



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS

CAMPUS INHUMAS

COORDENAÇÃO DE QUÍMICA

LICENCIATURA EM QUÍMICA

MISS LENE DA SILVA SANTOS

**ESTUDO COMPARATIVO DA UTILIZAÇÃO DE NANOTUBOS
DE TITÂNIO E PENTÓXIDO DE NIÓBIO NA
FOTODEGRADAÇÃO DO ÍNDIGO DE CARMINA.**

Trabalho de Conclusão de Curso

Inhumas- GO

2016

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS
CAMPUS INHUMAS

COORDENAÇÃO DE QUÍMICA
LICENCIATURA EM QUÍMICA

MISS LENE DA SILVA SANTOS

**ESTUDO COMPARATIVO DA UTILIZAÇÃO DE NANOTUBOS
DE TITÂNIO E PENTÓXIDO DE NIÓBIO NA
FOTODEGRADAÇÃO DO ÍNDIGO DE CARMINA.**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao IFG/Campus Inhumas,
como parte dos requisitos necessários
para obtenção do título de Licenciada em
Química.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Lopes da Costa

Inhumas- GO, 15 de Março de 2016

Dados Internacionais de Catalogação da Publicação (CIP)

S231 Santos, Miss Lene da Silva
Estudo comparativo da utilização de nanotubos de titânio e pentóxido de nióbio na fotodegradação do índigo de carmina. [Manuscrito] / Miss Lene da Silva Santos. -- Inhumas, 2016.
41.: il.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Lopes da Costa.
Monografia (Graduação) -- Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Câmpus Inhumas, Curso de Licenciatura em Química, 2016.
Bibliografia.

1. Fotodegradação - Corante sintético. 2. Pentóxido de nióbio.
3. Nanotubos de titânio. I. Título.

CDD 546

Código 011.2016

Ficha catalográfica elaborada pela bibliotecária Maria Aparecida de Castro,
CRB-1/2509.

Biblioteca Atena, Câmpus Inhumas
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás

Miss Lene da Silva Santos

**Estudo Comparativo da Utilização de Nanotubos de Titânio e
Pentóxido de Nióbio na Fotodegradação do Índigo de Carmina.**

Monografia apresentada à banca examinadora da Coordenação de Licenciatura em Química do
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnológica de Goiás – Câmpus Inhumas, como parte dos
requisitos para obtenção do título de Licenciado em Química.

COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Dr. Leonardo Lopes da Costa

IFG-GO/Campus Inhumas



Profa. Dra. Kely Lopes Caiado

IFG-GO/Campus Inhumas



Prof. Me. Tiago Moreira de Lacerda

IFG-GO/Campus Inhumas

Inhumas, 15 de março de 2016.

Dedico este trabalho a Deus por sempre
estar presente na minha vida;
A toda minha família pelo apoio, carinho
e educação;
Aos meus amigos pelo companheirismo.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pelo seu eterno amor e por toda graça recebida na minha vida e dos meus familiares.

Ao meu orientador Prof. Dr. Leonardo Lopes da Costa, pela sua dedicação e preciosa orientação durante o desenvolvimento deste trabalho.

À minha mãe Maria e aos meus avós Isidorio João e Custódia Maria, pelo amor, educação, ensinamentos.

À minha irmã Lilia Regina, pelo incentivo.

À meu querido esposo Luiz Júnior, pela paciência e companheirismo.

Ao meu filho Maycon Douglas.

À minha sogra Marilene Ferreira de Souza pelo apoio.

À todos meus colegas da faculdade em especial meus colegas, Wesley Moreira e Wesley Lemes, que sempre me ajudaram nos momentos difíceis e pela parceria de estágio.

À todos meus mestres e doutores pelo conhecimento proporcionado.

À coordenadora do curso Profa. Dra. Kely Caiado Lopes.

E a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização e conclusão deste trabalho.

Muito Obrigado!

“Dedique alta estima à sabedoria, e ela o exaltará; abraça-a, e ela o honrará.”

Provérbios 4:8

RESUMO

A poluição das águas e do meio ambiente por compostos orgânicos tóxicos de origem industrial ou de outra fonte antropogênica causa sérios problemas e prejuízos à saúde do homem e de outros seres vivos. A grande diversidade de poluentes de diferentes composições químicas exclui a possibilidade de emprego de um método de tratamento universal e abre um leque para o desenvolvimento de métodos de tratamento especiais para a descontaminação da água. O presente trabalho consistiu em realizar um estudo comparativo da utilização de pentóxido de nióbio e nanotubos de titânio na fotodegradação de corantes sintéticos, utilizando para isso um reator de baixo custo. Foi realizada a síntese hidrotermal dos nanotubos de titânio. Os catalisadores foram caracterizados estruturalmente e superficialmente por espectroscopia na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, análise de superfície e distribuição de poros. Estudos de fotodegradação foram feitos com o intuito de verificar a capacidade do pentóxido de nióbio e dos nanotubos de titânio de degradar corantes dispersos em água na presença de fonte de radiação UV. Os catalisadores foram aplicados na fotodegradação do corante índigo de carmina, sendo realizadas análises de remoção de cor das soluções degradadas. No final da pesquisa foi verificada elevada degradação do índigo de carmina, e foi constatado que os semicondutores apresentam perfis similares na degradação do corante, com níveis de remoção de cor entre 85,6 à 86,1%.

Palavras-chave: Fotodegradação, corantes, nióbio, nanotubos, semicondutores, titânio.

ABSTRACT

Water pollution and the environment by toxic organic compounds of industrial origin or another anthropogenic source causes serious problems and damage to the health of humans and other living beings. The great diversity of chemical pollutants from different compositions exclude the possibility of employing a universal treatment method, and opens a range for development of special processing methods for the decontamination of water. This study was to conduct a comparative study of the use of niobium pentoxide and titanium nanotubes in photobleaching of synthetic dyes, making use of a low cost reactor. The hydrothermal synthesis of titanium nanotubes was performed. The catalysts were characterized structurally and surface spectroscopy in the infrared and scanning electron microscopy, surface analysis, pore distribution. photobleaching studies were carried out in order to verify the ability of niobium pentoxide and titanium nanotubes to degrade dyes dispersed in water in the presence of radiation sources UV. The catalysts were used in the photodegradation of the dye indigo carmine color removal is performed analyzes of degraded solutions. At the end of the study was verified high degradation of indigo carmine, and it was found that semiconductors have similar profiles in dye degradation, color removal with levels above 85,6 and 86,1%.

Keywords: Photodegradation , dyes , niobium, nanotubes , semiconductor , titanium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Imagem da distribuição dos recursos hídricos no Brasil.....	14
Figura 2. Imagem de contaminação dos recursos hídricos.....	15
Figura 3. Imagem do espectro eletromagnético.....	18
Figura 4. Estrutura molecular do índigo de carmina.....	18
Figura 5. Esquema representativo da partícula de um semicondutor, sendo BV a banda de valência e BC a banda de condução.....	21
Figura 6. Níveis energéticos dos materiais.....	23
Figura 7. Formas cristalográficas do TiO_2 : anatase, rutilo e brookita.....	25
Figura 8. Esquema representativo da síntese dos nanotubos de TiO_2	28
Figura 9. Imagens da autoclave utilizada na síntese dos nanotubos de TiO_2	29
Figura 10. Representação esquemática do foto- reator.....	30
Figura 11. Nanotubos de titânio em meio aquoso (a) e TiO_2 (b) na mesma concentração 2,0 em 150 mL	32
Figura 12. Nb_2O_5 em meio aquoso.....	32
Figura 13. Microscopia eletrônica de varredura dos nanotubos de TiO_2 e do TiO_2 anatase.....	33
Figura 14. Microscopia eletrônica de varredura do pentóxido de nióbio.....	33
Figura 15. Espectro de infravermelho dos nanotubos de titânio	34
Figura 16. Espectro de infravermelho do pentóxido de nióbio.....	35
Figura 17 - Cinética de degradação da solução de índigo de carmina ($1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) utilizando os nanotubos de titânio.....	35
Figura 18- Cinética de degradação da solução de índigo de carmina ($1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) utilizando o pentóxido de nióbio.....	36

