

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA
DOUTORADO EM QUÍMICA – ASSOCIAÇÃO AMPLA UEL/UEPG/UNICENTRO

ELENICE HASS CAETANO LACERDA

MODIFICAÇÃO DE ARGILA BENTONITA COM PENTÓXIDO DE NIÓBIO PARA
REMEDIAÇÃO DE EFLUENTES TÊXTEIS.

PONTA GROSSA
2020

ELENICE HASS CAETANO LACERDA

MODIFICAÇÃO DE ARGILA BENTONITA COM PENTÓXIDO DE NIÓBIO PARA
REMEDIAÇÃO DE EFLUENTES TÊXTEIS.

Tese apresentada para a obtenção do título de
Doutor em Química no Programa de Doutorado
em Química – Associação Plena UEL/UEPG/
UNICENTRO.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara
Coorientadora: Profa. Dra. Juliana Regina Kloss

PONTA GROSSA
2020

L131 Lacerda, Elenice Hass Caetano
Modificação da argila bentonita com pentóxido de nióbio para remediação de efluentes têxteis / Elenice Hass Caetano Lacerda. Ponta Grossa, 2020.
100 f.

Tese (Doutorado em Química - Área de Concentração: Química),
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara.
Coorientadora: Profa. Dra. Juliana Regina Kloss.

1. Remediação de efluentes têxteis. 2. Recombinação par elétron buraco. 3. Argila bentonita. 4. Fotocatálise heterogênea. 5. Nb₂O₅. I. Fujiwara, Sérgio Toshio. II. Kloss, Juliana Regina. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Química. IV.T.

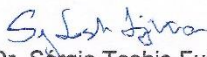
CDD: 540

TERMO DE APROVAÇÃO

ELENICE HASS CAETANO LACERDA

“MODIFICAÇÃO DA ARGILA BENTONITA COM PENTÓXIDO DE NIÓBIO PARA REMEDIAÇÃO DE EFLUENTE TÊXTEIS”

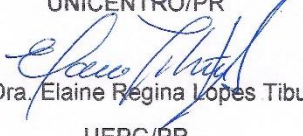
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química (Associação UEL/UEPG/UNICENTRO) da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

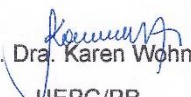

Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara (Orientador)
UEPG/PR


Profa. Dra. Juliana Regina Kloss (Coorientador)
UTFPR/PR


Profa. Dra. Elenise Sauer
UTFPR/PR


Profa. Dra. Maria Lurdes Felsner
UNICENTRO/PR


Profa. Dra. Elaine Regina Lopes Tiburtius
UEPG/PR


Profa. Dra. Karen Wohnrath
UEPG/PR

Ponta Grossa, 13 de fevereiro de 2020.

Ao meu mui amado esposo, Luis Henrique e aos meus
pais, Amarildo e Cleonice.

AGRADECIMENTOS

Agradeço sempre, primeiramente a Deus pelo dom da vida, por seu imensurável cuidado e amor. Agradeço pelas inúmeras bênçãos, entre elas, a oportunidade e o privilégio de concluir mais uma etapa da minha vida com esmero.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa pela oportunidade que me foi concedida de executar este trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo fomento á pesquisa.

Aos professores do Departamento de Química e de Física pela contribuição na minha formação acadêmica.

Aos meus orientadores: Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara e a Profa. Dra. Juliana Regina Kloss por toda disponibilidade a mim concedida, pela oportunidade, conhecimento compartilhado e por abrandar essa etapa por meio do companheirismo e do respeito.

Ao Complexo de Laboratório Multiusuários (C-Labmu), pelas análises concedidas para o presente trabalho.

Ao Professor Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho, pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura com Efeito de Campo - MEV-FEG, bem como a disposição do seu tempo.

Ao Prof. Dr. Ruben Auccaise Estrada, pela contribuição nas análises de RMN-MAS.

Ao Prof. Dr. Luis Antônio Pinheiro e a Profa. Dra. Elaine Regina Tiburtius por terem feito parte da banca examinadora do Exame de Qualificação, e pelas suas contribuições e sugestões para este trabalho.

Ao Prof. Dr. Alcione Roberto Jurelo do Departamento de Física, pela ajuda em compartilhar seu ambiente de trabalho a fim de contribuir na construção da ciência.

Ao Prof. Dr. Sérgio Ricardo de Lázaro por todo apoio durante os congressos científicos, sugestões ao longo dessa etapa, além da amizade.

Ao meu mui amado esposo, Luis, que ao longo de todo o período de doutorado esteve presente apoiando e criticando muitas vezes, por ser meu companheiro em todos os momentos, dentre os quais nem eu mesmo me suportava. Agradeço por todas as demonstrações de amor, fidelidade e por ser um modelo de comprometimento no âmbito científico.

Aos meus pais, Amarildo e Cleonice por todo apoio e incentivo, oportunizando-me a dedicar meu tempo em favor de minha formação acadêmica. Por serem meus pilares e exemplos de caráter, seriedade, e comprometimento. Por serem os melhores profissionais nas

suas áreas de atuação, fazendo a diferença: meu pai como estofador e minha mãe como costureira. E claro, não poderia deixar de agradecer ao patrocínio nos congressos científicos.

A minha irmã, Jéssica Maria, por engrandecer sempre meu trabalho e dizer ter a irmã modelo em inteligência, além de proporcionar boas risadas e tornar o período do doutorado mais ameno.

A minha amiga irmã, Cinthia por dividir momentos de alegria, tristeza, frustrações e por sua amizade ao longo de todos os períodos: graduação, mestrado e doutorado.

Ao Grupo de pesquisa (GDMIT) pela infraestrutura e local agradável de trabalho.

Às amizades conquistadas dentro da Universidade ao longo dessa etapa, as quais proporcionaram bons momentos, boas risadas, apoio e boas lembranças, destacando em especial: Aline, Ariane, Rafaela, Ivelise, Francielli, Renata, Jucimara, Camila e Tia Divone.

Aos meus amigos da praia, que claro, ouviram muitos “não posso, preciso escrever” e mesmo assim não desistiram de solicitar minha companhia. Estaremos em breve juntos.

E por fim a todos que contribuíram de alguma forma em minha vida e neste trabalho.

A todos, o meu muito obrigada.

A maior necessidade do mundo é de homens – homens que não se comprem nem se vendam; homens que no íntimo da alma sejam verdadeiros e honestos; homens que não tenham chamar o erro pelo seu nome; homens cuja consciência seja tão fiel ao dever como a bússola o é ao polo; homens que permaneçam firmes pelo que é reto, ainda que aconteça tudo errado.

(Ellen G. White)

RESUMO

Nas últimas décadas, grandes quantidades de efluentes têxteis tem sido descartados, representando ameaça ambiental em termos de poluição de água. Os tratamentos convencionais para esses efluentes não são eficazes, de tal modo que novas alternativas são constantemente desenvolvidas, onde se destacam os processos oxidativos avançados (POAs). A fotocatalise heterogênea é um dos POAs mais estudados e, é bastante eficiente para o tratamento de efluentes industriais. No entanto, o uso de catalisadores em forma em pó dificulta a sua aplicação em escala industrial. Nesse contexto, a busca por materiais como suporte de catalisadores é de grande importância e os argilominerais tem recebido destaque nos últimos anos por não serem nocivos ao meio ambiente, apresentarem baixo custo de extração e devido suas grandes reservas mundiais. Os argilominerais têm características importantes relacionadas à sua composição, tais como, alta capacidade de adsorção e estrutura cristalina, propriedades estas que permitem sua aplicação como matriz hospedeira para semicondutores, o que favorece sua aplicação em fotocatalise heterogênea. No presente trabalho, o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) suportado na argila bentonita foi usado como catalisador para promover a degradação do corante têxtil azul QR-19 através do processo de fotocatalise heterogênea. A bentonita modificada foi imobilizada em lâminas microscópicas e na forma de pastilhas, sendo ambas as formas testadas no processo de degradação da solução de corante azul QR-19 em um reator fotoquímico durante em tempo máximo de cinco horas. Os sistemas bentonita/nióbio obtidos foram estruturalmente caracterizados por análises de difração de raios X, espectroscopia de absorção de na região do infravermelho com transformada de Fourier, ressonância magnética nuclear do estado sólido referente aos átomos ^{27}Al e de ^{29}Si , microscopia eletrônica de varredura com efeito de campo, potencial zeta e reflectância difusa, UV-Vis. Através das técnicas de caracterização utilizadas observou-se que o Nb_2O_5 foi eficientemente suportado na superfície da estrutura cristalina da bentonita. Em relação ao teste de fotodegradação, os resultados obtidos sugerem uma diminuição da banda de absorção máxima (594 nm) responsável pela coloração em 1 hora. Por sua vez, a banda característica dos grupos aromáticos (300 nm) desaparece quase totalmente após 1 hora e 20 minutos de experimento, mesmo na ausência de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), evidenciando que durante a reação de fotocatalise, a argila bentonita pode também diminuir a recombinação dos pares elétron-buraco. Portanto, a eficiência fotocatalítica aumenta, sendo desnecessário o uso de H_2O_2 . Sendo assim, o material inovador argila bentonita/pentóxido de nióbio destacou-se por sua alta eficiência como fotocatalisador aliada a um baixo custo econômico, oferecendo resultados promissores para aplicação em processos de remediação de corante têxtil.

Palavras-chaves: Fotocatalise heterogênea, Nb_2O_5 imobilizado, remediação, corante, argila bentonita, recombinação par elétron buraco.

ABSTRACT

In recent decades, large amounts of effluents have been discarded by the textile sector, representing a severe environmental threat by water pollution. Conventional methods have limited effectiveness in the treatment of these effluents and, consequently, new alternatives have been pursued. In this context, the Advanced Oxidation Process (AOP) stands out due to its high efficiency in industrial effluent remediation. However, AOP with the powder catalyst has not been successfully employed at an industrial scale. A new host of matrix alternatives have attracted the interest of scientists, specifically clay minerals due to their low cost, vast world reserves, and environment-friendly credentials. Clay minerals present unique features related to their composition, such as high adsorption capacity and a crystalline structure. These properties highlight such materials as potential new host matrixes for semiconductors that favor heterogeneous catalysis. In this study, Niobium pentoxide (Nb_2O_5) on a bentonite clay-host matrix was employed as a catalyst for QR-19 blue dye photo degradation by a heterogeneous catalysis process. The modified bentonite clay was supported on microscopic blades and in a pastille form, both forms were tested on the degradation process of QR-19 blue dye solution for a maximum period of five hours. The structures of the resulting bentonite/Niobium systems were examined under a number of methods: X-ray diffraction, Fourier-transform infrared spectroscopy, ^{27}Al and ^{29}Si Solid-State Nuclear Magnetic Resonance, Field Emission Scanning Electron Microscopy, Zeta Potential, and Diffuse Reflectance UV-Vis spectroscopy. The results indicate that the Nb_2O_5 was successfully supported on the surface of the bentonite clay matrix. The photo degradation tests suggest the reduction of maximum adsorption bands (594 nm) after 60 minutes. The bands referring to aromatic groups (300 nm) disappear almost entirely after 80 minutes, even for tests in the absence of hydrogen peroxide. Bentonite clay is also responsible for the reduction of electron-hole pair recombination, therefore increasing the photocatalytic efficiency. Consequently, the use of H_2O_2 is expendable. Based on these results, it is possible to state that the innovative bentonite/Niobium material performs as a photocatalyst with high efficiency. The exciting results of these proposed materials offer a cost effective alternative for the remediation process of textile dyes.

Keywords: heterogeneous catalysis supported Nb_2O_5 , remediation, dye, bentonite clay, electron-hole pair recombination.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Grupos cromóforos (a) benzeno conjugado por ligações do tipo azo e (b) molécula de antraquinona.	22
Figura 2. Principais grupos reativos.	23
Figura 3. Fórmula estrutural do corante Azul Reativo (QR-19).	23
Figura 4. Interação molecular do corante QR-19 com a celulose.	24
Figura 5. a) Grupo Tetraédrico, b) Folha Tetraédrica, c) Grupo octaédrico, d) Folha Octaédrica.	26
Figura 6. Estrutura cristalina dos argilominerais 2:1.	27
Figura 7. Estrutura Cristalina de Nb ₂ O ₅ na fase monoclinica, considerada a mais estável. Os átomos de oxigênio estão representados pelos pontos vermelhos, enquanto os átomos de Nb estão representados dentro dos octaedros.	30
Figura 8. Mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor em processos fotocatalíticos.	35
Figura 9. Procedimento para obtenção do Nb ₂ O ₅ suportado em argila bentonita.	39
Figura 10. Lâminas microscópicas de medida (25,4 mm x 76,2 mm x 1,0 mm) utilizadas para imobilização dos catalisadores.	43
Figura 11. Pastilhas de 8,0 mm de diâmetro por 2,0 mm de altura utilizadas para imobilização dos catalisadores.	44
Figura 12. Ilustração do reator fotoquímico utilizado nos ensaios de fotocatalise e fotólise.	44
Figura 13. Difratoograma obtido para o pentóxido de nióbio (CBMM).	48
Figura 14. Difratoograma obtido para a argila bentonita, indicando os picos referente ao argilomineral Montmorilonita, FeOCl, quartzo e anortita e seus respectivos arquivos de informações cristalográficas (cif) Montmorilonita 9002779; FeOCl 40963; quartzo 1011172.	49
Figura 15. Difratoograma obtido para as argilas bentonita/Nb A2 e A3.	51
Figura 16. Espectro de infravermelho obtido para pentóxido de nióbio (CBMM).	53
Figura 17. Espectro de infravermelho obtido para argila bentonita.	54
Figura 18. Espectros de infravermelho obtidos para argila modificada com diferentes quantidades de nióbio, A2	55
Figura 19. Espectros obtidos por meio da ²⁷ Al RMN–MAS para (a) argila bentonita e para a argila modificada (A2), e (b) para a argila bentonita e argila modificada (A3).	57

Figura 20. Esferas de coordenação do átomo de silício.	58
Figura 21. Espectros obtidos por meio da ^{29}Si RMN–MAS para (a) argila bentonita e para a argila modificada (A2), e (b) para a argila bentonita e argila modificada (A3).	59
Figura 22. Imagem obtida para o pentóxido de nióbio com aumento de 10000x (a) e 40000x(b).	60
Figura 23. Imagens obtidas com aumento de 40000x para Argila bentonita.	61
Figura 24. Imagens obtidas com aumento de 40000x para, Argila modificada A2 (a), (b) argila modificada A3.	61
Figura 25. Imagens obtidas (a) bentonita modificada A2; (b) e mapeamento de espectroscopia de energia dispersiva dos elementos Nb, Si, O, Al, Mg, Na, Cl e Fe.	63
Figura 26. Espectro de reflectância difusa da argila modificada e valor de <i>band gap</i>	67
Figura 27. Espectro de UV-Vis da degradação do corante Azul reativo frente à reação Fenton utilizando argila (a) imobilizada em lâminas microscópicas e (b) em pastilhas na presença de H_2O_2	68
Figura 28. Espectro UV-Vis da degradação do corante Azul reativo frente à reação Fenton reutilizando argila imobilizada em pastilhas na presença de H_2O_2	70
Figura 29. Espectro de UV-Vis da degradação do corante Azul reativo utilizando argila bentonita imobilizada em pastilhas na ausência de H_2O_2	71
Figura 30. Espectro UV-Vis da degradação do corante Azul reativo frente à reação de degradação utilizando Nb_2O_5 em pastilhas na presença de H_2O_2	72
Figura 31. Espectro UV-Vis da degradação do corante Azul reativo frente à reação de degradação utilizando Nb_2O_5 em pastilhas na ausência de H_2O_2	72
Figura 32. Espectro UV-Vis da degradação do corante Azul reativo frente à reação de degradação utilizando argila modificada na presença de H_2O_2 imobilizadas em lâminas microscópicas (a) A2 e (b) A3.	75
Figura 33. Espectro UV-Vis da degradação do corante Azul reativo frente à reação de degradação utilizando argilas bentonita modificadas imobilizadas em pastilha (a) A3 e (b) A3 reutilização na presença de H_2O_2	77
Figura 34. Espectro UV-Vis da degradação do corante Azul reativo frente à reação de degradação utilizando a argila modificada A3 imobilizadas em pastilha na ausência de H_2O_2	79

Figura 35. Espectro UV-Vis da degradação do corante Azul reativo frente à reação de degradação (a) 1º reutilização, (b) 2º reutilização e (c) 3º reutilização da argila modificada A3 imobilizadas em pastilha na ausência de H_2O_2	81
Figura 36. Espectro UV-Vis do corante Azul reativo frente à fotólise (a) sem H_2O_2 (b) com H_2O_2	82
Figura 37. Espectro UV-Vis do ensaio de adsorção do corante Azul reativo utilizando Nb_2O_5 imobilizado em pastilha.	83
Figura 38. Espectro UV-Vis do ensaio de adsorção do corante Azul reativo utilizando argila modificada imobilizada em pastilha A3.	84
Figura 39. Gráfico de porcentagem de adsorção em função do tempo via adsorção utilizando pastilha de argila modificada A3.	85
Figura 40. Gráfico comparativo de testes de adsorção x fotocatalise utilizando argila modificada A3 em pastilha.	86
Figura 41. Comparativo de porcentagens de eficiência de descoloração do corante QR-19 utilizando os materiais: bentonita, pentóxido de nióbio e bentonita/pentóxido de nióbio na presença e na ausência de peróxido de hidrogênio.	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Condições Experimentais da análise de difração de raios X empregadas.	40
Tabela 2. Condições Experimentais do espectro na região do infravermelho.....	41
Tabela 3. Condições Experimentais do ^{27}Al RMN–MAS empregadas.....	41
Tabela 4. Condições Experimentais de ^{29}Si RMN–MAS empregadas.....	42
Tabela 5. Composição química (% em peso) obtida por Fluorescência de raios X da Argila bentonita e do Nb_2O_5	47
Tabela 6. Principais picos identificados para o difratograma do pentóxido de nióbio (CBMM).	49
Tabela 7. Principais picos identificados no difratograma obtido para a argila bentonita.	50
Tabela 8. Principais picos identificados no difratograma obtido para as argilas bentonita/Nb A2 e A3.....	52
Tabela 9. Modos de vibrações obtidos para a Pentóxido de nióbio (CBMM).	53
Tabela 10. Modos de vibrações obtidos para as argilas modificadas com diferentes quantidades de Pentóxido de nióbio.	56
Tabela 11. Elementos caracterizados via espectroscopia de energia dispersiva para bentonita e argila modificada A2 e A3.	64
Tabela 12. Potencial zeta da argila bentonita in natura e modificadas com Nb_2O_5	65
Tabela 13. Eficiência da descoloração da solução de corante Azul reativo frente à reação Foto-Fenton.	68
Tabela 14. Eficiência da descoloração frente à reutilização da argila bentonita imobilizada em pastilha, na presença de H_2O_2	69
Tabela 15. Espectro UV-Vis da degradação do corante Azul reativo utilizando argila bentonita imobilizada em pastilhas na ausência de H_2O_2	71
Tabela 16. Eficiência de descoloração da degradação do corante Azul reativo na presença e na ausência de H_2O_2 utilizando Nb_2O_5	73
Tabela 17. Eficiência da descoloração da solução de corante Azul reativo frente à reação de degradação	75
Tabela 18. Eficiência da descoloração da solução de corante Azul reativo frente à reação de degradação para argila A3 em pastilha e sua reutilização na presença de H_2O_2	76
Tabela 19. Eficiência da descoloração da solução de corante Azul reativo frente à reação de degradação para argila A3 em pastilha na ausência de H_2O_2	78

Tabela 20. Eficiência da descoloração da solução de corante Azul reativo frente à reação de degradação para argila A3 em pastilha e sua reutilização na ausência de H_2O_2	80
Tabela 21. Eficiência da descoloração da solução de corante Azul reativo frente ao ensaio de Adsorção utilizando Nb_2O_5 imobilizado em pastilha.	83
Tabela 22. Eficiência da descoloração da solução de corante Azul reativo frente ao ensaio de Adsorção com argila modificada A3 em pastilha.	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A2	Argila bentonita modificada com 0,69g de Nb ₂ O ₅
A3	Argila bentonita modificada com 3,14g de Nb ₂ O ₅
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
COD	<i>Crystallography Open Database</i>
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
DRS	<i>Diffuse Reflectance Spectroscopy</i>
DRX	Difração de raios X
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
FRX	Fluorescência de raios X
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura com efeito de campo
PF	Perda ao fogo
POAs	Processos Oxidativos avançados
RMN-MAS	Ressonância magnética nuclear– <i>magic angle spinning</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
2.1	CORANTES TÊXTEIS	21
2.1.1	Corante Azul Reativo (QR-19).....	23
2.2	ARGILAS	25
2.2.1	Bentonita.....	25
2.3	ARGILAS BENTONÍTIAS COMO SUPORTE DE SEMICONDUTORES E SUAS APLICAÇÕES AO MEIO AMBIENTE	27
2.4	NIÓBIO E PENTÓXIDO DE NIÓBIO.....	29
2.5	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	32
2.6	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	33
3	OBJETIVOS	37
3.1	OBJETIVO GERAL.....	37
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	37
4	MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1	MATERIAIS.....	38
4.2	MÉTODOS	38
4.2.1	Suporte de Argila Para o Pentóxido De Nióbio.....	38
4.2.2	Caracterização das Amostras de Argila e Pentóxido de Nióbio	39
4.2.2.1	Análise química por fluorescência de raios X – argila bentonita e pentóxido de nióbio	39
4.2.2.2	Difração de raios X (DRX).....	40
4.2.2.3	Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de fourier (FTIR)	40
4.2.2.4	Ressonância magnética nuclear– <i>magic angle spinning</i> (RMN–MAS)	41
4.2.2.5	Microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo (MEV-FEG).....	42
4.2.2.6	Analizador de tamanho de partículas/Potencial Zeta.....	42
4.2.2.7	Refletância Difusa do material	43
4.3	FORMAS DE IMOBILIZAÇÃO DO CATALISADOR	43
4.3.1	Lâminas Microscópicas	43
4.3.2	Pastilhas	43

4.4	FOTÓLISE E TESTES DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL REATIVO – QR 19	44
4.4.1	Catalisador Imobilizado em Lâminas Microscópicas.....	45
4.4.2	Catalisador Imobilizado em Pastilhas.....	45
4.5	TESTE DE ADSORÇÃO	46
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
5.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PRECURSORES (ARGILA BENTONITA E Nb_2O_5) E DA ARGILA MODIFICADA COM DIFERENTES QUANTIDADES DE Nb_2O_5	47
5.1.1	Análise Química por Fluorescência de raios x – Argila Bentonita e Pentóxido de Nióbio	47
5.1.2	Difração de raios X (DRX).....	48
5.1.2.1	Pentóxido de Nióbio (CBMM)	48
5.1.2.2	Argila bentonita e bentonita modificada.....	49
5.1.2.3	Argila modificada bentonita/Nb A2 e A3.....	50
5.1.3	Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	52
5.1.3.1	Pentóxido de nióbio (CBMM)	52
5.1.3.2	Argila bentonita e argila modificada	54
5.1.4	Ressonância Magnética Nuclear-MAS de ^{27}Al e ^{29}Si	57
5.1.4.1	RMN-MAS ^{27}Al	57
5.1.4.2	RMN – MAS ^{29}Si	57
5.1.5	Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão por Efeito de Campo (MEV-FEG)	59
5.1.5.1	Pentóxido de nióbio (CBMM)	59
5.1.5.2	Argila Bentonita.....	60
5.1.5.3	Argila bentonita modificada	61
5.1.5.4	Analizador de tamanho de partículas/potencial zeta.....	64
5.1.6	Reflectância Difusa do Material e <i>Band Gap</i>	66
5.4	AVALIAÇÃO DAS ARGILAS COMO FOTOCATALISADORES NA DEGRADAÇÃO DE CORANTE AZUL REATIVO QR-19.....	67
5.4.1	Teste de Degradação Utilizando Argila Bentonita como Catalisador Imobilizado em Lâminas Microscópicas e em Pastilhas.	67
5.4.2	Teste de Degradação Utilizando como Catalisador Nb_2O_5 em Pastilha.....	72

5.4.3	Teste de Degradação Utilizando como Catalisador Argilas Modificadas A2 e A3 em Lâminas Microscópicas.....	74
5.4.4	Teste de Degradação Utilizando Argila Modificada A3 como Catalisador Imobilizado em Pastilhas.....	76
5.5	AVALIAÇÃO DO EFEITO DA RADIAÇÃO UV E UV/H ₂ O ₂ E ADSORÇÃO NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE.....	82
5.5.1	Estudo de Fotólise.....	82
5.6	AVALIAÇÃO DO EFEITO DA ADSORÇÃO NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE	82
5.6.1	Teste de Adsorção Utilizando Nb ₂ O ₅ em Pastilha.....	82
5.6.2	Teste de Adsorção Utilizando Argila Modificada A3 em Pastilha.....	84
6	CONCLUSÃO.....	88
	REFERÊNCIAS	89

1 INTRODUÇÃO

O crescimento industrial e populacional propiciou um significativo aumento na geração de resíduos. Dentre os resíduos, os da classe industrial receberam um destaque, por exemplo, os de beneficiamento têxtil, os quais são responsáveis pela geração de grande volume de resíduos, contendo elevada carga orgânica e forte coloração, e que pode consumir de 25 a 250 m³ de água por tonelada de fibra processada. (IGNACHEWSKI *et al.*, 2010; JACOBS; PERALTA-ZAMORA, 2012)

A indústria têxtil é um dos maiores geradores de águas residuais, caracterizadas por alta demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) e pH específico. (BALAMURUGAN *et al.*, 2011) Alta quantidade de resíduos é descartada incorretamente e, que em contato com pessoas pode causar alergias, dermatites, irritação na pele e até mesmo câncer. Além disso, é prejudicial ao meio ambiente, à fotossíntese de plantas aquáticas. (CARDOSO *et al.*, 2011; OKOYE *et al.*, 2018)

Os efluentes industriais, em geral, são tratados por métodos convencionais biológicos e físico-químicos, tais como: floculação, precipitação química, adsorção em carbono ativado, troca iônica, processos eletroquímicos e outros. (BERTAGNOLLI *et al.*, 2011) Contudo, os processos convencionais não apresentam resultados satisfatórios quando utilizados individualmente, uma vez que os contaminantes são apenas transferidos da fase líquida para estado sólido devido a sua estrutura complexa e de origem sintética, como por exemplo, para os corantes industriais. (LOTITO *et al.*, 2014)

Diante do apresentado, outros métodos aparecem como alternativas para o tratamento de efluentes industriais. Entre eles, destacam-se os processos oxidativos avançados (POA), que em simples condições de operação em baixa temperatura e pressão são capazes de realizar o tratamento de efluentes, além do baixo custo. (NOGUEIRA *et al.*, 2007; DE MORAES *et al.*, 2018) São definidos como processos baseados na geração de radical hidroxila com alto poder oxidante. O radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) gerado possui alto potencial de redução ($E^\circ = 2,8 \text{ eV}$) e devido à essa questão pode ser empregados na fotodegradação de compostos orgânicos de difícil degradação, formando CO₂ e água, tais condições tem atraído grande interesse no âmbito científico e industrial. (NOGUEIRA *et al.*, 2007) O interesse no estudo de novos sistemas vem crescendo nas últimas décadas, e recentemente semicondutores suportados em sílica, e em argilas que tem se tornado favorita para tais aplicações, logo, os argilominerais representam uma importante alternativa na aplicação para fins ambientais, sendo amplamente usados na degradação e adsorção de compostos orgânicos. Além disso, podem ser usados como matriz

hospedeira para semicondutores e outros metais oferecendo estabilidade ao sistema entre outras vantagens. Logo, a principal contribuição científica consiste no desenvolvimento de Nb_2O_5 suportado em argila bentonita em conjunto a um estudo de caracterizações espectroscópicas e mineralógicas, avaliado seu potencial fotocatalítico na degradação de corantes industriais em efluentes da indústria têxtil.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Os corantes são largamente utilizados nas indústrias farmacêuticas, indústrias de impressão, plásticos, cosméticos, alimentícias e têxteis. Por sua vez, o crescimento populacional e industrial tem propiciado um aumento significativo na geração de resíduos. Nesse contexto, as indústrias contribuem significativamente na contaminação dos recursos hídricos. As fábricas geram grandes volumes de águas residuais e contaminantes que em sua maioria são tóxicos e potencialmente carcinogênicos. Além disso, a presença de contaminantes orgânicos como os corantes podem ser detectáveis mesmo em concentrações baixas, como por exemplo, $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, fato que altera acentuadamente a coloração dos rios e, conseqüentemente, impede a penetração da luz no ambiente aquático, diminuindo a quantidade de oxigênio dissolvido e tornando o processo de fotossíntese difícil. (GUARATINI; ZANONI, 2000; HE *et al.*, 2008; SOUZA *et al.*, 2010; KHATAEE *et al.*, 2017)

Dentre os resíduos, os de beneficiamento têxtil se destacam pela geração de grande volume, contendo elevada carga orgânica e forte coloração, e que pode consumir de 25 a 250 m^3 de água por tonelada de fibra processada. (IGNACHEWSKI *et al.*, 2010; JACOBS; PERALTA-ZAMORA, 2012)

O Setor têxtil no Brasil é destaque mundial, com grande valor sócio econômico, sendo o 5º maior produtor mundial de têxteis, 2º maior produtor de jeans, e 3º na produção de malhas. São confeccionadas no ano mais de 5,1 bilhões de peças, contando com de 27,5 mil empresas que geram de 1,5 milhões de empregos. ((ABIT), 2019) Contudo, apesar de apresentar benefícios econômicos, esse segmento industrial é um dos maiores consumidores de água, principalmente nas etapas de tinturaria e acabamento, sendo gerado por quilo de tecido produzido em torno de 50 a 100L de efluente. A etapa de tingimento apresenta variedade de compostos químicos complexos, dos quais os corantes se destacam no cenário atual, devido ao alto potencial de poluição que eles apresentam. (ARSLAN-ALATON *et al.*, 2008) Estima-se que de 15 a 50% da produção mundial de corantes é perdida para o meio ambiente. (GUARATINI; ZANONI, 2000; SILVESTRI *et al.*, 2019) Grandes quantidades desses resíduos são descartadas incorretamente e, em contato com pessoas, podem vir a causar alergias, dermatites, irritações na pele e até câncer. (CARDOSO *et al.*, 2011; OKOYE *et al.*, 2018; SILVESTRI *et al.*, 2019)

A avaliação da qualidade do efluente é estabelecida pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente- CONAMA e dispõe da Resolução CONAMA nº430, de 13 de maio de 2011

(BRASIL, 2011) que estabelece as seguintes condições e padrões para lançamento de efluentes industriais:

Art. 3: Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis;

Art. 4: Fator de Toxicidade - FT: número adimensional que expressa a menor diluição do efluente que não causa efeito deletério agudo aos organismos, num determinado período de exposição, nas condições de ensaio.

Art. 16: Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedeçam as condições e padrões previstos neste artigo, resguardadas outras exigências cabíveis:

- pH entre 5 a 9;

- temperatura: inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C no limite da zona de mistura;

Art. 18: O efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente.

2.1 CORANTES TÊXTEIS

Os aditivos utilizados quando se quer dar cor a algum substrato sendo sólido ou líquido são chamados de colorantes e, classificados em: pigmentos e corantes. A diferença entre esses colorantes está em suas propriedades químicas e também, no tamanho de suas partículas.

