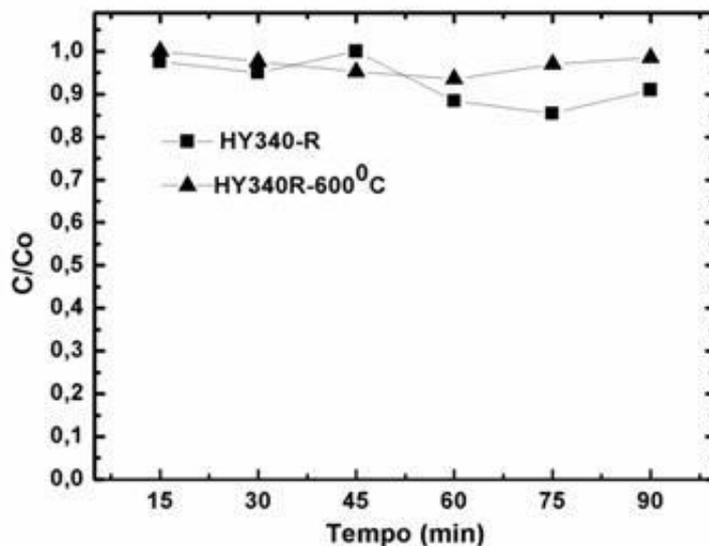


Figura 3 - Resultados de adsorção do azul de metileno em partículas de HY340-R e HY340-R 600°C.

Observa-se que não ocorreu adsorção das moléculas de corante na superfície das partículas, uma vez que a variação da concentração em relação à concentração inicial permaneceu inalterada. Por outro lado, sob irradiação UV houve descoloração do corante, de acordo com a Figura 4.

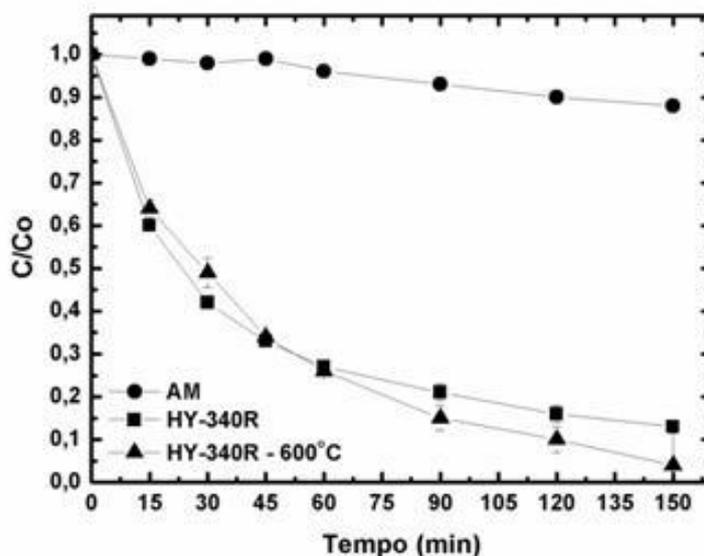


Figura 4 - Ensaios fotocatalíticos na região UVC com partículas de HY-340R e HY-340R – 600°C.

Verifica-se que a solução de AM sem a presença de catalisador não sofreu degradação. Isto indica que não ocorreu o processo de fotólise, que consiste na degradação do corante

somente com a ação da radiação. Por outro lado, na presença dos fotocatalisadores, observa-se que a amostra submetida a tratamento térmico promoveu discreta melhora na degradação do AM. O ensaio fotocatalítico realizado com as partículas submetidas a tratamento térmico permitiu a degradação de praticamente 100% do corante em 150 min, enquanto no experimento realizado com as partículas sem tratamento térmico a degradação foi de 87%. Apesar de não haver contaminantes na superfície das partículas, acredita-se que a amostra submetida a tratamento térmico tenha promovido esta melhoria, uma vez que o óxido de nióbio tem sua atividade catalítica aumentada quando submetido a um pré-tratamento térmico. Isto porque este óxido apresenta aumento significativo de sua força ácida e cristalinidade, o que acarreta aumento da atividade catalítica (CASTRO, 2014). Além disso, esta melhoria na atividade fotocatalítica pode ser atribuída ao aumento da área superficial da amostra submetida a tratamento térmico.

A figura 5 ilustra os resultados referentes à cinética de degradação do AM para o HY-340R antes e após a realização de tratamento térmico a 600°C.

