

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO,
MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS**

**SÍNTESE DE FOTOCATALISADORES
SUPPORTADOS EM ZEÓLITA DO TIPO NaX
UTILIZANDO Nb, Zn e Fe PARA TRATAMENTO
DE EFLUENTES POR PROCESSO OXIDATIVO
AVANÇADO**

Fernanda de Freitas Brites Nóbrega

**Belo Horizonte
2015**

**SÍNTESE DE FOTOCATALISADORES SUPORTADOS
EM ZEÓLITA DO TIPO NaX UTILIZANDO Nb, Zn e Fe
PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES POR
PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO**

Fernanda de Freitas Brites Nóbrega

Fernanda de Freitas Brites Nóbrega

**SÍNTESE DE FOTOCATALISADORES SUPORTADOS
EM ZEÓLITA DO TIPO NaX UTILIZANDO Nb, Zn e Fe
PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES POR
PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Caracterização, prevenção e controle da poluição.

Orientadora: Prof.^a. Dr^a Mônica Maria Diniz Leão

Co-Orientadora: Prof.^a. Dr^a Camila Costa de Amorim

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2015

N754s

Nóbrega, Fernanda de Freitas Brites.

Síntese de fotocatalisadores suportados em zeólita do tipo NaX utilizando Nb, Zn e Fe para tratamento de efluentes por processo oxidativo avançado [manuscrito] / Fernanda de Freitas Brites Nóbrega. - 2015.

xiv, 153 f., enc.: il.

Orientadora: Mônica Maria Diniz Leão.

Coorientadora: Camila Costa de Amorim.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Inclui bibliografia.

1. Engenharia sanitária - Teses. 2. Meio ambiente - Teses. 3. Fármacos - Teses. 4. Águas residuais - Purificação - Tratamento biológico - Teses. I. Leão, Mônica Maria Diniz. II. Amorim, Camila Costa de. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 628(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos

Avenida Antônio Carlos, 6627 - 4º andar - 31270-901 - Belo Horizonte - BRASIL

Telefax: 55 (31) 3409-1882 - posgrad@desa.ufmg.br

<http://www.smarh.eng.ufmg.br>

FOLHA DE APROVAÇÃO

Síntese de fotocatalizadores suportados em zeólita do tipo NAX utilizando Nb, Zn, e Fe para o tratamento de efluentes por processo oxidativo avançado

FERNANDA DE FREITAS BRITES NÓBREGA

Tese defendida e aprovada pela banca examinadora constituída pelos Senhores:

Profª MÔNICA MARIA DINIZ LEÃO - Orientadora

Profª CAMILA COSTA DE AMORIM - Coorientadora

Prof. LUIZ CARLOS ALVES DE OLIVEIRA

Prof. HERMAN SANDER MANSUR

Profª REGINA DE FÁTIMA PERALTA MUNIZ MOREIRA

Profª RAQUEL FERNANDES PUPO NOGUEIRA

Aprovada pelo Colegiado do PG SMARH

Profª Juliana Calábria de Araújo
Coordenadora

Versão Final aprovada por

Profª Mônica Maria Diniz Leão
Orientadora

Belo Horizonte, 09 de março de 2015.

AGRADECIMENTOS

Honras e glórias sejam dadas ao meu DEUS de Israel. Ao meu amado marido, Jadielson pelo amor, companheirismo e paciência. À minha mãe, que dedicou sua vida em me dar amor, força e conhecimento. À minha orientadora Mônica Leão pela compreensão, atenção e por me estimular a aprimorar meus conhecimentos. À minha coorientadora Camila Amorim, pela confiança, dedicação, paciência e especialmente pela amizade construída. Aos alunos de iniciação científica do DESA que participaram deste trabalho, Igor Lacerda, Fabrícia, Rafaella e Pedro. Aos amigos do DESA que fizeram parte da construção desta história. Às amigas Sara Vasconcelos, Luiza Notini, Maria Clara Starling (Maria Escura), Valéria Rodrigues, Deborah Viana, Sue Ellen, Rafaela Portela, Paulo Frade, Luciano Gonçalves e Thais Munique pela convivência, apoio, alegrias e paciência. Aos departamentos, DEMET – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG especialmente Andréia, Hilda, DEMIN - Departamento de Engenharia de Minas da UFMG, ao DQ – Departamento de Química da UFMG especialmente Prof. Rochel, Natália, Fernanda, Vítor e Henrique (soneca) ao CME - Centro de Microscopia da UFMG especialmente, Miquita, Wesley e Breno, Fernanda, Lílian e Raquel. Muito obrigada por terem compartilhado os conhecimentos adquiridos e pela atenção. À FAPEMIG pelo apoio financeiro à pesquisa. E ao Sixto Malato por me conceder o privilégio de estagiar na Plataforma Solar de Almería (PSA-CIEMAT), referência europeia como centro de exploração de energia solar.

