



## UTILIZAÇÃO DE PÓ DE ROCHA COM Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: ALTERNATIVA PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

## ROCK POWDER WITH Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: AN ALTERNATIVE FOR THE TREATMENT OF INDUSTRIAL EFFLUENTS

Lariana Negrão Beraldo de Almeida<sup>1</sup>, Laura Santos Ribas<sup>2</sup>, Diogo Inglês Zarpellon<sup>2</sup>, Daniele Toniolo Dias<sup>2</sup>, Onelia Aparecida Andreo dos Santos<sup>3</sup>, Giane Gonçalves Lenzi<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidade do Oeste Paulista – UNOESTE, Presidente Prudente, SP. <sup>2</sup>Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR. <sup>3</sup> Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá, PR.

E-mail: [beraldolariana@gmail.com](mailto:beraldolariana@gmail.com), [laurasantosribas@gmail.com](mailto:laurasantosribas@gmail.com),  
[diogoz20@gmail.com](mailto:diogoz20@gmail.com), [danieletdias@utfpr.edu.br](mailto:danieletdias@utfpr.edu.br), [oneliaandreo@hotmail.com](mailto:oneliaandreo@hotmail.com),  
[gianeg@utfpr.edu.br](mailto:gianeg@utfpr.edu.br)

**RESUMO** - Nesta presente pesquisa, avaliou-se o uso de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e pó de rocha, um subproduto proveniente de pedreiras, como fotocatalisadores na descoloração de efluente sintético. Os materiais foram usados isoladamente em sua forma pura e também combinados, por impregnação úmida, em diferentes proporções (20,50,80% em peso) para identificar se sua sinergia afetaria positivamente a descoloração. As técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura, Difração de Raios X, Adsorção e Dessorção de N<sub>2</sub> e Espectroscopia Fotoacústica foram empregadas para caracterização dos materiais. Os materiais puros demonstraram ser excelentes fotocatalisadores nos ensaios experimentais, entretanto, a mistura de pó de rocha com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> prejudicou a eficácia na descoloração do corante CI Yellow Basic 96. A caracterização de espectroscopia fotoacústica indicou que a combinação dos materiais alterou a banda de absorção, comprometendo sua ação catalítica. Apesar disso, ambos os materiais, quando usados isoladamente, alcançaram alta descoloração (PR: 85%, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 97%), destacando seu potencial no tratamento de efluentes contendo corante.

**Palavras-chave:** nióbio, corante, pedreira.

### ABSTRACT

In this research, the use of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and rock dust was evaluated as photocatalysts in the discoloration of synthetic effluent. The materials were used alone in their pure form and also combined, by wet impregnation, in different proportions to identify whether their synergy would positively affect the discoloration. Scanning Electron Microscopy, X-Ray Diffraction, N<sub>2</sub> Adsorption and Desorption and Photoacoustic Spectroscopy were used to characterize the materials. The pure materials proved to be excellent photocatalysts in the experimental tests, however, the mixture of rock powder with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> impaired the efficiency in the discoloration of the CI Yellow Basic 96 dye. The characterization of photoacoustic spectroscopy indicated that the combination of materials altered the absorption, compromising its catalytic action. Despite this, both materials, when used alone, achieved high discoloration (PR: 85%, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 97%), highlighting their potential in the treatment of effluents containing dye.

**Keywords:** Niobium, dye, quarry

## INTRODUÇÃO

A preocupação com a saúde do meio ambiente é um tema em constante discussão e evolução. No contexto das questões voltadas à qualidade das águas, inúmeras investigações evidenciam as particularidades, bem como os prós e contras, associados a cada metodologia empregada no tratamento de efluentes, água destinada ao consumo humano, e a água passível de reutilização, entre outras aplicações.

Águas residuais contendo corantes, quando destinadas a corpos d'água sem o devido tratamento, podem causar sérios problemas ambientais, incluindo a limitação da penetração da luz solar, redução das taxas de fotossíntese e, por conseguinte, a diminuição dos níveis de oxigênio dissolvido, resultando em prejuízos à vida aquática (Lellis *et al.*, 2019) e causando preocupação e busca por processos que retirem, de outros compostos, a coloração da água.

Existem muitos processos que podem ser utilizados para o tratamento desses efluentes, dentre os Processos Oxidativos Avançados, já amplamente utilizados no tratamento de águas, destaca-se a fotocatalise heterogênea, que é uma reação na qual um fotocatalisador é ativado por meio de radiação artificial ou natural promovendo a movimentação de elétrons da banda de valência para a banda de condução, resultando na formação de lacunas na banda de valência. Essas lacunas, por sua vez, ao oxidarem moléculas de água aderidas à superfície do material, originam radicais hidroxila (HO•), os quais, possuem a capacidade de reagir e degradar com poluentes orgânicos, como pesticidas, fármacos, corantes, entre outros (Morais *et al.*, 2021; Santos *et al.*, 2006; Thakur *et al.*, 2015).

Uma das considerações fundamentais no contexto da fotocatalise heterogênea é a seleção do material a ser utilizado como fotocatalisador. Entre os principais, já amplamente empregados em inúmeras pesquisas internacionais, estão o TiO<sub>2</sub> e o ZnO (Aggarwal *et al.*, 2017; Ramos *et al.*, 2014). No entanto, vale ressaltar que a exploração de novas sínteses e a descoberta de materiais catalíticos inovadores são fortemente incentivadas.

O Brasil se destaca como o maior produtor e exportador de nióbio, detendo cerca de 98% das reservas exploráveis mundiais de picloro, um precursor do nióbio (Josué *et al.*, 2020). Foi partir dos anos 90 que esse material passou a ganhar maior projeção no âmbito da catálise heterogênea (Lopes *et al.*, 2015) e em comparação com o TiO<sub>2</sub>, o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> demonstra maior estabilidade térmica e resistência mecânica (Usha *et al.*, 2015). Por conseguinte, o nióbio emerge como um material fotocatalítico promissor, repleto de possibilidades e características a serem exploradas.