LISTA DE ABREVIATURAS

BC- Banda de Condução

BV- Banda de Valência

e_{BC}^- - Elétron na banda de condução

e^-/h^+ - elétron/lacuna

FH- Fotocatálise Heterogênea

h_{BV}^+ - Lacuna na banda de condução

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

UV- Ultravioleta

pH- Potencial Hidrogeniônico

POA- Processos Oxidativos Avançados

IUPAC-International Union of Pure and Applied Chemistry

SUMÁRIO

1. Introdução.....	13
1.1. A poluição ambiental e as indústrias têxteis.....	13
1.2. Recursos hídricos.....	13
1.3. Corantes sintéticos.....	15
1.3. 1. Corante índigo de carmina.....	18
1.4. Processos oxidativos avançados.....	19
1.5. Fotocatálise heterogênea.....	20
1.6. Catalisadores Fotocatalíticos.....	22
1.6.1 Pentóxido de nióbio.....	24
1.6.2 Dióxido de titânio.....	25
2. Objetivos.....	27
2.1. Objetivo geral.....	27
2.2. Objetivo específico.....	27
3. Procedimentos experimentais.....	27
3.1. Reagentes.....	27
3.2. Síntese dos nanotubos de TiO_2	28
3.3. Estudos fotocatalíticos.....	29
3.3.1. Foto-reator.....	29
3.4. Caracterização dos materiais.....	30
3.4.1. Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	30
3.4.2. Espectroscopia na região do infravermelho.....	30
3.4.3. Espectroscopia na região do visível.....	31
3.4.4. Comparação da capacidade de degradação entre nanotubos de TiO_2 e Nb_2O_5	31
4. Resultados e Discussões.....	31
4.1. Síntese dos nanotubos de TiO_2	31
4.2. Caracterização dos catalisadores.....	33
4.2.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	33
4.3. Espectroscopia na região do infravermelho.....	34
4.4. Curva de degradação do índigo de carmina utilizando nanotubos de TiO_2 e Nb_2O_5	35
5. Considerações finais.....	36
6. Referências bibliográficas.....	38

1. Introdução

1.1A Poluição ambiental e as Indústrias têxteis

A poluição causada pelo lançamento de resíduos no meio ambiente, de uma forma geral, causa preocupação e esta é dada com maior atenção à poluição das águas, pois cobrem aproximadamente 70% da superfície terrestre e as demandas estão se tornando cada vez maiores, sob o impacto do crescimento acelerado da população e do maior uso da água, imposto pelos padrões de conforto e bem-estar da vida moderna. Mas, a qualidade das águas da Terra, vem sendo degradada de uma maneira alarmante, e esse processo em um período longo pode ser irreversível. Assim a escassez da água potável é uma ameaça à humanidade e à sobrevivência da biosfera como um todo.(COSTA, 2009; TEIXEIRA, 2004)

Com a amplificação dos pólos industriais, após a Revolução Industrial (início do século XVIII)ocasionou o aumento na geração de resíduos. (NOGUEIRA, JARDIM, 1998)Portanto, entre as indústrias em geral o setor têxtil apresenta um especial destaque, devido à grandiosidade do parque industrial instalado, que geram grandes volumes de efluentes, os quais, quando não corretamente tratados, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental.(KUNZ eZAMORA, 2002)

Essas indústrias têxteis geram efluentes com composições extremamente heterogêneas e uma grande quantidade de material tóxico e recalcitrante, o que torna seu tratamento mais difícil. Os processos mais comuns empregados para tratamento de efluentes têxteis são os biológicos e físico-químicos. No entanto, estudos realizados têm mostrado que os corantes, devido a sua complexa estrutura química, são resistentes à degradação biológica, dificultando a remoção de cor dos efluentes. (ARAUJO eYOKOAMA, 2006)

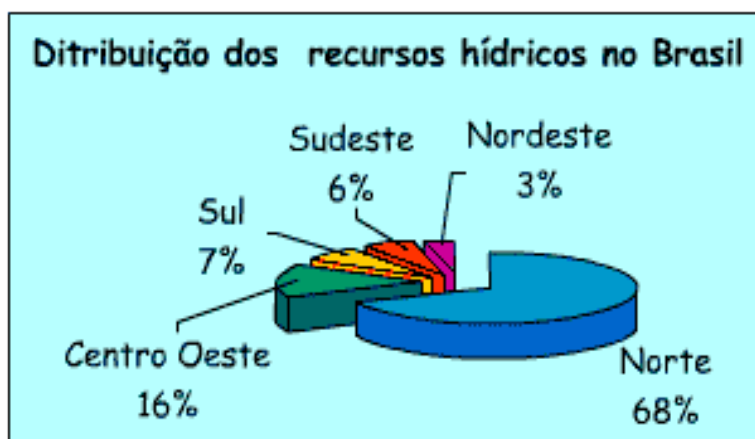
1.2 Recursos Hídricos

A água é um elemento essencial para a existência de vida no planeta, com papel fundamental nas funções biológicas de animais e plantas. A qualidade dos ecossistemas

aquáticos tem sido alterada em diferentes escalas nas últimas décadas, fator esse, provocado pelo diverso uso da água pelo homem, nos quais acarretaram danos significativos ao meio ambiente, diminuindo assim a disponibilidade de água de qualidade para consumo. (BOLZON, 2007; PEREIRA, 2004)

O Brasil é um dos patrimônios hídricos mais importantes do planeta Terra. A vazão média anual dos rios é de cerca de 180 mil m^3s^{-1} (Figura 1). Esse valor corresponde a aproximadamente 12% da disponibilidade mundial de recursos hídricos, que é de 1,5 milhões de m^3s^{-1} , e também detém 28% da água doce disponível no continente americano. Esses dados alertam sobre a responsabilidade de todas as áreas de conhecimento, inclusive a química, e dos brasileiros quanto a sua conservação e usos sustentável, uma vez que de um lado esse recurso atualmente encontra-se escasso e por outro, se tem o aumento na demanda, pelo o crescimento populacional. (BOLZON, 2007)

Figura 1- Imagem da distribuição dos recursos hídricos no Brasil.



Fonte: <https://www.sosma.org.br/projeto/rede-das-aguas/questao-da-agua/bacias-hidrograficas>.

Um dos setores que mais contribui para a poluição das águas naturais é o setor têxtil, especificamente na etapa de tingimento de tecidos, que envolve uma enorme quantidade de água e o uso de corantes. A cor residual nos corpos d'água é uma consequência do acúmulo de ambos os processos: da indústria que fabrica e da que consome corante. Após os processos de tingimento, as moléculas de corante que não se fixaram à fibra do tecido permanecem em solução e acabam na maioria das vezes sendo descartadas diretamente nos cursos dos rios. Dois por cento dos corantes que são

produzidos são descartados diretamente nos efluentes aquosos e por volta de 10 – 15% são subsequentemente perdidos durante o processo de tingimento.(BOLZON, 2007)

A figura 2 a seguir mostra o descarte inadequado de resíduos das indústrias têxteis nos corpos d'água.

Figura 2- Imagens de contaminações dos recursos hídricos por corantes.



Fonte: Disponível: <http://www.o3r.com.br/blog/wp-content/uploads/2011/06/efluente-textil.jpg>

Devido o abundante e inconveniente lançamento dos efluentes coloridos no ecossistema, foram recentemente desenvolvidos sistemas tecnológicos para a remoção de poluentes orgânicos, tais como corantes. Recentemente, a degradação de poluentes orgânicos por luz visível usando fotossensibilização do catalisador tem merecido grande destaque, visto que a luz solar é gratuita e inesgotável. (VAUTIER et al., 2001)

1.3 Corantes Sintéticos

De acordo com a RESOLUÇÃO - CNNPA N° 44, DE 1977, considera-se corante a substância ou a mistura de substâncias que possuem a propriedade de conferir ou intensificar a coloração de alimento, bebida, tecidos etc..

Os corantes são classificados como:

- Corante orgânico natural - aquele obtido a partir de vegetal, ou eventualmente, de animal, cujo princípio corante tenha sido isolado com o emprego de processo tecnológico adequado.

- Corante orgânico sintético - aquele obtido por síntese orgânica mediante o emprego de processo tecnológico adequado.
- Corante artificial - é o corante orgânico sintético não encontrado em produtos naturais.
- Corante orgânico sintético idêntico ao natural - é o corante orgânico sintético cuja estrutura química é semelhante à do princípio ativo isolado de corante orgânico natural.
- Corante inorgânico - aquele obtido a partir de substâncias minerais e submetido a processos de elaboração e purificação adequados a seu emprego em alimento.
- Caramelo - o corante natural obtido pelo aquecimento de açúcares à temperatura superior ao ponto de fusão.
- Caramelo (processo amônia) - é o corante orgânico sintético idêntico ao natural obtido pelo processo amônia, desde que o teor de 4-metil, imidazol não exceda no mesmo a 200mg/kg (duzentos miligramas por quilo).