Os pigmentos podem ser orgânicos ou inorgânicos, possuem tamanho de partículas de diâmetro de 0,05 a 0,1 μm sendo insolúveis ao meio que são incorporadas e apresentam em geral alta resistividade à luz. Já os corantes são classificados como compostos orgânicos com alta capacidade de absorção à luz tem tamanho de partículas menores que os pigmentos e, apresentam solubilidade no meio em que são inseridos. (RABELLO, 2000; SARON; FELISBERTI, 2006)

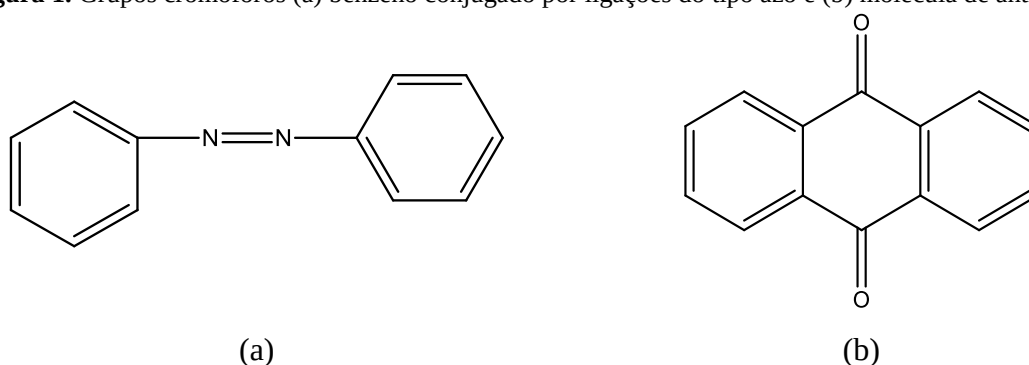
Os corantes possuem estrutura molecular complexa, sendo constituídos por dois grupos principais: os cromóforos, responsáveis pela cor e os grupos funcionais que tornam os as moléculas dos corantes solúveis e capazes de anexar na fibra têxtil. (GUPTA; SUHAS, 2009) Os cromóforos possuem estruturas distintas para cada cor e os mais comuns são: dupla ligação carbono-carbono ($-\text{C}=\text{C}-$), dupla ligação carbono-nitrogênio ($-\text{C}=\text{N}-$), carbonila ($-\text{C}=\text{O}$), azo ($-\text{N}=\text{N}-$) e nitro ($-\text{NO}_2$), dentre os quais estão ligados a grupos funcionais como carboxila ($-\text{COOH}$), amina (RNH_2 , R_2NH , R_3N), sulfonato ($-\text{SO}_3\text{H}$) e hidroxila ($-\text{OH}$). (RAMAN; KANMANI, 2016)

A classificação dos corantes, na indústria têxtil está relacionada com a sua estrutura química ou pelo tipo de ligação que pode fazer com a fibra de tecido. Logo os tipos de interações envolvidas na fixação do corante à fibra são: ligação iônica, atribuída aos corantes classificados

como ácidos e básicos; interação de van der Waals, atribuído aos corantes classificados como diretos; ligação covalente atribuído aos corantes classificados como reativos. (GUARATINI; ZANONI, 2000; GUPTA; SUHAS, 2009)

Os corantes mais estáveis quanto à coloração e por isso mais utilizados na indústria têxtil, são os classificados como reativos. (BERGAMINI *et al.*, 2009) Entre estes, os principais contém moléculas de benzeno complexas conjugadas por ligações do tipo azo ($-N=N-$) e moléculas de antraquinona, como grupos cromóforos (Figura 1), que por sua vez, absorvem luz visível em um comprimento de onda específico e produzem cores da luz refletida. (HE *et al.*, 2008; LI *et al.*, 2012)

Figura 1. Grupos cromóforos (a) benzeno conjugado por ligações do tipo azo e (b) molécula de antraquinona.



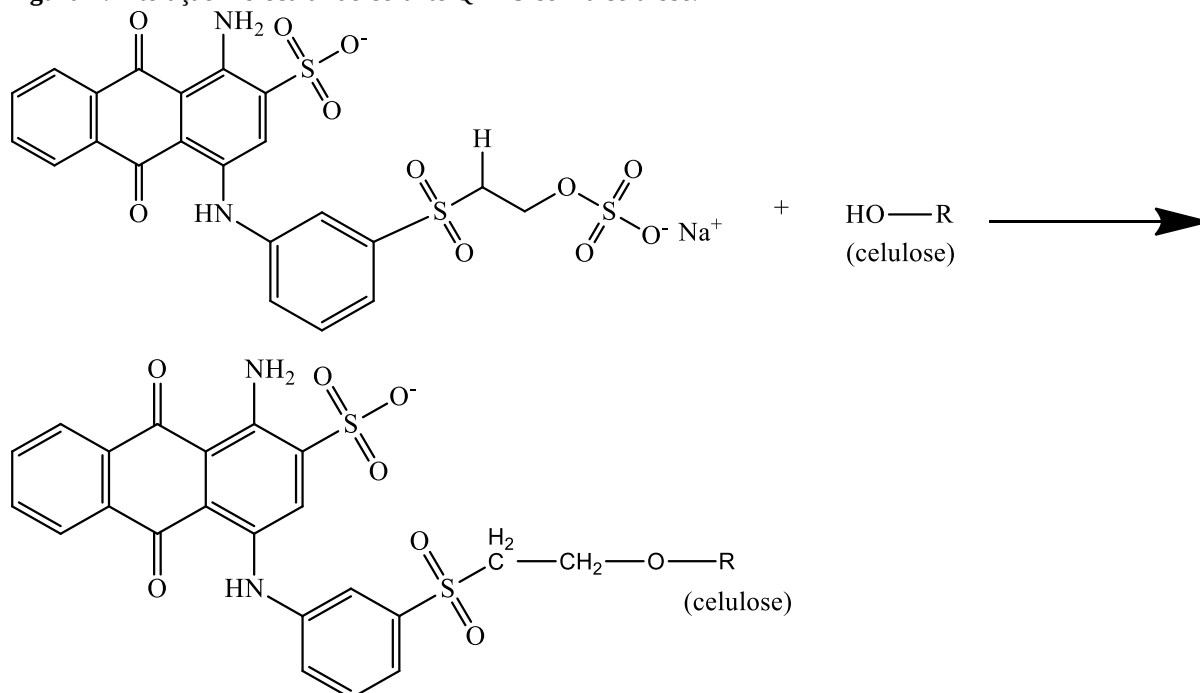
Fonte: O AUTOR. (Imagem gerada utilizando o programa ACD/ChemSketch® a partir dos nomes das moléculas benzeno com ligações do tipo azo e moléculas antraquinonas).

Além disso, possuem grupos reativos anexados aos grupos cromóforos (Figura 2), que são heterocíclicos como: clorotriazina, tricloropirimidina ou diflúor cloro pirimidina; ou ligações duplas ativadas derivadas da vinilsofona como sulfatoetilsufonila ou seu éster. (LI *et al.*, 2012)

O tingimento de fibras celulósicas utilizando o (QR-19) ocorre por meio do grupo reativo vinilsulfona, devido este ser transiente e mascarado por grupos de saída, normalmente solúveis em água. Essa reação ocorre através da saída do grupo sulfato em meio básico $-\text{OSO}_3^-$ juntamente com íon hidrogênio próximo do grupo sulfona (SO_2), gerando o grupo vinilsulfona $-\text{R}-\text{SO}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Uma vez que o grupo vinilsulfona é transiente, a molécula retira outro íon hidrogênio a partir de nucleófilos próximos, como os grupos hidroxila das fibras celulósicas (Figura 4). (GUARATINI; ZANONI, 2000; BELTRAME, 2006)

Figura 4. Interação molecular do corante QR-19 com a celulose.



Fonte: (BELTRAME, 2006). (Imagem gerada utilizando o programa ACD/ChemSketch®)

O corante azul reativo (QR-19) é usado também como material de partida na produção de corantes poliméricos e pertence à classe de poluentes orgânicos tóxicos e recalcitrantes, fatos que tornam a remediação dessa classe de material interesse de pesquisas científicas. (SILVA; ANDRADE, 2016)

Dentre os inúmeros materiais propostos, as argilas lamelares destacam-se em função das suas propriedades como: alta capacidade de troca catiônica e área específica, abundância, baixo custo, além de imobilização de catalisadores para tal remediação. (DE MATTOS AMADIO *et al.*, 2017; OKOYE *et al.*, 2018)

2.2 ARGILAS

Argilas são materiais naturais, terrosos, considerados como finos grãos que contém partículas com diâmetro inferior a $2,0\ \mu\text{m}$ e, quando umedecidos com água, apresentam plasticidade. (GRIM, 1953; 1962; BARBOSA *et al.*, 2006) Tais materiais são constituídos essencialmente por argilominerais e por matéria orgânica, sais solúveis, minerais como calcita, pirita, gibbsite, quartzo, entre outras impurezas. (SANTOS, 1989)

Argilominerais são silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, que tem sua estrutura cristalina lamelar constituída por folhas tetraédricas contínuas de silicatos, ordenados de forma hexagonal ligado às folhas octaédricas contínuas de hidróxidos de metais di e trivalentes. (ZENG *et al.*, 2002) Estes são subdivididos em grupos, e entre eles do tipo 2:1, ou seja, a estrutura cristalina é constituída por duas folhas sílicas tetraédricas, que envolvem uma folha de alumina octaédrica.

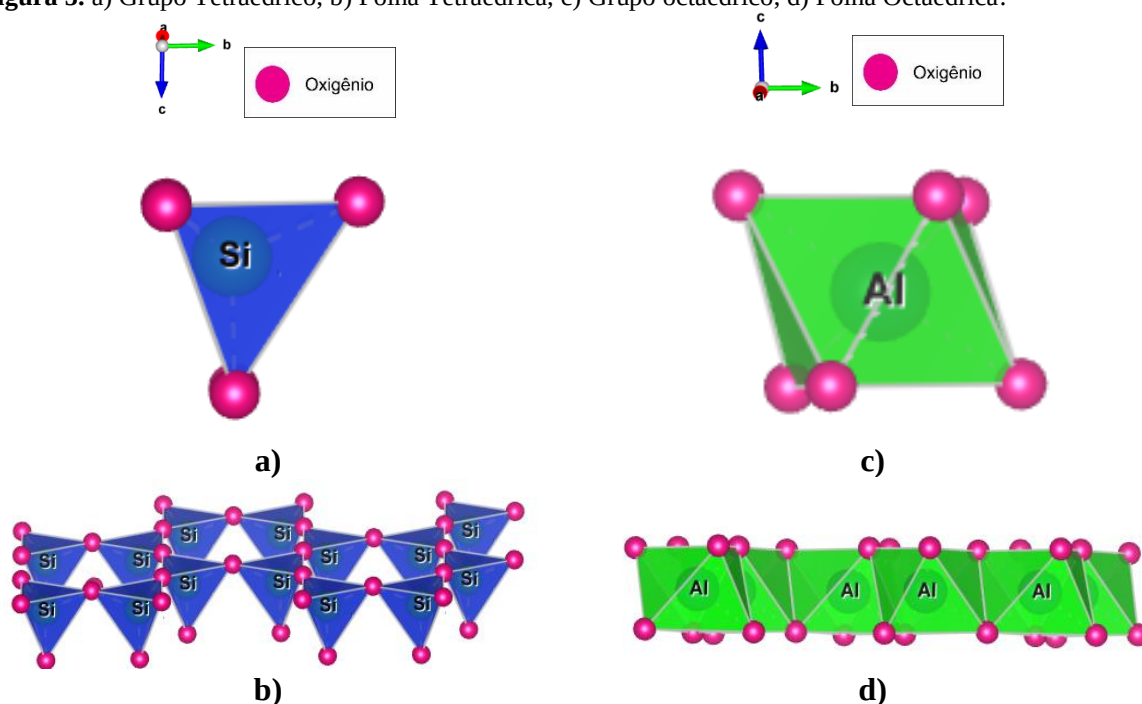
Os argilominerais de camada 2:1 são divididos em grupo da vermiculita, mica, esmectita, clorita, saponita e paligorskita, sendo o mais conhecido o grupo da esmectita, bem como um tipo de argila desse grupo também muito utilizado em pesquisas para as mais diversas áreas aplicadas da química, a argila bentonita.

2.2.1 Bentonita

A bentonita é constituída por vários argilominerais, sendo o de maior ocorrência é a montmorilonita, em concentrações que variam de 60 a 95% em sua composição. (ZENG *et al.*, 2002)

Na estrutura cristalina dos argilominerais as folhas tetraédricas são formadas por grupos fundamentais de átomos de oxigênio e íons hidroxila coordenados a pequenos cátions, principalmente Si^{4+} , Al^{3+} , ocasionalmente Fe^{3+} , Fe^{2+} , e a folha octaédrica por grupos fundamentais de Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ti^{4+} e ocasionalmente Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Li^{2+} (Figura 5). As folhas são contínuas e ordenadas hexagonalmente em relação aos eixos cristalográficos a e b.

Figura 5. a) Grupo Tetraédrico, b) Folha Tetraédrica, c) Grupo octaédrico, d) Folha Octaédrica.

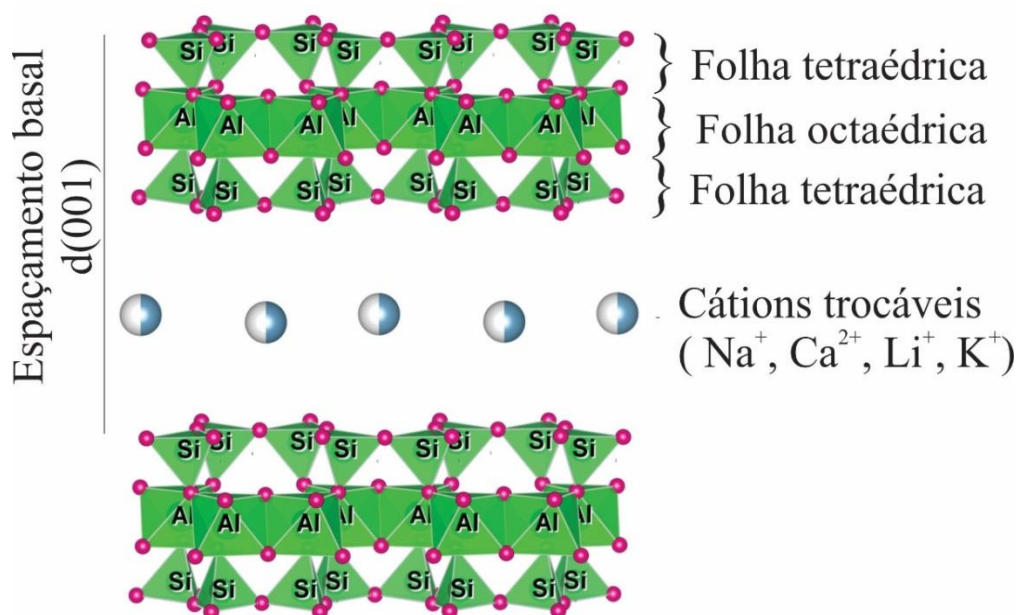


Fonte: O AUTOR (Imagem gerada utilizando o programa Vesta a partir do arquivo 9002779.cif). Disponível em: <http://www.portaldapesquisa.com.br/databases/sites>.

O empilhamento das camadas é regido por forças eletrostáticas fracas e forças de van der Waals, que dão origem ao espaço interlamelar. (ANADÃO, 2012)

Nessa classe de argilominerais ocorrem substituições isomórficas de átomos de silício por alumínio nas folhas tetraédricas, e de átomos de alumínio por magnésio ou ferro nas folhas octaédricas. Devido a isso, cargas negativas são geradas causando desequilíbrio elétrico nas camadas de deficiência de cargas positivas, que é compensada pela presença de cátions situados no espaço interlamelar, chamados de cátions interlamelares ou trocáveis (Figura 6). (MEUNIER, 2005)

Figura 6. Estrutura cristalina dos argilominerais 2:1.



Fonte: O AUTOR. (Imagem gerada utilizando o programa VESTA a partir dos arquivos (9002779.cif). Disponível em *Inorganic Crystal Structures Database* (ICSD).

Argilominerais montmoriloníticos têm importantes características associadas a sua estrutura cristalina, tais como: alta capacidade de troca catiônica, inchamento e alta área superficial e conseqüentemente, alta capacidade de adsorção/dessorção de compostos iônicos ou polares, além disso, podem ser usados como suporte para dispersar e estabilizar nanopartículas em várias aplicações. (MEUNIER, 2005; ZAMPARAS *et al.*, 2012; FERNÁNDEZ *et al.*, 2014; ZHU *et al.*, 2015)

2.3 ARGILAS BENTONÍTIAS COMO SUPORTE DE SEMICONDUTORES E SUAS APLICAÇÕES AO MEIO AMBIENTE

Na literatura são listadas argilas bentonita e saponita modificadas com semicondutores, tanto em pilares como no espaço interlamelar ou suportados em argilominerais. (NIKOLOPOULOU *et al.*, 2009; DE MATTOS AMADIO *et al.*, 2017) No entanto, as argilas bentoníticas são as mais utilizadas para tais fins e tem em sua composição mais de 70% do argilomineral montmorilonita.

Estudos focados em argilominerais como suporte para semicondutores com o objetivo de aumentar a área específica, adsorção e conseqüentemente, a atividade fotocatalítica, são citados na literatura como satisfatórios. O uso de fotocatalisadores para tratamento de água e efluentes em geral é bem documentado, no entanto, a recuperação quando utilizado na forma de pó disperso ainda permanece difícil. (CASANOVA MONTEIRO *et al.*, 2018) Logo, quando

suportados em diferentes argilominerais, oferecem uma maneira promissora de ampliar os campos de aplicações e superar problemas de recuperação dos mesmos. (DJOUADI *et al.*, 2018)

Um dos semicondutores bem reportados na literatura é o TiO_2 , utilizado na degradação e remediação de efluentes industriais, corantes, poluentes persistentes etc. No entanto com o objetivo de superar a dificuldade de recuperação do semiconductor em suspensão, autores reportaram TiO_2 suportado em saponita, verificando a dispersão do semiconductor na superfície do argilomineral e observando a alta eficácia na decomposição de gases de óxidos de nitrogênio (NO_x , conhecidos como poluentes que contribuem para a chuva ácida e para a destruição do ozônio estratosférico) através da atividade fotocatalítica. (NIKOLOPOULOU *et al.*, 2009) Além disso, o semiconductor suportado no mineral apresentou maior atividade fotocatalítica do que na sua forma pura.

Argilominerais montmoriloníticos também são relatados como suporte para TiO_2 e outros semicondutores, uma vez que, o semiconductor suportado tanto no espaço interlamelar quanto na superfície, tem sua atividade fotocatalítica aprimorada devido sua alta dispersão. O argilomineral possui alta capacidade de adsorção e alta área específica o que facilita a adsorção de poluentes e subsequente tratamento em fotocatalise por meio do semiconductor suportado. (KHALAF *et al.*, 1997; ILISZ *et al.*, 2002)

As vantagens de utilizar argilas bentoníticas como suporte são que oferecem em sua estrutura e modificação, alta estabilidade para o sistema. Como por exemplo pode-se citar, a impregnação de nanopartículas de Ag, Ti, Au e Pd com eficiência de 90%. (DE MATTOS AMADIO *et al.*, 2017)

Nanocompósitos de Bi_2S_3 e TiO_2 impregnados em argila bentonita apresentaram por sua vez, estabilidade e vantagens de recuperação dos semicondutores após sua utilização, além de possibilitar a aplicação na degradação de poluentes persistentes, como fármacos, e ainda, oferecer estabilidade para o sistema composto pela heterojunção de Bi e Ti. Deste modo, provando eficiência na redução de poluentes orgânicos, por um método simples e de baixo custo, conforme reportado atualmente. (DJOUADI *et al.*, 2018)

Outro estudo recente, comparando o desempenho fotocatalítico entre ZnO e ZnO /bentonita na remediação de fármacos bactericidas e solução aquosa mostraram que o sistema ZnO /bentonita era mais fotoativo que o ZnO na sua forma pura. Isso pôde ser atribuído às propriedades texturais do catalisador ZnO /bentonita considerando área específica e volume de poros, deste modo obtendo vantagens e alta porcentagem de degradação do bactericida. (VAIZO ULLAR, 2018)

2.4 NIÓBIO E PENTÓXIDO DE NIÓBIO

O nióbio (Nb) é o 41º elemento da tabela periódica atual, localizado no grupo 5. Possui massa atômica de 92,906 g mol⁻¹ e número atômico 41. Foi descoberto pelo químico Inglês Charles Hatchett, tendo como primeiro nome de atribuição ao elemento de Colúmbio por justamente ter sido encontrado no mineral columbita. (NOWAK; ZIOLEK, 1999)

O nome conhecido atualmente (nióbio) surgiu quando Heinrich Rose, mineralogista e químico, provou que o elemento era diferente do elemento tântalo embora de tamanhos semelhantes devido que o elemento tântalo sofre contração lantanídica. Por sua vez, acreditando que o nióbio era um elemento presente no mineral tantalita de composição [Fe (Fe, Mn)(Ta, Nb)₂O₆], em homenagem a Níobe, filha de Tântalo da mitologia nórdica, o nome ao elemento foi atribuído se chamando então nióbio, oficialmente nomeado pela IUPAC em 1950. (NOWAK; ZIOLEK, 1999; SERRA, 2014)

Esse elemento é um metal sólido, macio, dúctil, de elevado ponto de fusão (2468°C), possui estrutura cristalina cúbica de corpo centrado na sua forma pura, seus elétrons extras na camada d aumentam consideravelmente a força da ligação metal-metal no bulk, justificando assim seu alto ponto de fusão. (NOWAK; ZIOLEK, 1999) Possui vários estados de oxidação variando de 1- a 5+, sendo o estado de oxidação 5+ o mais estável. (LOPES *et al.*, 2015)

Nas ultimas décadas materiais contendo nióbio tem alcançado grandes destaques devido suas aplicações em indústrias de altas tecnologias. Especialmente a partir da década de 90, o destaque do elemento envolvendo pesquisas em catálise heterogênea seguido do aumento de publicações de trabalhos nesse tópico, abrangendo considerações importantes como: aumento da atividade fotocatalítica e estabilidade química de catalisadores. (TANABE, 1990) Logo, houve um crescente interesse na aplicação de óxidos de nióbio tanto na fase ativa quanto suporte para catalisadores. (ZIOLEK, 2003)

Atualmente o Brasil é o país que detém mais de 90% das reservas mundiais, seguido pelo Canadá e Austrália. O Brasil também é o maior produtor de nióbio do mundo, sendo que 91% da produção mundial é concentrada nos estados de Minas Gerais e de Goiás, 8% no Canadá e 1% na Austrália. (GIBSON *et al.*, 2015) Apesar de apresentar baixo custo, sendo comprado por US\$37,60 o preço médio do kilo da liga Ferro-Nióbio, com teor de Nb de 66%, ainda pouco é explorado, sendo assim novas aplicações para o elemento são bem vindas (Live Niobium Price, News and Articles, 2020)

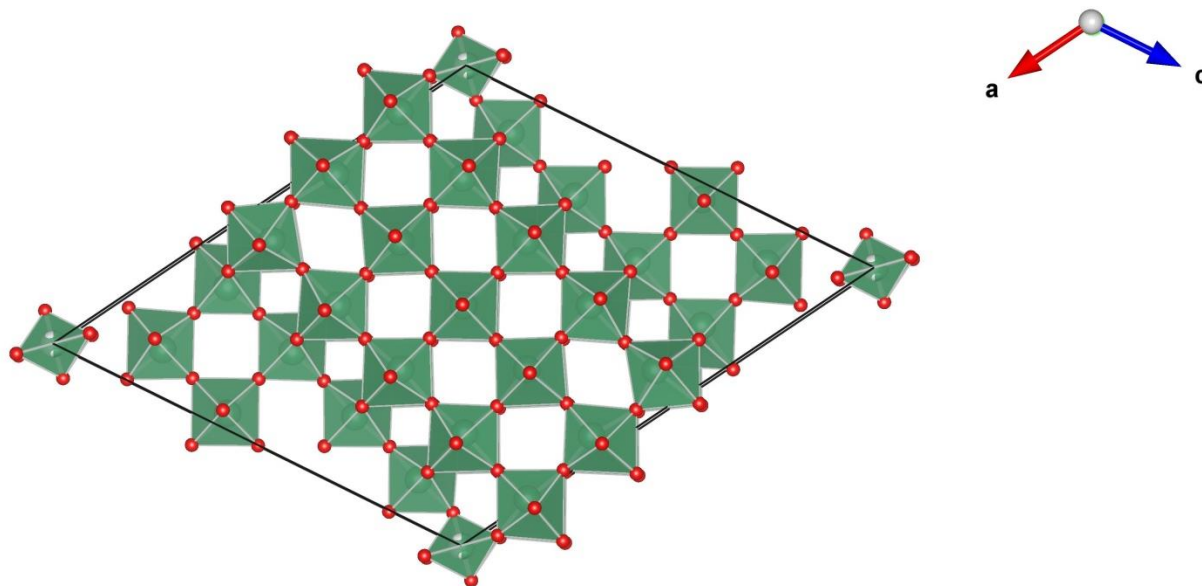
O nióbio forma compostos com o oxigênio, denominados óxidos de nióbios e estes existem em diferentes estequiometrias tais como: dióxido de nióbio (NbO₂), monóxido de

nióbio (NbO) e pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) sendo este o mais conhecido e bem estudo por apresentar características supercondutoras.

Existe em diversas formas polimórficas, sendo as mais conhecidas do Nb_2O_5 : TT, T, e H- Nb_2O_5 sendo pseudo-hexagonal, ortorrômbica e monoclinica respectivamente, com temperaturas de transições levemente diferentes. (SAHU; DE, 2014)

A fase monoclinica é considerada a estrutura mais estável termodinamicamente, enquanto que a fase pseudo-hexagonal é a menos estável, uma vez que é relativamente fácil transformar a fase pseudo-hexagonal em monoclinica por tratamento térmico adequado. Além disso, a fase pseudo-hexagonal pode ser convertida em ortorrômbica por tratamento térmico de 600 a 800°C por ser uma fase menos cristalina que a ortorrômbica. Já a fase monoclinica (Figura 7) pode ser formada em alta temperatura aproximadamente 1100°C. (BRAGA *et al.*, 2008; ZHAO *et al.*, 2012; SAHU; DE, 2014)

Figura 7. Estrutura Cristalina de Nb_2O_5 na fase monoclinica, considerada a mais estável. Os átomos de oxigênio estão representados pelos pontos vermelhos, enquanto os átomos de Nb estão representados dentro dos octaedros.



Fonte: O AUTOR. (Imagem gerada utilizando o programa VESTA a partir dos arquivos (29.cif). Disponível em *Inorganic Crystal Structures Database (ICSD)*).

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) tem sido conhecido por catalisar reações ácidas e reações fotocatalíticas, é um semicondutor do tipo n com *band gap* que varia de 3,1 a 4,0 eV. Conhecido por sua grande importância do ponto de vista tecnológico, sendo promissor na aplicação em materiais para adsorção, em sensor de gases, em células solares e materiais eletrocromicos. (LOPES *et al.*, 2015) Além disso, destaca-se nas ultimas décadas em aplicações na forma de remediação ambiental por meio de catalisador sólido, desse modo crescendo o interesse no seu uso em catálise heterogênea devido apresentar grande absorção de energia na região do ultravioleta. (PRADO *et al.*, 2008)

O comportamento catalítico do pentóxido de nióbio está relacionado com sua superfície fortemente ácida, ou seja, com elevado número de sítios ácidos, além da estabilidade em meio aquoso evitando a lixiviação na fase ativa.

Nos últimos anos, vários são os trabalhos focados na atividade fotocatalítica do Nb₂O₅. FURUKAWA *et al.* (2011) observaram bons resultados utilizando Nb₂O₅ na conversão de benzilamina em Nbenzilidenozilamina por meio da oxidação fotocatalítica de aminas. Além disso, também observaram maior atividade fotocatalítica do que outros semicondutores já utilizados, tais como TiO₂ e ZnO, sendo possível a reutilização sem nenhum tratamento prévio.

Já GARCÍA-SANCHO *et al.* (2014) possibilitaram a conversão de xilose por reação de desidratação (pentose de elevado interesse comercial) em furfural (molécula com aplicações em plásticos e remédios propícia para produção sustentável), onde foi alcançada uma conversão de 90%, com rendimento de aproximadamente 50% de furfural utilizando como catalisador o Nb₂O₅ mesoporoso, contudo sem observar lixiviação de nióbio.

PRADO *et al.* (2008) investigaram a utilização e reutilização de Nb₂O₅ na degradação do corante índigo carmim, muito usado em indústrias têxteis no tingimento de roupas, e observaram que quase 100% da degradação do corante ocorreu durante 90 minutos em pH <4, já a reutilização apresentou 85% de atividade fotocatalítica, porém, em processo muito lento quando comparado ao TiO₂ e ZnO.

Apesar de apresentar grande absorção de energia na região do ultravioleta, o Nb₂O₅ puro não expõe atividade fotocatalítica com absorção na região de luz visível, limitando suas aplicações como fotocatalisador. Logo, como alternativas frente a essa limitação, foram propostas modificações do semicondutor por meio de heterojunções, a fim de diminuir o valor de *band gap* do material e melhorar a atividade fotocatalítica.

Resultados promissores têm sido reportados na modificação de Nb₂O₅ como, por exemplo, a modificação do semicondutor com W e Mo, que possibilitou a diminuição do *band gap*, absorvendo na região de 421 nm e consequentemente, aumento na atividade fotocatalítica quando aplicado na degradação do corante azul de metileno. (ESTEVES *et al.*, 2008)

Outros autores também apresentam a modificação de Nb₂O₅ com TiO₂ dopados com N, a fim de investigar o desempenho catalítico do óxido misto dopado obtido, por meio da degradação de solução de BTX (benzeno, tolueno e xileno). Como esperado, os resultados apresentaram uma diminuição do valor do *band gap* de 8% comparado ao valor dos materiais não dopados, com capacidade de absorção na região do visível, mostrando 99% de degradação com 7h de reação. (FERRARI-LIMA *et al.*, 2015)

Logo, frente aos resultados satisfatórios citados, o foco em fotodegradação de contaminantes orgânicos aumentou consideravelmente nos últimos anos.

2.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

O aumento de resíduos produzidos pelas indústrias em todos os setores tem gerado grandes responsabilidades às próprias indústrias no controle dos seus efluentes. A composição química dos efluentes é diversificada e pode variar desde compostos inorgânicos a orgânicos.