Rochas de diversas características como ígneas ornamentais, intrusivas e extrusivas também são amplamente exploradas no Brasil. Estima-se que o perfil da produção brasileira por tipo de rocha em 2012 foi liderado pelo granito e similares, correspondendo a 49,5% da produção total de rochas ornamentais, o que equivale a uma quantidade de 4,6 milhões de toneladas (Abirochas, 2013). Como resíduos/subprodutos da exploração de rochas como o granito, existe o pó de rocha, ou também conhecido como, pó de pedra. Este material é produzido em grandes quantidades e armazenado a céu aberto, formando montes de partículas finas. A destinação desse subproduto é diversificada, sendo identificadas pesquisas que abrangem desde sua utilização na agricultura (Ramos *et al.*, 2014) até sua aplicação no tratamento de água (Ferreira *et al.*, 2019).

A utilização de novos materiais em conjunto com materiais já conhecidos como catalisadores, além de gerar benefícios financeiros quando utilizados em larga escala abre caminho para novas aplicações.

Resíduos ou subprodutos aparecem como possíveis materiais utilizados para o desenvolvimento de novos catalisadores, por exemplo, no trabalho de Silva *et al.* (2021) os autores estudaram o uso de resíduos agroindustriais (casca de acácia) como suporte para fotocatalisadores utilizados na degradação de poluentes orgânicos fenólicos, já na pesquisa de Mangrulkar *et al.* (2010) utilizaram resíduo de bauxita, proveniente da indústria do alumínio, como um novo fotocatalisador para geração de hidrogênio.

Nesse contexto, o presente estudo apresenta um subproduto, denominado pó de rocha, obtido de uma pedreira situada no Estado do Paraná - Brasil, como uma fonte de sílica e material fotocatalítico, em associação com o nióbio.

Desta forma, o objetivo deste estudo consistiu em analisar a viabilidade do subproduto de pedreira, predominantemente composto por SiO<sub>2</sub> e proveniente de rocha ígnea intrusiva em associação com o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, investigando assim, os efeitos da combinação desses óxidos na atividade fotocatalítica destinada à descoloração de efluente sintético contendo corante C.I. Basic Yellow 96.

## METODOLOGIA

Na presente pesquisa, o efluente sintético foi produzido na concentração de 10 uL L<sup>-1</sup> em água destilada e os materiais utilizados como catalisadores foram o pentóxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), e o pó de rocha (PR) fornecido por uma empresa localizada na região dos Campos Gerais no estado do Paraná - Brasil, na qual atua na comercialização de pedras e britas, usinagem de asfalto, prestação de serviços na área de terraplenagem e pavimentação.

## SÍNTESE DOS CATALISADORES

Os catalisadores foram testados tanto em suas formas originais quanto misturados pela técnica de impregnação úmida, seguindo as porcentagens descritas na Tabela 1, sendo os valores 100% os catalisadores que foram testados puros em sua forma original, não tendo passado pelo processo de síntese, apenas peneirados.

A metodologia utilizada seguiu conforme descrito em (Lenzi *et al.*, 2011). Os materiais foram peneirados a fim de se obter granulometria menor que 0,3 mm, em seguida foram pesados e posteriormente misturados com água ultrapura. Esta solução permaneceu em agitação constante por 24 horas, então o excesso de solvente (água) foi removido por meio do evaporador rotativo (com aquecimento a 90º C) e para uma secagem completa seguiu-se com os materiais para estufa com circulação e renovação de ar durante 20 horas a uma temperatura de 80ºC.

**Tabela 1.** Nomenclatura e composição dos catalisadores utilizados nas reações.

Fotocatalisador	PR %	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %
100%Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0	100
100%PR	100	0
20%PR-80%Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20	80
50%PR-50%Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	50	50
80%PR-20%Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	80	20

Fonte: (Autores, 2023).

## CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

### MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) ASSOCIADA A ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

O Equipamento para esta análise foi um microscópio eletrônico de varredura modelo VEGA 3 LMU-TESCAN com resolução de 3,0 nm, filamento de 30 kV, detectores SE e BSE retráteis, baixo vácuo (500 Pa), diâmetro interno da câmara de 230 mm e porta de abertura de 148 mm, 5 eixos platina compucêntrica, motorizada e com movimentos X: 80mm, Y: 60mm e Z: 47mm. Para a análise EDS foi utilizado o mesmo equipamento do MEV, porém equipado com um detector EDS, modelo AZTec Energy X-Act, resolução 130 eV (Oxford).

### ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA

A análise por espectroscopia fotoacústica foi realizada para obtenção da energia de *band gap* dos materiais utilizados como fotocatalisadores. Para esta análise, uma radiação passou por um monocromador até atingir a célula fotoacústica em que se encontrava a amostra, ainda nesta mesma célula havia um microfone acoplado que emitia um sinal que era captado por um amplificador sincronizado e que posteriormente fornecia a intensidade e a fase do sinal fotoacústico, esses dados foram então transferidos para um computador. Os espectros foram normalizados em relação ao sinal de carbono e a energia do *band gap* foi obtida usando o método linear conforme descrito por (Fuziki *et al.*, 2020).

### DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Nesta análise foi utilizado um difratômetro de raios X Bruker D8 Advance com Goniômetro MiniFlex 300/600, 2 a 3 a 90º, com 2º/min na varredura, 40 kV e 35 mA. O resultado obtido foi então analisado usando padrões publicados pelo ICDD (International Center for Diffraction Data).

## ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE N<sub>2</sub>

A área superficial específica (método BET, equação de Brunauer, Emmett e Teller) foi obtida utilizando um Quantachrome Instruments Analyzer com adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> a uma temperatura de -196° C. Antes de serem analisadas, as amostras foram submetidas a tratamento térmico a 60° C para eliminar a água contida nos poros dos sólidos. A área específica foi calculada pelo método B.E.T (Braunauer, Emmet e Teller).

## ENSAIOS EXPERIMENTAIS

As reações foram realizadas em um béquer de 600 mL contendo 500 mL de solução sintética contendo o corante a uma concentração de 10 uL L<sup>-1</sup>. Para manter a temperatura da solução em aproximadamente 25° C, o recipiente foi envolto por um sistema de resfriamento com passagem de água fria. A solução foi homogeneizada durante toda a reação por um agitador magnético e o sistema também teve borbulhamento de ar a uma vazão de 0,5 L min<sup>-1</sup>. A fonte de radiação foi uma lâmpada de 250 W instalada logo acima do reator.

O tempo total de cada reação foi de 3 horas e, a cada 30 minutos, alíquotas foram retiradas, centrifugadas e analisadas em espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 429 nm, previamente definido pela curva de calibração. Para definir as melhores condições operacionais, foram realizados testes com pH variando entre 2 e 8 e também pH não ajustado, com concentração de catalisador variando entre 0,5 e 6 g L<sup>-1</sup>. Para ajustes de pH, foram utilizadas soluções de HCl e NaOH.

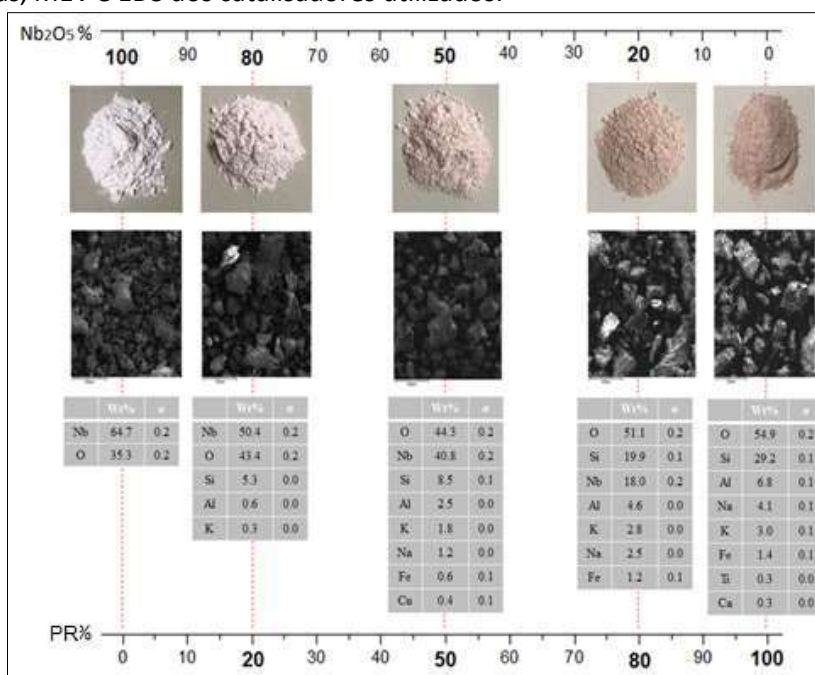
Além disso, testes de fotólise e adsorção também foram realizados. Para os testes de fotólise, seguiram-se os mesmos procedimentos já descritos, porém o sistema não possuía catalisador ou borbulhamento de ar. Já para os ensaios de adsorção não foram utilizados radiação, borbulhamento de ar e sistema de resfriamento.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A Figura 1 mostra os catalisadores sintetizados, na qual é possível perceber uma variação visível na coloração dos materiais obtidos. A rocha explorada da qual foi obtido o pó de pedra é classificada como rocha granítica ígnea intrusiva e, entre suas características, possui coloração rosada, enquanto o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é um pó de coloração branca, quando misturados em diferentes proporções conferem as diferentes cores observadas. A Figura 1 também mostra as varreduras obtidas com o MEV-EDS.

**Figura 1.** Fotografias, MEV e EDS dos catalisadores utilizados.



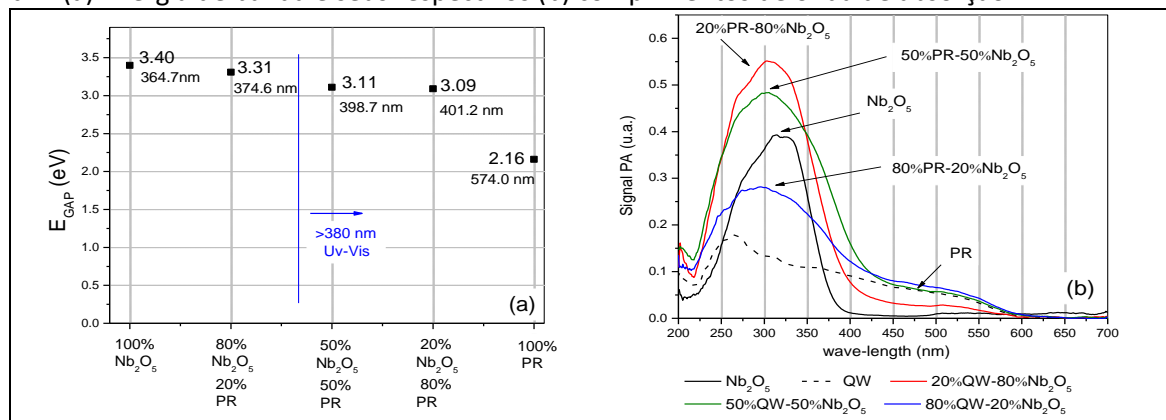
A partir dos resultados obtidos com as caracterizações realizadas, MEV e EDS, constatou-se que todas as imagens demonstram que os materiais possuem forma heterogênea (Figura 1), além disso, pode-se verificar que pó de rocha (PR) é composto por diversos elementos, sendo que Oxigênio, Silício, Alumínio e Sódio compreendem aproximadamente 94%. Muito provavelmente, esses compostos estão nos formatos de óxido de silício, óxido de alumina e óxido de sódio devido à grande quantidade de oxigênio definida superficialmente pela técnica EDS (Figura 1).