A importância dos corantes para a civilização humana é evidente e bem documentada. Existem nos dias atuais, mais de 100.000 corantes comercialmente avaliáveis com mais de 7×10^5 toneladas métricas de matéria colorida produzidas anualmente e 26.500 tons somente no Brasil. No Brasil, a indústria de corantes é responsável por pelo menos 5.000 empregos e alto rendimento financeiro. (BOLZON, 2007; KUNZ e ZAMORA, 2002)

Os corantes sintéticos são extensivamente utilizados na indústria têxtil, gráfica, fotográfica e como aditiva em derivados de petróleo. (KUNZ, ZAMORA, 2002) O primeiro corante sintético foi descoberto em 1856 na Inglaterra por Perkin. Com a intensa inovação tecnológica, em meados de 1915, a Alemanha manteve o monopólio sobre a produção de corante sintético até a Segunda Guerra Mundial. Hoje a indústria de corantes dos Estados Unidos é a maior fonte exportadora destes produtos, colocando no mercado aproximadamente 2.000 tipos diferentes de corantes sintéticos. (GUARANTINI e ZANONI, 2000)

Existe grande preocupação por parte dos órgãos ambientais em relação aos efluentes que apresentam consideráveis concentrações de corantes sintéticos (provenientes das indústrias têxteis, por exemplo). Além da interferência estética, a presença de corantes em cursos naturais pode dificultar ou encarecer o processo de tratamento de água para abastecimento público, levar a mortalidade de organismos

aquáticos em função da toxicidade de alguns corantes e causar redução da fotossíntese por organismos aquáticos, devido ao significativo bloqueio da radiação solar em virtude da coloração da água, levando a diminuição do oxigênio dissolvido na água. (MANENTI, 2011; CISNEROS et al., 2002)

Existe hoje a necessidade de desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes que garantam um baixo nível de contaminantes. Entre os processos de tratamentos comumente utilizados industrialmente, a incineração que se baseia na mineralização dos compostos orgânicos, submetendo-se às altas temperaturas e o tratamento biológico que microorganismos, principalmente bactérias, promovem a conversão da matéria orgânica presente em constituintes inorgânicos inofensivos são os mais eficientes no que diz respeito à destruição de compostos tóxicos. (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; BOLZON, 2007)

Alguns métodos, utilizando diferentes técnicas analíticas, têm sido empregados na determinação de corantes sintéticos. Métodos de identificação espectrofotométrica de corantes artificiais permitem a análise por comparação com espectros de padrões na região ultravioleta/visível (UV/VIS) e a quantificação baseada em cálculos computacionais por regressão linear. Técnicas cromatográficas, como a cromatografia em papel, camada delgada e coluna aberta foram bastante utilizadas, porém essas técnicas são muito demoradas e produzem dados com baixa exatidão e precisão. Dentre os diversos corantes orgânicos utilizados na indústria têxtil, será destacado, o índigo de carmina, uma vez que é um corante de fácil acesso e bastante útil. (BOLZON, 2007; PRADO e GODOY, 2003)

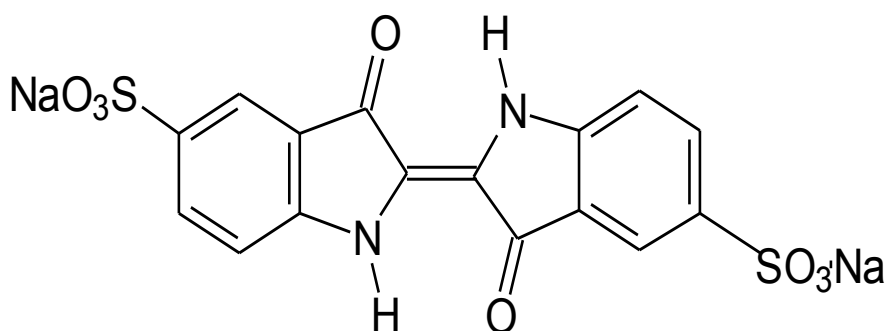
A radiação ultravioleta (UV) corresponde à faixa do espectro eletromagnético que compreende o comprimento de onda (λ) desde 200 até 400 nm, sendo subdividida geralmente em três regiões, UV-A de 400 a 315 nm, UV-B de 315 a 280 nm e UV-C de 280 a 200 nm (Figura 3). (RODRIGUES, 2007)

Figura 3- Imagem de espectroeletrômagnético.

Fonte: <http://expedicaovida.com.br>.

1.3.1 Corante índigo de carmina

O corante índigo de carmina (nome de acordo com a IUPAC: 3,3'-dioxo-2,2'-bis-indolideno 5,5'-dissulfonato de disódio), é comercialmente conhecido como sal de Indigotina 5,5 dissulfonato de disódio, FD & C Azul 2 ou Ácido Azul W (Figura 4), a região onde ocorre a banda de absorção situa-se entre 500 nm e 700 nm e o seu comprimento de onda máximo é de 609,0. É um dos corantes mais antigos e importantes, uma vez que este apresenta cerca de 3% da produção total de corantes, foi obtido sinteticamente em 1880, por Karl Heumann. Sua principal aplicação industrial é no tingimento de roupas jeans e também utilizado na alimentação, mesmo sendo altamente tóxico e trazendo vários danos a saúde de seres humanos, quando ingerido. (BOLZON, 2007; COSTA, 2009; PEREIRA et al., 2002)

Figura 4. Estrutura molecular do índigo de carmina

Fonte: (BOLZON, 2007)

Esse corante possui outras aplicações como: indicador redox em técnicas de análise quantitativa ou qualitativa, como marcador microbiológico na biologia, aditivo

em cápsulas e drágeas farmacêuticas, componente em alimentos. O alto ponto de fusão (390-392 °C) e sua baixa solubilidade em solventes orgânicos podem ser explicados pela existência de fortes ligações de hidrogênio intermolecular. No estado sólido, o índigo forma um composto supramolecular em que cada molécula é ligada por quatro moléculas vizinhas. Em solventes apolares, o índigo está presente na maioria como um monômero, enquanto que em solventes polares, ocorre uma associação intermolecular e as soluções são azuis. A estrutura que caracteriza a cor é um sistema conjugado denominado de H-cromóforo, constituído de uma ligação dupla C=C ligado a dois grupos doadores π NH e dois grupos receptores π CO. (BOLZON, 2007)

1.4 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Entre os novos processos de descontaminação ambiental que estão sendo desenvolvidos, os chamados “Processos Oxidativos Avançados” (POA) vêm atraindo grande interesse por serem mais sustentáveis em longo prazo. São baseados na formação de radicais hidroxila ($\cdot$ OH), agente altamente oxidante. O radical hidroxila pode iniciar a oxidação de uma molécula por extração de um átomo de hidrogênio ou por adição no ar e água a um átomo que participa de uma múltipla ligação; na água, ele pode também extrair um elétron de um ânion, como uma alternativa adicional. (BOLZON, 2007; BAIRD, 2002)

A maioria dos POA são processos à temperatura ambiente que utilizam energia para produzir intermediários altamente reativos de elevado potencial de oxidação ou redução (radicais hidroxila $\cdot$ OH). Esse radical, devido à sua alta reatividade ($E_o = 2,8V$), ataca agressivamente na forma de reações rápidas e indiscriminadas e promove a mineralização (converte os poluentes inteiramente em CO_2 , H_2O e ácidos minerais, como HCl) de um grande número de compostos xenobióticos e micro-poluentes, tais como: corantes, pesticidas e organo-persistentes, independentemente da presença de outros tanto em fase aquosa, como em fase gasosa ou adsorvidos numa matriz sólida. (COSTA, 2009; BOLZON et al., 2004)

Os POA dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos:

- Sistemas homogêneos- nos quais não existe a presença de catalisadores na forma sólida, a degradação do poluente pode ser efetuada por dois mecanismos distintos: a) *Fotólise direta com ultravioleta (UV)*, onde a luz é a única fonte

capaz de produzir a destruição do poluente.b) *Geração de radical hidroxila*, que tem alto poder oxidante, vida curta e é o responsável pela oxidação dos compostos orgânicos.