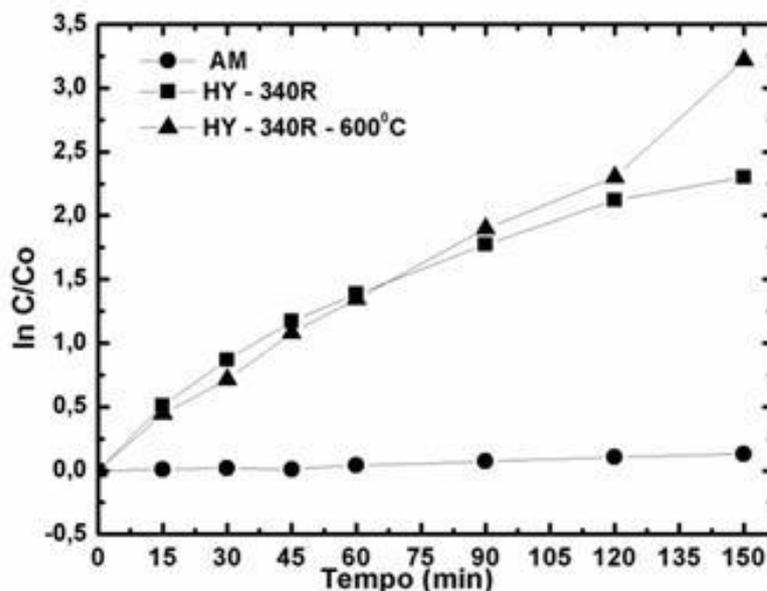


Figura 5 - Cinética de primeira ordem referente à degradação do azul de metileno com os fotocatalisadores HY-340R e HY-340R-600°C.

Uma vez que a descoloração do corante foi monitorada em relação ao tempo, foi possível calcular a constante de reação e o tempo de meia vida dos processos em estudo. A Equação 1 relaciona o tempo de degradação com sua concentração:

$$-\ln\left(\frac{AM}{AM_0}\right) = -\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k't \quad (1)$$

em que,  $k'=k[AS]$ ,  $k$  é a constante de velocidade,  $[AS]$  é a concentração de sítios ativos na superfície do catalisador,  $t$  é o tempo de iluminação e  $AM$  é igual a  $C$ , que representa a concentração do corante AM (GIRALDI *et al.*, 2011).

A formação de radicais responsáveis pela degradação do corante está correlacionada com uma elevada constante de velocidade de reação ( $k'$ ) e um baixo tempo de meia vida. Porém,

para que a constante  $k'$  seja alta, fator que influencia na cinética de degradação, a concentração de sítios ativos disponíveis também deve ser elevada, pois estas são grandezas diretamente proporcionais, conforme se pode visualizar na Equação 1. Já a Equação 2 permite o cálculo do tempo necessário para reduzir pela metade a concentração do corante.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'} \quad (2)$$

em que  $t_{1/2}$  é o tempo de meia vida (GIRALDI *et al.*, 2011).

De acordo com a Equação 1,  $-\ln(C/C_0)$  versus  $t$  representa uma reta com coeficiente angular igual a constante de velocidade de reação,  $k'$  (GIRALDI *et al.*, 2011). A Figura 5 apresenta a representação gráfica de  $-\ln(C/C_0)$  versus  $t$ , obtidos a partir do gráfico representado pela Figura 4. Analisando os perfis das curvas, uma cinética de primeira ordem pode ser observada para ambos os casos, indicando que as degradações apresentam o mesmo mecanismo.

A Tabela 1 contém os valores de  $k'$  obtidos a partir da Figura 5 e seus respectivos tempos de meia vida, calculados por meio das Equações 1 e 2, respectivamente.

Tabela 1 - Valores de  $k'$ ,  $R^2$  e  $t_{1/2}$  das amostras, sob irradiação UVC.

Amostra	Iluminação UV		
	$k'$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$t_{1/2}$ (min)
HY-340R	0,014	0,934	47
HY-340R-600°C	0,020	0,989	35

Pode-se observar na Tabela 1 que as reações apresentaram valores de  $k'$  e  $t_{1/2}$  bastante próximos, visto que a amostra submetida a tratamento térmico diminuiu o tempo de meia vida em 12 minutos, isto é, ambos apresentam velocidades de reação e tempos de meia vida semelhantes.