RESUMO

As águas residuais provenientes de diferentes indústrias possuem elevadas concentrações de moléculas orgânicas recalcitrantes e elevada toxicidade. Para o tratamento desses efluentes, o processo oxidativo avançado (POA) torna-se uma alternativa viável, em particular a fotocatalise heterogênea. A utilização da energia solar como fonte de energia para a conversão de fótons em energia química apresenta-se como forma ideal para tratar os efluentes industriais. A maioria dos estudos fotocatalíticos tem-se centrado no uso de óxidos nano estruturados e dopados com, metais e óxidos, para aumentar sua energia de ativação. Contudo, a forma tradicional de se utilizar fotocatalisadores (suspensão) é restritiva e pouco aplicável no tratamento de efluentes em escala industrial. Nióbio, zinco e ferro na proporção de 10 e 15% (m/m) foram suportados na zeólita do tipo NaX pelo método de impregnação úmida a fim de obter fotocatalisadores com elevado potencial oxidativo sob radiação solar. Foram realizadas análises de TG para verificação da temperatura responsável pela formação dos óxidos, e etapas de calcinação para formação de fase ativa. Foi observado que a área superficial BET da zeólita reduziu significativamente com a formação dos pentóxido de nióbio, óxido de zinco e goethita. O método de impregnação e o processo de calcinação favoreceu a formação do pentóxido de nióbio na zeólita com energia de ativação, *band gap*, de 2,9 eV. A goethita suportada na zeólita apresentou valor de *band gap* de 2.9eV. Com exceção do ZnO/NaX que permaneceu com sua estrutura eletrônica inalterada. A otimização do processo térmico para a síntese do Nb₂O₅/NaX no forno tubular resultou na melhora de sua atividade fotocatalítica de 40% para 75% de mineralização do corante sob radiação visível e nas mesmas condições de reação. Foi observado que a etapa do processo térmico influencia na formação de fotocatalisadores mais ativos. A zeólita pura adsorveu 67% do corante azul de metileno em 24 horas, porém com a impregnação dos óxidos a porcentagem de adsorção reduziu à medida que aumentou a porcentagem de óxidos impregnados. A dosagem otimizada de fotocatalisadores suportados utilizado na reação foi de 5g/L. Nb₂O₅/NaX e β-FeOOH/NaX foram os fotocatalisadores que obtiveram melhores resultados na degradação do corante utilizando fótons de energia UV-vis e Visível. Nb₂O₅/NaX e β-FeOOH/NaX foram seletivos à adsorção dos fármacos: ofloxacino, flumequine e ibuprofeno.

PALAVRAS CHAVE: Nb₂O₅ suportado, β-FeOOH suportado, NaX, *band gap*, fármacos

ABSTRACT

Industrial wastewaters usually show high concentrations of recalcitrant components and are greatly toxic. Advanced Oxidation Processes (AOP), particularly heterogeneous photocatalysis, have been considered as feasible alternatives for industrial wastewater treatment. The use of solar energy as energy source for the conversion of photons into chemical energy arises as the ideal way to treat these wastewaters. Currently, most studies regarding photocatalysis have focused on nano-structured oxides usually doped with metals and other oxides in order to increase their activating energy. However, photocatalysts are traditionally applied in suspension, which restricts their use in industrial scale for wastewater treatment. In the present work, niobium, zinc and iron in the ratio of 10 and 15% (m/m) were supported in NaX zeolites through wet impregnation so as to obtain photocatalysts with high oxidative potential under solar radiation. TG analysis was performed in order to validate the temperature required for oxide formation and calcination for active phase generation. Analysis showed that zeolite's BET surface area was reduced significantly after the formation of niobium pentoxide, zinc oxide and goethite. Also, impregnation method and calcination process has favored the formation of niobium pentoxides on zeolites' surface which shows an activating energy, band gap, equals 2,9eV. Goethite supported zeolites also showed band gap equals 2,9eV. ZnO/NaX structure was an exception for that its electronic structure was not modified. Heating process optimization during the synthesis of Nb₂O₅/NaX in the tubular reactor achieved an improvement of its photocatalytic activity from 40% to 75% dye mineralization under visible radiation in the same reaction conditions. It is possible to assume that heating process influences on the formation of more active photocatalysts. Pure zeolite has adsorbed 67% of methylene blue in 24 hours. After oxides impregnation, however, adsorption rate decreased with an increase on impregnated oxides. Optimum doses of supported photocatalysts used in the reaction was found to be 5g/L. Nb₂O₅/NaX and β-FeOOH/NaX were the photocatalysts which showed best results on dye degradation using UV-Vis and visible radiation. Nb₂O₅/NaX and β-FeOOH/NaX were selective to adsorption of *drugs*: ofloxacin, flumequine and ibuprofen.