- Sistemas heterogêneos - se diferenciam dos homogêneos devido à presença dos catalisadores semicondutores, substâncias que aumentam a velocidade da reação para se atingir o equilíbrio químico sem sofrerem alteração química. (TEIXEIRA e JARDIM, 2004)

Assim, dessa forma, os POA apresentam uma série de vantagens, podendo-se citar:

- Mineralizam o poluente e não somente transferem de fase;
- São muito usados para compostos refratários a outros tratamentos;
- Transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis;
- Podem ser usados com outros processos (pré e pós-tratamento);
- Tem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada;
- Geralmente não necessitam um pós-tratamento ou disposição final;
- Tendo sido usado oxidante suficiente, mineralizam o contaminante e não formam um único produto;
- Geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada;
- Em muitos casos, consomem menos energia, acarretando menor custo;
- Possibilitam tratamento *in situ*. (TEIXEIRA, JARDIM, 2004)

A fotocatalise heterogênea (FH) pertence à classe dos POA e é uma tecnologia promissora no tratamento de efluentes industriais e na descontaminação ambiental. (NOGUEIRA, 2014)

1.5 Fotocatálise Heterogênea

O desenvolvimento da fotocatalise teve início em 1972, com o objetivo de criar sistemas para tratamento de água mais eficientes, descrevendo a oxidação em suspensão

de TiO_2 reduzindo a água em radical hidroxila e oxigênio (O_2), quando incididos por radiação ultravioleta. (NOGUEIRA, 2014)

Com relação aos processos heterogêneos, a FH merece destaque. Ela é baseada na geração do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Estes radicais são gerados na fotocatalise heterogênea quando um fotocatalisador (sólido semiconductor) é irradiado por radiação com energia igual ou superior ao seu “band-gap”, provocando a transferência de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), formando um par elétron/lacuna em sua superfície que pode sofrer recombinação interna gerando calor ou se deslocar para a superfície do semiconductor, em que o elétron (e_{BC}^-) pode participar de uma reação de redução com o oxigênio formando o íon radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$). Esta lacuna (h_{BV}^+) pode participar de reações de oxidação, com espécies como a H_2O adsorvida e OH^- da superfície do catalisador (Figura 5). Os mecanismos de formação do par elétron lacuna e do processo subsequente de oxirredução via reação radicalar são descritos nas equações abaixo: (BAHNEMANN, 2004; MORAES, 2010; LOPES, 2013)

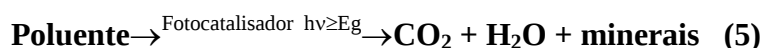
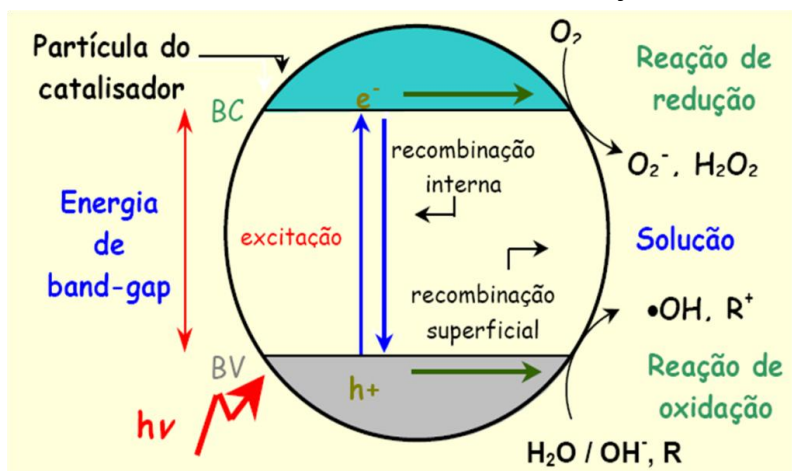


Figura 5- Esquema representativo da partícula de um semiconductor, sendo BV a banda de valência e BC a banda de condução.



Fonte: (MORAES, 2010)

Geralmente os fotocatalisadores utilizados na fotocatalise heterogênea são óxidos de metais de transição, tais como Óxido de ferro III(Fe_2O_3), Óxido de Zinco (ZnO), Sulfeto de Zinco (ZnS), Sulfeto de Cádmio (CdS) e Dióxido de Titânio (TiO_2). (KUNZ, 2002) Entre esses, o dióxido de titânio é o mais utilizado devido a algumas propriedades, como: (a) alta fotossensibilidade, (b) natureza não-tóxica, (c) valor de "band-gap" ideal para utilização com radiação UV e inclusive luz solar, (d) elevada estabilidade química, (e) é normalmente empregado à temperatura e pressão ambientes, (f) apresenta custo relativamente baixo, (g) dispensa o uso de reagentes coadjuvantes. (FOX e DULAY, 2003)

A fotocatalise pode ser realizada em vários meios, como gasoso, fase orgânica líquida e soluções aquosas. Quanto à catálise heterogênea com padrão na fase líquida, o processo global pode ser dividido em cinco etapas independentes: (BAHNEMANN, 2004)

1. Transferência dos reagentes na fase líquida para a superfície.
2. Adsorção de pelo menos um dos reagentes.
3. Reação na fase adsorvida.
4. Dessorção dos produtos.
5. Remoção dos produtos da região de interface.

Existe um grande interesse na aplicação de semicondutores nanométricos em fotocatalise heterogênea devido ao fato de o processo ser totalmente dependente da área superficial específica do semicondutor, que está diretamente ligada ao tamanho da partícula utilizada e os materiais nanométricos geralmente apresentam alta área superficial específica. (LOPES, 2013)

1.6 Catalisadores Fotocatalíticos

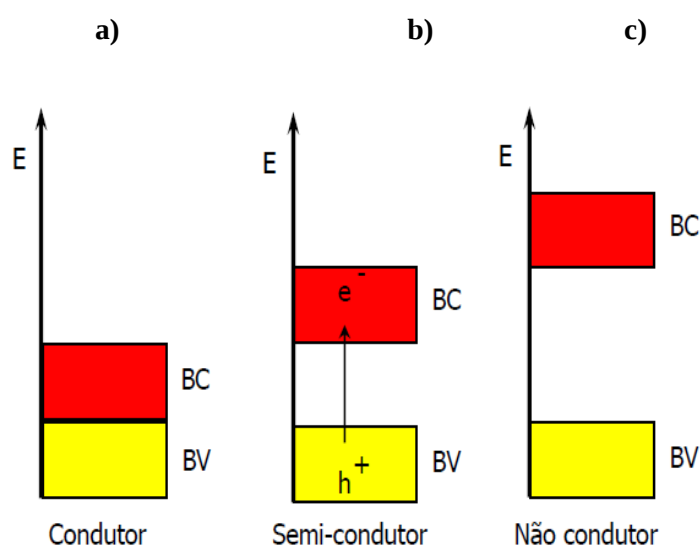
Os catalisadores utilizados em sistemas fotocatalíticos são os semicondutores. É possível definir um fotocatalisador como uma substância que é ativada pela absorção de

um fóton de energia e que tem a capacidade de acelerar uma determinada reação sem ser consumida por ela. Existem vários fatores que influenciam na atividade fotocatalítica, como a estrutura do catalisador, o tamanho das partículas do mesmo e das demais partículas envolvidas na reação, a área superficial do catalisador e outras características como sua resistência mecânica. (TREVISANI, 2013)

Materiais semicondutores são utilizados como catalisadores em processos fotocatalíticos devido à sua estrutura eletrônica, formada por uma banda de valência (BV) – maior nível de energia ocupado – e uma banda de condução (BC) – menor estado de energia não ocupado – separada por uma região livre chamada band-gap (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Os semicondutores possuem um band gap geralmente na faixa entre 10 e 240 KJ/mol. A magnitude do band-gap em semicondutores é tal que essas substâncias são capazes de conduzir pequenas quantidades de corrente elétrica. (KOTZ et al., 2009)

A figura 6 mostra esquematicamente as diferenças entre os níveis energéticos dos materiais.

Figura 6- Níveis energéticos dos materiais



Fonte: (TEIXEIRA e JARDIM, 2004)

Com relação à condutividade elétrica o condutor (a), semicondutor (b) e não condutor (c) são classificados em:

- **Condutor** – em que os níveis de energia são contínuos e não há separação entre a BV e BC. Ex. Prata ($\sigma = 6,2 \times 10^7 \text{ s/m}$);
- **Semi-condutor** – em que existe uma descontinuidade de energia entre as bandas, porém os elétrons, em algumas condições, podem superá-la, sendo promovidos da BV para a BC, gerando um par elétron/lacuna (e^-/h^+) e, com isso, apresenta condutividade elétrica. Ex. Germânio ($\sigma = 2,2 \text{ s/m}$);
- **Não condutor** – em que existe uma descontinuidade muito grande de energia entre as bandas, sendo quase impossível a promoção eletrônica. Ex. Vidro ($\sigma = 10^{-12}$).