Tais problemas de poluição e de contaminação, geram um aumento das exigências ambientais, impondo a necessidade de adaptação dos processos industriais. Dentre os processos utilizados para promover adequação e/ou tratamento dos efluentes, são utilizados os processos convencionais de tratamento que apresentam baixo custo, causam apenas mudança de fase dos compostos, alto custo e o risco de se formar produtos com toxicidade maior que seu próprio efluente, uma vez que se apresentem resistentes. (BERTAGNOLLI *et al.*, 2011) Dentre os processos mais conhecidos estão: floculação, precipitação química, adsorção em carbono ativado, troca iônica, incineração, processos eletroquímicos e outros. (FLORÊNCIO; MALPASS, 2014)

Diante de tais problemas, cresce a necessidade de obter maior eficiência nos procedimentos de tratamento dos efluentes. Dentre os processos bastante utilizados e com resultados promissores têm-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs) que apresentam espécies altamente oxidantes capazes de degradar compostos resistentes, sendo então empregados no estudo da degradação de efluentes industriais e também, na descontaminação ambiental. (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; BERTAGNOLLI *et al.*, 2011; PAULINO *et al.*, 2015)

Esses processos são baseados na formação de radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$) com alto poder oxidante por meio de reações que resultam da combinação, por exemplo, ozônio, peróxido de hidrogênio com radiação ultravioleta ou visível e catalisadores com íons metálicos ou semicondutores. (ZIOILLI; JARDIM, 1998; NOGUEIRA *et al.*, 2007) Dentre os POA's, encontra-se o processo de fotocatalise heterogênea, que tem sido muito utilizado devido à facilidade de recuperação e inúmeras outras vantagens.

2.6 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Nos últimos anos, a fotocatalise heterogênea tem se destacado como uma tecnologia promissora e uma alternativa de alto potencial para tratamento de efluentes contaminados com os mais diversos compostos químicos. O interesse nesse tipo de processo pode ser justificado pelo custo econômico, condições operacionais simplificadas e principalmente pelo uso de uma energia sustentável e abundante: a radiação solar. Nesse sentido, o desenvolvimento de novos materiais para fotocatalise tem desempenhado papel fundamental no aprimoramento da eficiência de processos de degradação fotocatalítica dos mais diversificados contaminantes. (GEISSEN *et al.*, 2015; PETRIE *et al.*, 2015)

No tratamento de efluentes, os processos fotocatalíticos se baseiam na interação de um material sólido com radiação com comprimento de onda na região do ultravioleta-visível do espectro eletromagnético. Para tanto, materiais semicondutores são os principais candidatos para esse tipo de aplicação, uma vez que atendem a tal característica (BAHERS *et al.*, 2014; ISMAIL; BAHNEMANN, 2014; LAZARO *et al.*, 2017; LI; LI, 2017; YANG *et al.*, 2017; JIAN *et al.*, 2018; ZONG; LI, 2018)

De modo geral, um sólido cristalino é formado por milhões de átomos distribuídos periodicamente em uma rede infinita obtida através de operações de simetria; devido a tal grau de simetria é possível representar a estrutura desses materiais por meio de uma unidade mínima de repetição chamada de célula unitária. A estrutura eletrônica desse tipo de material é prevista pela Teoria de Bandas que prevê a existência de níveis de energia quantizados e discretos (orbitais) em um átomo isolado; por sua vez, em um sólido cristalino a distribuição dos níveis de energia mostra-se mais complexa, uma vez que os níveis de energia são levemente perturbados pelos átomos vizinhos. Diante do exposto, são observados inúmeros estados eletrônicos ligeiramente espaçados entre si resultando em bandas de energias quase contínuas. Portanto, uma banda de energia é um contínuo de estados eletrônicos estreitamente espaçados. (KWOK, 1997; SMART, 2005; WEST, 2006)

Os materiais podem ser classificados de acordo com o perfil de sua estrutura eletrônica, sendo o fato determinante chamado de *band gap* que se refere à energia que separa os níveis preenchidos (Banda de Valência) e os níveis disponíveis (Banda de Condução). O *band gap* representa a energia necessária para que um elétron da Banda de Valência seja excitado para a Banda de Condução, sendo sua magnitude fundamental para determinar a condutividade dos materiais sólidos. Em particular, os materiais semicondutores apresentam *band gap* entre 1 e 4 eV e uma condutividade intermediária entre os condutores (*band gap* inferior a 1 eV) e os

isolantes (*band gap* superior a 4,0 eV). (DE LAZARO *et al.*, 2018) Embora os semicondutores apresentem uma ampla faixa de *band gap*, apenas os materiais que interagem caracteristicamente com radiações na região do ultravioleta-visível são aplicáveis em processos fotocatalíticos para tratamento ambiental, correspondendo a faixa entre 2 e 3,5 eV. (FOX; DULAY, 1993; GAYA; ABDULLAH, 2008a; RAVELLI *et al.*, 2009)

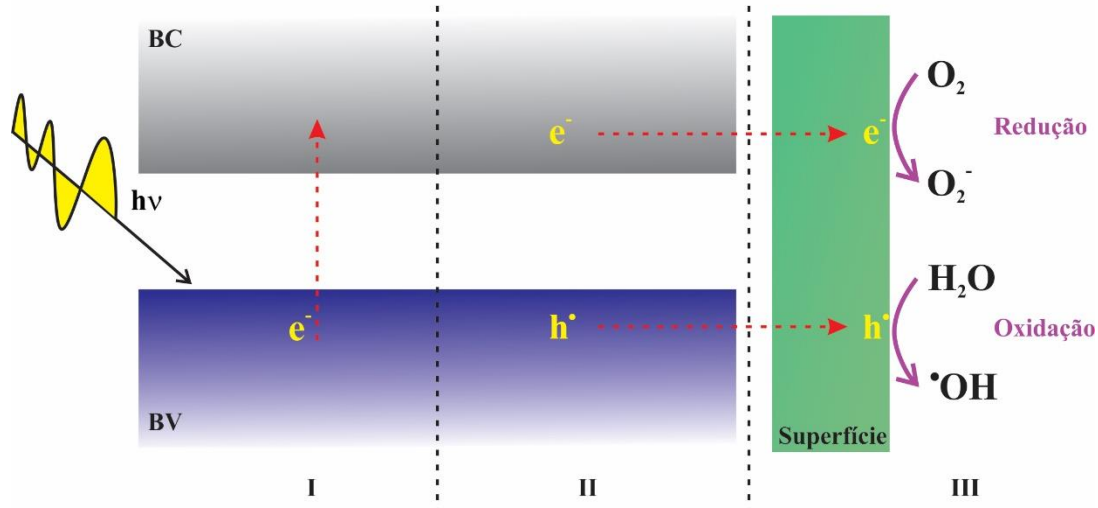
Para que o processo fotocatalítico seja mais bem descrito, faz-se necessário compreender como se dá o processo de condução eletrônica nos materiais semicondutores usados como fotocatalisadores. Quando o material semicondutor interage com radiação de energia correspondente ao seu *band gap* ocorre a formação de um par elétron-buraco, já que um elétron (e^-) é excitado para a Banda de Condução do material formando um buraco (h^+) na Banda de Valência. Ainda, dois tipos de excitação eletrônica podem ser observados. O primeiro tipo refere-se à excitação direta observada em um mesmo ponto de alta simetria no espaço recíproco (Zona de Brillouin) requerendo apenas energia correspondente ao *band gap*. Por sua vez, o segundo tipo ocorre de modo indireto e consiste na excitação entre dois pontos de simetria diferentes, necessitando não só de energia correspondente, mas de acoplamento entre fônons e fótons. (KWOK, 1997; LAZARO *et al.*, 2017)

Trabalhos recentes têm demonstrado também que apenas a medida do *band gap* não é suficiente, uma vez que alguns materiais não apresentam eficiência satisfatória quando aplicados em processos fotocatalíticos, tais como BiFeO_3 . (SILVA *et al.*, 2011; GAO *et al.*, 2016; GU *et al.*, 2017; SHU *et al.*, 2017; BHARATHKUMAR *et al.*, 2018) Esse comportamento tem sido justificado em termos de mobilidade dos portadores de carga dos materiais, uma vez que quanto menor a taxa de recombinação dos pares elétron-buraco, maior será a eficiência do semicondutor no processo de fotocatalise, uma vez que há uma maior possibilidade de migração dos portadores de carga para a superfície do material formando sítios oxidantes e redutores. (GAYA; ABDULLAH, 2008b; LAZARO *et al.*, 2017)

Uma vez conhecidos os fundamentos do processo de condução eletrônica e da interação de um material sólido com radiação eletromagnética, é possível descrever o mecanismo da fotodegradação de contaminantes observado em semicondutores amplamente empregados como o TiO_2 , ZnO e CdS . A Figura 8 apresenta um esquema do mecanismo da fotocatalise heterogênea baseada em um semicondutor como catalisador. (TEH; MOHAMED, 2011) Primeiramente, o catalisador interage com radiação de comprimento de onda característico (I), ocorrendo a excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução (II). A diferença de potencial gerada durante esse processo é suficiente para gerar radicais $\bullet\text{OH}^-$ a partir da interação do buraco da banda de valência do semicondutor com

moléculas de água adsorvida na superfície do semicondutor (III). (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; ZIOLLI; JARDIM, 1998) Da mesma forma, a interação das moléculas de água com elétrons observados na banda de condução do catalisador semicondutor. (BAHERS *et al.*, 2014; ISMAIL; BAHNEMANN, 2014; YANG *et al.*, 2017; ZONG; LI, 2018)

Figura 8. Mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor em processos fotocatalíticos.



Fonte: O AUTOR.

Nos últimos anos, a busca por novos candidatos para aplicação na forma de catalisadores em processos fotoativados tem se concentrado em duas características principais: *band gap* e mobilidade dos portadores de carga. Desse modo, materiais com *band gap* na região do ultravioleta-visível (2 a 3,5 eV) tem sido amplamente investigados ao redor do mundo, com gigantesco destaque aos materiais que interagem preferencialmente com radiação na região do visível. (AHMAD *et al.*, 2015; PAN, 2016) Tal destaque se deve ao fato de que mais de 60 % da radiação solar que atinge a superfície da Terra possui comprimento de onda com tais características. (JING *et al.*, 2015; MONIZ *et al.*, 2015)

Partindo disso, trabalhos recentes estabelecem que o *band gap* ideal para aplicação em processos fotocatalíticos é de 2,46 eV, uma vez que garante que 10 % da radiação solar absorvida pelo material seja aproveitada no processo de fotoativação. (JING *et al.*, 2015; MONIZ *et al.*, 2015) Materiais com valores de *band gap* diferentes disso também são importantes candidatos uma vez que apresentam eficiências satisfatórias no aproveitamento da energia solar incidida sobre o mesmo. Por sua vez, a mobilidade dos portadores de carga tem sido investigada de modo que materiais com portadores de carga com alta estabilidade (baixa taxa de recombinação elétron – buraco) e alta mobilidade (valores pequenos de massas efetivas) têm sido buscados a fim de garantir processos fotocatalíticos eficientes e que possam ser

realizados em grandes escalas. (YANG *et al.*, 2017; JIAN *et al.*, 2018; HASS CAETANO LACERDA *et al.*, 2020)

De modo que tais características sejam obtidas, diversas abordagens têm sido realizadas, tais como: formação de junções ou dopagens e mesmo que tenham resultados favoráveis, o custo de produção do catalisador dificulta sua implementação. Uma das alternativas de baixo custo é o uso de matrizes hospedeiras que melhorem as propriedades desejadas de um determinado semicondutor. Para tanto, o presente trabalho apresenta uma alternativa de grande potencial para o tratamento de efluentes a partir de processos fotocatalíticos: Nb_2O_5 suportado em matrizes hospedeiras a base de argila bentonítica.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver um catalisador heterogêneo a base de pentóxido de nióbio suportado em argila bentonita e avaliar o potencial fotocatalítico na degradação de corantes industriais em efluentes da indústria têxtil.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Caracterizar o agente modificador (Nb_2O_5) por fluorescência de raios X, difração de raios X, espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho e microscopia eletrônica de varredura com efeito de campo.
- ✓ Avaliar o potencial da argila como matriz hospedeira para semicondutores utilizando técnicas de difração de raios X, ressonância magnética nuclear do estado sólido para os núcleos de alumínio e silício, espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho e microscopia eletrônica de varredura com efeito de campo.
- ✓ Modificar argila bentonita utilizando sua estrutura cristalina como suporte para pentóxido de nióbio.
- ✓ Avaliar o potencial da argila natural (bentonita) e modificada imobilizadas em lâminas microscópicas e em forma de pastilhas para degradação de corantes têxteis, utilizando o corante azul reativo (QR-19) como modelo, utilizando processos oxidativos avançados.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

- Argila Vulgel CN 45: bentonita sódica natural de origem argentina, fornecida pela empresa Aliança Latina Indústria e Comércio LTDA.
- Pentóxido de nióbio, fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM).
- Corante Azul Reativo (QR 19), marca Sigma Aldrich.
- Ácido clorídrico (P.A), marca Sigma Aldrich
- Peróxido de Hidrogênio (30%), marca Vetec

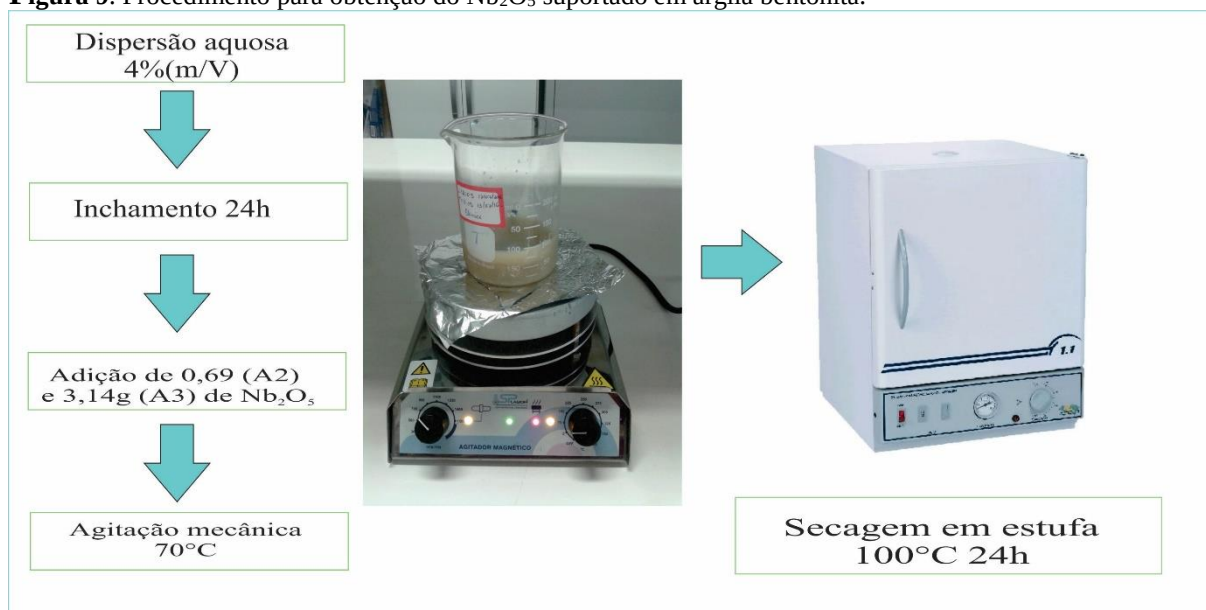
4.2 MÉTODOS

4.2.1 Suporte de Argila Para o Pentóxido De Nióbio

O procedimento para obtenção do pentóxido de nióbio suportado em argilas bentonita foi adaptado de (DE PAIVA *et al.*, 2008; TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009). As dispersões aquosas de argila Vulgel foram realizadas utilizando 2,0 g do material em 100 mL de água, seguida de inchamento por 24 horas. (KLOSS; FUJIWARA, 2018)

Após o inchamento das dispersões, foram adicionadas quantidades diferentes de Nb_2O_5 , 0,69 g e 3,14 g, nomeadas A2 e A3 respectivamente; estas quantidades foram calculadas de acordo com capacidade de troca catiônica da argila bentonita em estudo de 92 meq/100 g de argila. (CAETANO, 2015) As dispersões foram mantidas em agitação por 72 horas, sob aquecimento a 65 °C (Figura 9). Após evaporação da água, as amostras obtidas foram secas a 100 °C na estufa durante 24 horas.

Figura 9. Procedimento para obtenção do Nb_2O_5 suportado em argila bentonita.



Fonte: O AUTOR.

Em seguida, as amostras foram caracterizadas por difração de raios X, espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho, ^{27}Al -ressonância magnética nuclear e ^{29}Si -ressonância magnética nuclear, microscopia eletrônica de varredura- com efeito de campo e potencial Zeta.

4.2.2 Caracterização das Amostras de Argila e Pentóxido de Nióbio

4.2.2.1 Análise química por fluorescência de raios X – argila bentonita e pentóxido de nióbio

As amostras (argila bentonita e pentóxido de nióbio) para a análise de fluorescência de raios X foram preparadas na forma de pastilha fundida utilizando tetraborato de lítio como base. As pastilhas foram feitas com $9,0000 \pm 0,0002$ g de tetraborato de sódio, $0,9000 \pm 0,0002$ g da bentonita natural e pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), $0,2000 \pm 0,0002$ g de nitrato de amônio e 0,5mL de solução de brometo de lítio 50%.

As medidas foram obtidas utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda sequencial Philips/Panalytical modelo PW 2400, operando com fonte de raios X (tubo) de Rh de 3 kW.

O ensaio de perda ao fogo (P.F.) foi realizado para análise química quantitativa das amostras pelo somatório dos 10 principais óxidos, água, carbonato e matéria orgânica, uma vez que os elementos mais leves como H, C e O não são detectados pelo espectrômetro. A soma da P.F. com as concentrações obtidas por FRX devem ser próxima de 100 %, nos casos em que

outros elementos estão presentes apenas como traços. As amostras foram calcinadas a 1000 °C por 2 horas e a variação de massa foi avaliada.

As análises foram realizadas no laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR) da Universidade Federal do Paraná e os resultados foram concedidos pela empresa IOTO INTERNATIONAL e pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)–Campus Curitiba.

4.2.2.2 Difração de raios X (DRX)

Para coleta de dados difração das amostras foi utilizado equipamento RIGAKU ULTIMA IV e as condições experimentais estão descritas na Tabela 1. As análises por difração de raios X foram realizadas no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C–Labmu), da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Tabela 1. Condições Experimentais da análise de difração de raios X empregadas.

Radiação utilizada	Cu K α operando a 40KV e 30mA
Modo de Varredura	Passo a passo (tempo–fixo)
Passo	0,02°
Tempo de amostragem	10 s/passo
Fendas de divergência e espalhamento	1°
Fenda de recepção	0,15 mm
Ângulo de varredura	3° a 120°

Fonte: O AUTOR.

4.2.2.3 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de fourier (FTIR)

As amostras foram caracterizadas na forma de pastilhas, obtidas a partir de 1% da amostra e 99% de KBr prensadas sobre pressão de 80 N/m². Os espectros foram obtidos no equipamento de Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho, marca SHIMADZU, modelo IR Prestige 21 com as condições descritas na Tabela 2. As análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho foram realizadas no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C–Labmu) da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Tabela 2. Condições Experimentais do espectro na região do infravermelho.

Região Compreendida	Entre 4000 cm ⁻¹ e 400 cm ⁻¹
Resolução	4 cm ⁻¹
Número de scans	64

Fonte: O AUTOR.

As análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho foram realizadas no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-Labmu) da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

4.2.2.4 Ressonância magnética nuclear–*magic angle spinning* (RMN–MAS)

Os experimentos foram realizados utilizando uma sonda de sólidos de 4 mm broad band na configuração de sólidos e no espectrômetro Ascend 400 Bruker. O cloreto de alumínio (AlCl₃) em solução foi usado como amostra padrão para calibração da janela espectral e deslocamentos químicos dos experimentos em núcleos de ²⁷Al, bem como caulinita foi usada como amostra padrão para calibração da janela espectral e deslocamentos químicos dos experimentos em núcleos de ²⁹Si.

Para tanto, o sal de alumínio foi dissolvido em 1 mL de água milli-Q. O experimento de polarização direta foi a sequência de pulsos implementada para detectar núcleos de ²⁷Al, usando a técnica de rotação no ângulo mágico (MAS–Magic Angle Spinning). As condições experimentais para ²⁷Al RMN–MAS e ²⁹Si RMN–MAS estão detalhadas nas Tabelas 3 e 4, respectivamente.

Tabela 3. Condições Experimentais do ²⁷Al RMN–MAS empregadas.

²⁷ Al	
Frequência de larmor	9,4 T e 327 MHz
Tempo de Pulso	P ₁ = 1 μs.
Parâmetros nos experimentos da amostra padrão	
Tempo de repetição	d ₁ = 2s
Número de repetições	ns=128
Velocidade de giro	Estático
Parâmetros nos experimentos das argilas	
Tempo de repetição	d ₁ = 2s
Número de repetições	ns=8000

Fonte: O AUTOR.

Tabela 4. Condições Experimentais de ^{29}Si RMN–MAS empregadas.

^{29}Si	
Frequência de ressonância	79,49 MHz
Tempo de Pulso	$P_1 = 7 \mu\text{s}$
Parâmetros nos experimentos da amostra padrão	
Tempo de repetição	$d_1 = 30\text{s}$
Número de repetições	$ns = 128$
Velocidade de giro	Estático
Parâmetros nos experimentos das argilas	
Tempo de repetição	$d_1 = 30\text{s}$
Número de repetições	$ns = 1300$

Fonte: O AUTOR.

4.2.2.5 Microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo (MEV-FEG)

As imagens das superfícies das argilas foram geradas com ampliações de 40000 vezes, com energia de 5 a 10 kV e a metalização feita com liga de Au/Pd. A microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo foi realizada em um microscópio eletrônico de alta resolução (FEG) Tescan, modelo MIRA3 LM, no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C–Labmu) da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

4.2.2.6 Analisador de tamanho de partículas/Potencial Zeta

Para a determinação de potencial zeta das amostras utilizou-se o analisador de Potencial Zeta, Modelo: Nano Zs90 / Malvern disponível no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C–Labmu) da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Foi realizado para determinar as cargas superficiais dos materiais em pH próximo de 3 e pH neutro.

Foram preparadas suspensões argilosas dos materiais argila bentonita, argila modificada A2 e argila modificada A3, sendo 1 g dos materiais em 10 mL de água destilada, em suspensões separadas.

4.2.2.7 Refletância Difusa do material

Para determinação do *band gap* dos materiais obtidos, foram obtidos os espectros de refletância difusa (DRS) no ultravioleta-visível (UV-vis) no equipamento Varian 3000, na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm, equipado com uma esfera integradora e utilizando BaSO₄ como padrão de refletância.

4.3 FORMAS DE IMOBILIZAÇÃO DO CATALISADOR

4.3.1 Lâminas Microscópicas

As lâminas microscópicas utilizadas de medida (25,4 mm x 76,2 mm x 1,0 mm) foram pré-tratadas abrasivamente seguida da imersão em solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ e posteriormente secas. O procedimento para imobilização dos catalisadores nas lâminas consistiu da adição da dispersão argilosa sobre as lâminas e secagem em estufa durante 30 minutos a 70 °C, e, então calcinadas a 615 °C por 30 minutos. Os catalisadores imobilizados foram: argila bentonita, argila modificada A₂, argila modificada A₃ (Figura 10).

Figura 10. Lâminas microscópicas de medida (25,4 mm x 76,2 mm x 1,0 mm) utilizadas para imobilização dos catalisadores.



Fonte: O AUTOR.

4.3.2 Pastilhas

As pastilhas de argila bentonita e argila modificada foram confeccionadas na prensa hidráulica, sob pressão de 1,5 toneladas, medindo 8,0 mm de diâmetro e 2,0 mm de altura (Figura 11). A massa dos catalisadores imobilizados em cada pastilha foi de 0,15 a 0,25 g, aproximadamente.

Figura 11. Pastilhas de 8,0 mm de diâmetro por 2,0 mm de altura utilizadas para imobilização dos catalisadores.

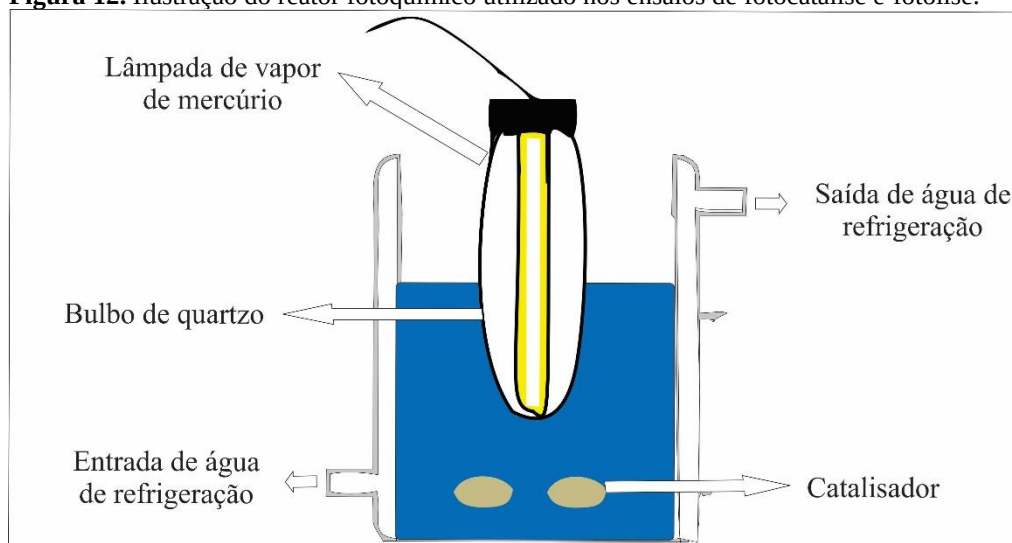


Fonte: O AUTOR.

4.4 FOTÓLISE E TESTES DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL REATIVO – QR 19

Os testes realizados em um reator fotoquímico com capacidade de 250 mL (Figura 12). A solução para estudo de degradação foi do corante têxtil azul reativo (QR-19) em concentração de 30 mg L^{-1} , sendo o pH ajustado para os testes de 2,5 a 3,0. Os testes foram realizados em presença e na ausência de peróxido de hidrogênio (30 %v/v). A irradiação necessária para que a reação fotocatalítica ocorresse foi obtida de uma lâmpada de vapor de mercúrio (125 W, sem vidro protetor, com bulbo de quartzo). A lâmpada foi posicionada verticalmente próxima ao reator fotoquímico com distância de aproximadamente 2,5cm do catalisador.

Figura 12. Ilustração do reator fotoquímico utilizado nos ensaios de fotocatalise e fotólise.



Fonte: O AUTOR.

Para a coleta das amostras durante as reações, o aparato instrumental foi adaptado com uma seringa externa para que não houvesse contato com a irradiação uma vez que este foi isolado em uma caixa de madeira com portas de abertura para manuseio do reator. A coleta de amostras foi realizada em intervalos de tempo de 20 minutos e uma hora.

Todas as amostras foram analisadas no espectrofotômetro UV-Vis Varian Cary 50 Bio, monitorando a absorbância da região de 200 a 800 nm. Logo o comprimento de onda de absorbância máxima para o corante azul (QR-19) foi identificado em 594 nm. A estimativa de eficiência da descoloração foi dada a partir da Equação 1, onde a_0 é a absorbância inicial da solução a ser degradada e a_1 é a absorbância final da solução em determinado tempo de reação. (PAULINO *et al.*, 2015)

$$Eficiência (\%) = \left(1 - \frac{a_1}{a_0}\right) \times 100 \quad (1)$$

4.4.1 Catalisador Imobilizado em Lâminas Microscópicas

Os testes de degradação utilizando o catalisador imobilizado em lâminas foram realizados na presença de peróxido de hidrogênio (30 % v/v) em concentração de 140 mg L⁻¹ equivalente a um volume de 39,2 µL. Foram utilizadas as argilas: bentonita , modificada A2 e modificada A3, com massa usada de aproximadamente 0,04 g em cada lâmina, sendo utilizadas 4 lâminas totalizando então 0,12 g de catalisador.

4.4.2 Catalisador Imobilizado em Pastilhas

Os testes de degradação utilizando o catalisador imobilizado em pastilhas, ambos foram realizados: na presença de peróxido de hidrogênio (30%v/v) em concentração de 140 mg L⁻¹ equivalente a um volume de 39,2 µL; e na ausência de peróxido de hidrogênio. Foram utilizadas para os testes as argilas modificadas A2 e A3. A massa do catalisador imobilizada em cada pastilha foi de aproximadamente 0,25 g e os testes foram realizados utilizando 2 pastilhas.

A massa dos catalisadores imobilizados em cada pastilha foi de aproximadamente 0,15 a 0,25 g e 0,50 g dos catalisadores para cada teste.

4.5 TESTE DE ADSORÇÃO

Os testes de adsorções foram realizados utilizando uma solução de (QR-19) [30 mg L⁻¹] na presença de argila modificada A3 e Nb₂O₅ separadamente, ambos imobilizados em pastilhas, e na ausência de luz. As coletas foram feitas nos intervalos de 20 minutos e analisadas no espectrofotômetro UV-Vis Varian Cary 50 Bio, monitorando a absorbância da região de 200 a 800 nm.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterizar e avaliar as propriedades dos compostos precursores é uma das etapas fundamentais, uma vez que essas propriedades estão ligadas à estrutura cristalina dos materiais, tal investigação é imprescindível para entender o comportamento destes *in natura* e após sua modificação, permitindo ao processo a confiabilidade e precisão dos resultados obtidos por meio de técnicas de análises químicas, cristalográficas, microscópicas e moleculares.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PRECURSORES (ARGILA BENTONITA E Nb_2O_5) E DA ARGILA MODIFICADA COM DIFERENTES QUANTIDADES DE Nb_2O_5

5.1.1 Análise Química por Fluorescência de raios x – Argila Bentonita e Pentóxido de Nióbio

As composições químicas das amostras de argila bentonita, pentóxido de nióbio (CBMM), por meio da técnica de Fluorescência de raios X são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5. Composição química (% em peso) obtida por Fluorescência de raios X da Argila bentonita e do Nb_2O_5 .

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	TiO_2	P_2O_5	Nb_2O_5	P.F.*	Total
Bentonita	57,16	18,51	4,78	1,16	0,23	2,41	0,53	0,10	0,00	12,31	100
Nb_2O_5 (CBMM)	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	99,02	0,77	100

Fonte: O AUTOR.

Analisando os resultados da tabela 5, observa-se que, a argila bentonita possui quantidades de óxidos de ferro, cálcio, alumínio, sódio, magnésio, titânio e ferro em sua composição. Os valores estão em coerência com resultados reportados para argilominerais esmectíticos, bem como, para a montmorilonita. (SANTOS, 1989; BARBOSA *et al.*, 2006; LEITE *et al.*, 2008; RODRIGUES *et al.*, 2013).

O teor de ferro encontrado na argila é de 4,78, o que torna possível sua aplicação em processos oxidativos avançados, como por exemplo, reações do tipo Foto-Fenton.

A perda ao fogo representa para a argila a perda de água intercalada e, também da água das hidroxilas dos argilominerais, matéria orgânica e carbonatos.

A composição química da amostra de pentóxido de nióbio comprovou a predominância de óxido nióbio, 99,0%. A porcentagem de 0,2 % de óxido de silício e 0,77% de perda ao fogo pode representar para a amostra uma pequena quantidade de impurezas.