Tais substâncias são muito comuns em pedras/granitos, sendo que a média mundial de compostos presentes nesses materiais possui, entre outros compostos, aproximadamente 72,4% de  $\text{SiO}_2$ ; 14,42% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 4,12% de  $\text{K}_2\text{O}$ , 3,69% de  $\text{Na}_2\text{O}$  (Sharma; Kumar, 2016). Com relação ao  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  puro, possui características já encontradas na literatura (Fals *et al.*, 2020; Josué *et al.*, 2020).

Os valores de band gap e seus respectivos comprimentos de onda de absorção de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e PR e suas respectivas combinações em diferentes porcentagens são mostrados na Figura 2.

O valor do band gap (Figura 2) para o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pode ser comparado com a literatura existente, por se tratar de um material previamente estudado como fotocatalisador, porém dependendo de sua cristalinidade, a energia de band gap ( $E_{\text{GAP}}$ ) do nióbio pode variar de 3,2 a 5,0 eV (Nunes *et al.*, 2020). Para exemplos, temos: 3,84 (Josué *et al.*, 2020), 2,97 (Rani *et al.*, 2009), 3,0 (Boruah *et al.*, 2019) e no presente trabalho tem valor 3,4 eV.

**Figura 2.** (a) Energia de banda e seus respectivos (b) comprimentos de onda de absorção.



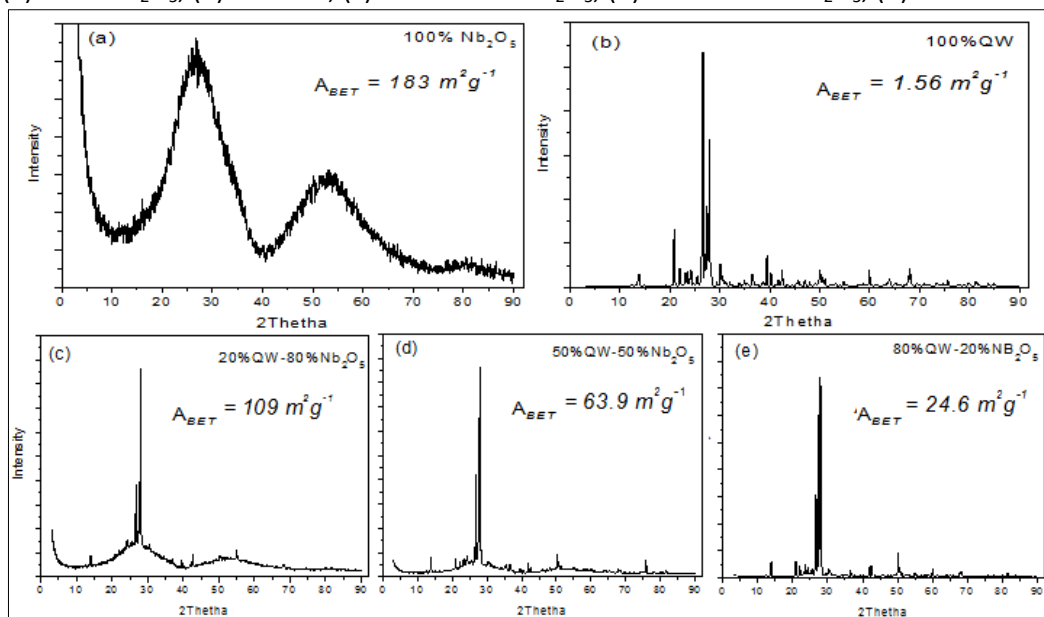
Por outro lado, o valor do band gap de PR (Figura 2), por se tratar de uma rocha natural cuja composição pode variar dependendo da região em que é explorada, existe certa dificuldade em compará-la com a literatura. Porém, esse material é composto basicamente por sílica e verificou-se que sua  $E_{\text{GAP}}$  é de, aproximadamente, 2,16 estando próximo do valor da sílica pura 2,22 eV (Arunmetha *et al.*, 2018).

A Figura (b) mostra que o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresentou uma banda larga de absorção de 220-400 nm. Aplicando o método fotoacústico de separação espectral na fase (PRPA) ao espectro do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , uma diferença de fase média de  $(17 \pm 3)^\circ$  foi observada entre dois picos de absorção diferentes. Portanto, o método PRPA indicou dois centros absorvedores na região entre 200-400 nm. O método PRPA encontrou um pico de absorção em 300 nm correspondendo à transição de transferência de carga de ligante para metal (LMCT) de  $\text{O}^{2-}$  para  $\text{Nb}^{5+}$ , e outro em cerca de 375 nm devido a nanodomínios de nióbio (provavelmente octaedro  $\text{NbO}_6$  de compartilhamento de canto).

As características de porosidade (método BET) e a análise DRX do pó de rocha e do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e das amostras sintetizadas são apresentadas na Figura 3. Os gráficos obtidos foram comparados com os padrões publicados pelo ICDD (International Center for Diffraction Data).

Pelas análises de DRX (Figura 3), foi possível identificar um difratograma amorfo para a amostra  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , e para a sílica quartzo da amostra de PR uma estrutura cristalina hexagonal. Quando os dois materiais são incorporados (catalisadores mistos), percebe-se que com o aumento da quantidade de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nas amostras, a intensidade das reflexões de difração diminui, aumentando a característica amorfa, além disso, pode-se dizer que o pico característica de materiais contendo sílica, localizado entre  $2\theta$  entre 20 e  $30^\circ$  (Anilkumar; Hoelderich, 2012; Dias;Perez-Lopez, 2021), reforça os resultados encontrados através da análise MEV-EDS.