Duas alternativas relevantes para o processo de fotodegradação dos corantes sintéticos são a utilização de nanotubos de titânio e o pentóxido de nióbio, pois ambos são insolúveis em meio aquoso e apresentam grande atividade fotocatalítica após sucessivos ciclos de degradação (vida útil prolongada em relação aos catalisadores convencionais). (BOLZON, 2007; COSTA, 2009)

1.6.1 Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5)

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é um dos mais importantes compostos do nióbio. O Nb_2O_5 é um sólido branco, estável ao ar e insolúvel em água. É muito mais estável e mais difícil de reduzir do que o óxido de vanádio que também pertence à família 5A. Possui características anfotéricas, podendo ser solubilizado em ácidos fortes e em bases fortes. Possui sítios ácidos de Bronsted Lewis, com alta acidez ($H_0 = -5,6$). (LOPES, 2013)

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é bastante utilizado na obtenção de cerâmicas eletrônicas, lentes óticas, sensores de pH e em filtros especiais para receptores de TV, dentre outras aplicações. Como perspectiva futura, filmes finos de Nb_2O_5 têm sido produzidos considerando a sua aplicação em materiais eletrocromicos como janelas inteligentes e espelhos retrovisores. (SOUSA et al., 2013)

O Nb_2O_5 é bem conhecido e estudado, por apresentar propriedades semicondutoras com *band-gaps* que variam entre 3,2 a 4,0 eV, sendo 3,4 eV a energia mais comumente encontrada. Isso atraiu uma grande quantidade de estudiosos

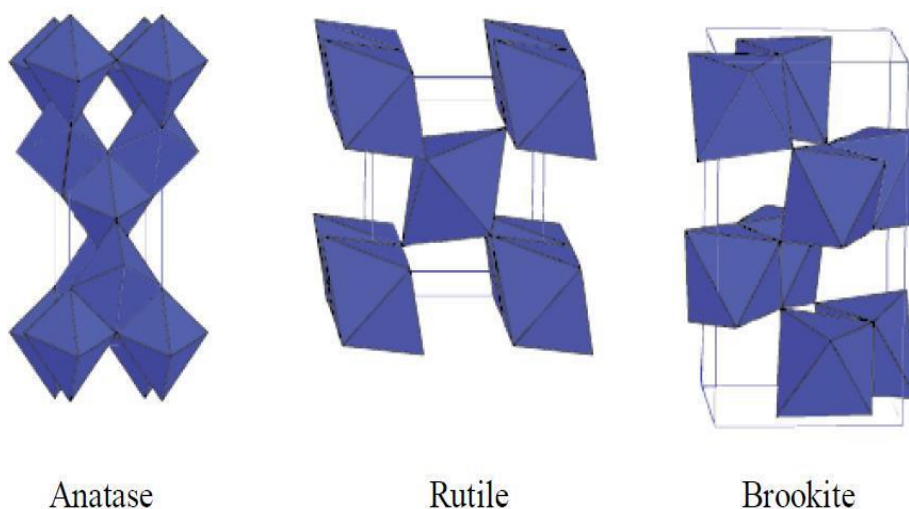
ampliando suas aplicações desde sensores de gás, catalisadores até fotoeletrodos. (JUNIOR, 2014) São conhecidas várias aplicações catalíticas dos óxidos nióbio utilizados como fase ativa ou como suporte. Os óxidos de nióbio aumentam acentuadamente a atividade catalítica e também prolongam a vida do catalisador quando adicionado em pequenas quantidades. O Nb_2O_5 apresenta grande absorção de energia na região do ultravioleta. Esta larga absorção, associada a adequadas propriedades eletrônicas e texturais, o torna um potencial candidato para aplicações em fotocatalise heterogênea. (LOPES et al., 2015)

1.6.2 Dióxido de titânio (TiO_2)

O TiO_2 existe em três formas alotrópicas, anatase, rutilo e brookita, sendo as duas primeiras as mais comuns. A forma rutilo é inativa para a fotodegradação de compostos orgânicos sendo que a razão para tal ainda não é totalmente esclarecida. (NOGUEIRA e JARDIM, 1998) Desde o início do século XX, o dióxido de titânio tem sido produzido comercialmente e utilizado amplamente como pigmento para tintas, protetores solares, pomada, creme dental etc. (NUNES, 2011; PEIXOTO et al., 2006)

A figura 7 a seguir mostra as formas alotrópicas do TiO_2 : Anatase, Rutilo e Brookita.

Figura 7- Formas cristalográficas do TiO_2 : Anatase; Rutilo e Brookita



Fonte:(NOGUEIRA, 2014)

O TiO_2 é o fotocatalisador mais ativo dentre os semicondutores e o que mais têm sido utilizado na degradação de compostos orgânicos presentes em águas e efluentes. O TiO_2 anatase é um semicondutor, isto é, em seu estado normal seus níveis de energia não são contínuos e, com isso, níveis muito baixos de eletricidade. Entretanto, quando irradiado com fótons (h) de energia igual ou superior à energia de "band-gap" (3.2 eV), ocorre uma excitação eletrônica e o elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron/lacuna (e_{BC}^-/h_{BV}^+). (COSTA e PRADO, 2009)

Nos últimos anos, as nanoestruturas de uma dimensão têm atraído muita atenção, devido às suas potenciais aplicações nas mais variadas áreas da ciência. O termo Nano (grego “anão”) refere-se a um prefixo usado na ciência para designar um bilionésimo, portanto, um nanômetro (1nm) corresponde a um bilionésimo de metro (10^{-9} m). O grande interesse em materiais nanométricos estruturados, com partículas que apresentem tamanho menor que 100 nm se devem ao fato de que suas propriedades físicas e químicas dependem fortemente da forma e do tamanho das partículas. Desse modo, as propriedades gerais desses materiais podem ser otimizadas através da variação do tamanho das partículas, tornando-os elementos a serem utilizados tecnologicamente em dispositivos magnéticos, ópticos, bem como em catalisadores. (COSTA, 2009; BOLZON, 2007)

Os nanotubos de TiO_2 , em especial, têm atraído a atenção de estudiosos do mundo científico por apresentarem uma área superficial maior e número elevado de grupos hidroxilas quando comparados ao precursor (TiO_2), abrindo um novo horizonte para aplicação, principalmente da fotocatalise. Uma característica das suspensões coloidais de óxidos simples nanoestruturados, como TiO_2 , é sua alta estabilidade em meio aquoso. As propriedades semicondutoras dos nanotubos de TiO_2 aliadas as suas características morfológicas e microestruturais indicam uma promissora aplicação para a fotocatalise na degradação de contaminantes tóxicos orgânicos e inorgânicos da água. (CARMO, 2009; MANIQUE, 2015)

Um dos métodos mais utilizados para obtenção dos nanotubos de titânio é o método hidrotérmico. Kasuga e colaboradores, utilizaram TiO_2 para reagir com uma solução concentrada de NaOH (10 mol/L) a altas pressões. Após alguns testes,

perceberam que a persistente formação de nanotubos com diâmetro médio com variação de 8 nm a 100 nm prevendo que os diversos tamanhos dependiam das condições de trabalho. (MANIQUE, 2015) A síntese hidrotérmica dos nanotubos de titânio é um processo realizado em etapa simples, não requer equipamentos especiais e apresenta custo relativamente baixo. (COSTA, 2009)

2. Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Este projeto visa analisar a fotodegradação do corante índigo de carminutilizando os nanotubos de titânio e o pentóxido de nióbio como catalisadores, avaliando a cinética de degradação do índigo de carmina e comparando a eficiência de ambos neste processo.

2.2 Objetivos específicos

1. Caracterizar superficialmente e estruturalmente os catalisadores;
2. Realizar estudos comparativos entre os catalisadores nanotubos de TiO_2 e pentóxido de nióbio na fotodegradação de corante sintético;
3. Análise da atividade fotocatalítica;
4. Verificar a eficiência de ambos catalisadores (nanotubos de TiO_2 e Nb_2O_5) no processo de degradação do corante.

3. Procedimentos Experimentais

3.1 Reagentes

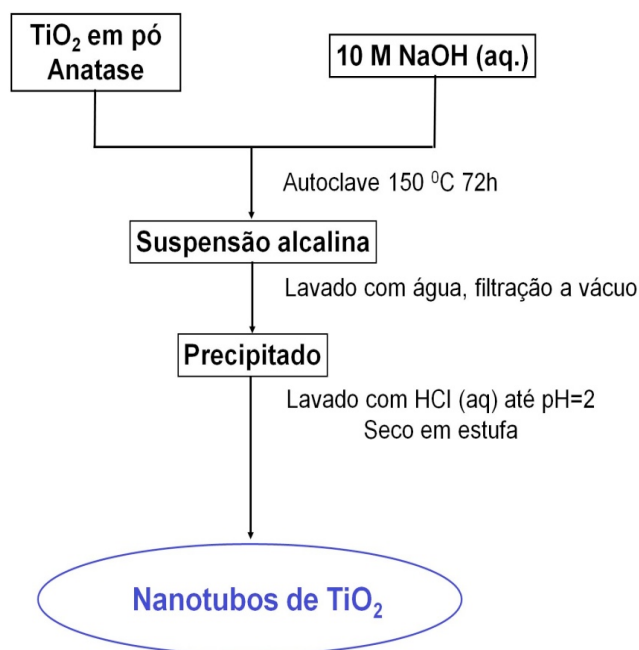
- 1- TiO_2 anatase P.A. (Vetec);
- 2- Índigo de Carmina P. A. (Vetec);
- 3- NaOH P.A. (Vetec);
- 4- Pentóxido de Nióbio;
- 5- HCl 0,01 mol.L⁻¹.