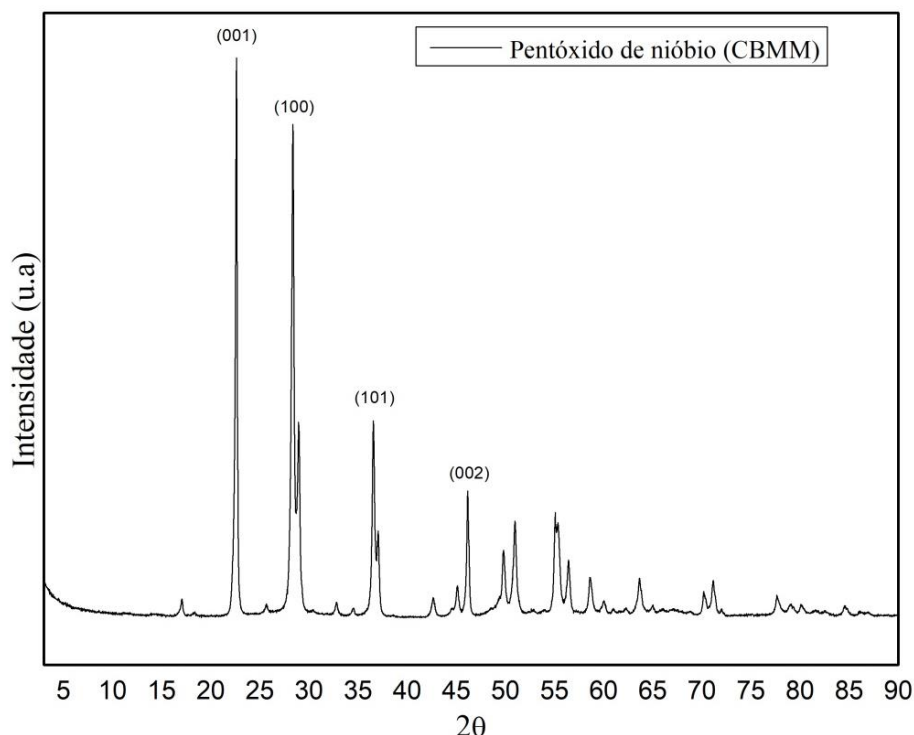
5.1.2 Difração de raios X (DRX)

Por meio de arquivos de informações cristalográficas obtidas no banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) (Disponível em: <http://icsd.fiz-karlsruhe.de/w31001.dotlib.com.br/search/basic.xhtml>) e *Crystallography Open Database* (COD) (Disponível em: <http://www.crystallography.net/>) foram analisadas as fases presentes nas amostras em estudo (argila bentonita, pentóxido de nióbio e argila modificada). A partir desses arquivos foi possível comparar os difratogramas obtidos e também, analisar valores da distância interplanar basal referente ao plano (001) para cada amostra de argila.

5.1.2.1 Pentóxido de Nióbio (CBMM)

O difratograma obtido para o pentóxido de nióbio (CBMM) (Figura 13) mostrou picos característicos do óxido na fase cristalina ortorrômbica (T) em $22,9^\circ(2\theta)$, sendo esta a mais estável e os em $28,5^\circ(2\theta)$, e $36,8^\circ(2\theta)$ (Tabela 6). (BRAGA *et al.*, 2008; ZHOU *et al.*, 2008; GARCÍA-SANCHO *et al.*, 2014; LOPES *et al.*, 2014)

Figura 13. Difratograma obtido para o pentóxido de nióbio (CBMM).



Fonte: O AUTOR

Tabela 6. Principais picos identificados para o difratograma do pentóxido de nióbio (CBMM).

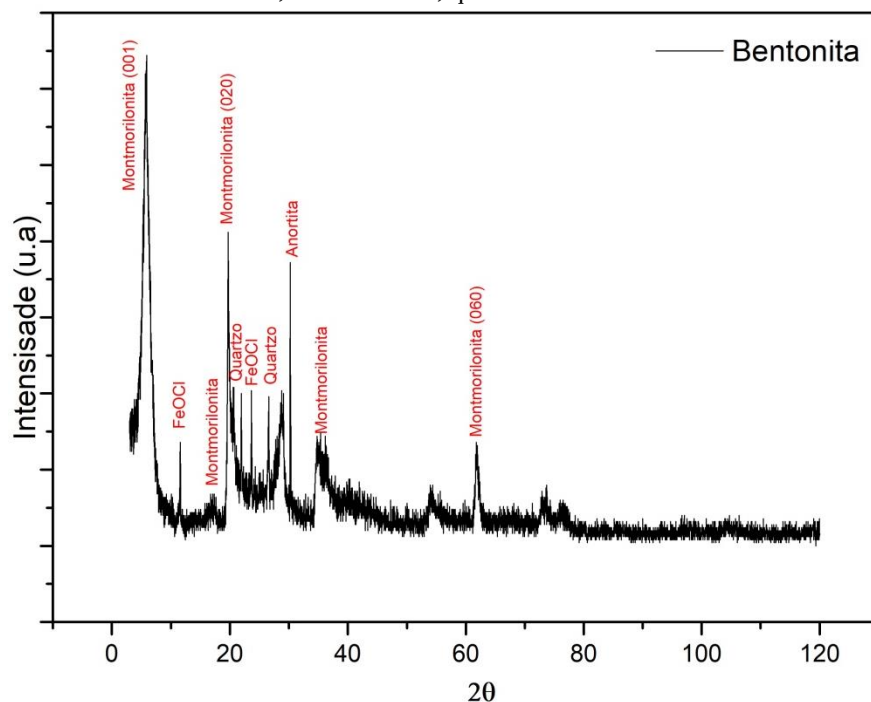
	2θ	$d(\text{\AA})$	(hkl)
Nb_2O_5	22,90°	3,90	(001)
	28,50°	3,12	(100)
	36,80°	2,40	(101)
	46,19°	1,96	(002)

Fonte: O AUTOR.

5.1.2.2 Argila bentonita e bentonita modificada

O difratograma obtido para a argila bentonita (Figura 14) mostra um pico de maior intensidade em 5,7° (em 2θ) com espaçamento basal $d_{(001)}$ 15,3 Å, correspondendo a argila na sua forma hidratada, característico do grupo da esmectita, a montmorilonita. Além disso, outro pico observado em 61,7° com distância interplanar basal $d_{(060)}$ 1,49 Å, caracteriza o argilomineral montmorilonita com a população de cátions sendo dioctaédrica. As argilas, como previamente mencionado, são constituídas principalmente por argilominerais, entretanto em sua estrutura pode haver outros componentes. Como, por exemplo, o quartzo, tridimita, materiais orgânicos, entre outras impurezas. (SANTOS, 1989).

Figura 14. Difratograma obtido para a argila bentonita, indicando os picos referente ao argilomineral Montmorilonita, FeOCl, quartzo e anortita e seus respectivos arquivos de informações cristalográficas (cif) Montmorilonita 9002779; FeOCl 40963; quartzo 1011172.



Fonte: O AUTOR.

No difratograma obtido foi possível detectar outras fases presentes, além da predominância do argilomineral montmorilonita: o quartzo, caracterizado pelas distâncias interplanares 4,24 Å e 3,33 Å; a tridimita, caracterizada pela distância interplanar 4,44 Å; óxido de ferro (FeOCl), caracterizado pela distância interplanar 7,40 Å, que trata-se de um óxido de excelente estrutura lamelar que permite a intercalação de polímeros. (WU *et al.*, 1995) E, a presença da fase anortita, caracterizada pela distância interplanar 2,94 Å. Os picos identificados no difratograma obtido para argila bentonita estão listados na Tabela 7 e estão já citados para as argilas esmectitas, especificadamente o argilomineral montmorilonita. (SANTOS, 1989; ULTRACKI, 2004; ANADÃO *et al.*, 2011; ANADÃO, 2012; FERNÁNDEZ *et al.*, 2014)

Tabela 7. Principais picos identificados no difratograma obtido para a argila bentonita.

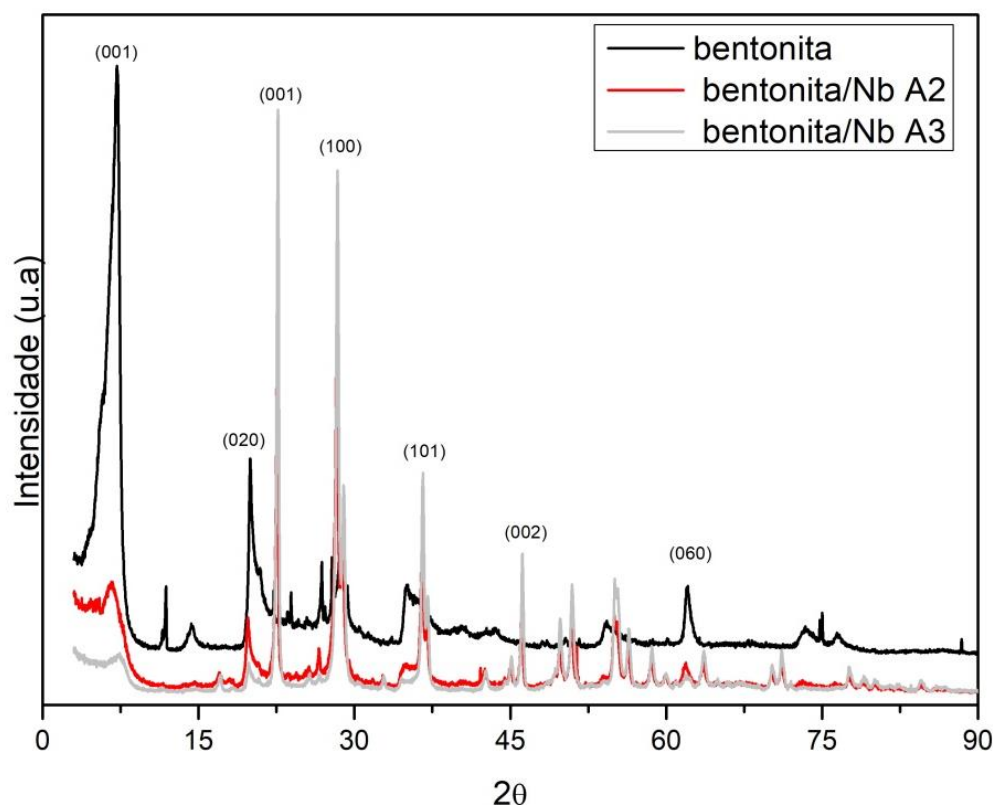
Estruturas identificadas	2 θ	d(Å)	(hkl)
Montmorilonita	5,70°	15,3	(001)
	19,90°	4,45	(020)
	61,70°	1,49	(060)
Quartzo	20,90°	4,24	
	26,60°	3,33	
FeOCl	11,64°	7,40	
	23,70°	3,74	
Anortita	30,30°	2,94	

Fonte: O AUTOR.

5.1.2.3 Argila modificada bentonita/Nb A2 e A3

Os difratogramas obtidos para as argilas modificadas bentonita/Nb (Figura 15) comparado à argila bentonita (Pura) mostrou que, o pico de maior intensidade, característico de argilas bentonitas, em 5,7°(2 θ), com espaçamento basal de 15,3 d₍₀₀₁₎ apresentou uma diminuição no espaço interlamelar para 12,58 Å d₍₀₀₁₎ para argila A2 e 11,85 Å d₍₀₀₁₎ para argila A3 e, conseqüentemente, um deslocamento no ângulo de difração de 5,7° para 7,01° e 7,4° para as argilas A2 e A3 respectivamente em (2 θ), constatando que o pentóxido de nióbio não foi intercalado no espaço interlamelar da argila e sim na superfície. Uma vez que o objetivo da síntese foi suportar o Nb₂O₅ sobre a superfície da argila bentonita e dessa forma favorecer o processo de fotocatalise, constatou-se a metodologia desta etapa satisfatória para o proposto.

Figura 15. Difrátograma obtido para as argilas bentonita/Nb A2 e A3.



Fonte: O AUTOR.

Outro pico característico de argilominerais esmectíticos ressaltado em $1,49$ (2θ) com espaçamento basal de $61,8$ $d_{(060)}$ foi observado na argila na sua forma natural e após sua modificação, indicando possível conservação da estrutura cristalina. Além disso, este pico denota a classificação do argilomineral quanto a sua população de cátions, sendo classificada como dioctaédrica, ou seja, duas das três posições octaédricas da metade da cela unitária estão ocupadas por cátions. (ANADÃO, 2012) Também foram identificados outros picos referente a fase Nb_2O_5 , observados por reflexões: $3,91$ Å $d_{(001)}$ em $22,60^\circ(2\theta)$, $3,12$ Å $d_{(100)}$ em $28,50^\circ(2\theta)$ e $2,40$ Å $d_{(101)}$ em $36,80^\circ(2\theta)$, correspondendo a estrutura ortorrômbica do óxido. (BRAGA *et al.*, 2008; GARCÍA-SANCHO *et al.*, 2014) Os picos identificados no difratograma para as argilas modificadas, bentonita/Nb A2 e A3 estão listados na Tabela 8.

Tabela 8. Principais picos identificados no difratograma obtido para as argilas bentonita/Nb A2 e A3.

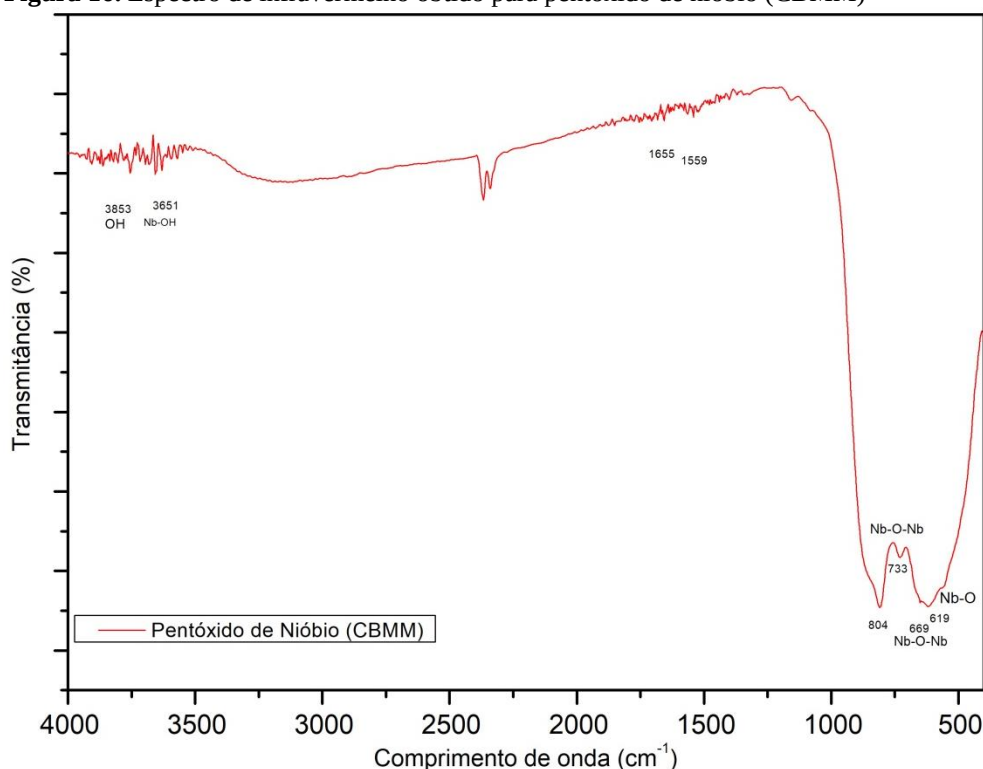
	d(Å)	(hkl)	2θ
Argila bentonita	15,32	(001)	5,70°
	4,42	(020)	19,90°
	1,49	(060)	61,80°
Bentonita/Nb A2	12,58	(001)	7,01°
	4,44	(020)	19,90°
	1,49	(060)	61,80°
Bentonita/Nb A3	11,85	(001)	7,40°
	4,44	(020)	7,40°
	1,49	(060)	61,80°
Pentóxido de Nióbio Nb₂O₅	3,91	(001)	22,60°
	3,12	(100)	28,50°
	2,44	(101)	36,80°
	1,96	(002)	46,20°

Fonte: O AUTOR

5.1.3 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

5.1.3.1 Pentóxido de nióbio (CBMM)

A análise de FTIR para o pentóxido de nióbio mostrou estiramentos de OH, Nb-OH, Nb=O, Nb-O-Nb, e deformações angulares de Nb-OH, Nb-O-Nb, Nb-O (Figura 16 e tabela 9).

Figura 16. Espectro de infravermelho obtido para pentóxido de nióbio (CBMM)

Fonte: O AUTOR.

Tabela 9. Modos de vibrações obtidos para a Pentóxido de nióbio (CBMM).

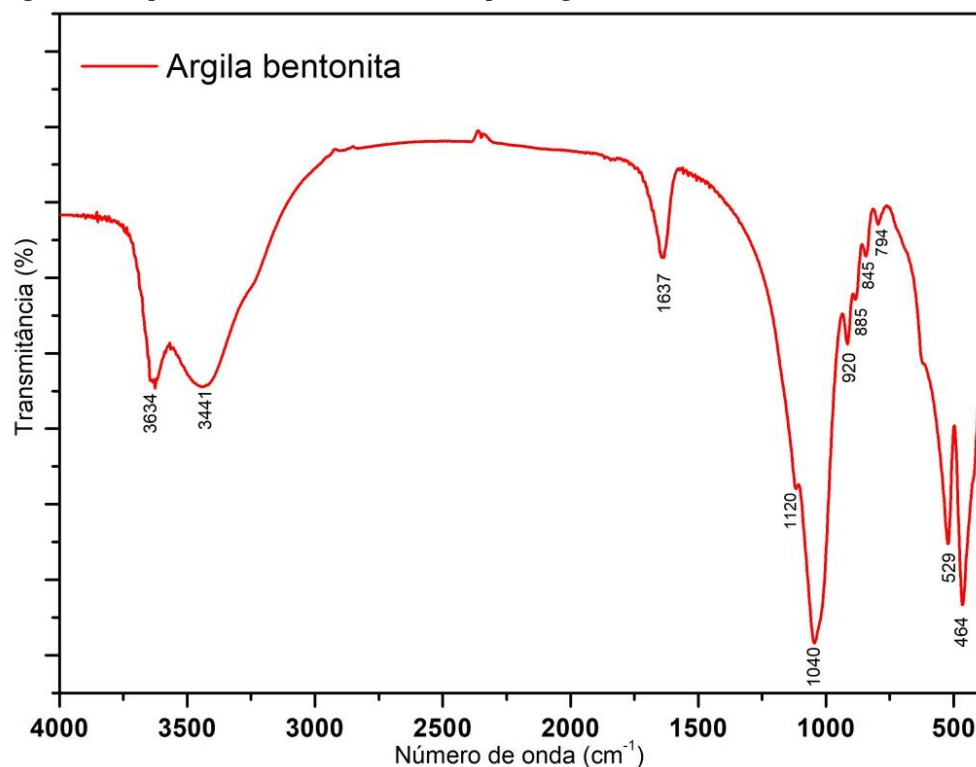
Tipo de ligação	Número de onda (cm ⁻¹)	Modo Vibracional	Referência
OH	3853		(RISTIĆ <i>et al.</i> , 2004)
Nb-OH	3651	Estiramento	(NOWAK; ZIOLEK, 2006)
Nb-OH	1655	Deformação angular	(BURCHAM <i>et al.</i> , 1999)
Nb-OH	1559	Deformação angular	(BURCHAM <i>et al.</i> , 1999; BRAGA <i>et al.</i> , 2008)
Nb=O	804	Estiramento	(BRAGA <i>et al.</i> , 2008)
Nb-O-Nb	733	Estiramento	(BRAGA <i>et al.</i> , 2008)
Nb-O-Nb	669	Deformação angular	(BRAGA <i>et al.</i> , 2008)
Nb-O	619	Deformação angular	(ZHANG <i>et al.</i> , 2012)

Fonte: O AUTOR

5.1.3.2 Argila bentonita e argila modificada

O espectro de FTIR obtido para a argila bentonita (Figura 17) mostrou vibrações associadas às ligações de Si-O-Si observada em 1040 cm^{-1} , esses estiramentos são característicos de argilominerais montmoriloníticos. (MADEJOVÁ, 2003; ÖZTOP; SHAHWAN, 2006) Além disso, são observadas: vibrações de ligações de Al-OH em 920 cm^{-1} ; estiramento de H_2O no espaço interlamelar localizados em 3441 cm^{-1} (SOCIETY; BAILEY, 1967); estiramento de OH em 3620 cm^{-1} (VALERIE A. BELL, 1991); vibrações de Al-O-Si em 521 cm^{-1} que confirma a alta quantidade de Al em sítio octaédrico (MADEJOVÁ *et al.*, 2017) e também, estiramentos de Si-O-Si em 466 cm^{-1} (ÖZTOP; SHAHWAN, 2006).

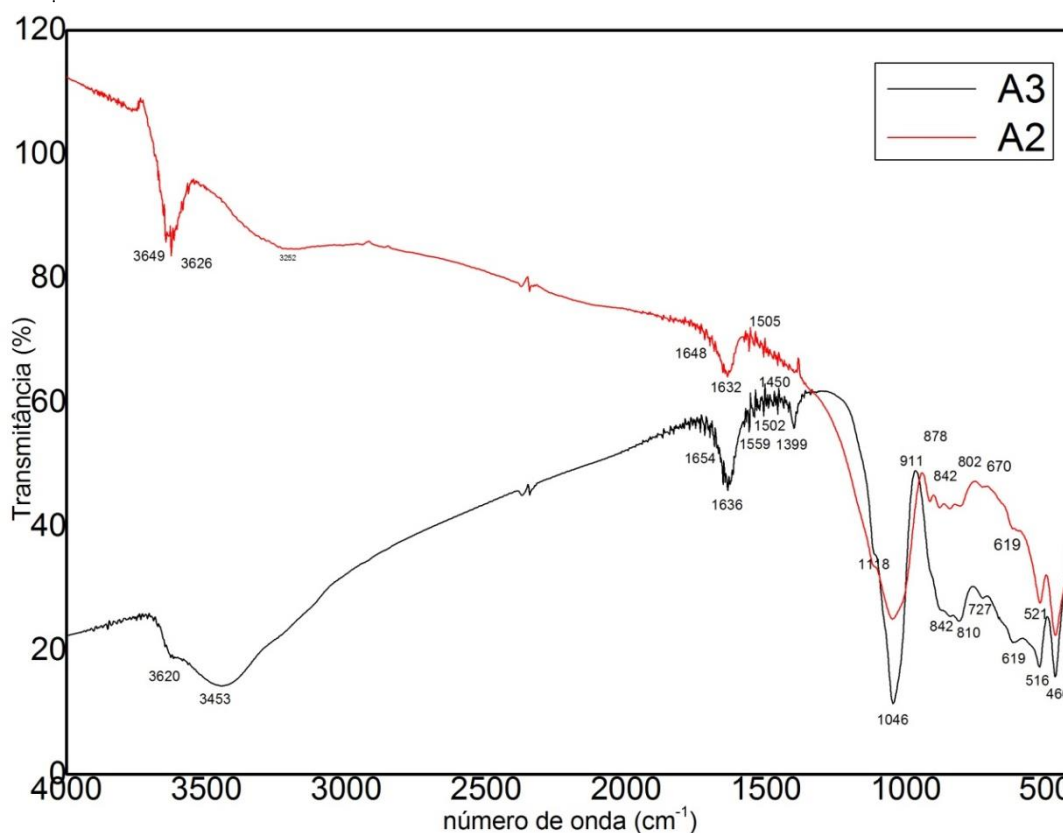
Figura 17. Espectro de infravermelho obtido para argila bentonita.



Fonte: O AUTOR.

Para os espectros das argilas modificadas (Figura 18) com diferentes quantidades de Nb_2O_5 (A2 e A3), são observados estiramentos que se referem à modificação da argila bentonita, logo bandas em: 878 cm^{-1} de Nb=O (NOWAK; ZIOLEK, 2006; PRADO *et al.*, 2008); em 619 cm^{-1} de Nb-O-Nb (BRAGA *et al.*, 2008); em 842 cm^{-1} de Si-O-X onde X se refere a um metal, possivelmente nióbio (BRAGA *et al.*, 2008).

Figura 18. Espectros de infravermelho obtidos para argila modificada com diferentes quantidades de nióbio, A2 e A3.



Fonte: O AUTOR.

Também foram observadas as bandas características de argilominerais montmoriloníticos, evidenciando a fase argila na amostra, sem alterar sua estrutura cristalina (Tabela 10). Entretanto, a intensidade da principal banda característica de argilominerais montmoriloníticos (observada em 1046 cm^{-1}) diminuiu à medida que aumenta a quantidade de Nb_2O_5 . Isso ocorre devido à vibração de da banda referente ao estiramento Si-O-X observada em 842 cm^{-1} , que por sua vez, tem sua intensidade intensificada à medida que aumenta a quantidade de Nb_2O_5 . Um comportamento semelhante também foi observado na modificação de argila bentonita com TiO_2 . (DJOUADI *et al.*, 2018)

Os estiramentos e deformações angulares estão listados na Tabela 10 conforme as seguintes descrições: argila bentonita + 0,69g de pentóxido de nióbio (A2) e argila bentonita + 3,14g de Pentóxido de nióbio (A3).

Tabela 10. Modos de vibrações obtidos para as argilas modificadas com diferentes quantidades de Pentóxido de nióbio.

Tipos de ligação	A2 - Número de onda (cm ⁻¹)	A3 - Número de onda (cm ⁻¹)	Modo Vibracional	Referência
O-H	3649	3453	Estiramento típico de esmectitas com alta quantidade de Alumínio em sítio octaédrico	(BURCHAM <i>et al.</i> , 1999)
Nb-OH	3626	3620	Estiramento	(NOWAK; ZIOLEK, 2006)
Nb-OH	3252		Estiramento (em sólido amorfo de Nb ₂ O ₅)	(RISTIĆ <i>et al.</i> , 2004)
Nb-OH	1648	1654	Deformação angular	(BURCHAM <i>et al.</i> , 1999)
Si-OH	1632	1636	Deformação ou estiramento	(NOWAK; ZIOLEK, 2006)
Nb-OH	1505	1502	Estiramento	(RISTIĆ <i>et al.</i> , 2004)
Si-O	1118	1118	Vibração no plano por conta de distorção na folha tetraédrica.	(BRINDLEY; BROWN, 1980)
Si-O-Si	1046	1046	Estiramento	(ZIOLEK; SOBCZAK, 2017)
Al ₂ -OH	911	911	Deformação angular	(ZHOU <i>et al.</i> , 2017)
NbO ₂ O- Nb-O Nb=O	878	878	Estiramento	(NOWAK; ZIOLEK, 2006) (PRADO <i>et al.</i> , 2008)
Si-O-Nb	842	842	Estiramento	(PRADO <i>et al.</i> , 2008)
Nb-O-	802	810		
Nb-O-Nb	670	619	Deformação angular	(BRAGA <i>et al.</i> , 2008)
Si-O-Al	521	516	Si em sítio tetraédrico e Al em sítio octaédrico	(LEITE <i>et al.</i> , 2008)
Si-OH	466	465	Deformação angular	(DE PAIVA <i>et al.</i> , 2008)

Fonte: O AUTOR.

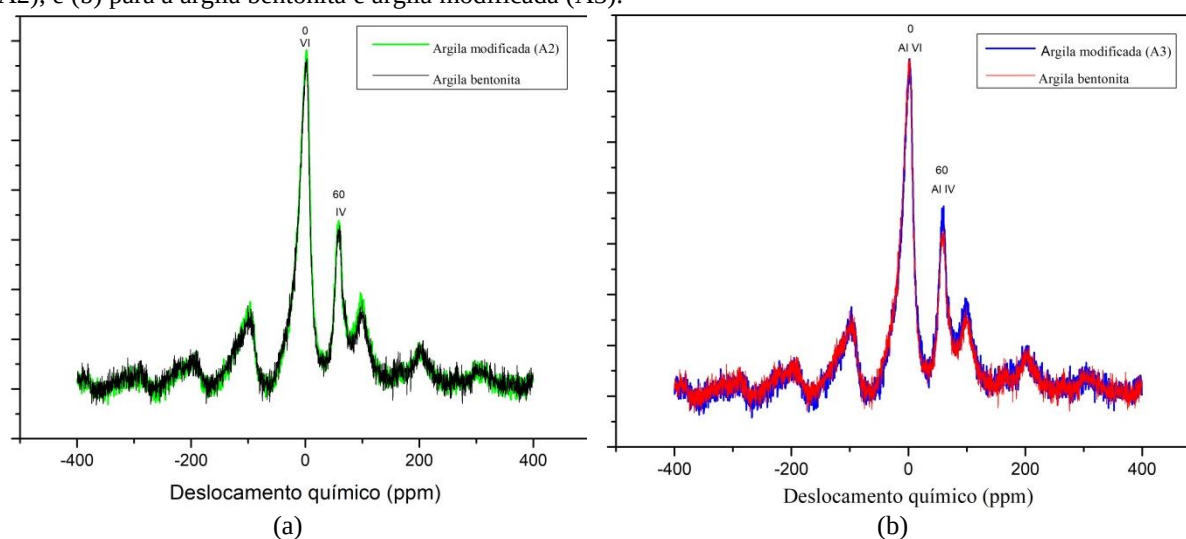
5.1.4 Ressonância Magnética Nuclear-MAS de ^{27}Al e ^{29}Si

5.1.4.1 RMN-MAS ^{27}Al

Os espectros obtidos por meio da ressonância magnética nuclear-MAS de ^{27}Al para a argila bentonita (Figura 19) apresentaram bandas em: $\delta=0$ ppm atribuído a sinal de alumínio em sítio octaédrico (Al-OH e Si-O-Al), e $\delta= 60$ ppm atribuído a sinal de alumínio em sítio tetraédrico. (LEITE *et al.*, 2000; GUERRA *et al.*, 2006; O'DELL *et al.*, 2007) Além disso, o sinal atribuído em $\delta= 60$ ppm pode evidenciar as substituições isomórficas de átomos de Si por átomos de Al nas folhas tetraédricas.

Para as argilas modificadas A2 e A3 não houve alterações nas bandas quando comparadas a argila bentonita, (Figura 19), evidenciando que a modificação realizada na argila não afetou a estrutura cristalina referente à folha octaédrica.

Figura 19. Espectros obtidos por meio da ^{27}Al RMN-MAS para (a) argila bentonita e para a argila modificada (A2), e (b) para a argila bentonita e argila modificada (A3).

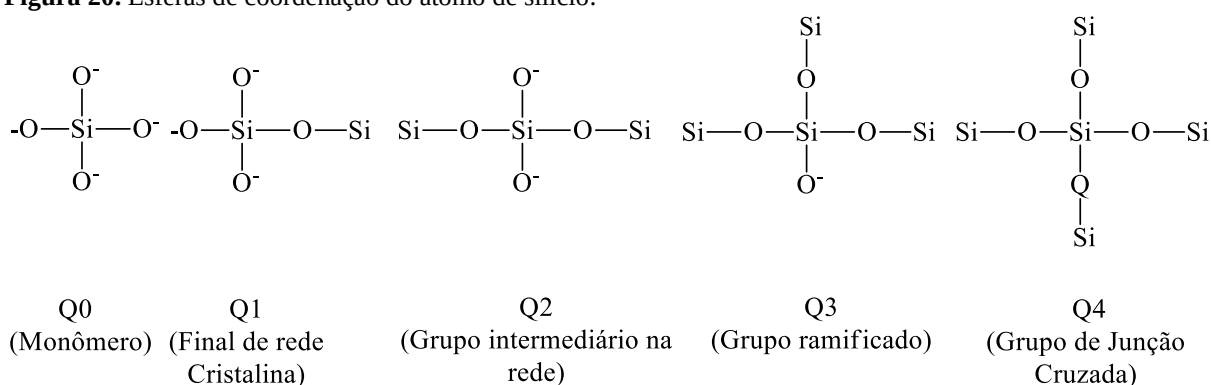


Fonte: O AUTOR.