KEY WORDS: Nb₂O₅, β-FeOOH, ZnO, supported, zeolite, NaX, *band gap*, *drugs*

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2 | OBJETIVOS..... | 4 |
| 2.1 | OBJETIVO GERAL | 4 |
| 2.2 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 4 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 5 |
| 3.1 | PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS – POA | 5 |
| 3.2 | FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA..... | 5 |
| 3.3 | ZEÓLITA NAX..... | 12 |
| 3.4 | FOTOCATALISADORES SUPORTADOS | 13 |
| 3.5 | ATIVAÇÃO DE FOTOCATALISADORES POR RADIAÇÃO SOLAR | 15 |
| 3.6 | MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES SUPORTADOS..... | 16 |
| 3.6.1 | <i>Difração de Raios-X – DRX</i> | 16 |
| 3.6.2 | <i>Análise Textural - BET</i> | 17 |
| 3.6.3 | <i>Análise Térmica – determinação da estabilidade térmica das amostras (TG e DTG)</i> | 18 |
| 3.6.4 | <i>Espectroscopia de Refletância Difusa na região do UV-Visível (DRS)</i> | 18 |
| 3.7 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 19 |
| 4 | SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO - NB, ZN E FE SUPORTADOS EM ZEÓLITA NAX | 26 |
| 4.1 | INTRODUÇÃO | 26 |
| 4.2 | OBJETIVOS | 30 |
| 4.2.1 | <i>Objetivo geral</i> | 30 |
| 4.2.2 | <i>Objetivos específicos</i> | 30 |
| 4.3 | MATERIAL E MÉTODOS | 31 |
| 4.3.1 | <i>Preparo dos precursores e suporte</i> | 31 |
| 4.3.1.1 | <i>Síntese dos fotocatalisadores suportados</i> | 31 |
| 4.3.2 | <i>Caracterização dos Fotocatalisadores Suportados</i> | 33 |
| 4.3.2.1 | <i>Difração de Raios-X – DRX</i> | 34 |
| 4.3.2.2 | <i>Análise Textural – BET e Isotermas</i> | 34 |
| 4.3.2.3 | <i>Análise Termogravimétrica e Termodiferencial – TGA e DTA</i> | 34 |
| 4.3.2.4 | <i>Espectroscopia de Refletância Difusa na região do UV-Visível (DRS)</i> | 35 |
| 4.3.2.5 | <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Espectroscopia de Energia Dispersa (EDS)</i> | 35 |
| 4.3.2.6 | <i>Espectroscopia Mössbauer</i> | 36 |
| 4.4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 36 |
| 4.4.1 | <i>Análises de termogravimetria e termodiferencial – TG e DTA</i> | 36 |
| 4.4.2 | <i>Caracterização dos fotocatalisadores tratados na mufla</i> | 41 |
| 4.4.3 | <i>Difratograma de Raios X dos fotocatalisadores suportados - DRX</i> | 41 |
| 4.4.4 | <i>Análise de Espectroscopia de Mössbauer para amostra de ferro</i> | 45 |
| 4.4.5 | <i>Análise de dessorção e adsorção de N₂ – BET</i> | 47 |
| 4.4.6 | <i>Análise de reflectância dos fotocatalisadores suportados DRS – UV/VIS</i> | 51 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 4.4.7 | <i>Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia de Transmissão Eletrônica (MET) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)</i> | 56 |
| 4.4.8 | <i>Otimização de síntese - Processo térmico no forno tubular</i> | 66 |
| 4.5 | CONCLUSÃO..... | 68 |
| 4.6 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 69 |
| 5 | EFEITO DOS FOTOCATALISADORES SUPTADOS NO PROCESSO DE ADSORÇÃO DO CORANTE MODELO - AZUL DE METILENO | 72 |
| 5.1 | INTRODUÇÃO | 72 |
| 5.2 | INFLUÊNCIA DA ADSORÇÃO NO PROCESSO FOTOCATALÍTICO | 74 |
| 5.2.1 | <i>Modelos cinéticos de adsorção</i> | 76 |
| 5.3 | OBJETIVOS | 77 |
| 5.3.1 | <i>Objetivo geral</i> | 77 |
| 5.3.2 | <i>Objetivos específicos</i> | 77 |
| 5.4 | MATERIAL E MÉTODOS..... | 77 |
| 5.4.1 | <i>Ensaio experimentais</i> | 78 |
| 5.4.1.1 | Testes de adsorção..... | 78 |
| 5.4.1.2 | Determinação do pH no ponto de carga zero (pcz)..... | 78 |
| 5.4.2 | <i>Métodos Analíticos</i> | 79 |
| 5.4.2.1 | Análise de cor..... | 79 |
| 5.5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 79 |
| 5.5.1 | <i>Eficiência da remoção da cor</i> | 79 |
| 5.5.2 | <i>Isotermas de adsorção</i> | 82 |
| 5.5.3 | <i>Cinética de adsorção</i> | 86 |
| 5.6 | CONCLUSÃO..... | 86 |
| 5.7 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 87 |
| 6 | O USO DOS FOTOCATALISADORES SUPTADOS NA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS FÁRMACOS | 89 |
| 6.1 | INTRODUÇÃO | 89 |
| 6.2 | OBJETIVOS | 89 |
| 6.2.1 | <i>Objetivo geral</i> | 90 |
| 6.2.2 | <i>Objetivo específico</i> | 90 |
| 6.3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 90 |
| 6.3.1 | <i>Ocorrência e impactos ambientais decorrentes dos fármacos</i> | 90 |
| 6.3.2 | <i>Tratamento de efluentes contaminados com fármacos</i> | 91 |
| 6.3.3 | <i>Técnica Analítica</i> | 93 |
| 6.3.3.1 | Cromatografia Líquida de ultra performance com detector diodo (UPLC/DAD)..... | 93 |
| 6.4 | MATERIAL E MÉTODOS..... | 94 |
| 6.4.1 | <i>Reagentes</i> | 94 |
| 6.4.2 | <i>Fotocatalisadores suportados</i> | 94 |
| 6.4.3 | <i>Contaminantes</i> | 95 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 6.4.4 | <i>Atividade adsortiva dos fotocatalisadores suportados</i> | 97 |
| 6.4.5 | <i>Estudo cinético</i> | 98 |
| 6.5 | RESULTADOS | 99 |
| 6.6 | CONCLUSÃO..... | 114 |
| 6.7 | REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA..... | 114 |
| 7 | FOTODEGRADAÇÃO DE AZUL DE METILENO UTILIZANDO Nb₂O₅, ZNO E B-FEEOH SUPORTADOS EM NaX..... | 116 |
| 7.1 | INTRODUÇÃO | 116 |
| 7.2 | OBJETIVOS | 117 |
| 7.2.1 | <i>Objetivo geral</i> | 117 |
| 7.2.2 | <i>Objetivos específicos</i> | 117 |
| 7.3 | MATERIAL E MÉTODOS | 117 |
| 7.3.1 | <i>Material</i> | 117 |
| 7.3.2 | <i>Métodos Experimentais</i> | 119 |
| 7.3.2.1 | Experimento Actinométrico | 119 |
| 7.3.2.2 | Teste fotocatalítico utilizando energia luminosa UV..... | 120 |
| 7.3.2.3 | Teste fotocatalítico utilizando energia luminosa visível..... | 121 |
| 7.3.3 | <i>Métodos Analíticos</i> | 121 |
| 7.3.3.1 | Espectrofotometria UV-Vis..... | 121 |
| 7.3.3.2 | Análise de Carbono Orgânico Total – COT | 122 |
| 7.4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 122 |
| 7.4.1 | <i>Actinometria</i> | 122 |
| 7.4.2 | <i>Influência da dosagem dos fotocatalisadores, Nb₂O₅/NaX e ZnO/NaX utilizando UV na descoloração do corante azul de metileno</i> | 123 |
| 7.4.3 | <i>Influência da geometria do foto-reator</i> | 127 |
| 7.4.3.1 | Foto-reator sem agitação, lâmpada UV acima do volume da solução de corante de 100 mL..... | 127 |
| 7.4.3.2 | Foto-reator com agitação, lâmpada UV-Vis submersa em 1000 mL..... | 131 |
| 7.4.3.3 | Foto-reator com agitação, lâmpada Vis submersa em 1000 mL; | 132 |
| 7.4.4 | <i>Aplicação fotocatalítica do Nb₂O₅/NaX otimizado por processo térmico</i> | 136 |
| 7.5 | CONCLUSÃO..... | 137 |
| 7.6 | REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA..... | 138 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 3-1 - Esquema do mecanismo de fotodegradação do TiO ₂ | 6 |
| Figura 4-1 – Fluxograma do tratamento térmico dos fotocatalisadores suportados..... | 33 |
| Figura 4-2 Curva (a) TG e (b) DTA das amostras da zeólita impregnada com 10% e 15% nióbio (Nb) em atmosfera inerte e oxidante. | 38 |
| Figura 4-3 Curva (a) TG e (b) DTA das amostras zeólita do tipo NaX impregnada com 10 e 15% zinco (Zn) em atmosfera inerte e oxidante..... | 39 |
| Figura 4-4 - Curva (a) TG e (b) DTA das amostras zeólita do tipo NaX impregnada com 10% e 15% ferro (Fe) em atmosfera inerte e oxidante. | 40 |
| Figura 4-5 - Imagem ilustrativa da zeólita do tipo NaX pura e impregnada..... | 41 |
| Figura 4-6 - Difratoograma de raios X: Fotocatalisadores contendo Nb suportados em NaX, calcinado a 500°C..... | 42 |
| Figura 4-7 - Difratoograma de raios X: Fotocatalisadores contendo Nb suportados em NaX, calcinado a 600°C..... | 42 |
| Figura 4-8 - Difratoograma de raios X: Fotocatalisadores contendo Nb suportados em NaX, calcinado a 700°C..... | 43 |
| Figura 4-9 - Difratoograma de raios X: Fotocatalisadores contendo ZnO suportados em NaX, calcinado a 400°C..... | 44 |
| Figura 4-10 - Difratoograma de raios X: Fotocatalisadores contendo ZnO suportados em NaX, calcinado a 500°C..... | 44 |
| Figura 4-11 - Difratoograma de raios X: Fotocatalisadores contendo ZnO suportados em NaX, calcinados a 600°C. | 45 |
| Figura 4-12 – Espectro Mössbauer de Fe ⁵⁷ a 20k das amostras de 10% e 15% de ferro suportado na NaX..... | 46 |
| Figura 4-13 – Percentuais das fases de ferro no suporte impregnado com ferro identificadas por espectroscopia Mössbauer..... | 47 |
| Figura 4-14 – Distribuição de volume de poros da zeólita NaX sem calcinar e calcinada a temperatura de 200°C, 400°C e 500°C..... | 49 |
| Figura 4-15 – Isoterma de adsorção e dessorção das zeólitas –NaX sem calcinar, e calcinadas à temperatura de 200°C, 400°C e 500°C..... | 49 |