3.2 Síntese dos nanotubos de TiO_2

Para a síntese dos nanotubos de TiO_2 (Figura 8), foram utilizadas 2 g de TiO_2 (anatase) em pó sendo utilizado como material de partida, adicionados a 25 mL de uma solução aquosa de NaOH 10 mol.L⁻¹. A solução foi colocada em autoclave e aquecida a uma temperatura de 150 °C por um período de 72 h. Após este período, o produto obtido foi lavado com H_2O e filtrado em vácuo. Ao precipitado obtido foi adicionado 500 mL de solução aquosa de HCl 0,01 mol.L⁻¹ a um pH igual a 2 e agitada por um período de 4h. Esse procedimento foi repetido por 3 vezes. O pó obtido por este procedimento foi levado à estufa a 110 °C e o mesmo foi constituído por nanotubos com um resíduo de íons Na^{+1} . (COSTA, 2009)

Figura 8. Esquema representativo da síntese dos nanotubos de TiO_2

➤ Síntese dos nanotubos de TiO_2



Fonte: Próprio autor

A figura 9 mostra as imagens da autoclave utilizada na síntese hidrotérmica dos nanotubos de TiO_2 .

Figura 9. Imagens da autoclave utilizada na síntese dos nanotubos de TiO_2 .

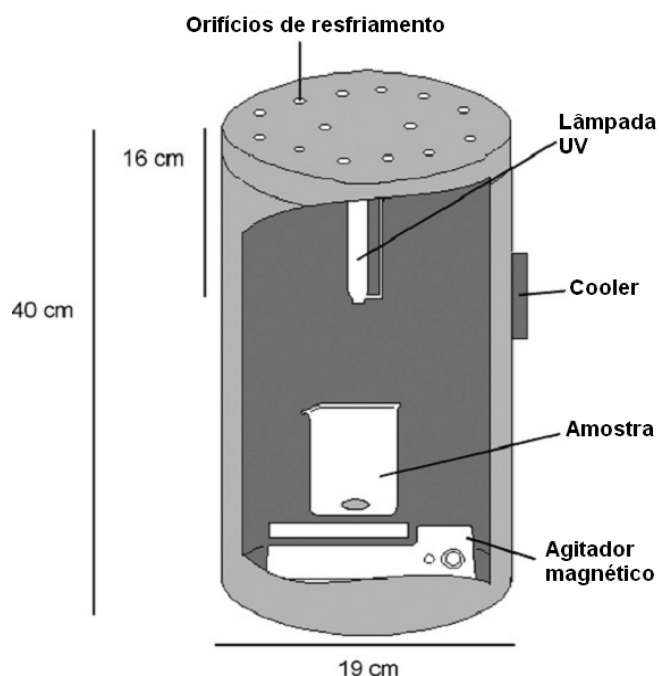


Fonte: Próprio autor

3.3 Estudos fotocatalíticos

3.3.1 Foto-reator

O foto-reator (Figura 10) é formado por um recipiente cilíndrico em aço inoxidável. Na tampa deste recipiente tem um soquete para lâmpadas de 27 mm, contendo uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W sem o bulbo de proteção. As lâmpadas de vapor de mercúrio chegam a temperaturas de aproximadamente 300 °C. Para a diminuição da temperatura do reator foi colocado um ventilador de resfriamento de microcomputador de 12 V e 2 A na lateral do cilindro na altura da lâmpada (16 cm da tampa), e foram confeccionados diversos orifícios na tampa do sistema para a refrigeração do reator. Na base do cilindro é colocado um agitador magnético para homogeneizar a solução que está em um processo de degradação. Para evitar a propagação da radiação UV no laboratório, o foto-reator foi ligado em uma capela revestida com papel-pardo e os equipamentos de segurança utilizados foram óculos de proteção UV e luvas de borracha.

Figura10. Representação esquemática do foto-reator.

Fonte: (COSTA, 2009)

3.4 Caracterização dos materiais

3.4.1 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A MEV permite observar a morfologia e o tamanho das partículas do óxido. A amostra de nanotubos de TiO_2 foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO 50. A amostra foi fixada com fita adesiva dupla face em suporte próprio para o MEV e submetida à metalização em ouro em um metalizador Baltec SCD 050. O equipamento foi operado com um feixe de elétrons de 20 keV.

3.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho

O estudo estrutural do Nb_2O_5 e dos nanotubos de TiO_2 foi realizado através da análise espectroscópica no infravermelho, utilizando um espectrofotômetro Bruker Equinox 55 com 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

3.4.3 Espectroscopia na região do visível

A quantidade degradada do corante no processo de fotodegradação foi avaliada por espectroscopia na região do visível, utilizando um espectrofotômetro T 80 + UV/VIS (PG. Instruments Ltda). Nesse espectrofotômetro é medida a absorbância de cada amostra degradada em diferentes intervalos de tempo, podendo assim identificar a quantidade de corante que foi degradada em cada amostra.

3.4.4 Comparação da capacidade de degradação entre nanotubos de TiO₂ com Pentóxido de Níbio (Nb₂O₅).

Para efeito de comparação com os semicondutores, foi feita a cinética de degradação do corante (índigo de carmina) usando nanotubos de TiO₂ e pentóxido de níbio (Nb₂O₅). A cinética de fotodegradação de 100 mL do corante com concentração $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ foram realizadas usando 0,1 g/L dos catalisadores, pentóxido de níbio (Nb₂O₅) ou nanotubos de TiO₂ no foto-reator com uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W.

A concentração do corante utilizada ($1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) foi suficiente para que ocorresse a coloração da água, sendo possível a realização dos estudos fotocatalíticos de degradação. Foram coletadas alíquotas por um período de 120 minutos e a quantidade de degradação do corante foi obtida utilizando um espectrofotômetro T 80 + UV/VIS.

4. Resultados e Discussões

4.1 Síntese dos nanotubos de TiO₂

A Figura 11, apresenta o semicondutor nanoestruturado de TiO₂ (11-a) em meio aquoso, após agitação seguida de 60 segundos de repouso. Observa-se que o catalisador demonstra ser de rápida deposição e não apresenta o aspecto de suspensão leitosa, característica das suspensões de TiO₂ anatase (Figura 11-b):

Figura 11 – Nanotubos de titânio em meio aquoso (a) e TiO_2 anatase (b) na mesma concentração (2,0 em 150 mL). Destaca-se a rápida deposição do catalisador após 60 segundos de repouso.

a)



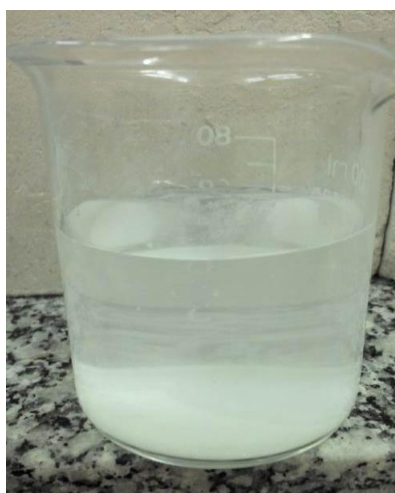
b)



Fonte: Próprio autor

Característica similar é observada para a solução de Nb_2O_5 , que após agitação seguida de 60 segundos de repouso apresentou o aspecto apresentado na Figura 12:

Figura 12– Nb_2O_5 em meio aquoso



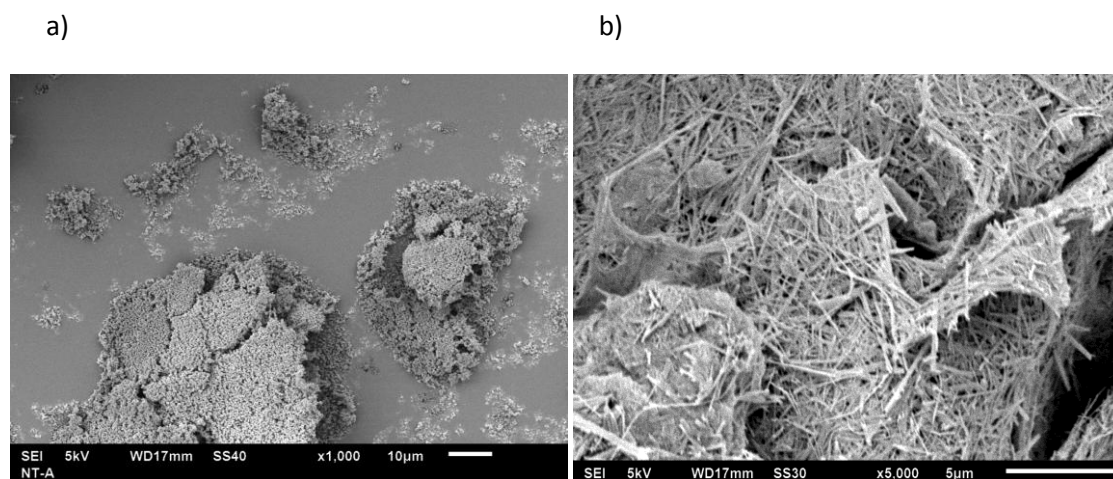
Fonte: Próprio autor

4.2 Caracterização dos catalisadores

4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A figura 13 mostra a caracterização da morfologia superficial do TiO_2 na sua fase anatase (Figura 13-a) e temos uma imagem de microscopia eletrônica de varredura dos nanotubos de TiO_2 (Figura 13-b), onde pode ser observado que eles apresentam uma morfologia de tubos com diâmetro inferior a 100 nm.