5.1.4.2 RMN – MAS ^{29}Si

A técnica de ressonância magnética nuclear do estado sólido para silicatos pode ser utilizada também para caracterização de argilominerais. Sinais com deslocamentos negativos (baixa frequência) em relação à referência primária (0 ppm), com o aumento da polimerização das unidades Q_n , a blindagem do átomo central de Si aumenta em: $Q_0 < Q_1 < Q_2 < Q_3 < Q_4$, onde os dígitos (números) representam o número de elementos ligados covalentemente aos oxigênios da primeira esfera de coordenação dos átomos de silício. As esferas de coordenação dos átomos de silício podem ser representadas pela Figura 20.

Figura 20. Esferas de coordenação do átomo de silício.



Fonte: (OLIVEIRA; RIBEIRO, 2008)

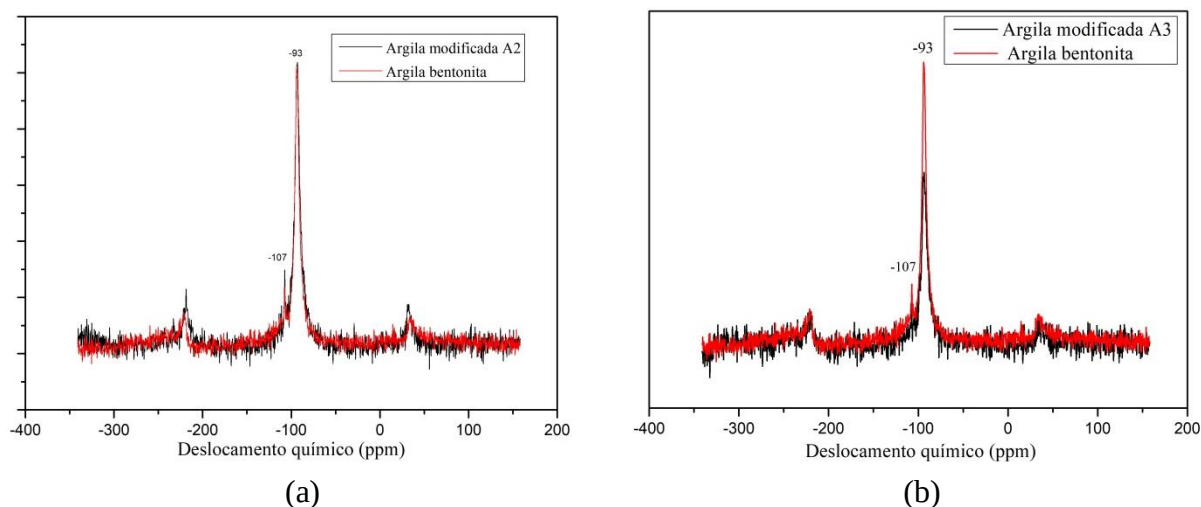
A montmorilonita, por exemplo, pode apresentar sinais em $\delta = -75$ e -95 ppm denominados Q2 e Q3, onde Q2 é atribuído ao silício central em $(Si-O)_2 Si(-O-Al)OH$ e Q3 atribuído a $(Si-O)_3 Si(-O-Al)$. (CARRADO *et al.*, 2000; OLIVEIRA; RIBEIRO, 2008)

Nos espectros obtidos por meio da Ressonância Magnética Nuclear–MAS de ^{29}Si para a argila bentonita e bentonita modificada A2 (Figura 21), verificou-se sinais em -93 ppm atribuído a uma banda característica de argilominerais esmectíticos onde o silício se encontra no centro do tetraedro de silício em ligações com o oxigênio Q3, e em -107 ppm, sinal atribuído a presença de quartzo na estrutura cristalina do argilomineral Q4. (DELEUZE *et al.*, 1995; COELHO *et al.*, 2006; OLIVEIRA; RIBEIRO, 2008)

Notou-se um decaimento da intensidade do sinal em -93 ppm no espectro da argila modificada A3 (Figura 21 b) que ocorreu devido à maior quantidade de Nb_2O_5 na argila. Os íons Nb^{5+} formam octaedros de NbO_6 , que por sua vez, modifica a esfera de coordenação do Si, provavelmente formando uma rede com fortes ligações de Si-O-Nb. (BERTOLINI *et al.*, 2005)

Ambos os espectros mostraram sinais semelhantes, denotando que a modificação realizada não afetou a estrutura cristalina do argilomineral.

Figura 21. Espectros obtidos por meio da ^{29}Si RMN–MAS para (a) argila bentonita e para a argila modificada (A2), e (b) para a argila bentonita e argila modificada (A3).



Fonte: O AUTOR.

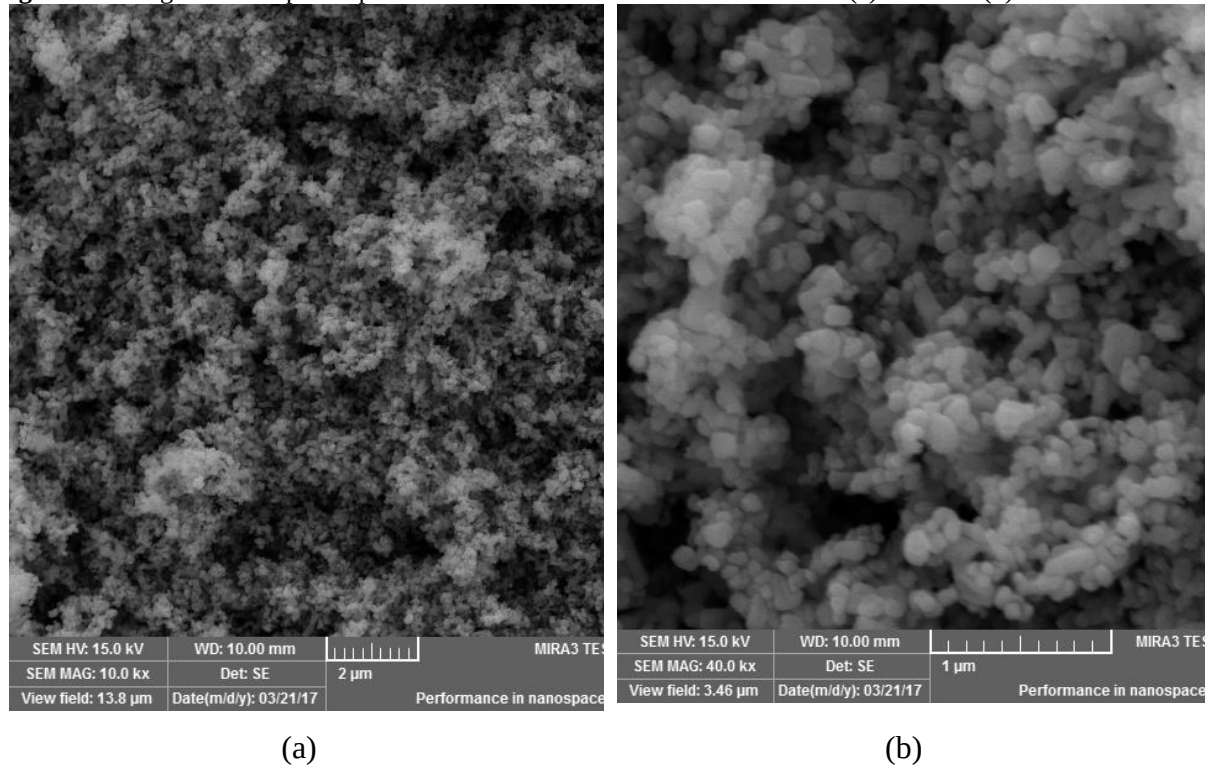
5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão por Efeito de Campo (MEV-FEG)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para avaliar as diferenças morfológicas entre os aglomerados de partículas do pentóxido de nióbio, argila natural bentonita e da argila modificada com pentóxido de nióbio em diferentes quantidades A2 e A3. Além disso, também foram feitas análises elementares pontuais por espectrometria de energia dispersiva de raios X.

5.1.5.1 Pentóxido de nióbio (CBMM)

As imagens obtidas para o pentóxido de nióbio (Figura 22), com aumento de 10000x (a) e 40000x (b), mostraram tamanho de aglomerado de partículas uniforme. Corroborando esses resultados com a literatura (ZHOU *et al.*, 2008)

Figura 22. Imagem obtida para o pentóxido de nióbio com aumento de 10000x (a) e 40000x(b).

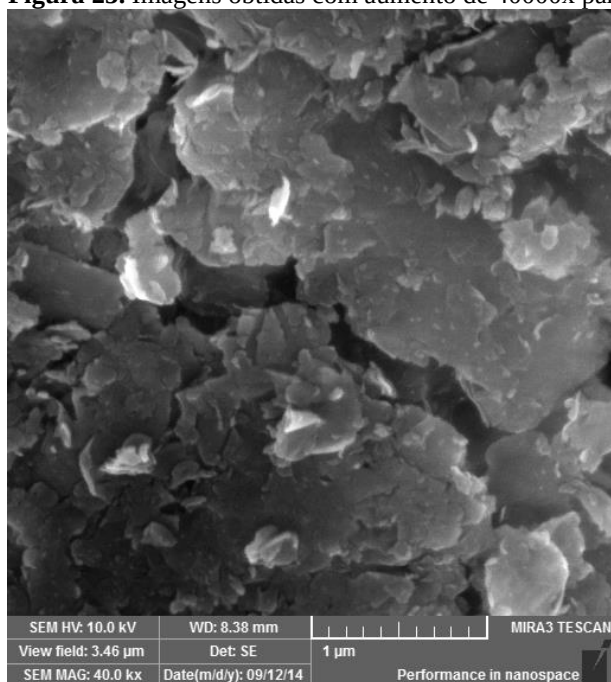


Fonte: O AUTOR.

5.1.5.2 Argila Bentonita

As imagens obtidas para argila bentonita (Figura 23) mostraram morfologias características de argilominerais montmoriloníticos, ou seja, sobreposição de aglomerados de partículas devido ao empilhamento de camadas características dos filossilicatos. (ULTRACKI, 2004; DIAS *et al.*, 2011; MALLAKPOUR; DINARI, 2011; LIU *et al.*, 2016)

Figura 23. Imagens obtidas com aumento de 40000x para Argila bentonita.

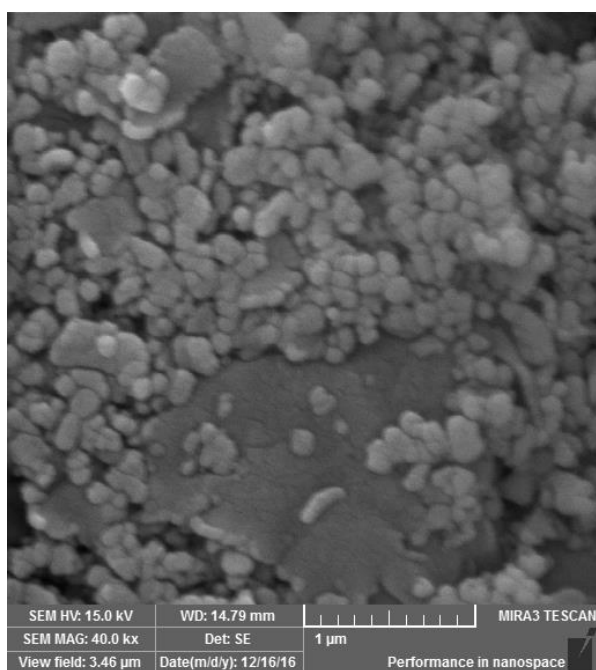


Fonte: O AUTOR.

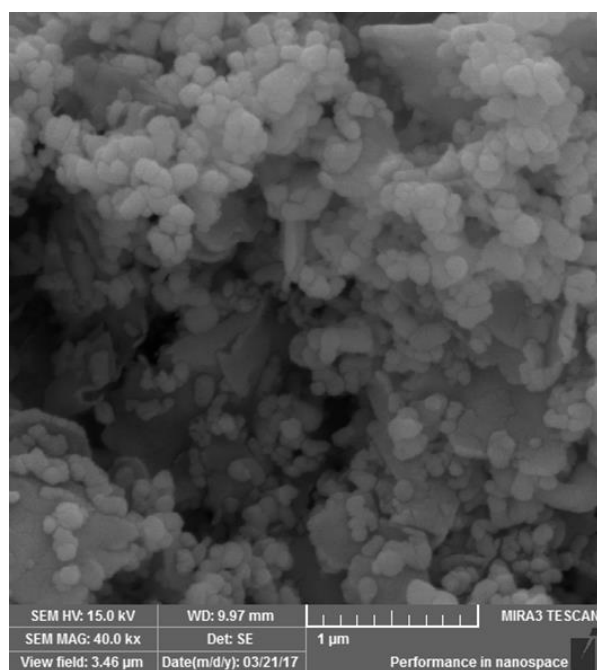
5.1.5.3 Argila bentonita modificada

Após a modificação da argila bentonita com diferentes quantidades de Nb_2O_5 , foram realizadas as análises de MEV com o propósito de comparar as diferenças morfológicas obtidas após a mesma (Figura 24 a, b).

Figura 24. Imagens obtidas com aumento de 40000x para, Argila modificada A2 (a), (b) argila modificada A3.



(a)



(b)

Fonte: O AUTOR.

As imagens obtidas para as amostras com diferentes quantidades de nióbio (Figura 22) corroboram com as informações de que a modificação realizada resultou na obtenção de um suporte para o óxido em questão, pois pode-se observar na argila modificada os aglomerados de partículas de Nb_2O_5 sobre os aglomerados de partículas da argila bentonita. Tal resultado destaca-se para o processo de degradação e aponta a argila bentonita como uma matriz hospedeira satisfatória. Essas análises também estão de acordo com as técnicas DRX, FTIR e ^{27}Al ^{29}Si –RMN-MAS, onde confirmou-se o Nb_2O_5 na superfície da estrutura cristalina da argila bentonita.

Além disso, análises de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) (Figura 25) foram feitas para argila bentonita vulgel in natura e modificada com diferentes quantidades de Nb_2O_5 , onde se tem a dispersão de Nb sobre os aglomerados de partículas da argila bentonita são uniformes e uma alta porcentagem do metal está presente na superfície (Tabela 11).

Os resultados obtidos estão de acordo com o esperado para a argila bentonita, uma vez que não tem átomos de Nb no espaço interlamelar, sendo homogeneamente distribuídos na superfície da matriz argilosa; resultados semelhantes são encontrados na literatura por DE MATTOS AMADIO *et al.* (2017).

Figura 25. Imagens obtidas (a) bentonita modificada A2; (b) e mapeamento de espectroscopia de energia dispersiva dos elementos Nb, Si, O, Al, Mg, Na, Cl e Fe.

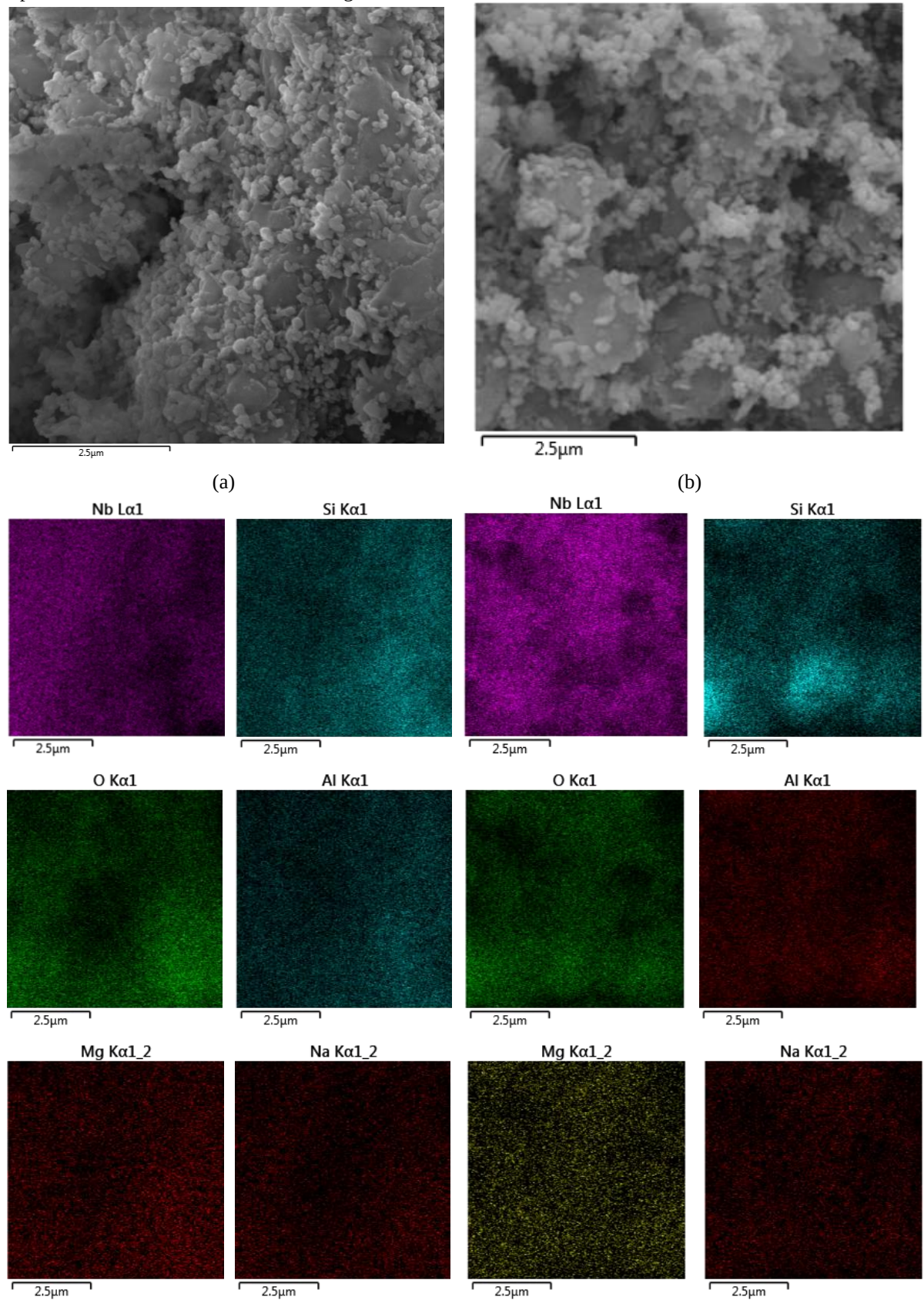
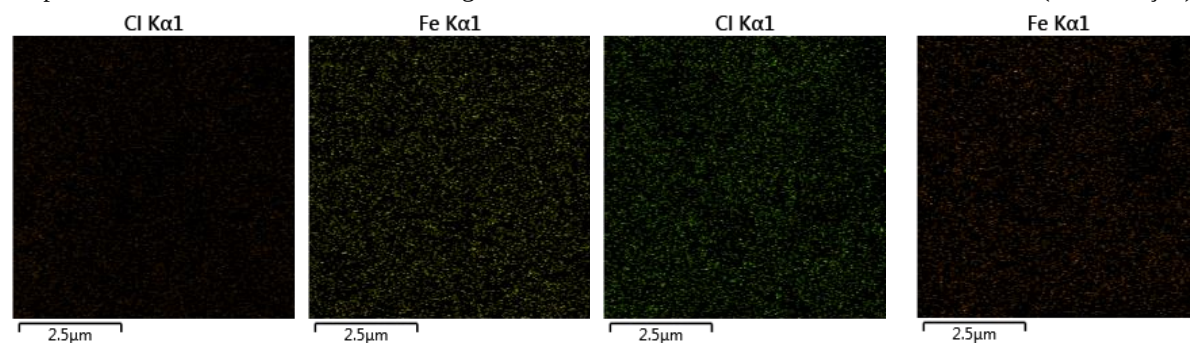


Figura 25. Imagens obtidas (a) bentonita modificada A2; (b) e mapeamento de espectroscopia de energia dispersiva dos elementos Nb, Si, O, Al, Mg, Na, Cl e Fe. (Continuação)



Fonte: O AUTOR.

Outros elementos detectados no EDS foram: Si, O, Al, Mg, Na, Cl, Fe e Nb; foi detectado alta proporção de Si e Al característicos de argilomineral montmorilonita. (AZHA *et al.*, 2017)

Tabela 11. Elementos caracterizados via espectroscopia de energia dispersiva para bentonita e argila modificada A2 e A3.

	Bentonita (%)	A2 (%)	A3 (%)
O	60,39	37,60	40,68
Na	1,63	0,69	0,48
Mg	1,52	0,92	0,57
Al	7,27	5,17	2,89
Si	19,46	13,96	9,50
Cl	0,57	0,10	0,12
Fe	9,17	1,73	1,08
Nb	0,00	39,83	44,69
Total	100,00	100,00	100,00

Fonte: O AUTOR.

5.1.6 Analisador de tamanho de partículas/potencial zeta

As cargas superficiais em solos estão relacionadas com fenômenos como a defloculação/floculação, capacidade de troca catiônica, adsorção de metais entre outros compostos. (SHAIKH *et al.*, 2018) Essas cargas podem ser de diferentes origens como, por exemplo, por substituição isomórficas nas folhas octaédricas ou tetraédricas gerando cargas negativas, que são compensadas por cátions trocáveis no espaço interlamelar da estrutura cristalina da argila, dita estas cargas como permanentes e cargas variáveis que são dependentes do pH. (WILKINSON *et al.*, 2018)

O potencial zeta (ζ) é uma das formas de avaliar as cargas nas superfícies das argilas quando estão em dispersão aquosa ou em forma de colóides e é definido como a carga ou potencial elétrica líquida das partículas. Tais partículas quando sem movem em um líquido, movem também a camada de Stern e parcialmente a camada difusa e que sob um potencial elétrico adquirem velocidade. Logo o potencial zeta avalia o potencial repulsivo entre as partículas uma vez que esse potencial é detectado na camada de Stern. (RIBEIRO *et al.*, 2011)

A camada Stern é definida segundo a teoria de Stern (1924) como uma monocamada de sinais opostos, comumente chamados de contra-íons adsorvidos nas superfícies das partículas. Já a camada difusa é definida como o local onde se encontram os contra-íons e também íons de sinais iguais, ou seja, uma camada mais externa à camada de Stern. O conjunto formado entre as camadas citadas é chamado de dupla camada elétrica. (RIBEIRO *et al.*, 2011)

Muitas propriedades podem ser determinadas através do potencial elétrico das partículas, como a adsorção de íons ou moléculas que podem ser determinadas por esta carga e distribuição desta carga. Pode-se também determinar a energia de interação entre as partículas, com relação à coagulação e ainda aspectos do fluxo da suspensão coloidal.

O potencial zeta das partículas da argila bentonita e argila bentonita modificada com Nb₂O₅ em diferentes pH foram mensurados (Tabela 12).

Os resultados obtidos apresentam altos valores de potencial zeta para a bentonita em ambos pH neutro (7) e ácido (em torno de 3). Os altos valores de potencial zeta obtidos podem ser justificados pela presença de hidroxilas na superfície da argila, as quais podem favorecer adsorção de cátions presentes no meio. (PEREIRA *et al.*, 2013)

Uma vez, modificada a argila modificada com Nb₂O₅ em diferentes quantidades, observou-se a diminuição do potencial zeta em ambas as amostras A2 e A3, porém, o potencial zeta diminuiu acentuadamente na argila A3 quando em pH ácido. Em pH neutro, uma diminuição do potencial zeta com valores próximos para ambas as amostras.

Tabela 12. Potencial zeta da argila bentonita in natura e modificadas com Nb₂O₅.

	pH	Potencial zeta (ζ)
Argila bentonita in natura	7,0	-44,2 mV
	3,0	-40,7 mV
Argila modificada com Nb₂O₅ A2	7,0	-3,60 mV
	2,7	-26,9 mV
Argila modificada com Nb₂O₅ A3	7,0	-0,7 mV
	3,0	-12,4 mV

Fonte: O AUTOR.

Sabendo-se que o potencial zeta é detectado na camada Stern, a adsorção de contra-íons na superfície das partículas da argila pode aumentar o potencial detectado nessa camada.

O processo que pode ocorrer quando cátions polivalentes estão adsorvidos na partícula de argila, é a substituição dos cátions trocáveis adsorvidos na estrutura do argilomineral pelos cátions polivalentes, logo, este processo diminui a carga residual negativa e o potencial da superfície plana da partícula (onde se concentram as cargas negativas das partículas de argila). (BARAK, 1989; PEREZ, 2007) Justificando assim, que em ambos os pH 3 e 7, a amostra com maior quantidade de Nb₂O₅ (A3), obteve o maior aumento do potencial zeta.

Além disso, para a argila A3 observa-se que em pH neutro o potencial das partículas chega próximo a zero. Isso ocorre quando a atividade dos íons carregados positivamente se iguala com a dos íons carregados negativamente, formando um ponto denominado ponto de carga zero, quando a dupla camada elétrica não atua e dessa forma ocasionando a coagulação das partículas e instabilidade do sistema. (KHAN *et al.*, 2008; RIBEIRO *et al.*, 2011)

Desse modo, para estabilidade do sistema é necessário um ajuste de pH mais afastado do ponto de carga zero, como observado em pH ácido por exemplo. Assim, para valores de pH menores do que o de carga zero, em pH ácido a carga superficial observada é negativa, e pressupõe-se, de acordo com os resultados obtidos que em pH básico a carga superficial será positiva, uma vez que potencial zeta aumenta à medida que aumenta o pH para o material em estudo.

5.1.7 Reflectância Difusa do Material e *Band Gap*

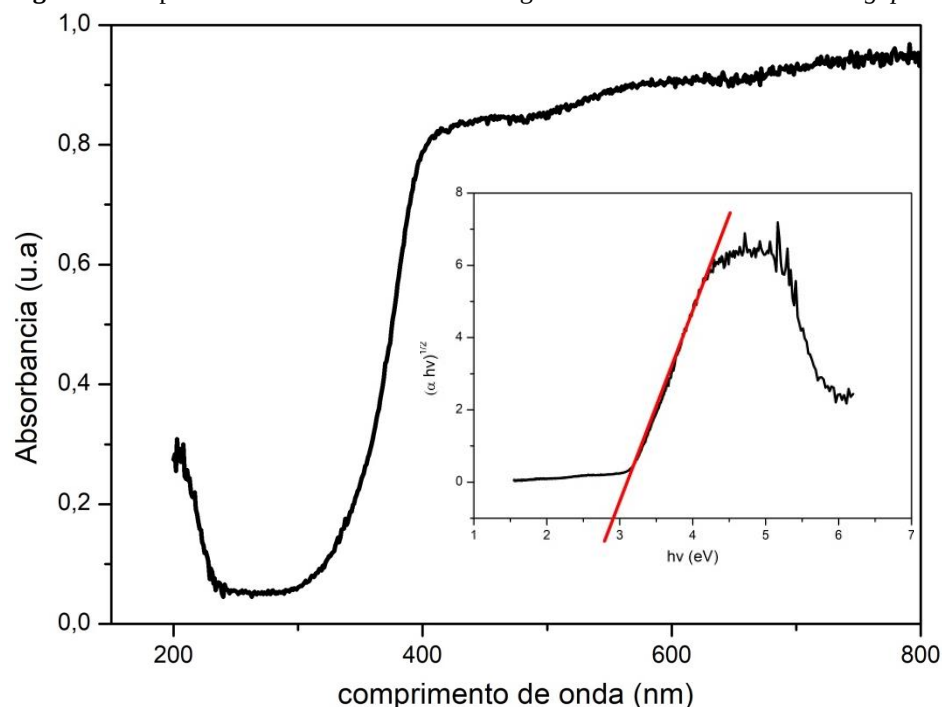
O *band gap* foi determinado experimentalmente por meio de espectro de absorção de UV-Vis utilizando a representação TAUC (TAUC *et al.*, 1966; DASH *et al.*, 2015) de acordo com a Equação 2, onde α é o coeficiente de absorção, $h\nu$ é a energia do fóton, A é a constante, $\frac{1}{2}$ é o expoente atribuído para *band gap* indireto, E_g é a energia do *band gap*.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2)$$

O valor do *band gap* foi obtido traçando uma tangente à reta, obtida pelo gráfico $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ (Figura 26) sendo o intercepto x da linha tangente o valor da energia de *band gap*. De tal modo, o valor obtido para o *band gap* do sistema bentonita/Nb, por meio da análise TAUC, foi de 2,93 eV, estando em concordância com valores 2,99 eV a 3,17 eV reportados na literatura para o Nb₂O₅. (LOPES *et al.*, 2014; CASTRO *et al.*, 2016). Portanto, quando a superfície do semiconductor é excitada com fótons de energia maior ou igual a este valor o processo de condução eletrônica ocorre, uma vez que um elétron (e⁻) da banda de valência (BV)

é excitado a níveis de energia da banda de condução (BC) formando um buraco (h^+) na banda de valência. Esse processo é responsável pela formação do par elétron-buraco. (CASTRO *et al.*, 2016; CASANOVA MONTEIRO *et al.*, 2018)

Figura 26. Espectro de reflectância difusa da argila modificada e valor de *band gap*.



Fonte: O AUTOR.

5.4 AVALIAÇÃO DAS ARGILAS COMO FOTOCATALISADORES NA DEGRADAÇÃO DE CORANTE AZUL REATIVO QR-19

O uso de fotocatalisadores em pó dificulta a penetração da radiação no sistema de tratamento, reduzindo a eficiência do processo de fotocatalise. Além disso, dificulta a recuperação do catalisador, aumentando os custos do processo. (CASANOVA MONTEIRO *et al.*, 2018) Desta forma, uma alternativa para evitar esses problemas é o uso de fotocatalisadores na forma imobilizada, desse modo, realizou-se duas formas de imobilização das argilas bentonita e modificadas A2 e A3 em: i) em lâminas microscópicas e ii) na forma de pastilhas.

5.4.1 Teste de Degradação Utilizando Argila Bentonita como Catalisador Imobilizado em Lâminas Microscópicas e em Pastilhas.

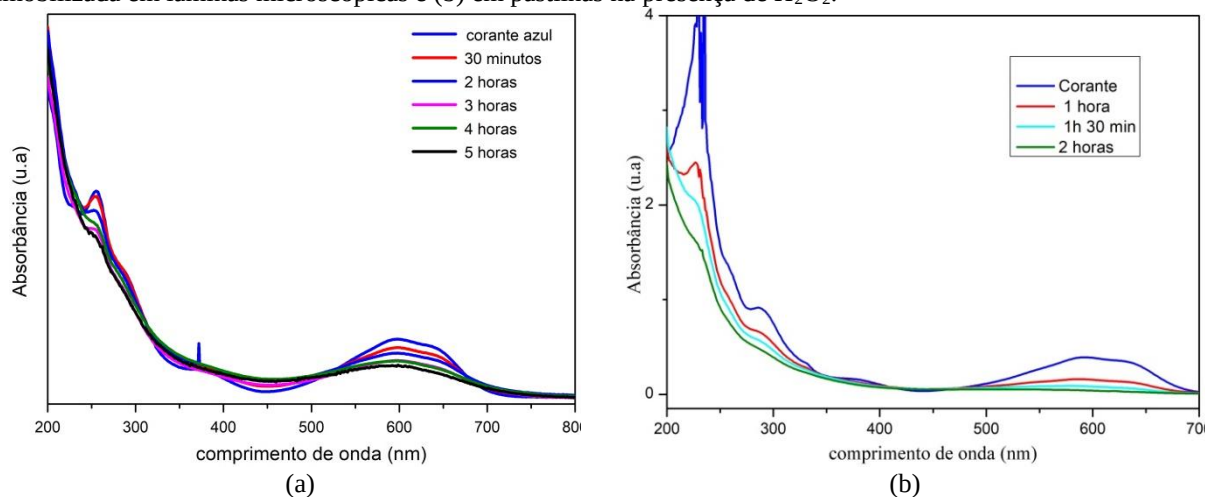
Para o teste de degradação do corante azul reativo (QR-19) utilizando a bentonita na presença de peróxido de hidrogênio, imobilizada em lâminas microscópicas foi obtido um total de 40% de eficiência na descoloração em 5 horas, e, 89% de eficiência em 2 horas para argila imobilizada em pastilhas (Tabela 13).