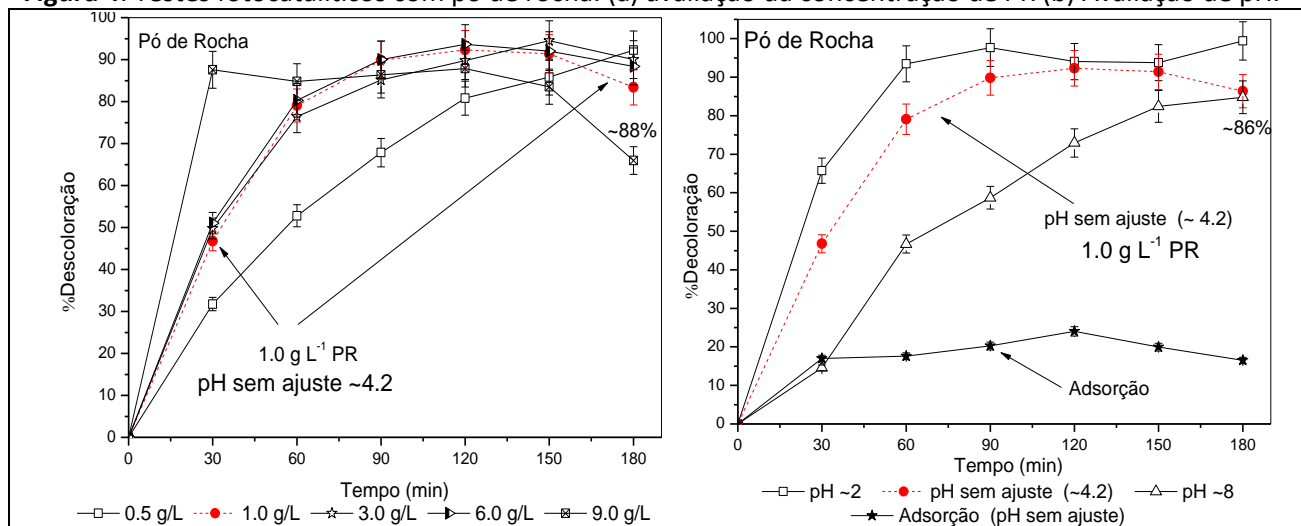
**Figura 3.** (a) 100% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (b) 100% PR, (c) 20% PR-80% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (d) 50% PR-50% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (e) 80% PR-20% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>



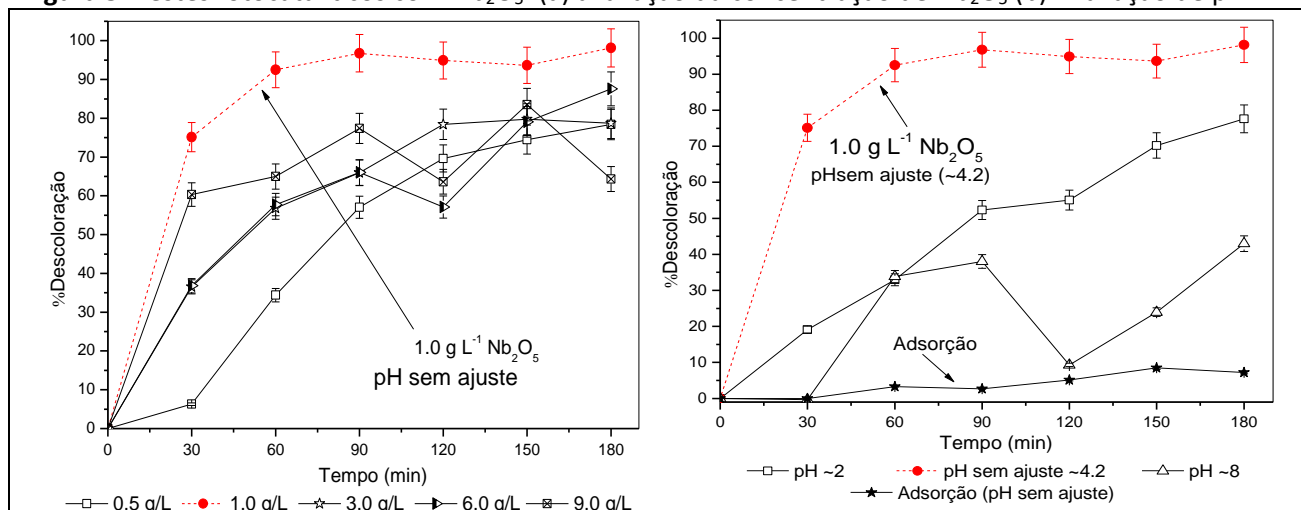
### ENSAIOS EXPERIMENTAIS

Antes de testar os óxidos mistos, foram identificadas as condições ótimas para cada catalisador em sua forma natural. A primeira variável a ser avaliada foi a concentração do catalisador, com o resultado do teste de concentração do catalisador, estudou-se a variação do pH da reação. As Figuras 4 e 5 mostram os resultados obtidos para PR e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, respectivamente. No detalhe, nota-se que as condições apropriadas são indicadas nos gráficos.

**Figura 4.** Testes fotocatalíticos com pó de rocha: (a) avaliação da concentração de PR (b) Avaliação de pH.



**Figura 5.** Testes fotocatalíticos com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ : (a) avaliação da concentração de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (b) Avaliação de pH.