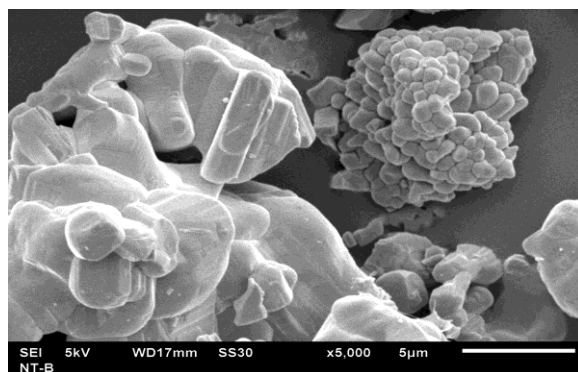
Figura 13- Microscopia eletrônica de varredura do TiO_2 anatase (a) e dos nanotubos de titânio(b), este último demonstrado na figura para fins de comparação.



Fonte: Próprio autor

A figura 14 apresenta a microscopia eletrônica de varredura do Nb_2O_5 , demonstrando que o semicondutor não se dispõe de maneira uniforme, sendo registrada a ocorrência de agregados polidispersos de tamanhos irregulares.

Figura 14- Microscopia eletrônica de varredura do pentóxido de nióbio.

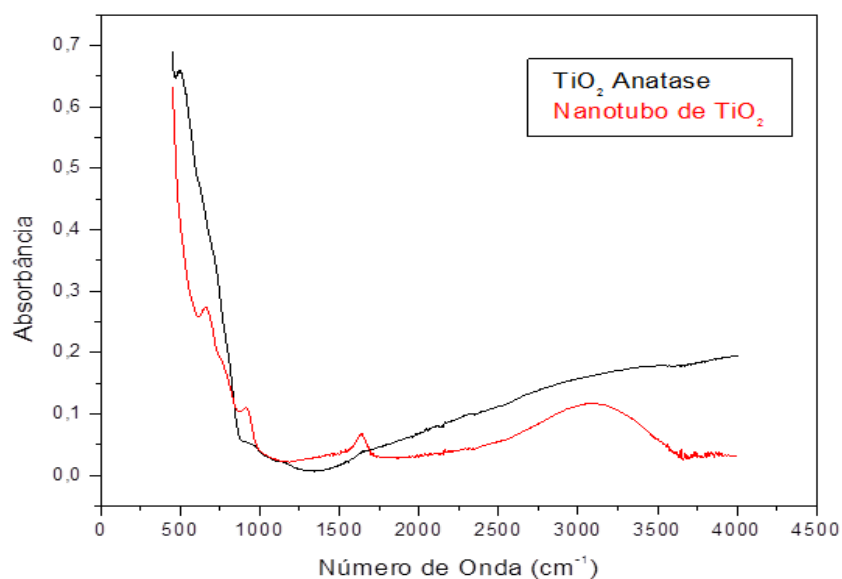


Fonte: Próprio autor

4.3 Espectroscopia na região do infravermelho

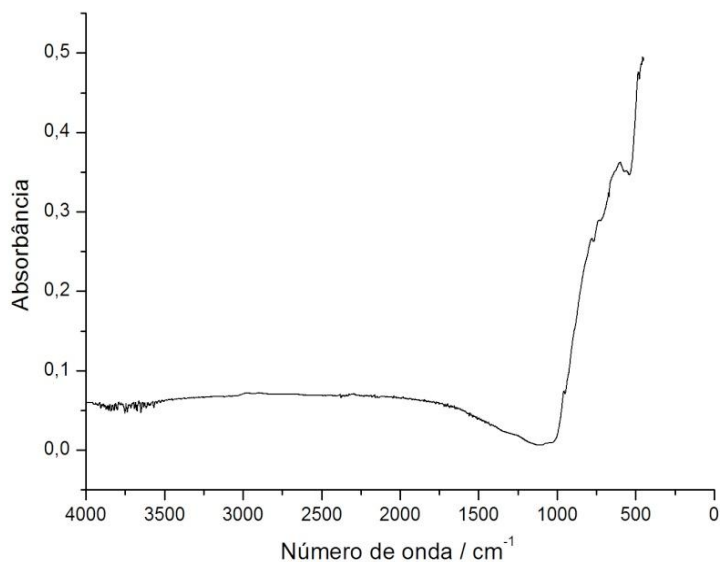
O espectro de infravermelho dos nanotubos de dióxido titânio é apresentado na Figura 15. No espectro é possível identificar a ocorrência de bandas características dos nanotubos de titânio, obtidos pelo método de síntese hidrotérmica: o pico próximo a 3300 pode ser atribuído ao estiramento dos grupos OH- da água adsorvida e aos sítios Ti-OH presentes na superfície dos nanotubos, o pico em 1627 resulta da vibração da ligação de H-O nos nanotubos e na água residual. Verifica-se também pico por volta de 900 cm^{-1} , atribuído ao estiramento Ti-O-Ti e em 690 cm^{-1} , resultante das vibrações da ligação Ti-O nos nanotubos. (COSTA, 2009)

Figura 15– Espectro de infravermelho do TiO_2 anatase e nanotubos de TiO_2 .



Fonte: Próprio autor

Na Figura 16 é apresentado o espectro de infravermelho do semicondutor pentóxido de nióbio. Para o pentóxido de nióbio, é verificada a ocorrência de pico na faixa entre 950-740 cm^{-1} correspondendo ao estiramento da ligação Nb=O e a região 700-500 cm^{-1} referente à vibração da deformação angular da ligação Nb-O-Nb. (BOLZON, 2007)

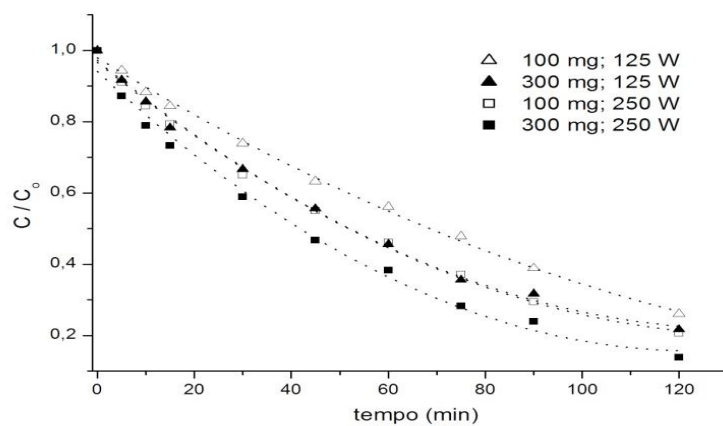
Figura 16 – Espectro de infravermelho do Nb₂O₅.

Fonte: Próprio autor

4.4 Curva de degradação do índigo de carmina utilizando nanotubos de TiO₂ e Nb₂O₅.

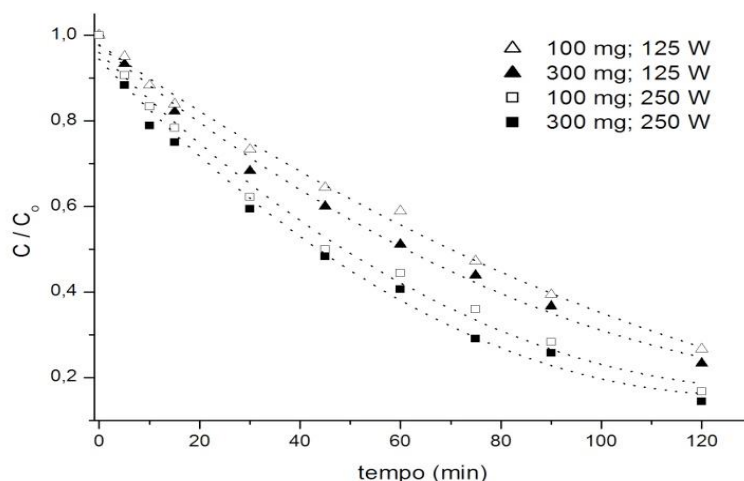
As Figuras 17 e 18 descrevem a cinética de fotodegradação do índigo de carmina (variação da concentração do corante em função do tempo), catalisada pelos nanotubos de dióxido de TiO₂ ou pelo Nb₂O₅ em diferentes condições experimentais.