Tabela 13. Eficiência da descoloração da solução de corante Azul reativo frente à reação Foto-Fenton.

Argila bentonita em Lâminas		Argila bentonita em Pastilhas	
Tempo de reação	% Eficiência da descoloração	Tempo de reação	% Eficiência da descoloração
30 minutos	17,29	1 hora	60,00
2 horas	22,92	1 h 30 min	76,00
3 horas	35,63	2 horas	89,00
4 horas	38,67		
5 horas	40,01		

Fonte: O AUTOR

Em relação ao teste de fotodegradação (Figura 27), os resultados obtidos sugerem uma diminuição da banda na absorção máxima (594 nm) responsável pela coloração em 1 hora para os dois espectros (a) e (b); enquanto que, a banda característica dos grupos aromáticos (200-300nm) há um pequeno decréscimo em 5 horas de degradação para o espectro (a) e em 2 horas para o espectro (Figura 27b) se mantendo praticamente constante, sugerindo uma estabilização do processo, com baixa eficiência global de mineralização.

Figura 27. Espectro de UV-Vis da degradação do corante Azul reativo frente à reação Fenton utilizando argila (a) imobilizada em lâminas microscópicas e (b) em pastilhas na presença de H_2O_2 .

Fonte: O AUTOR.

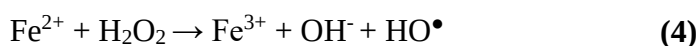
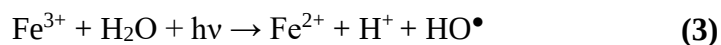
A remoção da cor de fato foi proporcional à diminuição da banda referente aos grupos cromóforos, quando desta forma se pode observar a olho nu a solução incolor no final do processo, sendo as radicais hidroxilas responsáveis por esse fato.

As radicais hidroxilas podem ser geradas pela decomposição fotoquímica de peróxido de hidrogênio e, dessa forma ocorrer descolorações de até 20%. (ANAISSI *et al.*, 2009) Porém, como observado a eficiência de descoloração atingiu 40% para os testes de degradação com

argilas imobilizadas em lâminas no tempo de 5 horas, e 89% para as argilas imobilizadas em pastilhas no tempo de 2 horas. Logo, evidencia-se que ocorreu a formação de radicais hidroxilas com alto poder oxidante por meio da reação foto-Fenton.

Conforme caracterizações obtidas neste trabalho via fluorescência de raios X, há uma pequena porcentagem de ferro na argila bentonita em sua forma natural e também por FTIR têm-se banda correspondente à deformação angular de $\text{Al}^{3+}\text{--OH--Fe}^{3+}\text{--OH}$ (845 e 885 cm^{-1}), indicando substituições isomórficas na folha octaédrica de íons Al^{3+} por Fe^{3+} e, principalmente a presença de íons Fe^{3+} . (MADEJOVÁ *et al.*, 2017)

Desse modo, indicou-se um possível processo de fotorredução de íons férricos representado pela Equação 3 e concomitante a isso a geração de íons ferrosos, que por sua vez reagem com H_2O_2 (Equação 4) formando-se um ciclo catalítico gerando radicais hidroxila com alto poder de oxidação. (NOGUEIRA *et al.*, 2007)



Considerando, que as espécies $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ quando hidrolisados formam compostos insolúveis diminuindo a eficiência na degradação decorrente da baixa interação com H_2O_2 e consequentemente, a baixa produção de $\cdot\text{OH}$ em $\text{pH}>3$, o controle do pH é indispensável para a reação. (NOGUEIRA *et al.*, 2007; SOUZA *et al.*, 2008) Em $\text{pH}<2,5$ a velocidade da reação de degradação também diminui devido ao excesso de H^+ em solução, que podem interagir com radicais $\cdot\text{OH}$ disponíveis no meio, formando água. (NAVALON *et al.*, 2010; NOGUEIRA *et al.*, 2011) Sendo assim, justifica-se o controle de pH na estreita faixa entre 2,5 a 3 na reação de degradação do corante têxtil azul reativo e observa-se resultados satisfatórios quando utiliza-se argila bentonita para reações do tipo foto-Fenton, sendo que a maior eficiência de descoloração foi com a argila imobilizada em pastilhas, e com potencial para reutilização, dentro das mesmas condições de reação (Tabela 14).

Tabela 14. Eficiência da descoloração frente à reutilização da argila bentonita imobilizada em pastilha, na presença de H_2O_2 .

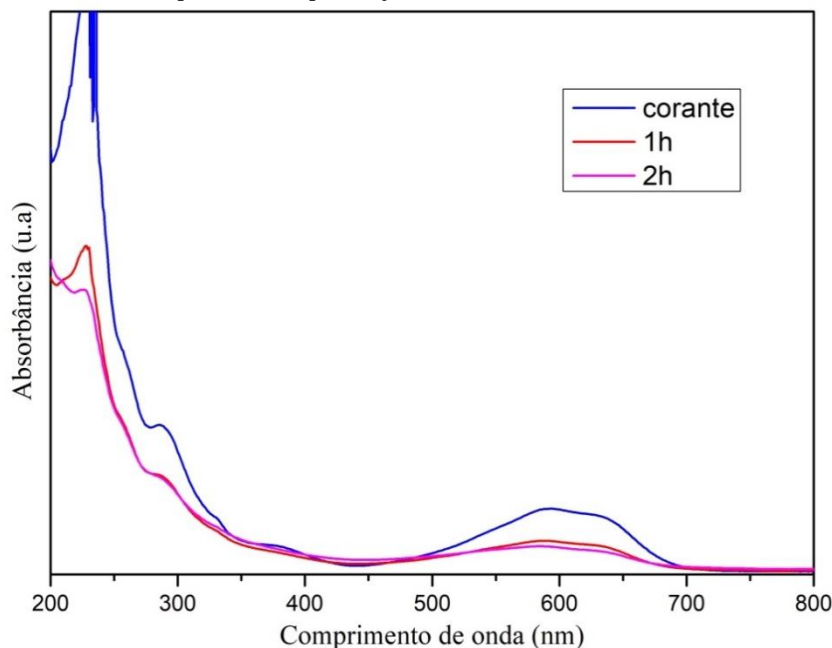
Reutilização da Argila bentonita em Pastilhas	
Tempo de reação	% Eficiência da descoloração
1 hora	50,0
2 horas	60,5

Fonte: O AUTOR.

Os resultados da reutilização da argila bentonita imobilizada em pastilhas apresentou eficiência de descoloração de 50% referente às bandas dos grupos cromóforos observada em

um comprimento de onda máximo de 594 nm, e uma leve diminuição da banda referente aos grupos aromáticos observada entre 200 a 300 nm (Figura 28). Desse modo, observa-se que a reutilização da argila vulgel frente à reação foto-Fenton apresentou baixa eficiência na descoloração e pouco indício de mineralização, observado pelo baixo decréscimo referente à banda dos grupos aromáticos em 200-300 nm.

Figura 28. Espectro UV-Vis da degradação do corante Azul reativo frente à reação Fenton reutilizando argila imobilizada em pastilhas na presença de H_2O_2 .



Fonte: O AUTOR.

Para avaliar a contribuição de H_2O_2 , ensaios na sua ausência utilizando argila bentonita em sua forma pura imobilizada em pastilhas foram realizados.

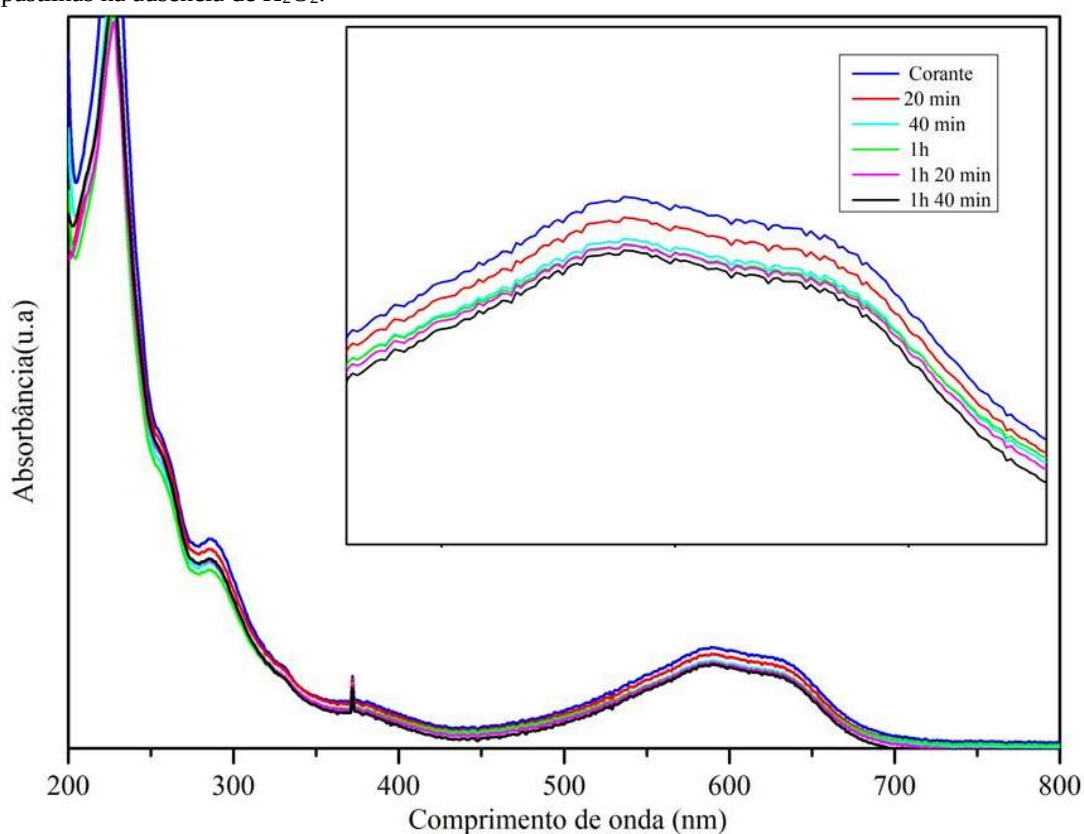
Os resultados apresentaram 48% de eficiência na descoloração (Tabela 15), confirmada pela diminuição da banda referente ao grupo dos cromóforos em 594nm (Figura 29), e pelo baixo indício de mineralização, pela banda referente aos grupos aromáticos em 200-300 nm.

Tabela 15. Espectro UV-Vis da degradação do corante Azul reativo utilizando argila bentonita imobilizada em pastilhas na ausência de H_2O_2 .

Argila bentonita em Pastilhas	
Tempo de reação	% Eficiência da descoloração
20 min	14,0
40 min	35,0
1 h	40,0
1 h 20 min	44,2
1h 40 min	48,0

Fonte: O AUTOR.

Figura 29. Espectro de UV-Vis da degradação do corante Azul reativo utilizando argila bentonita imobilizada em pastilhas na ausência de H_2O_2 .

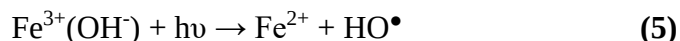


Fonte: O AUTOR.

Observou-se que o ensaio para degradação do corante azul reativo 19 utilizando argila na sua forma pura, na ausência de H_2O_2 , diminuiu a eficiência da descoloração pela metade, quando comparado para o ensaio na presença de H_2O_2 .

Isso pode ser justificado pela geração de radicais hidroxila com alto poder oxidante. Enquanto a degradação na presença de H_2O_2 é possível gerar 2 mol de hidroxilas com alto poder

oxidante (observado nas Equações 3 e 4), a degradação na ausência de peróxido gera apenas um mol de hidroxila com alto poder oxidante (Equação 5). (DE LEÓN *et al.*, 2008)

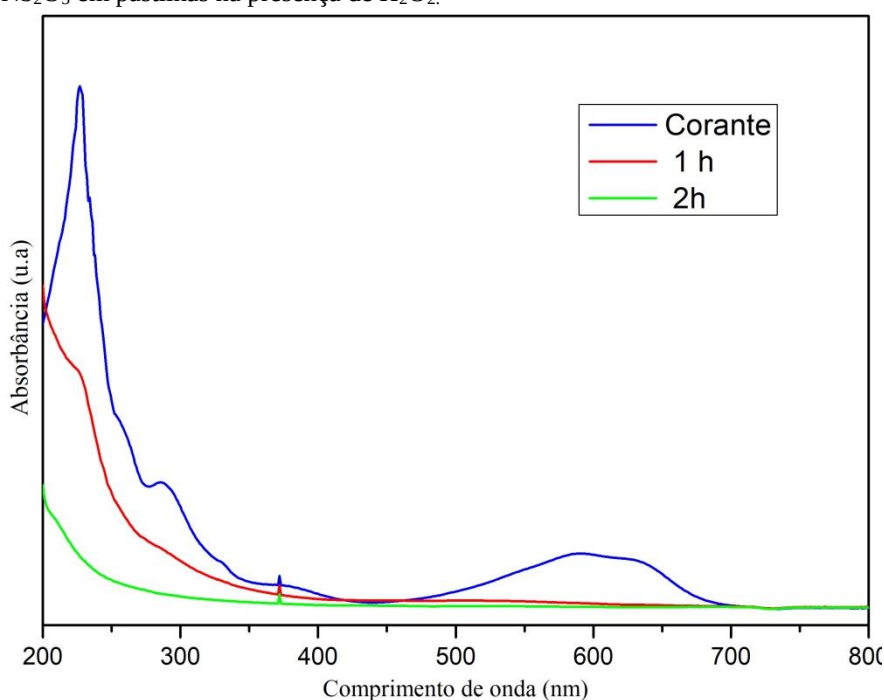


5.4.2 Teste de Degradação Utilizando como Catalisador Nb_2O_5 em Pastilha

Os testes para degradação utilizando Nb_2O_5 como catalisador também foram realizados tanto na presença quanto na ausência de H_2O_2 .

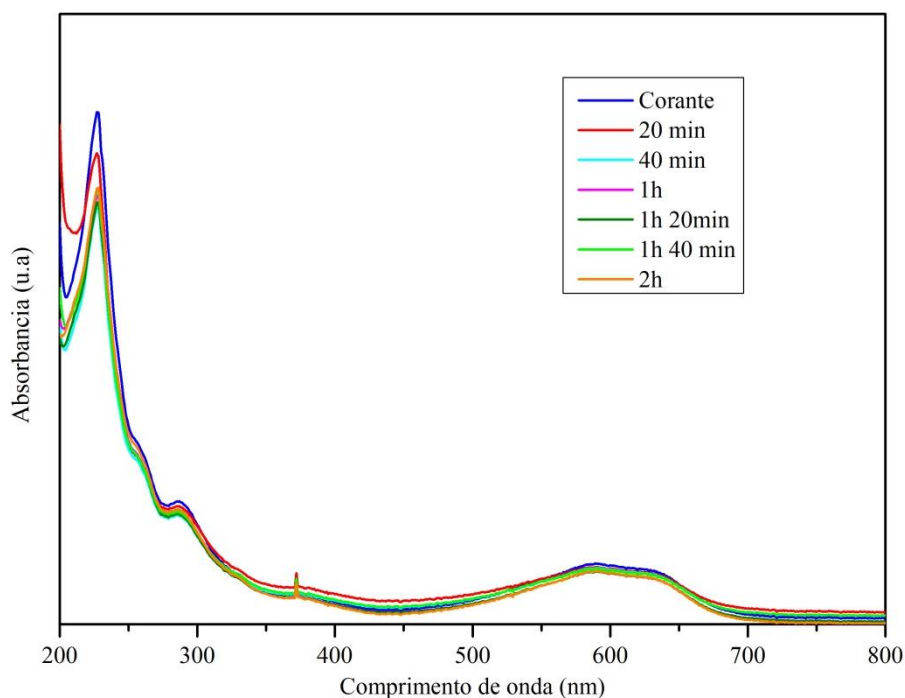
Os resultados para os testes de degradação do corante em estudo na presença de H_2O_2 (Figura 30) mostraram eficiência na descoloração de 100% no tempo de duas horas de reação, enquanto que na ausência de H_2O_2 (Figura 31), a eficiência na descoloração foi de 36,19% no tempo de uma hora e vinte minutos, permanecendo constante até o tempo de duas horas de reação (Tabela 16).

Figura 30. Espectro UV-Vis da degradação do corante Azul reativo frente à reação de degradação utilizando Nb_2O_5 em pastilhas na presença de H_2O_2 .



Fonte: O AUTOR.

Figura 31. Espectro UV-Vis da degradação do corante Azul reativo frente à reação de degradação utilizando Nb_2O_5 em pastilhas na ausência de H_2O_2 .



Fonte: O AUTOR.

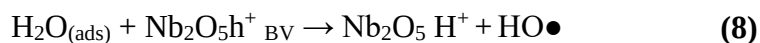
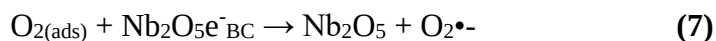
Tabela 16. Eficiência de descoloração da degradação do corante Azul reativo na presença e na ausência de H_2O_2 utilizando Nb_2O_5 .

Nb_2O_5 em Pastilhas		Nb_2O_5 em Pastilhas	
Presença de H_2O_2		Ausência de H_2O_2	
Tempo de reação	% Eficiência da descoloração	Tempo de reação	% Eficiência da descoloração
1h	97,39	20 min	15,67
2h	99,08	40 min	19,69
		1h	35,90
		1h 20 min	36,19
		1 h 40 min	36,19
		2h	36,19

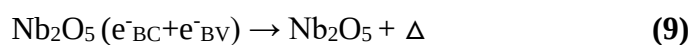
Fonte: O AUTOR.

É bem estabelecido na literatura que o Nb_2O_5 absorve radiação na região de 320 a 280 nm onde ocorre o processo de excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução (Equação 6) ocorrendo a formação do par elétron buraco e iniciando o processo de reações redox. (ZIOLLI; JARDIM, 1998; ZHAO *et al.*, 2012) O processo pode ocorrer tanto pela oxidação de grupos superficiais como moléculas de oxigênio (Equação 7), ou por moléculas de água adsorvidas na superfície do Nb_2O_5 (Equação 8), formando radicais livres

sendo superóxidos ($O_2^\bullet$) e hidroxila ($HO^\bullet$), ambos com alto potencial de oxidação para degradar compostos orgânicos. (HOFFMANN *et al.*, 1995; SANTOS, 2012)



Os processos descritos explicam como ocorre o processo de oxidação do corante em estudo quando utilizado o Nb_2O_5 como catalisador na ausência de H_2O_2 . Durante esse processo, pode ocorrer também a recombinação do par elétron buraco e consequentemente liberação de calor (Equação 9) o que torna desfavorável a fotocatalise. (SILVA *et al.*, 2002)



Logo para que a diminuição da recombinação do par elétron buraco seja possível, é necessária a captura do elétron gerado. Para este fim, o peróxido de hidrogênio utilizado age como doador de oxigênio capaz de capturar o elétron formado, aumentando a atividade fotocatalítica do sistema. Estudos também comprovam que as moléculas de H_2O_2 na presença de Nb_2O_5 , interagem com os centros de Nb^{5+} gerando complexo superficial peroxo-Nb com alto potencial doador de oxigênio, capazes de receptar elétrons e também capazes de gerar novos tipos de radicais livres a fim de atacar substratos orgânicos em meio aquoso, atuando dessa forma como espécies altamente oxidantes. (BAYOT *et al.*, 2006; SANTOS *et al.*, 2015)

5.4.3 Teste de Degradação Utilizando como Catalisador Argilas Modificadas A2 e A3 em Lâminas Microscópicas.

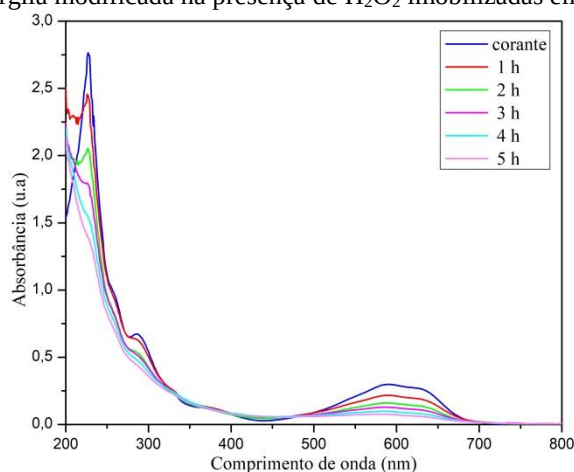
Para o teste de degradação do corante azul reativo utilizando as argilas bentonita modificadas em lâminas microscópicas foi obtido um total de 75,4% de eficiência na descoloração em 5 horas utilizando como catalisador a argila A2 e, 78,42 % de eficiência na descoloração para A3 (Tabela 17).

Tabela 17. Eficiência da descoloração da solução de corante Azul reativo frente à reação de degradação

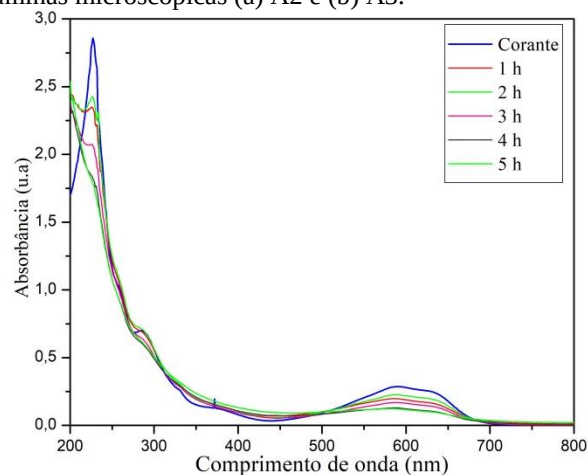
Argila modificada A2 em Lâminas		Argila modificada A3 em Lâminas	
Tempo de reação	% Eficiência da descoloração	Tempo de reação	% Eficiência da descoloração
1 hora	22,41	1 hora	44,60
2 horas	41,10	2 horas	50,98
3 horas	56,05	3 horas	54,75
4 horas	67,23	4 horas	67,75
5 horas	75,40	5 horas	78,42

Fonte: O AUTOR.

Em relação ao teste de fotodegradação, os resultados obtidos sugerem uma diminuição da banda na absorção máxima (594 nm) responsável pela coloração em 1 hora para os dois espectros (a) e (b); enquanto que, a banda característica dos grupos aromáticos (300nm) observa-se um decréscimo em 5 horas de degradação (Figura 32) e maior decréscimo para a Figura 28b indicando maior eficiência na atividade fotocatalítica, não evidenciando como no processo anterior estabilização do mesmo, uma vez que as bandas referentes aos grupos aromáticos decrescem em conjunto com a banda dos grupos cromóforos.

Figura 32. Espectro UV-Vis da degradação do corante Azul reativo frente à reação de degradação utilizando argila modificada na presença de H₂O₂ imobilizadas em lâminas microscópicas (a) A2 e (b) A3.

(a)



(b)

Fonte: O AUTOR

Para o teste de degradação do corante azul reativo utilizando as argilas modificadas em lâminas microscópicas foi observado que a maior quantidade de nióbio utilizada para

modificar a argila, apresentou uma melhor resposta frente à reação de degradação do corante azul reativo, devido a isso, imobilizamos a argila A3 em pastilhas, onde foi possível agregar maior quantidade do material para a utilização no referido teste de degradação e adsorção do material.

5.4.4 Teste de Degradação Utilizando Argila Modificada A3 como Catalisador Imobilizado em Pastilhas

O teste para a reação de degradação utilizando a argila A3 imobilizada em pastilhas apresentou um total de 81,25% na eficiência da descoloração em apenas uma hora de reação, e 95,00% em 2 horas. A pastilha foi reutilizada e ainda, obtendo 70,00% de eficiência na descoloração em 1 hora e 90,00% em duas horas (Tabela 18).

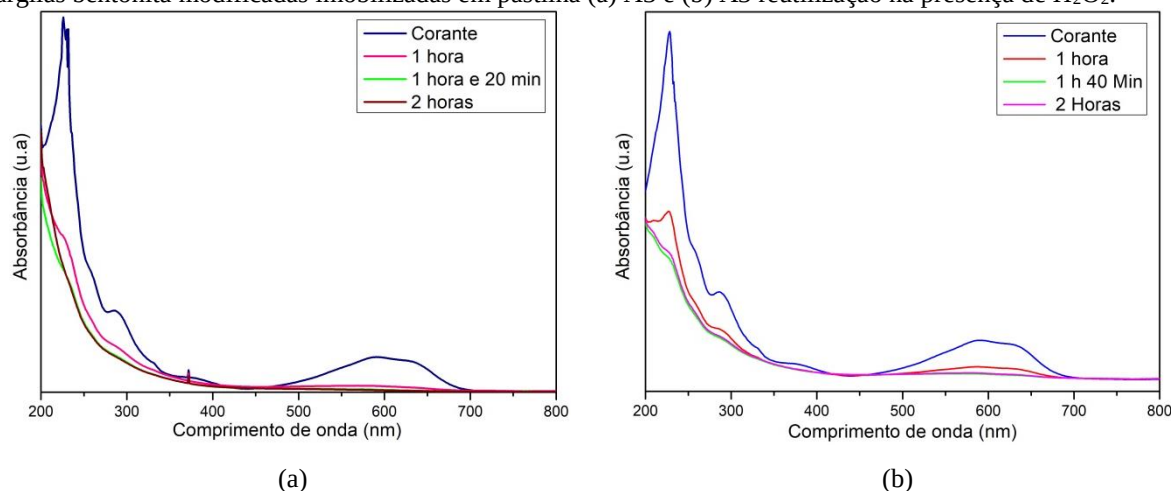
Tabela 18. Eficiência da descoloração da solução de corante Azul reativo frente à reação de degradação para argila A3 em pastilha e sua reutilização na presença de H_2O_2 .

Argila bentonita modificada A3 imobilizada em pastilha		Argila bentonita modificada A3 imobilizada em pastilha (reutilização)	
Tempo de reação	% Eficiência da descoloração	Tempo de Reação	% Eficiência da descoloração
1 hora	81,25	1 hora	70,00
1 h e 20 min	90,62	1 h 40 min	83,00
2 horas	97,01	2 horas	90,32

Fonte: O AUTOR.

Os resultados obtidos sugerem uma diminuição total da banda na absorção máxima (594nm) referente ao grupo cromóforo em 1 hora de reação para o espectro (Figura 33a), e a diminuição quase total dessa mesma banda para o espectro (Figura 33b). Observou-se também uma diminuição total da banda característica dos grupos aromáticos (300 nm) em 2 horas de reação.

Figura 33. Espectro UV-Vis da degradação do corante Azul reativo frente à reação de degradação utilizando argilas bentonita modificadas imobilizadas em pastilha (a) A3 e (b) A3 reutilização na presença de H_2O_2 .



Fonte: O AUTOR.

Em todos os processos, permitiu-se observar através do monitoramento espectroscópico um significativo decaimento das bandas em 594 e 200-300 nm. Comportamento tal compatível com a quebra das ligações associadas ao grupo cromóforo, com formação de compostos aromáticos de caráter fenólico, e que ambos degradados podem formar ácidos carboxílicos de cadeia curta, ácido oxálico e acético. (HE *et al.*, 2008; SOUZA *et al.*, 2010)

A matriz hospedeira de argila demonstrou uma boa eficiência na descoloração, visto que quando reutilizado somente o óxido de nióbio não imobilizado segundo a literatura é possível obter uma eficiência de 85%, além de em forma de pó dificultar a penetração da radiação no sistema e o aumento de custo no processo para recuperação do mesmo. (ZHAO *et al.*, 2012; CASANOVA MONTEIRO *et al.*, 2018) E o processo de degradação e geração de radicais hidroxilas com alto poder oxidante frente à presença de semicondutores ocorre por mecanismos de fotoativação, envolvendo a formação de pares elétrons buracos (e^-h^+).

A atividade fotocatalítica do sistema bentonita/Nb, imobilizado de diferentes formas foi determinado por testes usando lâmpada de vapor de mercúrio com espectro na faixa de 184 nm a 578 nm (2,15 eV a 6,70 eV). Uma vez que o sistema bentonita/Nb apresenta *band gap* nessa faixa de energia, a energia fornecida pela lâmpada é mais que suficiente para excitar elétrons da BV para BC. O valor do *band gap* para o sistema bentonita/Nb sugere a alta eficiência do material em processo fotocatalítico, uma vez que requer energia na faixa do espectro eletromagnético na região do visível e que representa mais de 60% da radiação solar que atinge a superfície da Terra.

Além disso, o *band gap* para o sistema bentonita/Nb indica este material como uma alternativa poderosa em relação a outros semicondutores largamente empregados na fotocatalise como, por exemplo, BiFeO₃, ZnO e TiO₂ porque precisam de menos energia para iniciar o processo de condução. (LACERDA *et al.*, 2015; LACERDA; LAZARO, 2016)

Outra importante vantagem do sistema bentonita/Nb é a alta estabilidade de portador de carga que sugere que o processo de condução eletrônica no processo fotocatalítico é favorável (SILVA *et al.*, 2011; HUAZHONG *et al.*, 2017; MURTAZA *et al.*, 2018); essa afirmação é evidenciada pela alta eficiência na degradação do corante azul reativo. Para avaliar a contribuição de H₂O₂ na reação de degradação utilizando argila A3 imobilizada em pastilha, foram realizados testes de degradação do corante têxtil na ausência de H₂O₂.

Os resultados na ausência de H₂O₂ (Tabela 19) apresentaram eficiência de descoloração observada pela banda referente ao grupo cromóforo em 594 nm de 71,56 % no tempo de 1 hora de reação, e 90,48% no tempo de 2 horas de reação.

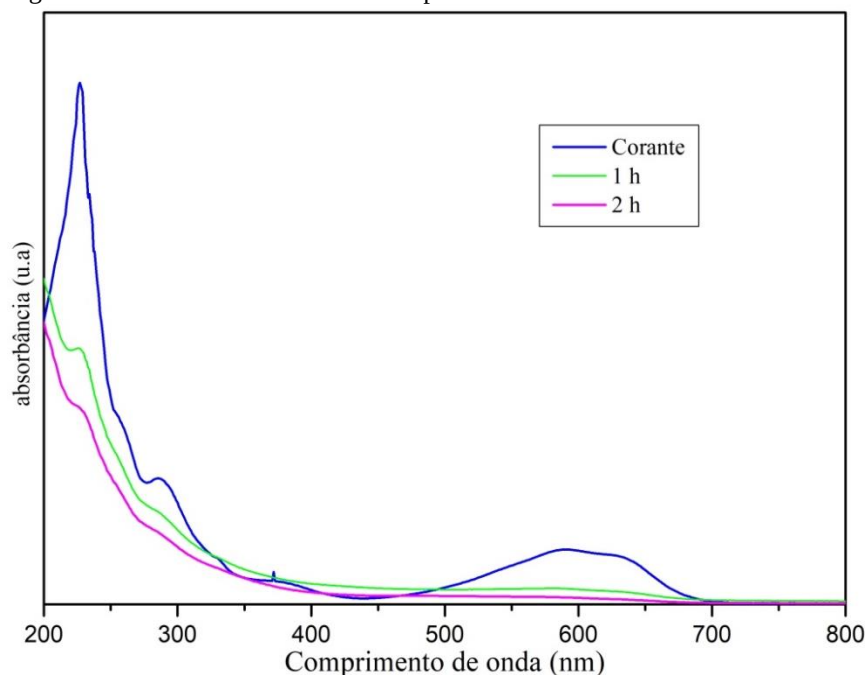
Tabela 19. Eficiência da descoloração da solução de corante Azul reativo frente à reação de degradação para argila A3 em pastilha na ausência de H₂O₂.