Para ambos os catalisadores testados, a concentração ideal para descolorir o efluente sintético foi definida como  $1,0 \text{ g L}^{-1}$ . Para concentrações de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  acima de  $1,0 \text{ g L}^{-1}$ , além de apresentar maior instabilidade, a reação foi prejudicada em termos de velocidade. Com o uso do PR, houve descoloração satisfatória ao final dos 180 minutos, embora os primeiros minutos da reação tenham sido marcados por uma velocidade mais lenta em relação ao  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

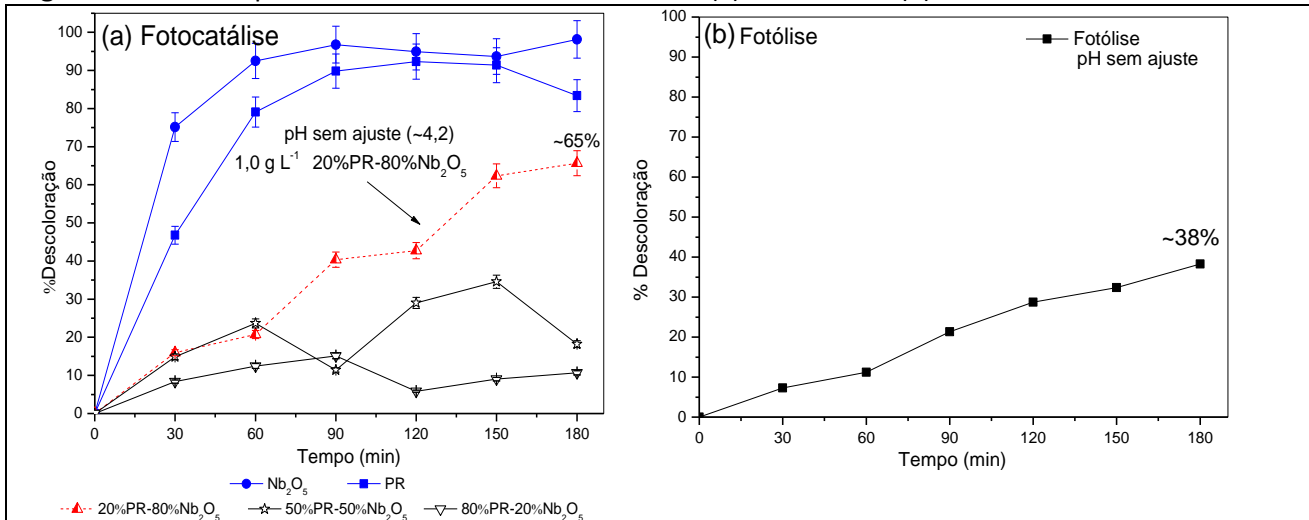
Em relação ao pH do meio reacional, estimou-se que o pH não ajustado do efluente sintético ( $\sim 4,2$ ) foi o mais adequado para a descoloração do corante. Em geral, para o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , condições extremas de pH, tanto ácido quanto básico, não favoreceram a reação. Já para pó de rocha, houve tendência de melhor desempenho em meio ácido; porém, como a diferença de descoloração entre  $\text{pH} \sim 2$  e  $\text{pH}$  desajustado foi pequena, considerou o  $\text{pH}$  desajustado como uma condição ótima também, além disso, economiza reagente e tempo, pois as etapas de ajuste de pH antes e depois da reação são descartadas.

O  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  aqui utilizado encontrava-se em sua fase amorfa (Figura 3) e uma das vantagens do uso de fotocatalisadores amorfos inclui a ampla faixa de absorção de luz, e como desvantagem destaca-se que seus defeitos estruturais podem ser considerados facilitadores para a recombinação de pares elétron-lacuna, mas estruturas amorfas, em particular  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , já se mostraram excelentes fotocatalisadores para redução de  $\text{Cr(VI)}$  (Josué *et al.*, 2020), oxidação de sulfetos (Zhang *et al.*, 2019) e degradação de corantes (Zhang *et al.*, 2018), conforme também apresentado aqui.

O pó de rocha aqui utilizado possui grande quantidade, aproximadamente 30%, de silício em sua composição. Apesar de não ser um elemento comumente encontrado como fotocatalisador puro, na forma de óxido de silício (sílica) já foi aplicado como suporte para diferentes catalisadores, apresentando boa eficácia no tratamento de compostos orgânicos, como butil-4,6-dinitrofenol (Wang *et al.*, 2016), ácido tereftálico (TPA) (Yener; Helvacı, 2015) e violeta de metila (Fatimah *et al.*, 2015).

Com os valores de pH e concentração inicial do catalisador definidos em pH não ajustado e  $1,0 \text{ g L}^{-1}$ , respectivamente, foram realizados os testes experimentais fotocatalíticos com os catalisadores mistos e também o teste de fotólise, e todos os resultados são apresentados na Figura 6.

**Figura 6.** Ensaios experimentais com catalisadores mistos (a) Fotocatálise (b) Fotólise.



Percebe-se que a descoloração por fotólise (Figura 6) foi lenta, mas progressiva e, após 180 minutos, aproximou-se de 23% de descoloração. Já os testes de adsorção ficaram abaixo de 20% para ambos os materiais (Figuras 4ced e 5ced). Portanto, o catalisador e a radiação da lâmpada, quando usados separadamente, não são capazes de descolorir completamente a solução aquosa contendo o corante C.I Yellow Basic 96.

Embora seja possível identificar que a mistura contendo 20%PR-80% $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foi a que apresentou o melhor resultado (Figura 6-a) observa-se também que qualquer mistura PR com  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  afetou claramente a eficiência dos materiais, além disso, quanto maior concentração de PR, menor eficiência como fotocatalisador. A interação entre esses dois materiais submetidos ao processo de síntese pela técnica de impregnação úmida não trouxe características positivas ao material.

Observando a Figura 2(a) é possível identificar que, embora o EGAP dos materiais contendo QW e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  tenha diminuído (em relação ao  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  puro) e isso seja favorável para reações fotocatalíticas, houve um deslocamento nos picos característicos do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Figura 2-b).