#### 4. CONCLUSÕES

Partículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  fornecidas pela CMBB (HY-340R) foram caracterizadas e seu potencial foi fotocatalítico avaliado. Tanto as amostras analisadas assim como fornecidas e também submetidas a tratamento térmico de 600°C possuem elevada cristalinidade e cristalitos em escala nanométrica. Não foram verificados contaminantes na superfície dos materiais em estudo, e a temperatura de tratamento térmico promoveu aumento da área superficial específica das amostras. Por meio dos ensaios de adsorção foi possível confirmar que não houve adsorção das moléculas do corante AM na superfície das partículas. Por outro lado, sob irradiação UVC verificou-se a degradação do corante, sendo que a amostra submetida a tratamento térmico promoveu discreta melhora na degradação do AM. As degradações apresentaram o mesmo mecanismo de reação, correspondente a cinética de primeira ordem, e ambas apresentam velocidades de reação e tempos de meia vida semelhantes. Desta forma, o composto HY-340R se mostrou promissor para aplicação em fotocatalise e na resolução de um problema ambiental e de saúde coletiva, a contaminação da água por corantes.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) pela doação das amostras utilizadas no desenvolvimento do trabalho.

## REFERÊNCIAS

**LOPES, O. F. et al.** *Synthesis of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A mechanistic study.* *Science direct.* V. 144, pp. 800-808, Jan. 2014.

**TITHER, G.** *Progress in niobium markets and technology 1981-2001,* In: International Symposium Niobium, Orlando, 2002.

**BRAYNER, R.; BOZON-VERDURAZ, F.** *Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: morphology, structure, defects and quantum size effect.* *Physical Chemistry Chemical Physics.* V. 5, pp. 1457-1466, Fev. 2003.

**ZHAO, Y. et al.** *Nanostructured Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts.* *Nano Reviews.* V. 3, Ago. 2012.

**BOLZON, L. B.** *Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como fotocatalisador para a degradação de índigo de carmina,* *Dissertação de mestrado, Instituto de Química - Universidade de Brasília, Brasília, DF, Brasil,* 2007.

**WU, J. J. et al.** *A one-pot method to grow pyrochlore H<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-octahedron based-photocatalyst.* *Journal of Materials Chemistry.* V. 20, pp. 1942-1946, Jan. 2010.

**PRADO, A. G. S. et al.** *Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation.* *Applied Catalysis B: Environmental.* V. 82, pp. 219-224, Ago. 2008.

**PRADO, A. G. S. et al.** *Ammonium complex of niobium as a precursor for the hydrothermal preparation of cellulose acetate/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> photocatalyst.* *Journal of Molecular Catalysis A Chemical.* V. 237, pp. 115-119, Ago. 2005.

**LOPES, O.F. et al.** *Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e sua aplicação em fotocatalise heterogênea.* *Química Nova.* V. 38, n. 1, pp. 106-117, 2015.

**FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A.** *Fotocatálise heterogênea com TiO<sub>2</sub> aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário.* *Engenharia sanitária e ambiental.* V. 9, n. 4, pp. 335-342, 2004.

**MOURÃO, H. A. J. L. et al.** *Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica.* *Química Nova.* V. 32, n. 8, pp. 2181-2190, 2009.

**LONG, Z. et al.** *Ionic liquid derived morphology control of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> materials and their photocatalytic properties.* *CrystEngComm.* V. 16, pp. 9096-9103, Jul. 2014.

**NOGUEIRA, A. E. et al.** *Photocatalytic Degradation of Organic Compound in Water using Synthetic Niobia: Experimental and Theoretical Studies.* Springer Science Business Media. V. 54, pp. 270–276, Mar. 2011.

**ZHAO, Y. et al.** *Shape-Dependent Acidity and Photocatalytic Activity of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanocrystals with an Active TT (001) Surface.* Wiley online library. V. 51, pp. 3846-3849, Fev. 2012.

**CULLITY, B. D.** *Elements of X-ray Diffraction, 3 ed.,* New York, Addison-Wesley, 1967.

**CARVALHO, K.T.G.** *Síntese e modificação de óxidos de nióbio para uso como catalisadores em reações de oxidação: Estudos por cálculos teóricos e evidências experimentais, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, Brasil, 2009.*

**GIRALDI, T. R. et al.** *Effect of synthesis parameters on the structural characteristics and photocatalytic activity of ZnO.* Materials Chemistry And Physics. V. 136, n. 2-3, pp.505-511, out. 2012.

**CASTRO, D.C.** *Síntese de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mesoporoso para aplicação em fotocatalise heterogênea, Dissertação de mestrado, Instituto de química - Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, MS, Brasil, 2014.*

**GIRALDI, T.R.; SANTOS, G.V.F.; MENDONÇA, V.R.; RIBEIRO, C.; WEBER, I.T.; NANOSCI, J.** *Annealing Effects on the Photocatalytic Activity of ZnO Nanoparticles.* Journal of Nanoscience and Nanotechnology. V. 11, n. 4, pp. 3635–3640, April 2011.