Argila modificada A3 imobilizada em pastilha na ausência de H ₂ O ₂	
Tempo de reação	% Eficiência da descoloração
1 hora	71,56
2 horas	90,48

Fonte: O AUTOR.

Já para a banda referente aos grupos aromáticos entre 200 – 300 nm observou-se um decréscimo significativo tanto em uma hora de reação, tanto quanto para duas horas de reação (Figura 34).

Figura 34. Espectro UV-Vis da degradação do corante Azul reativo frente à reação de degradação utilizando a argila modificada A3 imobilizadas em pastilha na ausência de H_2O_2 .



Fonte: O AUTOR.

Pelos dados relatados a pela diminuição significativa da banda referente ao grupo cromóforo e, a descoloração rápida durante o processo de degradação, ocorre devido à quebra do grupamento cromóforo. Já a quebra dos grupos aromáticos consequentemente a mineralização, observados pelas bandas entre 200 – 300 nm ocorrem mais lentamente.

Com relação à reutilização os resultados apresentaram eficiência de descoloração nos tempos de uma, duas e três horas de reação de 35,26%, 48,00% e 69,40% respectivamente, referente às bandas dos grupos cromóforos observada em um comprimento de onda máximo de 594 nm, e uma leve diminuição da banda referente aos grupos aromáticos observada entre 200 a 300 nm em uma hora de reação, enquanto que em intervalos maiores apresentou uma diminuição significativa dessa banda (Tabela 19).

Os resultados da primeira e terceira reutilização mostraram eficiência de descoloração de 69 e 81% respectivamente, referente às bandas dos grupos cromóforos observada em um comprimento de onda máximo de 594 nm, em 3 horas de reação, enquanto que em maior tempo (4h) a segunda e terceira reutilização atingiram 87 e 84% de eficiência de descoloração respectivamente.

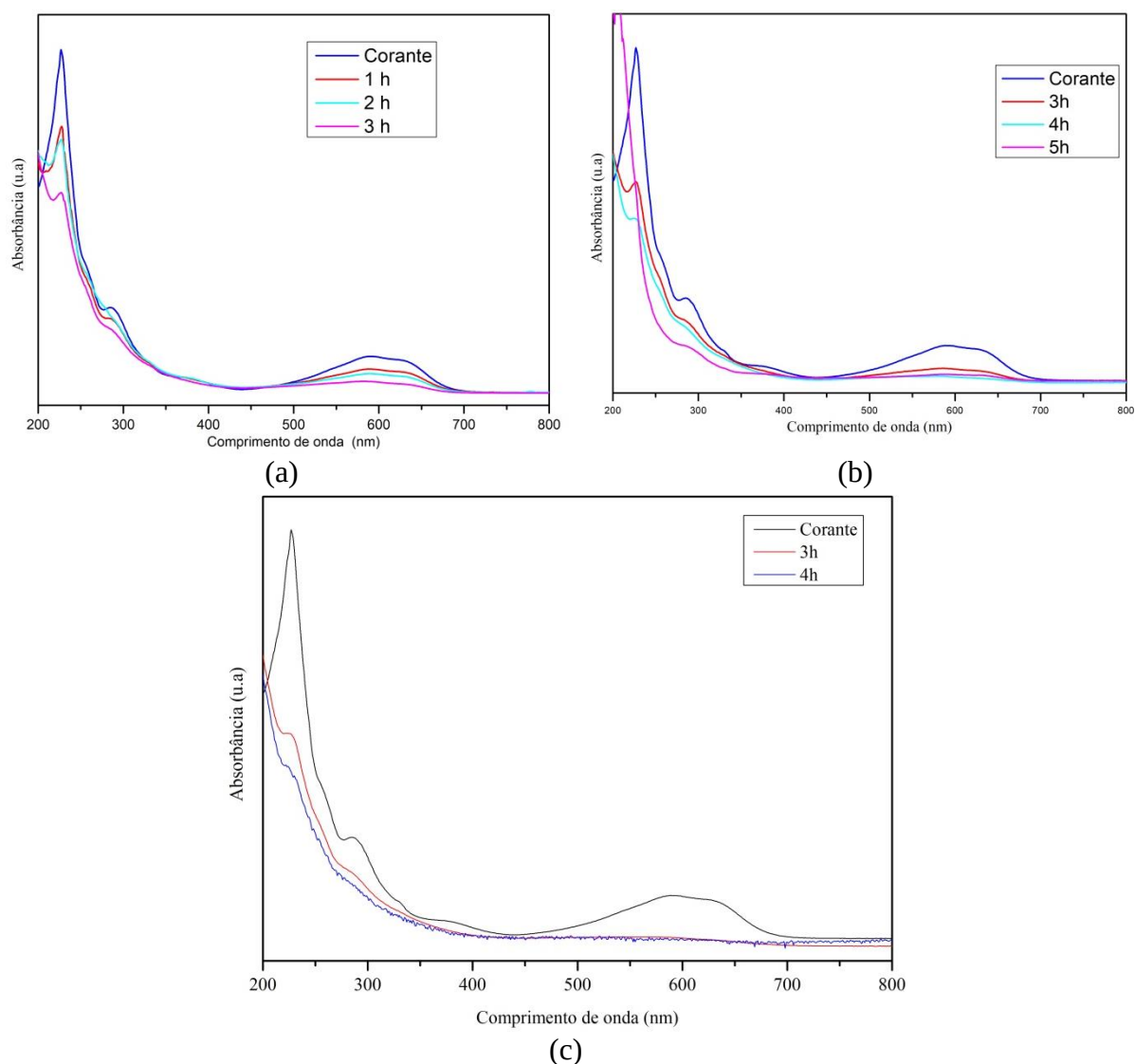
A diminuição das bandas referente aos grupos aromáticos é observada significativamente depois de 2 horas de reação (Figura 35).

Tabela 20. Eficiência da descoloração da solução de corante Azul reativo frente à reação de degradação para argila A3 em pastilha e sua reutilização na ausência de H₂O₂.

Argila modificada A3 imobilizada em pastilha		Argila modificada A3 imobilizada em pastilha	Argila modificada A3 imobilizada em pastilha
1° Reutilização		2° Reutilização	3° Reutilização
Tempo de reação	% Eficiência da descoloração	% Eficiência da descoloração	% Eficiência da descoloração
1 hora	35	-	-
2 horas	48	-	-
3 horas	69	34	81
4 horas	-	87	84
5 horas	-	87	-

Fonte: O AUTOR.

Figura 35. Espectro UV-Vis da degradação do corante Azul reativo frente à reação de degradação (a) 1° reutilização, (b) 2° reutilização e (c) 3° reutilização da argila modificada A3 imobilizadas em pastilha na ausência de H_2O_2 .



Fonte: O AUTOR.

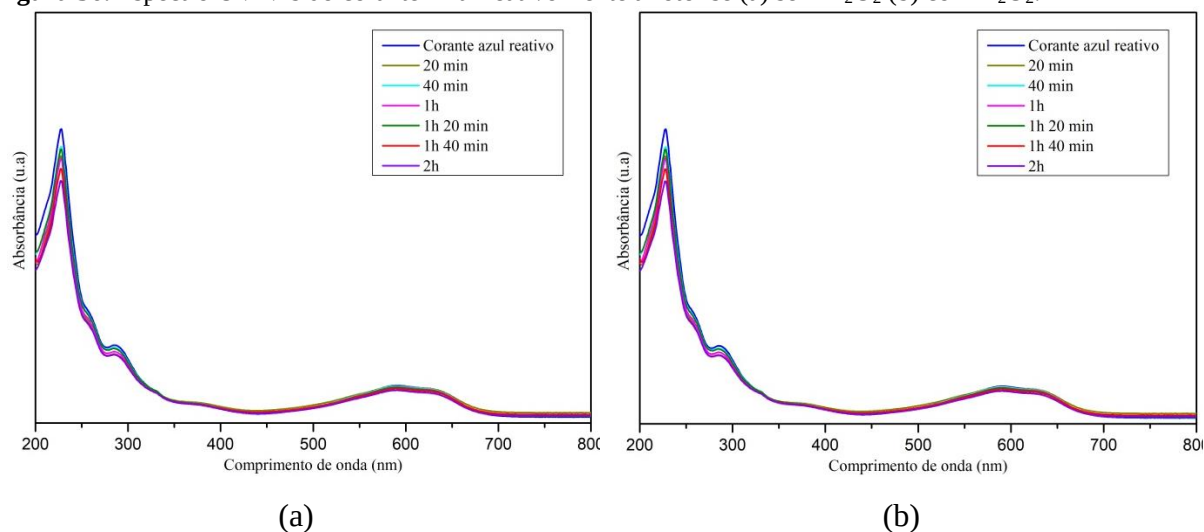
A recuperação e reutilização de catalisadores em reações de descontaminação e degradação além de oferecer vantagens de baixo custo, se apresentam com uma alternativa sustentável e fazem parte dos princípios da química verde. Nesse sentido, o sistema bentonita/Nb pode ser uma nova alternativa frente a catalisadores de TiO_2 e ZnO , que apresentam vantagens como degradações rápidas, mas desvantagens na reutilização. (PRADO *et al.*, 2008)

5.5 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA RADIAÇÃO UV E UV/H₂O₂ E ADSORÇÃO NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE

5.5.1 Estudo de Fotólise

Os testes de Fotólise foram realizados a fim de verificar o efeito da radiação UV sobre o corante, na presença e na ausência de H₂O₂. Os resultados obtidos a partir dos testes de Fotólise na ausência de H₂O₂ (Figura 36a) e na presença de H₂O₂ (Figura 36b) mostraram baixa contribuição na degradação do corante azul reativo para as bandas dos grupos aromáticos e cromóforos observados no espectro UV-Vis em 200-300nm e em 594nm respectivamente, no tempo de duas horas de reação, apresentando eficiência de descoloração de apenas 17% para fotólise na ausência de H₂O₂ e 19% para fotólise na presença de H₂O₂, corroborando com dados obtidos. (IGNACHEWSKI *et al.*, 2010)

Figura 36. Espectro UV-Vis do corante Azul reativo frente à fotólise (a) sem H₂O₂ (b) com H₂O₂.



Fonte: O AUTOR.

5.6 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA ADSORÇÃO NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE

5.6.1 Teste de Adsorção Utilizando Nb₂O₅ em Pastilha

Os resultados obtidos para o ensaio de adsorção (Tabela 21) mostraram eficiência de descoloração de 1,30% nos primeiros 20 minutos e 2,49% em 40 minutos. Em uma hora de adsorção a eficiência aumentou para 3,77%. Um aumento significativo na adsorção ocorreu apenas após uma hora, quando atingiu 10,01% em 1h e 20 minutos. Já em 1 hora e 40 minutos

a eficiência na descoloração aumentou para 11,39%, e em 2 horas aumentou para 12,05%, se mantendo praticamente constante no intervalo de 20 minutos.

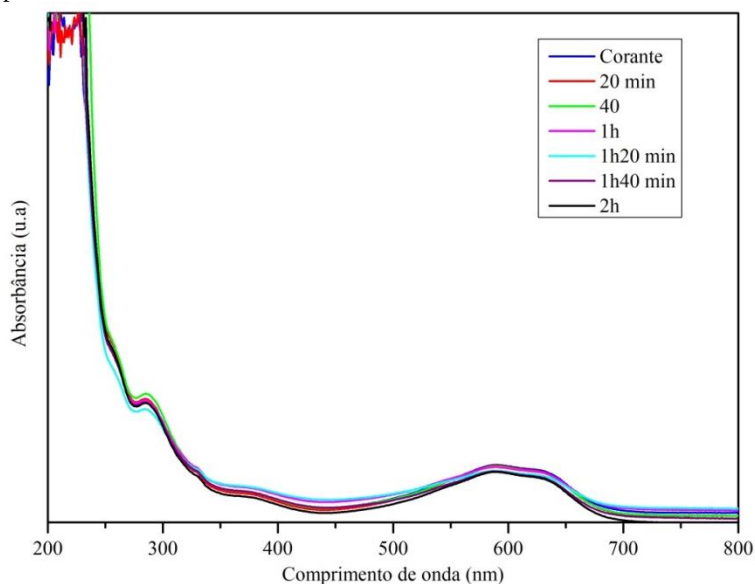
Tabela 21. Eficiência da descoloração da solução de corante Azul reativo frente ao ensaio de Adsorção utilizando Nb_2O_5 imobilizado em pastilha.

Ensaio de Adsorção – Nb_2O_5	
Tempo de ensaio	Eficiência na descoloração (%)
0 minutos	0,00
20 minutos	1,30
40 minutos	2,49
1 hora	3,77
1 hora e 20 minutos	10,02
1 h e 40 minutos	11,39
2 horas	12,05

Fonte: O AUTOR.

Pelo espectro obtido (Figura 37) tem-se uma diminuição da banda característica do corante em 594 nm, desse modo, o semiconductor suportado na bentonita possui capacidade de adsorção baixa, fato estes que não interfere nos resultados obtidos para fotocatalise.

Figura 37. Espectro UV-Vis do ensaio de adsorção do corante Azul reativo utilizando Nb_2O_5 imobilizado em pastilha.



Fonte: O AUTOR.

5.6.2 Teste de Adsorção Utilizando Argila Modificada A3 em Pastilha

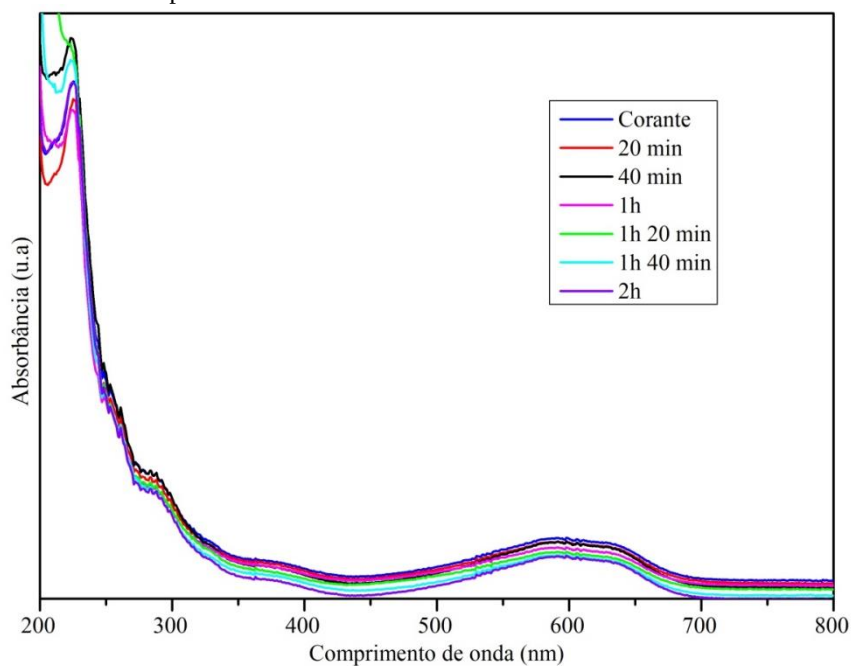
Os resultados obtidos para o ensaio de adsorção (Tabela 22) mostraram eficiência de descoloração de 9,80% nos primeiros 20 e 40 minutos. Em uma hora de adsorção a eficiência aumentou para 22,80% e 33,93% em 1h e 20 minutos. Já em 1 hora e 40 minutos a eficiência aumentou para 41,90% e em 2 horas para 44,63% de eficiência da descoloração, mostrando uma pequena diminuição na banda em 594 nm (Figura38).

Tabela 22. Eficiência da descoloração da solução de corante Azul reativo frente ao ensaio de Adsorção com argila modificada A3 em pastilha.

Ensaio de Adsorção – Argila A3	
Tempo de ensaio	Eficiência na descoloração (%)
0 minutos	0,00
20 minutos	9,80
40 minutos	9,80
1 hora	22,98
1 hora e 20 minutos	33,93
1 h e 40 minutos	41,90
2 horas	44,63

Fonte: O AUTOR.

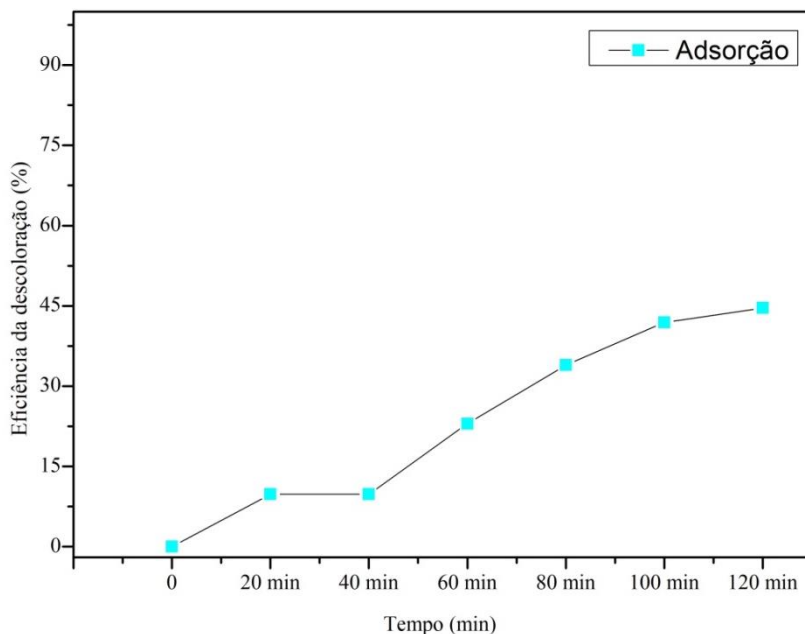
Figura 38. Espectro UV-Vis do ensaio de adsorção do corante Azul reativo utilizando argila modificada imobilizada em pastilha A3.



Fonte: O AUTOR.

Observa-se pelo espectro de UV-vis referente à adsorção do corante, a eficiência de descoloração por meio da diminuição apenas das bandas referente aos grupos cromóforos em 594 nm. Em relação ao tempo (Figura 39) observa-se que a adsorção ocorre em maior porcentagem a partir dos 60 minutos do ensaio e a partir dos 100 minutos de adsorção, esta se mantém quase constante.

Figura 39. Gráfico de porcentagem de adsorção em função do tempo via adsorção utilizando pastilha de argila modificada A3.



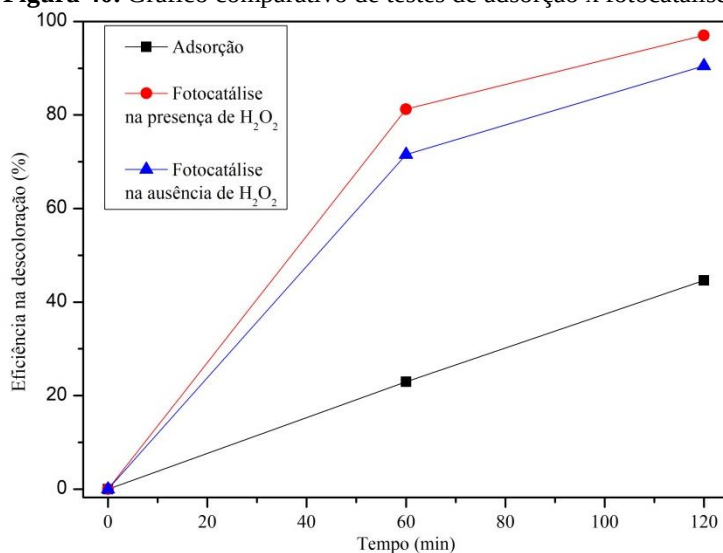
Fonte: O AUTOR.

É bem conhecido na literatura que o processo de adsorção nos semicondutores durante a fotocatalise heterogênea é uma das importantes etapas para a eficiência das reações fotocatalíticas. (ZIOLLI; JARDIM, 1998; DALLAGO *et al.*, 2009) Por outro lado, uma maior porcentagem de adsorção do composto a ser degradado pode apresentar desvantagens, essas comuns em processos de fotocatalise heterogênea, ocasionando ocupação dos sítios catalíticos da superfície e limitando o processo de degradação e consequentemente a eficiência na reação fotocatalítica. (SOUZA *et al.*, 2013)

O processo de adsorção do corante em estudo via argila modificada A3, apresentou uma porcentagem satisfatória, e quando comparada com o tempo da reação fotocatalítica utilizando argila A3, notou-se uma porcentagem menor de adsorção (Figura 40). Isso indica uma vantagem na reação fotocatalítica utilizando o material sintetizado, argila A3, que além de adsorver o corante, promove a oxidação do mesmo. A oxidação nesse caso pode ocorrer por dois processos, direto e indireto. O processo direto ocorre quando há adsorção do corante na superfície do semiconductor, que quando irradiado terá a formação do par elétron-buraco, onde

o buraco se deslocará para a superfície do material, oxidando diretamente a molécula do corante adsorvida. Já o processo indireto, o material quando irradiado terá a formação do par elétron-buraco, onde o mesmo migrará para a superfície do material oxidando grupos superficiais, como por exemplo, a água adsorvida, gerando radicais livres, entre eles o mais comum ($\text{HO}\bullet$) capaz de oxidar a molécula do corante.

Figura 40. Gráfico comparativo de testes de adsorção x fotocatalise utilizando argila modificada A3 em pastilha.

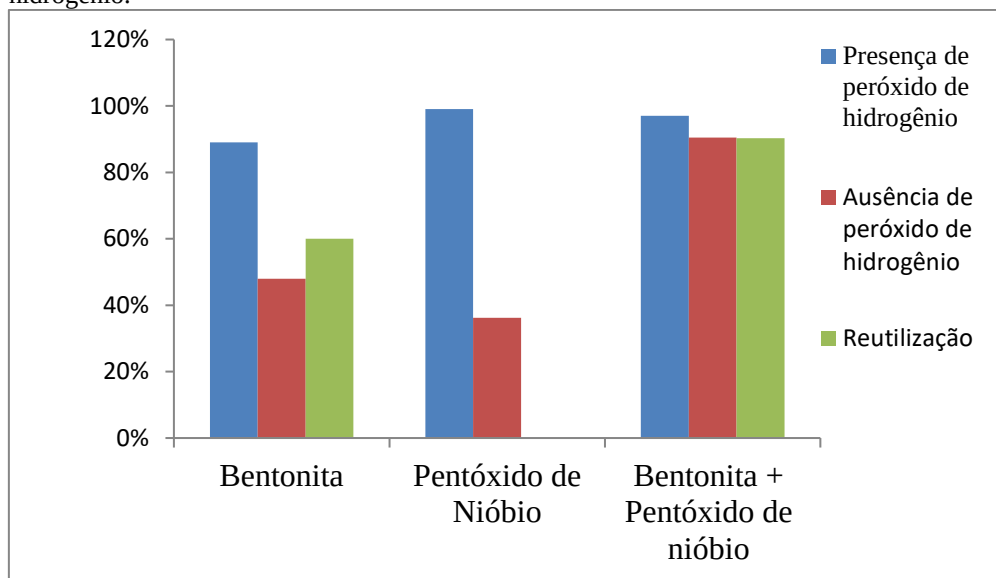


Fonte: O AUTOR.

Estudos mostram a argila bentonita atrativa para imobilização de óxidos, pois além de apresentar capacidade de adsorção para corantes orgânicos, sendo assim propicia a melhora para atividade fotocatalítica quando imobilizados semicondutores em sua superfície, apresentando natureza bifuncional para esses compósitos. (VAIZO ULLAR, 2018)

Sendo assim, pode-se fazer uma análise comparativa entre argila bentonita, pentóxido de nióbio e no suporte argiloso (bentonita) com pentóxido de nióbio quanto às eficiências de descoloração do corante QR-19, na presença e na ausência de peróxido de hidrogênio, bem como as possíveis reutilizações (Figura 41).

Figura 41. Comparativo de porcentagens de eficiência de descoloração do corante QR-19 utilizando os materiais: bentonita, pentóxido de nióbio e bentonita/pentóxido de nióbio na presença e na ausência de peróxido de hidrogênio.



Fonte: O AUTOR.

Diante dos resultados apresentados foi possível evidenciar que o material sintetizado, bentonita modificada com pentóxido de nióbio (bentonita/Nb) foi satisfatório na eficiência de degradação, tanto na presença quanto na ausência de H_2O_2 , para a descoloração do corante QR-19 quando comparado aos materiais in natura: bentonita e pentóxido de nióbio. Além disso, o material bent/Nb apresenta vantagens quanto à sua reutilização, mostrando uma porcentagem significativamente maior quando comparados aos materiais precursores.

6 CONCLUSÃO

No presente trabalho, novo catalisador heterogêneo foi proposto para remediação de efluente têxtil utilizando POAs, uma vez que, é o setor que mais consome água gerando grande volume de efluentes com alto potencial de poluição. O catalisador heterogêneo foi desenvolvido utilizando matéria prima de baixo custo e atóxico, como argila bentonita e pentóxido de nióbio. Tal material foi investigado a fim de avaliar a estabilidade do sistema e o seu potencial fotocatalítico na degradação do corante têxtil e foi aprovado.

Para tanto, foi investigado a contribuição de H_2O_2 na degradação do corante, utilizando como catalisador, argila na sua forma pura e, o pentóxido de nióbio separadamente, imobilizados em pastilhas. Verificou-se que, a argila apresenta melhor eficiência na descoloração na presença de H_2O_2 , no entanto, quando reutilizada essa eficiência diminui, já na ausência de H_2O_2 apresenta porcentagem de eficiência na descoloração considerável, porém, menor quando comparado a reutilização na presença de H_2O_2 . Por sua vez, o pentóxido de nióbio, na ausência de H_2O_2 apresentou eficiência na descoloração insatisfatória, enquanto que na presença de H_2O_2 apresentou eficiência na descoloração satisfatória. Entretanto, a reutilização do semiconductor não foi possível devido a instabilidade de imobilização.

O efeito da radiação UV e da adsorção foram testados no processo. O efeito da radiação UV foi verificado através de testes de Fotólise frente à solução do corante na presença e na ausência de H_2O_2 , e mostraram a radiação emitida apresenta eficiência na descoloração insignificante, portanto, baixa contribuição na degradação do corante azul reativo quando considerada apenas a radiação. Por sua vez, os testes de adsorção do corante utilizando o material combinado apresentou adsorção significativa, porém, não determinante na reação de degradação do corante.

Dessa forma, conclui-se que os materiais argila e pentóxido de nióbio combinados remetem vantagens sobre o desempenho fotocatalítico frente à degradação do corante, uma vez que a argila atua como matriz argilosa para o semiconductor. Para tanto, o desempenho fotocatalítico frente à degradação do corante na presença e na ausência de H_2O_2 apresentaram resultados satisfatórios tanto na primeira utilização quanto na reutilização. A porcentagem na eficiência de descoloração do corante utilizando o material combinado na ausência de H_2O_2 , mostrou porcentagem similar quando na presença de H_2O_2 . Isso pode ser evidenciado que além de a argila atuar como matriz argilosa para o semiconductor, ainda pode diminuir a recombinação do par elétron-buraco tornando desnecessária a utilização de H_2O_2 , diminuindo custos ao processo.

REFERÊNCIAS

- (ABIT), A. B. D. I. T. E. C. **Quem somos**. Disponível em: <https://www.abit.org.br/cont/quemsomos>, 2019. Acesso em: 30 de dezembro de 2019.
- AHMAD, H.; KAMARUDIN, S. K.; MINGGU, L. J.; KASSIM, M. Hydrogen from photocatalytic water splitting process: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p. 599-610, 2015/03/01/ 2015.
- ANADÃO, P. **Tecnologia de Nanocompósitos polímero/argila**. São Paulo: 2012.
- ANADÃO, P.; WIEBECK, H.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Panorama da Pesquisa Acadêmica Brasileira em Nanocompósitos Polímero/Argila e Tendências para o Futuro. **Polímeros**, v. 21, p. 443-452, 2011.
- ANAISSE, F. J.; VILLALBA, J. C.; FUJIWARA, S. T.; CÓTICA, L. F.; SOUZA, C. U. R. L. D.; ZAMORA-PERALTA, P. Caracterização e propriedades do material coloidal nanoestruturado $^2\text{-FeOOH}$ /bentonita. **Química Nova**, v. 32, p. 2006-2010, 2009.
- ARSLAN-ALATON, I.; GURSOY, B. H.; SCHMIDT, J.-E. Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. **Dyes and Pigments**, v. 78, n. 2, p. 117-130, 2008/08/01/ 2008.
- ASGHER, M. Biosorption of Reactive Dyes: A Review. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 223, n. 5, p. 2417-2435, 2012.
- AZHA, S. F.; SHAHADAT, M.; ISMAIL, S. Acrylic polymer emulsion supported bentonite clay coating for the analysis of industrial dye. **Dyes and Pigments**, v. 145, p. 550-560, 2017/10/01/ 2017.
- BAHERS, T. L.; RÉRAT, M.; SAUTET, P.; LYON, U. D.; CLAUDE, U.; LYON, B.; LYON, E. N. S.; DE, C. N.; SCIENTIFIQUE, R.; CEDEX, L. Semiconductors used in Photovoltaic and Photocatalytic devices : Assessing Fundamental Properties from DFT . **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, p. 5997-6008, 2014.
- BALAMURUGAN, B.; THIRUMARIMURUGAN, M.; KANNADASAN, T. Anaerobic degradation of textile dye bath effluent using Halomonas sp. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 10, p. 6365-6369, 2011/05/01/ 2011.
- BARAK, P. Double Layer Theory Prediction Al-Ca Exchange on Clay and Soil. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 133, n. 2, p. 479-490, 1989.
- BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; OLIVEIRA, A. D. D.; MELO, T. J. A. D. Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional. **Cerâmica**, v. 52, p. 264-268, 2006.
- BAYOT, D.; DEGAND, M.; TINANT, B.; DEVILLERS, M. Spectroscopic and structural characterizations of water-soluble peroxo complexes of niobium(V) with N-containing heterocyclic ligands. **Inorganica Chimica Acta**, v. 359, n. 5, p. 1390-1394, 2006/03/20/ 2006.

BELTRAME, L. T. C. **Sistemas Microemulsionados Aplicados À Remoção da Cor de Efluentes Têxteis.** . 2006. 184 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

BERGAMINI, R. B. M.; AZEVEDO, E. B.; ARAÚJO, L. R. R. D. Heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous TiO₂ suspensions: Decolorization kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 149, n. 1, p. 215-220, 2009/07/01/ 2009.

BERTAGNOLLI, C.; KLEINUBING, S. J.; SILVA, M. Preparation and characterization of a Brazilian bentonite clay for removal of copper in porous beds. **Applied Clay Science** v. 53, n. 1, p. 73-79, 2011.