A mistura PR- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  não era uma simples sobreposição de materiais individuais de componentes únicos. As bandas de absorção referentes ao  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Figura 2 b) foram alargadas e desviadas (ver linha correspondente a 20%PR-80%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) em relação ao  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  puro. Este desvio e alargamento foram mais pronunciados para amostras com maior conteúdo de PR, com ambos os picos sofrendo um deslocamento de aproximadamente 20 nm. A intensidade do sinal de PA referente aos picos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  aumentou com a diminuição do percentual de PR. Esses fatores podem ter levado a esse comportamento negativo quando testado em mistura para descoloração de efluentes contendo o corante C.I Basazol Yellow 96.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

O processo aqui apresentado é simples e o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e o pó de rocha apresentam comportamento e características favoráveis quando utilizados na descoloração de solução aquosa contendo corante. O catalisador misto contendo 20%PR teve um comportamento melhor que as demais misturas, porém de forma geral o uso dos materiais separadamente traz mais benefícios na descoloração e isso está relacionado com a sobreposição dos materiais como foi observado com a caracterização por espectroscopia fotoacústica. Embora a presente pesquisa seja um ponto de partida para inúmeros outros estudos que podem ser feitos com esse material, ela demonstra que esse subproduto de pedra aqui testado tem características e se comporta como um fotocatalisador na descoloração de uma solução contendo corante.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação Araucária, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro. Este trabalho foi realizado utilizando os equipamentos do C2MMa UTFPR.



## REFERÊNCIAS

ABIROCHAS. O setor de rochas ornamentais e de revestimento: situação atual, demandas e perspectivas frente ao novo marco regulatório da mineração brasileira. **Informe Abirochas**, v. 6, p. 1-17, 2013.

ADAMCZUK, M.; PAWLIK-SKOWROŃSKA, B.; SOLIS, M. Do anthropogenic hydrological alterations in shallow lakes affect the dynamics of plankton? **Ecological Indicators**, v. 114, p. 106312, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2020.106312>

AGGARWAL, K.; VERMA, A.; BANSAL, P.; SINGH, A. Heterogeneous photo-Fenton and photocatalytic degradation studies of 2-chloro-4-nitrophenol (2Cl4NP) using foundry sand and TiO<sub>2</sub> coated cement/clay beads. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 34, p. 747–758, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20170343s2015070>

ANILKUMAR, M.; HOELDERICH, W. F. Gas phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime to  $\epsilon$ -caprolactam over mesoporous, microporous and amorphous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/silica catalysts: A comparative study. **Catalysis Today**, v. 198, p. 289–299, 2012 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.01.043>

ARUNMETHA, S.; VINOTH, M.; SRITHER, S.R.; KARTHIK, A.; SRIDHARPANDAY, M.; SURIYAPRABHA, R.; MANIVASAKAN, P.; RAJENDRAN, V. Study on Production of Silicon Nanoparticles from Quartz Sand for Hybrid Solar Cell Applications. **Journal of Electronic Materials**, v. 47, p. 493–502. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5794-0>

BORUAH, B.; GUPTA, R.; MODAK, J.M.; MADRAS, G. Enhanced photocatalysis and bacterial inhibition in Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: Via versatile doping with metals (Sr, Y, Zr, and Ag): A critical assessment. **Nanoscale Advances**, v. 1, p. 2748–2760, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9NA00305C>

DIAS, Y. R.; PEREZ-LOPEZ, O. W. CO<sub>2</sub> conversion to methane using Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts promoted by Fe, Co and Zn. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 104629, 2021 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104629>

FALS, H. C.; LOURENÇATO, L. A.; OROZCO, M. S.; BELÉM, M. J. X.; LIMA, C. R. C. Slurry erosion resistance of thermally sprayed Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+WC12Co composite coatings deposited on AISI 1020 carbon steel. **Ceramics International**, v. 46, p. 27670–27678, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.264>

FATIMAH, I.; SAID, A.; HASANAH, U.A.; . Preparation of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> using Rice Husk Ash as Silica Source and The Kinetics Study as Photocatalyst in Methyl Violet Decolorization. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, v. 10, p. 43–49, 2015. DOI: <https://doi.org/10.9767/bcrec.10.1.7218.43-49>

FERREIRA, S.A.D.; DONADIA, J.F.; GONÇALVES, G.R.; TEIXEIRA, A.L.; FREITAS, M.B.J.G.; FERNANDES, A.A.R. Photocatalytic performance of granite waste in the decolorization and degradation of Reactive Orange 122. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, p. 103144, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103144>

FUZIKI, M.E.K.; ABREU, E.; CARVALHO, A.E.; SILVA, L.H.B.O.; FIDELIS, M.Z.; TUSSET, A.M.; BRACKMANN, R.; DIAS, D.T.; LENZI, G.G. Sol-gel Fe/TiO<sub>2</sub> Magnetic Catalysts Applied to Selenium Photoreduction. **Topics in Catalysis**, v. 63, p. 1131–1144, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01276-1>

ITO, T.; SHIMADA, Y.; SUTO, T. Potential use of bacteria collected from human hands for textile dye decolorization. **Water Resources and Industry** 20, 46–53, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wri.2018.09.001>

JOSUÉ, T.G.; ALMEIDA, L.N.B.; LOPES, M.F.; SANTOS, O.A.A.; LENZI, G.G. Cr (VI) reduction by photocatalytic process: Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> an alternative catalyst. **Journal of Environmental Management**, v. 268, p. 110711, 2020.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110711>

LELLIS, B.; FÁVARO-POLONIO, C.Z.; PAMPHILE, J.A.; POLONIO, J.C. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. **Biotechnology Research and Innovation Journal**, v. 3, p. 275–290, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001>