| | |
|--|----|
| Figura 4-16 – Distribuição de volume de poros dos fotocatalisadores suportados na zeólita com fase ativa de 10 e 15%..... | 50 |
| Figura 4-17 - Isoterma de adsorção e dessorção dos fotocatalisadores suportados com Nb ₂ O ₅ , ZnO e β-FeOOH | 50 |
| Figura 4-18 – Valor do <i>band gap</i> da zeólita do tipo NaX..... | 51 |
| Figura 4-19 – Valor do <i>band gap</i> da zeólita NaX suportada com Nb ₂ O ₅ | 52 |
| Figura 4-20 - Espectro dos fotocatalisadores: Nb ₂ O ₅ calcinado a 500°C, 10 % Nb ₂ O ₅ /NaX, 15 % Nb ₂ O ₅ /NaX e NaX pura. | 53 |
| Figura 4-21 – Valor do <i>band gap</i> do óxido de zinco suportado na zeólita NaX..... | 54 |
| Figura 4-22 - Espectro dos fotocatalisadores: ZnO, 10% ZnO/NaX, 15%ZnO/NaX calcinados a 400°C e zeólita NaX. | 54 |
| Figura 4-23 - Valor do <i>band gap</i> do óxido de ferro suportado na zeólita NaX. | 55 |
| Figura 4-24 - Absorção de luz na região do UV e Visível dos fotocatalisadores: 10% β-FeOOH/NaX, 15% β-FeOOH/NaX calcinados a 200°C e zeólita NaX..... | 56 |
| Figura 4-25 - Imagem microscópica de varredura e EDS da zeólita do tipo NaX..... | 57 |
| Figura 4-26 - Imagem microscópica de varredura e EDS da zeólita do tipo NaX impregnada com 10% (m/m) Nb ₂ O ₅ | 58 |
| Figura 4-27 – Imagem MEV do detalhamento dos poros da zeólita NaX impregnado com Nióbia (V) e sua composição química (EDS). | 59 |
| Figura 4-28 Imagem microscópica de varredura e detecção de raios X (EDS) da zeólita do tipo NaX impregnada com ZnO..... | 60 |
| Figura 4-29 - Imagem MEV do detalhamento dos poros da zeólita NaX impregnado com Zinco e sua composição química (EDS). | 61 |
| Figura 4-30 - Imagem microscópica de varredura e EDS da zeólita do tipo NaX impregnada com β-FeOOH | 62 |
| Figura 4-31 – Imagem de transmissão da zeólita NaX pura. | 63 |
| Figura 4-32 – Imagem de transmissão do suporte impregnado com nióbia (V). | 64 |
| Figura 4-33 – Imagem de transmissão do suporte impregnado com óxido de zinco | 65 |
| Figura 4-34 – Difratoograma de raios-X do 10% (m/m) Nb suportado em zeólita e calcinado à 500°C no forno tubular..... | 66 |
| Figura 4-35 - Valor do <i>band gap</i> do Nb ₂ O ₅ suportado na zeólita NaX quando calcinado à temperatura de 500°C constante..... | 67 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4-36 - Valor do <i>band gap</i> do Nb ₂ O ₅ suportado na zeólita NaX quando calcinado à temperatura crescente 100°C→500°C..... | 68 |
| Figura 5-1 - Estrutura química do corante Azul de metileno. | 72 |
| Figura 5-2 – Corante azul de metileno em diferentes concentrações..... | 77 |
| Figura 5-3 - Eficiência de remoção de cor do corante azul de metileno na concentração de 20 mg/L utilizando Nb ₂ O ₅ , ZnO e β-FeOOH suportados na zeólita NaX como adsorventes após 24 horas. | 81 |
| Figura 5-4 Comparação entre as isotermas de Langmuir, Freudlinch e pontos experimentais utilizando zeólita NaX pura e fotocatalisadores suportados na adsorção do corante azul de metileno. | 84 |
| Figura 5-5 – Cinética de adsorção do corante azul de metileno na concentração de 20 mg/L. | 86 |
| Figura 6-1 – Rota de contaminação de compostos fármacos | 91 |
| Figura 6-2 - Esquema operacional do sistema de UPLC-UV..... | 94 |
| Figura 6-3 – Curva de calibração dos cinco compostos farmacêuticos selecionados..... | 96 |
| Figura 6-4 – Representação gráfica da remoção de 100µg/L de cada fármacos por zeólita NaX quantificados por UPLC-UV..... | 100 |
| Figura 6-5 - Representação gráfica da remoção de 500µg/L de cada fármacos por zeólita NaX quantificados por UPLC-UV..... | 100 |
| Figura 6-6 - Representação gráfica da remoção de 100µg/L de cada fármacos pelo fotocatalisador suportado, Nb ₂ O ₅ /NaX quantificados por UPLC-UV. | 101 |
| Figura 6-7 - Representação gráfica da remoção de 500µg/L de cada fármacos pelo fotocatalisador suportado, Nb ₂ O ₅ /NaX quantificados por UPLC-UV. | 102 |
| Figura 6-8 - Representação gráfica da remoção de 100µg/L de cada fármacos pelo fotocatalisador suportado, β-FeOOH/NaX quantificados por UPLC-UV..... | 102 |
| Figura 6-9 - Representação gráfica da remoção de 500µg/L de cada fármacos pelo fotocatalisador suportado, β-FeOOH/NaX quantificados por UPLC-UV..... | 103 |
| Figura 6-10 - Ajuste dos dados à cinética de adsorção pseudo-segunda ordem do fármaco Ofloxacino. | 105 |
| Figura 6-11 - Ajuste dos dados à cinética de adsorção pseudo-segunda ordem do fármaco Sulfametoxazol. | 108 |