Figura 17 - Cinética de degradação da solução de índigo de carmina ($1,0 \times 10^{-5}$ mol/L) utilizando os nanotubos de TiO₂ como catalisador em diferentes quantidades (100 ou 300mg) e com diferentes lâmpadas (125 ou 250 W).



Fonte: Próprio autor

Figura 18 - Cinética de degradação da solução de índigo de carmina ($1,0 \times 10^{-5}$ mol/L) utilizando o pentóxido de nióbio como catalisador em diferentes quantidades (100 ou 300mg) e com diferentes lâmpadas (125 ou 250 W).



Fonte: Próprio autor

Para a fotodegradação das soluções de índigo de carmina, ambos os semicondutores apresentaram comportamentos similares, com curvas exponenciais de decaimento da coloração. Nos experimentos realizados com o pentóxido de nióbio e com os nanotubos de titânio, o aumento da quantidade de catalisador e, especialmente, da potência da lâmpada favoreceu a fotodegradação do corante, sendo que na melhor condição experimental (ou seja, utilizando 300mg de catalisador e lâmpada de 250 W, conforme pode ser observado nas figuras anteriores) e após 120 min de irradiação, foi registrada remoção de 85,6% e 86,1% da cor da solução inicial, utilizando-se os nanotubos de titânio e o pentóxido de nióbio, respectivamente, como catalisadores.

5. Considerações Finais

Diante da preocupação com a contaminação dos recursos hídricos e a falta de água potável nas últimas décadas, a busca por novas tecnologias para descontaminação de efluentes faz-se cada vez mais necessário à preservação das reservas aquáticas. Visto que, os corantes sintéticos contêm produtos tóxicos orgânicos, quando descartados inadequadamente nos meios hídricos são prejudiciais à saúde.

Com a pesquisa foi possível constatar que o processo de descontaminação de corantes sintéticos por fotocatalise heterogênea utilizando os catalisadores pentóxido de nióbio e nanotubos de titânio é um método eficiente para a prevenção da contaminação dos recursos hídricos, e, uma das principais vantagens da fotocatalise heterogênea, é que pode ser usada com outros processos (pré e pós-tratamento). Observou-se que os nanotubos de dióxido de titânio apresentaram um bom comportamento catalítico para fotodegradação do índigo de carmina. A síntese hidrotermal dos nanotubos de titânio foi realizada com sucesso, o que ficou evidenciado pela MEV da amostra. A grande vantagem do nanotubo de TiO_2 em comparação com o catalisador tradicional TiO_2 anatase é que ele pode ser facilmente recuperado. Conseqüentemente, os nanotubos podem ser reciclados e re-utilizados em vários ciclos fotocatalíticos, mantendo 90% de sua atividade após 10 ciclos de reação. Nos ensaios realizados com o objetivo de avaliar a cinética das reações de fotodegradação de índigo de carmina empregando nanotubos de titânio e pentóxido de nióbio, os melhores resultados foram obtidos com 300 mg de catalisador em solução e uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W. Notou-se que a eficiência dos nanotubos de titânio e pentóxido de nióbio no processo de fotodegradação do corante índigo de carmina foram similares.

6. Referências Bibliográficas

1. ARAUJO, F. V. F.; YOKOAMA, L. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H_2O_2 /UV, **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 11-14, 2006.
2. BAHNEMANN, D., Photocatalytic water treatment: solar energy applications. **Solar Energy**, v. 77, n. 12, p. 635-648, 2004.
3. BAIRD, C., A purificação de águas poluídas. In: _____. **Química Ambiental**. 2ª edição. Porto Alegre: Bookman, 2002, p. 483-523.
4. BOLZON, L. B.; SOUZA, J. R.; PRADO, A. G. S. Aplicação de um semicondutor em fotocatalise para laboratórios de ensino de química, **Revista Brasileira de Ensino de Química**, v.1, n. 2, p. 25-31, 2004.
5. BOLZON, L. B. **Nb_2O_5 como fotocatalisador para a degradação de índigo de carmina**. Brasília, 2007, 55 p. Dissertação (mestrado em química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília.
6. CARMO, J. D. O., **Atividade fotocatalítica de nanotubos de titanatos frente a bactérias**. Dissertação de mestrado, UNIFRA (Centro Universitário Franciscano), Santa Maria- RS, 2009.
7. CISNEROS, R. L.; ESPINOZA, A. G.; LITTER, M. I., Photodegradation of an azo dye of the textile industry. **Chemosphere**, v. 48, 2002.
8. COSTA, L. L. **Aplicação de nanotubos de titânia na fotodegradação de corantes**. Brasília, 2009, 75 p. Tese (doutorado em química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília.
9. COSTA, L. L.; PRADO, A. G. S. TiO_2 nanotubes as recyclable catalyst for efficient photocatalytic degradation of indigo carmine dye. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 201, p. 45-49, 2009.
10. FOX, M. A.; DULAY, M. T., Heterogeneous Photocatalysis. **Chemistry Review**, v. 93, n.32, p. 341-357, 2003.
11. GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis, **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.
12. JUNIOR, L. F. N., **Avaliação da atividade fotocatalítica de nanopartículas de Nb_2O_5 para degradação de pesticida**, Dissertação de mestre em química, Universidade de São Carlos-SP, 2014.
13. KOTZ, J. C.; TREICHEL, P. M.; e WEAVER, G. C., **Química Geral e Reações Químicas** Trad. 6.ed. VISCONTE, S. A., vol. 1 e 2. CENGAGE Learning, p.565, 2009.
14. KUNZ, A.; ZAMORA, P.P.; MORAES, S.G.; DURAN, N., **Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis**; **Quim Nova**, v. 25, n.1, p.78-82, 2002.

15. LOPES, O. F.; MENDONÇA, V. R.; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C. e RIBEIRO, C., **Quím. Nova**, Óxidos de Nióbio: Uma Visão Sobre a Síntese do Nb_2O_5 e sua Aplicação em Fotocatálise Heterogênea, Vol. 38, No. 1, 106-117, 2015.
16. LOPES, O. F., **Síntese e Caracterização de nanopartículas de Nb_2O_5 e estudo de suas propriedades fotocatalíticas**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos- SP, 2013.
17. MANIQUE, M. C., **Síntese pelo método hidrotérmico de nanotubos de TiO_2 e sua caracterização microestrutural e como fotocatalisador na etapa de esterificação de ácidos graxos para produção de biodiesel**, Dissertação de doutorado, Porto Alegre, 2015.
18. MANENTI, D. R., **Tratamento de Efluente Têxtil Utilizando o Processo Foto-Fenton**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2011.
19. MORAES, L. A. R., **Aplicação da Fotocatálise Heterogênea para a Degradação de Corantes para uma Indústria de Cosméticos**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de São Carlos- SP, 2010.
20. NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental, **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69-71, 1998.
21. NOGUEIRA, M. V., Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista: **Fotocatalisadores a base de dióxido de titânio modificados com nióbio para redução de gás carbônico a metanol**, Araraquara, 24 de fevereiro de 2014.
22. NUNES, A. P. B., **Síntese, Caracterização e aplicações de fotocatalisadores de TiO_2 nanoestruturados**. Dissertação (Mestre em Ciências dos Materiais) - Universidade Federal do Rio do Sul, Nov. 2011.
23. PEIXOTO, E. M. A., **Titânio**. **Química Nova**. VAUTIER, M.; GUILLARD, C.; HERMANN, J. M, **Photocatalytic Degradation**, nº 23, maio 2006.
24. PEREIRA, R. S., Identificação e caracterização das fontes de poluição em sistemas hídricos. **Revista Eletrônica de Recursos Hídricos**. IPH-UFRGS, v.1, n.1, p.20-36, 2004.
25. PEREIRA, V.; COUTINHO J.; FONSECA F., Relação entre absorção da radiação visível e a cor por análise espectral, ISEP- Instituto Superior de Engenharia do Porto 2002.
26. PRADO, M. A.; GODOY, H. T., **Alim. Nutr.**, Araraquara, v.14, n.2, p. 237-250, 2003.
27. RODRIGUES, M. M., **Preparação e Caracterização de Fotocatalisadores Imobilizados em vidro**, Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre- RS, 2007.

28. SOUSA, R. M. F.; FERNANDES, L. E. e GUERRA, W., **Nióbio**, Vol. 35, N° 1, p. 68-69, FEVEREIRO 2013.
29. TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos oxidativos avançados: Conceitos teóricos, **Caderno Temático**, v.3, p. 83, 2004.
30. TREVISANI, L. F., **Estudo da Síntese, Caracterização e Desempenho de Fotocatalisadores de Nb₂O₅**, Universidade Tecnológica do Paraná, Curitiba-PN, 2013.
31. VAUTIER, M.; GUILLARD, C.; HERMANN, J. M, **Photocatalytic Degradation of Dyes in Water: Case Study of Indigo and of Indigo Carmine**, Journal of Catalysis 201, 46–59 (2001).