LENZI, G.G.; FÁVERO, C.V.B.; COLPINI, L.M.S.; BERNABE, H.; BAESSO, M.L.; SPECCHIA, S.; SANTOS, O.A.A. Photocatalytic reduction of Hg (II) on TiO<sub>2</sub> and Ag/TiO<sub>2</sub> prepared by the sol – gel and impregnation methods. **Desalination**, v. 270, p. 241–247, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.11.0511>

LOPES, O.F.; MENDONÇA, V.R. ; SILVA, F.B.F.; PARIS, E.C.; RIBEIRO, C. Niobium Oxides: An overview of the synthesis of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and its application in heterogeneous photocatalysis. **Quimica Nova**, v.38, p. 106–117, 2015. DOI: <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140280>

MANGRULKAR, P.A.; JOSHI, M. V.; KAMBLE, S.P.; LABHSETWAR, N.K.; RAYALU, S.S. Hydrogen evolution by a low cost photocatalyst: Bauxite residue. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 10859–10866, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.10.075>

MANGRULKAR, P. A.; KAMBLE, S.P.; JOSHI, M.M.; MESHARAM, J.S.; LABHSETWAR, N.K.; RAYALU, S. S. Photocatalytic degradation of phenolics by N-doped mesoporous titania under solar radiation. **International Journal of Photoenergy**, v.2012, p. 1–10, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110956>

METHNENI, N.; GAONZÁLEZ, J.A.M.; JAZIRI, A.; MANSOUR, H. BEN; FERNANDEZ-SERRANO, M. Persistent organic and inorganic pollutants in the effluents from the textile dyeing industries: Ecotoxicology Appraisal via a battery of Biotests. **Environmental Research**, v. 196, p. 144034, 2021 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110956>

MORAIS, D.F.S.; BOAVENTURA, R.A.R.; MOREIRA, F.C.; VILAR, V.J.P. Bromate removal from water intended for human consumption by heterogeneous photocatalysis: Effect of major dissolved water constituents. **Chemosphere**, v. 263, p. 128111, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128111>

NUNES, B.N.; LOPES, O.F.; PATROCINIO, A.O.T.; BAHNEMANN, D.W. Recent advances in niobium-based materials for photocatalytic solar fuel production. **Catalysts** 10, 1–31, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal10010126>

RAMOS, C.G.; DE MELLO, A.G.; KAUTZMANN, R.M. A preliminary study of acid volcanic rocks for stonemeal application. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 1/2, p. 30–35, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2014.03.002>

RANI, S.; SANGHI, S.; AGARWAL, A.; KHASA, S. Influence of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on the optical band gap and electrical conductivity of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.BaO·B 2O<sub>3</sub>. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v.. 2, p. 2–6, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/2/1/012041>

SANTOS, F. V.; AZEVEDO, E.B.; SANT'ANNA, G.L.; DEZOTTI, M. Photocatalysis as a tertiary treatment for petroleum refinery wastewaters. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 23, p. 451–460, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0104-66322006000400003>

SHARMA, S.B.; KUMAR, B. Effects of stone crusher dust pollution on growth performance and yield status of rice (*Oryza sativa*. L). **International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences**, v.5, p. 796–806, 2016. DOI: <https://doi.org/10.20546/ijcmas.2016.505.080>

SILVA, W. L. D.; HAMILTON, J.W.J.; SHARMA, P.K.; DUNLOP, P.S.M.; BYRNE, J.A.; SANTOS, J.H.Z. Agro and industrial residues: Potential raw materials for photocatalyst development. **Journal of Photochemistry and**

**Photobiology A: Chemistry**, v. 15, p. 113184, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113184>

TAFFAREL, S.R.; LANSARIN, M.A.; MORO, C.C. Styrene photocatalytic degradation reaction kinetics. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, p. 1872–1879, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0103-50532011001000007>

THAKUR, V.; KUSHWAHA, H.S.; SINGH, A.; VAISH, R.; PUNIA, R.; SINGH, L. A study on the structural and photocatalytic degradation of ciprofloxacin using (70B2O3-29Bi2O3-1Dy2O3)-x(BaO-TiO2) glass ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 428, p. 197–203, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.08.009>

USHA, N.; SIVAKUMAR, R.; SANJEEVIRAJA, C.; ARIVANANDHAN, M. Niobium pentoxide (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) thin films: Rf Power and substrate temperature induced changes in physical properties. **Optik (Stuttg)**, v. 126, p. 1945–1950, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.05.036>

WANG, H.; QI, H.-P.; WEI, X.-N.; LIU, X.-Y.; JIANG, W.-F. Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> supported SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aerogels prepared from industrial fly ash. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 37, p. 2025–2032, 2016. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(16\)62546-9](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(16)62546-9)

WETCHAKUN, K.; WETCHAKUN, N.; SAKULSERMSUK, S. An overview of solar/visible light-driven heterogeneous photocatalysis for water purification: TiO<sub>2</sub> - and ZnO-based photocatalysts used in suspension photoreactors. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 71, p.19–49, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.11.025>

YENER, H.B.; HELVACI, S.S. Effect of synthesis temperature on the structural properties and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composites synthesized using rice husk ash as a SiO<sub>2</sub> source. **Separation and Purification Technology**, v. 140, p. 84–93, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.11.013>

ZHANG, J.; JIANG, T.; MAI, Y.; WANG, X.; CHEN, J.; LIAO, B. Selective catalytic oxidation of sulfides to sulfoxides or sulfones over amorphous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/AC catalysts in aqueous phase at room temperature. **Catalysis Communications**, v. 127, p.10–14, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.04.013>

ZHANG, P.; WANG, M.; WANG, J.; TENG, X.; ZHANG, S.; XIE, H.; DING, S. Facile synthesis and characterization of low crystalline Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ultrafine nanoparticles as a new efficient photocatalyst. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 500, p. 371–376, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.08.026>