| | |
|--|-----|
| Figura 6-12 - Ajuste dos dados à cinética de adsorção pseudo-segunda ordem do fármaco Carbamazepina. | 109 |
| Figura 6-13 - Ajuste dos dados à cinética de adsorção pseudo-segunda ordem do fármaco Flumequina. | 111 |
| Figura 6-14 - Ajuste dos dados à cinética de adsorção pseudo-segunda ordem do fármaco ibuprofeno. | 113 |
| Figura 7-1 – Esquema do foto reator utilizado nos testes fotocatalíticos com energia luminosa UV e Vis. | 118 |
| Figura 7-2 - Condição de experimento na avaliação do volume da solução no reator. | 119 |
| Figura 7-3 - Curva de calibração do corante Azul de Metileno concentração máxima de 20 mg/L em $\lambda_{\text{máx}} = 664 \text{ nm}$ | 122 |
| Figura 7-4 - Actinometria das lâmpadas de mercúrio revestidas, uma por quartzo e outra por vidro. | 123 |
| Figura 7-5 - Reação fotocatalítica do corante utilizando concentrações variadas do fotocatalisador suportado $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaX}$ | 123 |
| Figura 7-6 - Reação fotocatalítica do corante utilizando concentrações variadas do fotocatalisador suportado ZnO/NaX | 125 |
| Figura 7-7 - Representação do transporte de massa da zeólita suportada dentro do reator fotocatalítico. | 126 |
| Figura 7-8 - Mineralização da solução de corante utilizando diferentes concentrações de Nb_2O_5 e ZnO/NaX | 127 |
| Figura 7-9 - Descoloração fotocatalítica por $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaX}$ de 100mL de solução de corante azul de metileno. | 128 |
| Figura 7-10 - Descoloração fotocatalítica por 10% ZnO/NaX de 100 mL de solução de corante azul de metileno. | 129 |
| Figura 7-11 - Descoloração fotocatalítica por 10% $\beta\text{-FeOOH}/\text{NaX}$ de 100mL de solução de corante azul de metileno. | 129 |
| Figura 7-12 - Porcentagem de mineralização do corante utilizando $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaX}$, ZnO/NaX e $\beta\text{-FeOOH}$ | 130 |
| Figura 7-13 – Desempenhos dos fotocatalisadores suportados sob-irradiação UV-Vis submersa em solução. | 131 |