BERTOLINI, M. J.; ZAGHETE, M. A.; GIMENES, R.; PAIVA-SANTOS, C. O. Characterization of amorphous niobium silicates powders synthesized by polymeric precursor method. **Materials Letters**, v. 59, n. 24, p. 3196-3199, 2005/10/01/ 2005.

BHARATHKUMAR, S.; SAKAR, M.; PONPANDIAN, N.; BALAKUMAR, S. Dual oxidation state induced oxygen vacancies in Pr substituted BiFeO₃ compounds: An effective material activation strategy to enhance the magnetic and visible light-driven photocatalytic properties. **Materials Research Bulletin**, v. 101, p. 107-115, 2018/05/01/ 2018.

BRAGA, V. S.; GARCIA, F. A. C.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L. Phase transition in niobium pentoxide supported on silica-alumina. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 92, n. 3, p. 851-855, June 01 2008.

BRASIL. **Ministério do Meio Ambiente : Resolução CONAMA nº 430, de 13 de Maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente** Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. 430 2011.

BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. **Crystal Structures of Clay Minerals and their Identification.** London: Mineralogical Society, 1980.

BURCHAM, L. J.; DATKA, J.; WACHS, I. E. In Situ Vibrational Spectroscopy Studies of Supported Niobium Oxide Catalysts. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 29, p. 6015-6024, 1999/07/01 1999.

CAETANO, E. H. **CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DE ARGILAS BENTONÍTIAS.** 2015. 92 f. (Mestrado em Química). Programa de Pós Graduação em Química Aplicada, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2015.

CARDOSO, N. F.; LIMA, E. C.; PINTO, I. S.; AMAVISCA, C. V.; ROYER, B.; PINTO, R. B.; ALENCAR, W. S.; PEREIRA, S. F. P. Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 4, p. 1237-1247, 2011/04/01/ 2011.

CARRADO, K. A.; XU, L.; GREGORY, D. M.; SONG, K.; SEIFERT, S.; BOTTO, R. E. Crystallization of a Layered Silicate Clay as Monitored by Small-Angle X-ray Scattering and NMR. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 10, p. 3052-3059, 2000/10/01 2000.

CASANOVA MONTEIRO, F.; DE JESUS CUBAS, P.; SENA KOSERA, V.; HAAS LEANDRO MONTEIRO, J. F.; FUJIWARA, S. T. Photocatalytic activity of BiFeO₃ in pellet form synthesized using solid state reaction and modified Pechini method. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 367, p. 390-396, 2018/12/01/ 2018.

CASTRO, D. C.; CAVALCANTE, R. P.; JORGE, J.; MARTINES, M. A. U.; OLIVEIRA, L. C. S.; CASAGRANDE, G. A.; JR., A. M. Synthesis and Characterization of Mesoporous Nb₂O₅ and Its Application for Photocatalytic Degradation of the Herbicide Methylviologen. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, n. 2, p. 303-316, 2016.

COELHO, C.; AZAIS, T.; BONHOMME-COURY, L.; MAQUET, J.; MASSIOT, D.; BONHOMME, C. Application of the MAS-J-HMQC experiment to a new pair of nuclei {²⁹Si, ³¹P}: Si₅O(PO₄)₆ and SiP₂O₇ polymorphs. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 179, n. 1, p. 114-119, 3// 2006.

DALLAGO, R. M.; DOMENECH, F.; REOLON, J.; DI LUCCIO, M.; EGUES, S. M. D. S. Estudo da degradação fotocatalítica de dimetil dissulfeto: avaliação estatística do efeito do pH da temperatura e concentração do contaminante orgânico. **Química Nova**, v. 32, p. 343-347, 2009.

DASH, J. K.; CHEN, L.; TOPKA, M. R.; DINOLFO, P. H.; ZHANG, L. H.; KISSLINGER, K.; LU, T. M.; WANG, G. C. A simple growth method for Nb₂O₅ films and their optical properties. **RSC Advances**, v. 5, n. 45, p. 36129-36139, 2015.

DE LAZARO, S. R.; RIBEIRO, R. A. P.; LACERDA, L. H. D. S. **Teoria do Funcional de Densidade e propriedades dos materiais**. Editora CRV, 2018. 166.

DE LEÓN, M. A.; CASTIGLIONI, J.; BUSSI, J.; SERGIO, M. Catalytic activity of an iron-pillared montmorillonitic clay mineral in heterogeneous photo-Fenton process. **Catalysis Today**, v. 133-135, p. 600-605, 4// 2008.

DE MATTOS AMADIO, T.; HOTZA, D.; BATISTA RODRIGUES NETO, J.; BLOSI, M.; COSTA, A. L.; DONDI, M. Bentonites functionalized by impregnation with TiO₂, Ag, Pd and Au nanoparticles. **Applied Clay Science**, v. 146, p. 1-6, 2017/09/15/ 2017.

DE MORAES, N. P.; SILVA, F. N.; DA SILVA, M. L. C. P.; CAMPOS, T. M. B.; THIM, G. P.; RODRIGUES, L. A. Methylene blue photodegradation employing hexagonal prism-shaped niobium oxide as heterogeneous catalyst: Effect of catalyst dosage, dye concentration, and radiation source. **Materials Chemistry and Physics**, v. 214, p. 95-106, 2018/08/01/ 2018.

DE PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; VALENZUELA DÍAZ, F. R. Organoclays: Properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 1-2, p. 8-24, 12// 2008.

DELEUZE, M.; GOIFFON, A.; IBANEZ, A.; PHILIPPOT, E. Solvent Influence on Kinetics and Dissolution Mechanism of Quartz in Concentrated Basic Media (NaOH, KOH, LiOH). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 118, n. 2, p. 254-260, 1995/09/01/ 1995.

DIAS, M. L.; FERNANDES, R. M.; CUNHA, R. H.; JACONIS, S.; SILVINO, A. C. Highly filled clay polypropylene nanocomposites prepared by in situ polymerization with clay-

supported magnesium/titanium catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 403, n. 1–2, p. 48–57, 8/22/ 2011.

DJOUADI, L.; KHALAF, H.; BOUKHATEM, H.; BOUTOUMI, H.; KEZZIME, A.; SANTABALLA, J. A.; CANLE, M. Degradation of aqueous ketoprofen by heterogeneous photocatalysis using $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ –Montmorillonite nanocomposites under simulated solar irradiation. **Applied Clay Science**, v. 166, p. 27–37, 2018/12/15/ 2018.

ESTEVES, A.; OLIVEIRA, L. C. A.; RAMALHO, T. C.; GONCALVES, M.; ANASTACIO, A. S.; CARVALHO, H. W. P. New materials based on modified synthetic Nb_2O_5 as photocatalyst for oxidation of organic contaminants. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 3, p. 330–332, 2008/12/15/ 2008.

FERNÁNDEZ, R.; RUIZ, A. I.; CUEVAS, J. The role of smectite composition on the hyperalkaline alteration of bentonite. **Applied Clay Science**, v. 95, n. 0, p. 83–94, 6/ 2014.

FERRARI-LIMA, A. M.; MARQUES, R. G.; GIMENES, M. L.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Synthesis, characterisation and photocatalytic activity of N-doped TiO_2 – Nb_2O_5 mixed oxides. **Catalysis Today**, v. 254, p. 119–128, 2015/10/01/ 2015.

FLORENCIO, T. D. M.; MALPASS, G. R. P. A brief explanation about environmental licenses in Brazil. **American Chemical Society**, v. The Nexus, 2014.

FOX, M. A.; DULAY, M. T. Heterogeneous photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 93, p. 341–357, 1993.

FURUKAWA, S.; OHNO, Y.; SHISHIDO, T.; TERAMURA, K.; TANAKA, T. Selective Amine Oxidation Using Nb_2O_5 Photocatalyst and O_2 . **ACS Catalysis**, v. 1, n. 10, p. 1150–1153, 2011/10/07 2011.

GAO, N.; QUAN, C.; MA, Y.; HAN, Y.; WU, Z.; MAO, W.; ZHANG, J.; YANG, J.; LI, X. A.; HUANG, W. Experimental and first principles investigation of the multiferroics BiFeO_3 and $\text{Bi}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_3$: Structure, electronic, optical and magnetic properties. **Physica B: Condensed Matter**, v. 481, p. 45–52, 2016/01/15/ 2016.

GARCÍA-SANCHO, C.; RUBIO-CABALLERO, J. M.; MÉRIDA-ROBLES, J. M.; MORENO-TOST, R.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; MAIRELES-TORRES, P. Mesoporous Nb_2O_5 as solid acid catalyst for dehydration of d-xylose into furfural. **Catalysis Today**, v. 234, n. Supplement C, p. 119–124, 2014/10/01/ 2014.

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 9, p. 1–12, 2008a.

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 9, n. 1, p. 1–12, 2008/03/01/ 2008b.

GEISSEN, V.; MOL, H.; KLUMPP, E.; UMLAUF, G.; NADAL, M.; VAN DER PLOEG, M.; VAN DE ZEE, S. E. A. T. M.; RITSEMA, C. J. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. **International Soil and Water Conservation Research**, v. 3, n. 1, p. 57-65, 2015/03/01/ 2015.

GIBSON, C. E.; KELEBEK, S.; AGHAMIRIAN, M. Niobium oxide mineral flotation: A review of relevant literature and the current state of industrial operations. **International Journal of Mineral Processing**, v. 137, p. 82-97, 2015/04/10/ 2015.

GRIM, E. R. **Clay Mineralogy**. 1 ed. Nova York: McGraw-Hill Book Company, Inc., 1953.

GRIM, E. R. Clay Mineralogy. **Science**, v. 135, p. 890, 1962.

GU, Y.; ZHAO, J.; ZHANG, W.; ZHENG, H.; LIU, L.; CHEN, W. Structural transformation and multiferroic properties of Sm and Ti co-doped BiFeO₃ ceramics with Fe vacancies. **Ceramics International**, v. 43, n. 17, p. 14666-14671, 2017/12/01/ 2017.

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

GUERRA, D. L.; LEMOS, V. P.; ANGÉLICA, R. S.; AIROLDI, C. Influência da razão Al/argila no processo de pilarização de esmectita. **Cerâmica**, v. 52, p. 200-206, 2006.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2313-2342, 2009/06/01/ 2009.

HASS CAETANO LACERDA, E.; MONTEIRO, F. C.; KLOSS, J. R.; FUJIWARA, S. T. Bentonite clay modified with Nb₂O₅: An efficient and reused photocatalyst for the degradation of reactive textile dye. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 388, p. 112084, 2020/02/01/ 2020.

HE, Z.; LIN, L.; SONG, S.; XIA, M.; XU, L.; YING, H.; CHEN, J. Mineralization of C.I. Reactive Blue 19 by ozonation combined with sonolysis: Performance optimization and degradation mechanism. **Separation and Purification Technology**, v. 62, n. 2, p. 376-381, 2008/09/01/ 2008.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995/01/01 1995.

HUAZHONG, S.; MA, Y.; WANG, Z.; MAO, W.; CHU, L.; JIANPING, Y.; QIANG, W.; YONGGANG, M.; RONGFANG, S.; XING'AO, L. Structural, Optical and Multiferroic Properties of (Nd, Zn)-Co-doped BiFeO₃ Nanoparticles. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism** v. 30, n. 11, p. 3027-3034, 2017.

IGNACHEWSKI, F.; FUJIWARA, S. T.; CÓTICA, L. F.; CARNEIRO, L. M.; TAUCHERT, E.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes reativos por processo foto-fenton envolvendo o uso de peneira molecular 4A modificada com Fe³⁺. **Química Nova**, v. 33, p. 1640-1645, 2010.

ILISZ, I.; DOMBI, A.; MOGYOROSI, K.; FARKAS, A.; DEKANY, I. **Removal of 2-Chlorophenol From Water by Adsorption Combined With TiO₂ Photocatalysis.** 2002. 247-256.

ISMAIL, A. A.; BAHNEMANN, D. W. Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 128, p. 85-101, 2014/09/01/ 2014.

JACOBS, L. C. V.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Degradação fotoeletroquímica do corante azul QR 19 em solução aquosa. **Química Nova**, v. 35, p. 895-899, 2012.

JIAN, J.; JIANG, G.; VAN DE KROL, R.; WEI, B.; WANG, H. Recent advances in rational engineering of multinary semiconductors for photoelectrochemical hydrogen generation. **Nano Energy**, v. 51, p. 457-480, 2018/09/01/ 2018.

JING, T.; DAI, Y.; MA, X.; WEI, W.; HUANG, B. Electronic Structure and Photocatalytic Water-Splitting Properties of Ag₂ZnSn(S_{1-x}Se_x)₄. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, p. 27900-27908, 2015.

KHALAF, H.; BOURAS, O.; PERRICHON, V. Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite. **Microporous Materials**, v. 8, n. 3, p. 141-150, 1997/02/01/ 1997.

KHAN, A. M. R.; BERA, B.; MAITI, H. S. I. Dispersibility of robust alumina particles in non-aqueous solution. **Ceramics International** v. 34, n. 3, p. 523-529, 2008.

KHATAEE, A.; KAYAN, B.; GHOLAMI, P.; KALDERIS, D.; AKAY, S. Sonocatalytic degradation of an anthraquinone dye using TiO₂-biochar nanocomposite. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 39, p. 120-128, 2017/11/01/ 2017.

KLOSS, E. H. C. J. R.; FUJIWARA, S. T. **REMEDIÇÃO DE EFLUENTES E CORANTES TÊXTEIS POR MEIO DE REAÇÃO FOTOCATALÍTICA UTILIZANDO UMA MATRIZ HOSPEDEIRA DE ARGILA COM PENTÓXIDO DE NÍOBIO.** Instituto Nacional da Propriedade Industrial. GROSSA, U. E. D. P. Brasil. BR 10 2018 068174 5 2018.

KWOK, H. L. **Electronic Materials.** Boston: PWS Publishing Company, 1997. 448.

LACERDA, L. H. D. S.; LAZARO, S. R. D. Ba-DOPED ZnO MATERIALS: A DFT SIMULATION TO INVESTIGATE THE DOPING EFFECT ON FERROELECTRICITY. **Química Nova**, v. 39, p. 261-266, 2016.

LACERDA, L. H. S.; DE LAZARO, S. R.; RIBEIRO, R. A. P. Theoretical investigation of optical and structural properties of Ba-doped ZnO material. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 97, p. 012005, 2015/11/11 2015.

LAZARO, S. R. D.; RIBEIRO, R. A. P.; LACERDA, L. H. D. S. Quantum Chemistry Applied to Photocatalysis with TiO₂. In: JANUS, M. (Ed.). **Titanium Dioxide**. Rijeka: InTech, 2017. p.Ch. 09.

LÁZARO, S. R. D.; RIBEIRO, R. A. P.; LACERDA, L. H. D. S. Quantum Chemistry Applied to Photocatalysis with TiO₂. In: JANUS, M. (Ed.). **Titanium Dioxide**. Rijeka: IntechOpen, 2017. p.211-227.

LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M. L. Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas. **Cerâmica**, v. 54, p. 303 - 308, 2008.

LEITE, S. Q. M.; DIEGUEZ, L. C.; SAN GIL, R. A. S.; MENEZES, S. M. C. D. Pilarização de esmectita brasileira para fins catalíticos. Emprego de argila pilarizada na alquilação de benzeno com 1-dodeceno. **Química Nova**, v. 23, p. 149-154, 2000.

LI, G.; PARK, S.; RITTMANN, B. E. Degradation of reactive dyes in a photocatalytic circulating-bed biofilm reactor. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 109, n. 4, p. 884-893, 2012.

LI, R.; LI, C. Chapter One - Photocatalytic Water Splitting on Semiconductor-Based Photocatalysts. In: SONG, C. (Ed.). **Advances in Catalysis**: Academic Press, 2017. p.1-57.

LIU, E.; SARKAR, B.; WANG, L.; NAIDU, R. Copper-complexed clay/poly-acrylic acid composites: Extremely efficient adsorbents of ammonia gas. **Applied Clay Science**, v. 121-122, p. 154-161, 2016/03/01/ 2016.

Live Niobium Price, News and Articles. niobiumprice.com, 2020. Acesso em: 15/01/2020.

LOPES, O. F.; MENDONÇA, V. R. D.; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. ÓXIDOS DE NIÓBIO: UMA VISÃO SOBRE A SÍNTESE DO Nb₂O₅ E SUA APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA. **Química Nova**, v. 38, p. 106-117, 2015.

LOPES, O. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Synthesis of Nb₂O₅ nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A mechanistic study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, p. 800-808, 1// 2014.

LOTITO, A. M.; DE SANCTIS, M.; DI IACONI, C.; BERGNA, G. Textile wastewater treatment: aerobic granular sludge vs activated sludge systems. **Water research**, v. 54, p. 337-346, 2014/05// 2014.

MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in clay mineral studies. **Vibrational Spectroscopy**, v. 31, n. 1, p. 1-10, 2003/01/15/ 2003.

MADEJOVÁ, J.; GATES, W. P.; PETIT, S. Chapter 5 - IR Spectra of Clay Minerals. In: GATES, W. P.; KLOPPROGGE, J. T.; MADEJOVÁ, J. e BERGAYA, F. (Ed.). **Developments in Clay Science**: Elsevier, 2017. p.107-149.

MALLAKPOUR, S.; DINARI, M. Preparation and characterization of new organoclays using natural amino acids and Cloisite Na⁺. **Applied Clay Science**, v. 51, n. 3, p. 353-359, 2// 2011.

MEUNIER, A. **Clays**. Berlin: Springer, 2005.

MONIZ, S. J. A.; SHEVLIN, S. A.; MARTIN, D. J.; GUO, Z.-X.; TANG, J. Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting - a critical review. **Energy & Environmental Science**, v. 8, n. 3, p. 731-759, 2015.

MURTAZA, T.; ALI, J.; KHAN, M. S.; ASOKAN, K. Structural, electrical and magnetic properties of multiferroic BiFeO₃-SrTiO₃ composites. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, n. 3, p. 2110-2119, 2018.

NAVALON, S.; ALVARO, M.; GARCIA, H. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 1-2, p. 1-26, 8/31/ 2010.

NIKOLOPOULOU, A.; PAPOULIS, D.; KOMARNENI, S.; TSOLIS-KATAGAS, P.; PANAGIOTARAS, D.; KACANDES, G. H.; ZHANG, P.; YIN, S.; SATO, T. Solvothermal preparation of TiO₂/saponite nanocomposites and photocatalytic activity. **Applied Clay Science**, v. 46, n. 4, p. 363-368, 2009/12/01/ 2009.

NOGUEIRA, F. G. E.; LOPES, J. H.; SILVA, A. C.; LAGO, R. M.; FABRIS, J. D.; OLIVEIRA, L. C. A. Catalysts based on clay and iron oxide for oxidation of toluene. **Applied Clay Science**, v. 51, n. 3, p. 385-389, 2011/02/01/ 2011.

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

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A. D.; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v. 30, p. 400-408, 2007.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 12, p. 3603-3624, 1999/12/08 1999.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Formation of the nanocrystalline mesoporous niobium-silicon oxynitride. **Catalysis Today**, v. 118, n. 3-4, p. 410-415, 12/15/ 2006.

O'DELL, L. A.; SAVIN, S. L. P.; CHADWICK, A. V.; SMITH, M. E. A ²⁷Al MAS NMR study of a sol-gel produced alumina: Identification of the NMR parameters of the θ -Al₂O₃ transition alumina phase. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 31, n. 4, p. 169-173, 7// 2007.

OKOYE, C.; OKEY-ONYESOLU, C.; D. C, C.; C. C, A. Adsorptive Removal of Bromophenol Blue Dye from Aqueous Solution using Acid Activated Clay. **International Journal of Scientific Research and Management**, v. 6, n. 3, p. 1-15, 2018.

OLIVEIRA, A. C. P. C. H. D.; RIBEIRO, N. M. EFEITO DE MICROONDAS NA ESTRUTURA CRISTALINA E NA ATIVIDADE CATALÍTICA DE ARGILAS. **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 562-568, 26/02/2008 2008.

ÖZTOP, B.; SHAHWAN, T. Modification of a montmorillonite-illite clay using alkaline hydrothermal treatment and its application for the removal of aqueous Cs⁺ ions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 295, n. 2, p. 303-309, 2006/03/15/ 2006.

PAN, H. Principles on design and fabrication of nanomaterials as photocatalysts for water-splitting. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 584-601, 2016/05/01/ 2016.

PAULINO, T. R. S.; ARAÚJO, R. D. S.; SALGADO, B. C. B. Estudo de oxidação avançada de corantes básicos via reação Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$). **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 20, p. 347-352, 2015.

PEREIRA, P. M.; LEMOS, V. P.; RODRIGUES, E.; FAIAL, K. C. F. Adsorção de molibdato em minerais de argilas naturais e modificadas com ácido sulfúrico, ácido húmico e uréia. **Cerâmica**, v. 59, p. 170-180, 2013.

PEREZ, F. Inovações em Produtos Defloculantes para Barbotinas Cerâmicas de Via Úmida. **Cerâmica Industrial**, v. 12, n. 4, p. 31-33, 2007.

PETRIE, B.; BARDEN, R.; KASPRZYK-HORDERN, B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. **Water Research**, v. 72, p. 3-27, 2015/04/01/ 2015.

PRADO, A. G. S.; BOLZON, L. B.; PEDROSO, C. P.; MOURA, A. O.; COSTA, L. L. Nb_2O_5 as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, n. 3-4, p. 219-224, 8/8/ 2008.

RABELLO, M. S. **Aditivção de Polímeros**. 1º edição. São Paulo: 2000. 244.

RAMAN, C. D.; KANMANI, S. Textile dye degradation using nano zero valent iron: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 177, p. 341-355, 2016/07/15/ 2016.

RAVELLI, D.; DONDI, D.; FAGNONI, M.; ALBINI, A. Photocatalysis. A multi-faceted concept for green chemistry. **Chemical Society reviews**, v. 38, p. 1999-2011, 2009.

RIBEIRO, B. T.; LIMA, J. M. D.; CURI, N.; OLIVEIRA, G. C. D.; LIMA, P. L. T. Cargas superficiais da fração argila de solos influenciadas pela vinhaça e fósforo. **Química Nova**, v. 34, p. 5-10, 2011.

RISTIĆ, M.; POPOVIC, S.; MUSIC, S. **Sol-gel synthesis and characterization of Nb_2O_5 powders**. 2004. 2658-2663.

RODRIGUES, L. A. D. S.; FIGUEIRAS, A.; VEIGA, F.; DE FREITAS, R. M.; NUNES, L. C. C.; DA SILVA FILHO, E. C.; DA SILVA LEITE, C. M. The systems containing clays and clay minerals from modified drug release: A review. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 103, n. 0, p. 642-651, 3/1/ 2013.

SAHU, K. R.; DE, U. Role of Nb_2O_5 phase in the formation of piezoelectric PbNb_2O_6 . **Thermochimica Acta**, v. 589, p. 25-30, 8/10/ 2014.

SANTOS, A. P. F. **Síntese de fotocatalisadores por método de Molten Salt e termooxidação de complexos da Ti e Nb para aplicação em fotocatalise ambiental**. 2012. 77 f. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2012.

SANTOS, D. P. B.; SILVA, C. T.; ALBUQUERQUE, R. V. T. D. **Preparation, Characterization and Catalytic Evaluation of Niobium Oxide and Fe/ Nb₂O₅ based-catalysts towards Blue Dye Oxidation by using Fenton reaction** *Exatas On line*, 6: 1-10 p. 2015.

SANTOS, P. D. S. **Ciência e tecnologia das Argilas**. 2 ed. São Paulo: Edgar Blucher, 1989.

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

SERRA, P. C. D. S. F. O. A. TERRAS RARAS NO BRASIL: HISTÓRICO, PRODUÇÃO E PERSPECTIVAS. **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 753-760, 2014.

SHAIKH, S. M. R.; NASSER, M. S.; MAGZOUN, M.; BENAMOR, A.; HUSSEIN, I. A.; EL-NAAS, M. H.; QIBLAWEY, H. Effect of electrolytes on electrokinetics and flocculation behavior of bentonite-polyacrylamide dispersions. **Applied Clay Science**, v. 158, p. 46-54, 2018/06/15/ 2018.

SHU, H.; MA, Y.; WANG, Z.; MAO, W.; CHU, L.; YANG, J.; WU, Q.; MIN, Y.; SONG, R.; LI, X. A. Structural, Optical and Multiferroic Properties of (Nd, Zn)-Co-doped BiFeO₃ Nanoparticles. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 30, n. 11, p. 3027-3034, 2017/11/01 2017.

SILVA, J.; REYES, A.; ESPARZA, H.; CAMACHO, H.; FUENTES, L. BiFeO₃: A Review on Synthesis, Doping and Crystal Structure. **Integrated Ferroelectrics**, v. 126, n. 1, p. 47-59, 2011/01/01 2011.

SILVA, M. K.; MARQUES, R. G.; MACHADO, N. R. C. F.; SANTOS, O. A. A. Evaluation of Nb₂O₅ and Ag/Nb₂O₅ in the photocatalytic degradation of dyes from textile industries. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 19, p. 359-363, 2002.

SILVA, R. G. D.; ANDRADE, A. R. D. Degradation of the Dye Reactive Blue 4 by Coupled Photoassisted Electrochemistry at DSA®-Type Electrode. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, p. 857-865, 2016.

SILVESTRI, S.; GONÇALVES, M. G.; DA SILVA VEIGA, P. A.; MATOS, T. T. D. S.; PERALTA-ZAMORA, P.; MANGRICH, A. S. TiO₂ supported on *Salvinia molesta* biochar for heterogeneous photocatalytic degradation of Acid Orange 7 dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102879, 2019/02/01/ 2019.

SMART, L. E. **Solid state chemistry: an introduction**. . 3 ed. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005. 407.

SOCIETY, C. M.; BAILEY, S. W. **Clays and Clay Minerals. Proceedings of the Fifteenth Conference, Pittsburgh, Pennsylvania, Conducted by the Clay Minerals Society. S.W. Bailey, Editor, Etc.** Oxford, 1967.

SOUZA, K. C. D.; ANTUNES, M. L. P.; CONCEIÇÃO, F. T. D. Adsorção do corante Reativo Azul 19 em solução aquosa por lama vermelha tratada quimicamente com peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, v. 36, p. 651-656, 2013.

SOUZA, K. V. D.; PERALTA-ZAMORA, P.; ZAWADZKI, S. F. Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos Fenton. **Química Nova**, v. 31, p. 1145-1149, 2008.

SOUZA, K. V. D.; ZAMORA, P. G. P.; ZAWADZKI, S. F. Esferas de quitosana/Fe na degradação do corante Azul QR-19 por processos foto-Fenton utilizando luz artificial ou solar. **Polímeros**, v. 20, p. 210-214, 2010.

TANABE, K. Application of niobium oxides as catalysts. **Catalysis Today**, v. 8, n. 1, p. 1-11, 1990/10/25/ 1990.

TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. **physica status solidi (b)**, v. 15, n. 2, p. 627-637, 1966.

TEH, C. M.; MOHAMED, A. R. Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 5, p. 1648-1660, 2011/02/03/ 2011.

TEIXEIRA-NETO, É.; TEIXEIRA-NETO, Â. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, p. 809-817, 2009.

ULTRACKI, L. A. **Clay Containing Polymeric Nanocomposites**. 1 ed. Rapra Technology Limited Shawbury, 2004.

VAIZO ULLAR, A. M. Comparing Photocatalytic Activity of ZnO and Nanospherical ZnO/Bentonite Catalyst: Preparation, Structural Characterization and their Photocatalytic Performances using Oxytetracycline Antibiotic in Aqueous Solution. **Journal of the Mexican Chemical Society**, v. 62, 2018.

VALERIE A. BELL, V. R. C., AND GAIL D. HODGE. EFFECT OF PELLET PRESSING ON THE INFRARED SPECTRUM OF KAOLINITE **Clays and Clay Minerals**, v. 39, n. 3, p. 290-292, 1991.

WEST, A. R. **Basic solid state chemistry**. 2 ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2006. 480.

WILKINSON, N.; METAXAS, A.; QUINNEY, C.; WICKRAMARATNE, S.; REINEKE, T. M.; DUTCHER, C. S. pH dependence of bentonite aggregate size and morphology on polymer-clay flocculation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 537, p. 281-286, 2018/01/20/ 2018.

WU, C. G.; DEGROOT, D. C.; MARCY, H. O.; SCHINDLER, J. L.; KANNEWURF, C. R.; BAKAS, T.; PAPAETHYMIU, V.; HIRPO, W.; YESINOWSKI, J. P. Reaction of Aniline with FeOCl. Formation and Ordering of Conducting Polyaniline in a Crystalline Layered Host. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 36, p. 9229-9242, 1995/09/01 1995.

YANG, Y.; NIU, S.; HAN, D.; LIU, T.; WANG, G.; LI, Y. Progress in Developing Metal Oxide Nanomaterials for Photoelectrochemical Water Splitting. **Advanced Energy Materials**, v. 7, n. 19, p. 1700555, 2017/10/01 2017.

ZAMPARAS, M.; GIANNI, A.; STATHI, P.; DELIGIANNAKIS, Y.; ZACHARIAS, I. Removal of phosphate from natural waters using innovative modified bentonites. **Applied Clay Science**, v. 62-63, p. 101-106, 2012/07/01/ 2012.

ZENG, G. H.; WANG, D. Z.; YU, A. B.; LU, G. Q. Synthesis of polymer Montmorillonite Nanocomposites by In Situ Intercalative Polymerization. **Nanotechnology**, v. 13, p. 549 - 553, 2002.

ZHANG, Y.; WANG, J.; REN, J.; LIU, X.; LI, X.; XIA, Y.; LU, G.; WANG, Y. Mesoporous niobium phosphate: an excellent solid acid for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in water. **Catalysis Science & Technology**, v. 2, n. 12, p. 2485-2491, 2012.

ZHAO, Y.; ZHOU, X.; YE, L.; CHI EDMAN TSANG, S. Nanostructured Nb₂O₅ catalysts. **Nano Reviews**, v. 3, n. 1, p. 17631, 2012/01/01 2012.

ZHOU, W.; REN, L.; ZHU, L. Reducement of cadmium adsorption on clay minerals by the presence of dissolved organic matter from animal manure. **Environmental Pollution**, v. 223, p. 247-254, 4// 2017.

ZHOU, Y.; QIU, Z.; LÜ, M.; ZHANG, A.; MA, Q. Preparation and characterization of porous Nb₂O₅ nanoparticles. **Materials Research Bulletin**, v. 43, n. 6, p. 1363-1368, 2008/06/03/ 2008.

ZHU, R.; ZHOU, Q.; ZHU, J.-X.; XI, Y.; HE, H. Organo-Clays As Sorbents of Hydrophobic Organic Contaminants: Sorptive Characteristics and Approaches to Enhancing Sorption Capacity. **Clay and Clay Minerals** v. 63, n. 3, p. 199-221, 2015.

ZIOLEK, M. Niobium-containing catalysts—the state of the art. **Catalysis Today**, v. 78, n. 1, p. 47-64, 2003/02/28/ 2003.

ZIOLEK, M.; SOBCZAK, I. The role of niobium component in heterogeneous catalysts. **Catalysis Today**, v. 285, p. 211-225, 2017/05/01/ 2017.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v. 21, p. 319-325, 1998.

ZONG, X.; LI, C. 7 - Photocatalytic water splitting on metal oxide-based semiconductor photocatalysts. In: VÉDRINE, J. C. (Ed.). **Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis**: Elsevier, 2018. p.355-399.