| | |
|--|-----|
| Figura 7-14 – Porcentagem de mineralização da solução de corante (1000 mL com lâmpada submersa) utilizando Nb ₂ O ₅ /NaX, ZnO/NaX e β-FeOOH/NaX | 132 |
| Figura 7-15 - Espectro de varredura do corante azul de metileno utilizando o fotocatalisador suportado em NaX com 10% Nb ₂ O ₅ | 133 |
| Figura 7-16 - Espectro de varredura do corante Azul de Metileno utilizando fotocatalisador suportado em NaX com 10% ZnO. | 134 |
| Figura 7-17 - Espectro de varredura do corante Azul de Metileno utilizando fotocatalisador suportado em NaX com 10% β-FeOOH..... | 135 |
| Figura 7-18 - Porcentagem de mineralização do corante utilizando Nb ₂ O ₅ /NaX, ZnO/NaX e β-FeOOH/NaX sob radiação visível. | 135 |
| Figura 7-19 – Porcentagem de degradação com radiação visível utilizando Nb ₂ O ₅ /NaX – T1 e Nb ₂ O ₅ /NaX – T2..... | 136 |
| Figura 7-20 – Porcentagem de mineralização do corante sob radiação visível..... | 137 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 3-1 – Classificação dos processos oxidativos avançados – POA. | 5 |
| Tabela 3-2 - Diferentes formas de aplicação do Nb ₂ O ₅ , ZnO e Fe _x O _y nas reações fotocatalíticas. | 10 |
| Tabela 3-3 – Fotocatalisadores suportados em zeólitas e seus respectivos valores de <i>band gap</i> | 14 |
| Tabela 4-1 - Diferentes métodos de impregnação em suportes fotocatalíticos. | 27 |
| Tabela 4-2 – Parâmetros hiperfinos obtidos pela espectroscopia de Mössbauer para a amostra de zeólita NaX impregnada com 10% e 15% de Fe. | 46 |
| Tabela 4-3 – Resultados da análise textural dos suportes e dos fotocatalisadores suportados com 10 e 15% de Nb, Zn e Fe. | 47 |
| Tabela 5-1 - Caracterização e pH _{pzc} ponto de carga zero dos fotocatalisadores suportados. ... | 80 |
| Tabela 5-2 - Valores das constantes experimentais para os modelos de isoterma, Langmuir e Freundlich, aplicadas à adsorção do corante Azul de metileno..... | 82 |
| Tabela 5-3 - Parâmetro de afinidade estimado pela isoterma de Langmuir no processo de adsorção do corante azul de metileno utilizando como adsorventes a zeólita NaX e os fotocatalisadores suportados Nb ₂ O ₅ , ZnO e β-FeOOH | 83 |
| Tabela 6-1 – Principais tecnologias aplicadas ao tratamento de compostos emergentes. | 92 |
| Tabela 6-2 Estrutura química e propriedades físico-químicas dos compostos farmacêuticos | 95 |
| Tabela 6-3 – Valores do limite de detecção e de qualificação dos compostos selecionados .. | 97 |
| Tabela 6-4 – Parâmetros cinéticos obtidos das reações de adsorção do fármaco, ofloxacino, com os fotocatalisadores suportados. | 104 |
| Tabela 6-5 . Parâmetros cinéticos obtidos das reações de adsorção do fármaco, sulfametoxazol, com os fotocatalisadores suportados. | 106 |
| Tabela 6-6 - Parâmetros cinéticos obtidos das reações de adsorção do fármaco, carbamazepina, com os fotocatalisadores suportados. | 107 |
| Tabela 6-7 - Parâmetros cinéticos obtidos das reações de adsorção do fármaco, flumequina, com os fotocatalisadores suportados. | 110 |
| Tabela 6-8 - Parâmetros cinéticos obtidos das reações de adsorção do fármaco, ibuprofeno, com os fotocatalisadores suportados. | 112 |
| Tabela 7-1 - Parâmetros cinéticos da reação fotocatalítica utilizando Nb ₂ O ₅ / NaX. | 124 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 7-2 - Parâmetros cinéticos da reação fotocatalítica utilizando ZnO/NaX. | 125 |
| Tabela 7-3 – Parâmetros cinéticos da reação fotocatalítica utilizando Nb ₂ O ₅ /NaX, ZnO/NaX e β-FeOOH na dosagem de 5g/L. | 130 |
| Tabela 7-4 - Parâmetros cinéticos da reação fotocatalítica utilizando Nb ₂ O ₅ /NaX e ZnO/NaX sob radiação visível | 134 |

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.

| | |
|------------------------------------|---|
| NaX | Tipo de zeólita |
| ZnO | Óxido de zinco |
| Nb₂O₅ | Pentóxido de nióbio |
| β-FeOOH | Goethita |
| AM | Corante Azul de Metileno |
| COT | Carbono Orgânico Total |
| DRX | Difração de raios-X |
| B.E.T | Modelo de isoterma (Brunauer-Emmertt-Teller) |
| TGA e DTA | Análise Termogravimétrica e Termodiferencial |
| DRS | Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura |
| MET | Microscopia eletrônica de transmissão |
| EDS | Espectroscopia de energia dispersiva |
| pH | Potencial hidrogeniônico |
| PH_{pcz} | Potencial hidrogeniônico no ponto de carga zero |
| S_{BET} | Área superficial calculada pelo método B.E.T. |
| RL | Parâmetro de favorabilidade da isoterma de Langmuir |
| UV-Vis | Radiação ultravioleta |
| Vis | Radiação no comprimento de onda do visível |
| UPLC/DAD | Cromatografia líquida de ultra performance com detector diodo |

1 INTRODUÇÃO

Os processos oxidativos avançados (POA) podem ser divididos em processos homogêneos e heterogêneos com ou sem irradiação. Dentre estes, a fotocatalise heterogênea tem sido relatada como uma ferramenta poderosa para oxidação da matéria orgânica. O princípio básico relativo à ativação dos fotocatalisadores implica em incidir radiação luminosa em um semicondutor, promovendo a excitação dos elétrons, capacitando-os a gerar radicais altamente reativos e com potencial de oxidação elevado em sua superfície, que conseqüentemente leva à oxidação das moléculas orgânicas.

A forma tradicional de se utilizar fotocatalisadores têm sido em suspensão o que leva a restrições associadas ao seu uso, como a perda de atividade catalítica pela aglomerações das partículas, perda dos fotocatalisadores durante o tratamento, e a necessidade do emprego de sistemas de filtração e/ou recuperação após o tratamento. Com o intuito de aumentar a atividade fotocatalítica, reutilizar e facilitar a recuperação dos fotocatalisadores no sistema reacional, estudos recentes têm empenhado esforços na modificação estrutural e imobilização desses semicondutores em matrizes de apoio (suportes) adequadas. Distintos materiais são utilizados como suportes fotocatalíticos tais como esferas e placas de vidro (MIRANDA-GARCÍA *et al.*, 2010), carvão ativado (SOBANA *et al.*, 2008; SOBANA *et al.*, 2013) e zeólitas (AMEREH e AFSHAR, 2010; NEZAMZADEH-EJHIEH e HUSHMANDRAD, 2010; TREJDA *et al.*, 2010; DE BRITES-NÓBREGA *et al.*, 2013).

O uso de zeólitas como suporte de fotocatalisadores tem sido viável devido às suas peculiaridades estruturais, como a presença de canais e poros uniformes, área superficial elevada, estabilidade térmica e excelente capacidade de adsorção (WANG *et al.*, 2012); o que faz com que este material receba atenção significativa, além de permitir a combinação do elevado potencial de adsorção com a atividade fotocatalítica resultante da impregnação de óxidos metálicos, tornando-se útil para uma vasta gama de aplicações (LEKHAL *et al.*, 2001).

Outra vantagem da utilização da zeólita como suporte na fotocatalise, se deve ao fato de que a interação entre o suporte e a fase ativa impregnada (fotocatalisador) pode evitar a recombinação do par elétron-lacuna facilitando a geração de radicais hidroxilas para a degradação do contaminante (SOBANA *et al.*, 2008; SANTANA *et al.*, 2010). Ademais, pode-se impregnar uma menor concentração de precursores da formação dos óxidos metálicos, diferentemente do

que é usualmente empregado nos testes fotocatalíticos usando fotocatalisadores em suspensão (CHATTI *et al.*, 2007; LAZAU *et al.*, 2011).

Esforços consideráveis têm sido feito no sentido de compreender os processos fundamentais de oxidação desempenhados pelos fotocatalisadores com o propósito de aumentar o seu desempenho fotocatalítico. A ativação dos semicondutores por energia solar é possível por meio de alterações na banda eletrônica do semicondutor (OZDANOVA *et al.*, 2009; NEZAMZADEH-EJHIEH e HUSHMANDRAD, 2010). A energia solar possui uma vasta gama de radiações eletromagnéticas, predominantemente na faixa do espectro visível, que se espalham na superfície da terra. No Brasil a radiação solar é relativamente uniforme. O limite superior da irradiação solar diária, 6,5 kWh/m²dia, é recebido na região nordeste do semiárido do Brasil. O menor limite da radiação solar diária global é de 4,25 kWh/ m²dia na região sul do Brasil (MARTINS *et al.*, 2012). Portanto, a média anual de radiação solar diária no Brasil é maior do que à média dos países Europeus, que varia entre 0,47kWh/m²dia (SOLARGIS, 2014). No entanto, está fonte de energia no Brasil é subutilizada.

Muitos fotocatalisadores, tais como TiO₂, ZnO, Nb₂O₅, WO₃, e outros, possuem energia de ativação (*band gap*) maior ou igual a 3.1 eV e, conseqüentemente, absorção de fótons de energia na região do ultravioleta (UV, $\lambda < 390nm$) (LIN *et al.*, 2013). Outros poucos fotocatalisadores, como TiO₂ – P25 que possui duas fases distintas de titânia (anatase e rutilo) que possibilita a absorção de fótons de energia na região do espectro visível e ou solar (OZDANOVA *et al.*, 2009).

Em suma, associar a atividade fotocatalítica à utilização de um recurso energético sustentável (energia solar) a fim de expandir o uso de fotocatalisadores modificados na desinfecção e descontaminação de águas e efluentes industriais, é um desafio das pesquisas da atualidade. Deve-se ter em mente que hoje há um consenso mundial sobre a necessidade de substituir a energia hidrelétrica e de combustíveis fósseis por energia renováveis.

Nessa perspectiva, esta pesquisa objetiva-se a desenvolver fotocatalisadores utilizando Nb, Zn e Fe, suportados em zeólita sintética do tipo NaX sob diferentes condições de impregnação, a fim de obter fotocatalisadores com elevado potencial de oxidação, que sejam ativados por energia artificial UV e solar, facilmente recuperáveis e reutilizáveis no processo fotocatalítico para o tratamento de efluentes industriais.

Este trabalho organiza-se em sete capítulos. O primeiro, iniciado por esta introdução, assinala a apresentação da questão problema e sua procedência. O segundo descreve o objetivo geral e específico da pesquisa. O terceiro apresenta a fundamentação teórica essencial aos aportes desta pesquisa. O quarto constitui a síntese e caracterização dos fotocatalisadores suportados com 10% e 15% Nb, Zn e Fe na zeólita do tipo NaX. O quinto refere-se ao estudo do efeito do fotocatalisadores suportados no processo de adsorção do corante azul de metileno. O sexto capítulo relata o estudo sobre a aplicação dos fotocatalisadores suportados na degradação de compostos fármacos realizado na Plataforma Solar de Almería (PSA) do Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) do Governo da Espanha. E por fim, o sétimo traz processo fotocatalítico investigado.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Sintetizar fotocatalisadores suportados em zeólita NaX utilizando 10 e 15% (m/m) de Nb, Zn e Fe com o intuito de obter fotocatalisadores com elevado potencial de oxidação que sejam ativados por energia artificial UV e solar no tratamento de efluentes industriais utilizando a fotocatalise heterogênea.

2.2 Objetivos específicos

- investigar os métodos mais adequados de impregnação dos fotocatalisadores com 10 e 15% (m/m) de Nb, Zn e Fe suportados na zeólita NaX;
- caracterizar físico, química e morfológicamente os fotocatalisadores suportados na zeólita NaX;
- investigar a capacidade de adsorção do corante azul de metileno pelos fotocatalisadores sintetizados;
- investigar a capacidade de adsorção dos fármacos utilizando os fotocatalisadores suportados;
- investigar a aplicabilidade dos fotocatalisadores suportados para a degradação do corante azul de metileno através do processo de fotocatalise com luz UV e visível, e acompanhar as variáveis do processo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Processos Oxidativos Avançados – POA

Diferentes técnicas de tratamento têm sido utilizadas para a descontaminação de águas, entretanto os tratamentos biológicos e físico-químicos convencionais, geralmente não alcançam a redução suficiente da carga de alguns poluentes para cumprir com as normas vigentes, cada vez mais rigorosas. Os processos físico-químicos, tais como; adsorção em carvão ativado, ultrafiltração, osmose inversa, coagulação e troca iônica, entre outras, são técnicas não destrutivas, em que ocorre apenas a transferência dos compostos orgânicos da fase aquosa gerando resíduos sólidos, que necessitam tratamento e disposição adequada.

Os POA geram radicais altamente reativos (HO^{\bullet}_2 , $^{\bullet}\text{OH}$, $\text{O}_2^{\bullet-}$) capazes de oxidar o contaminante transformando-o em compostos com cadeias carbônica menores podendo ou não serem até mesmo biodegradáveis. O maior atrativo dos processos oxidativos avançados é a geração *in situ* e a destruição de uma ampla faixa de substratos orgânicos sem seletividade (AMERESH e AFSHAR, 2010). Os POA podem ser classificados em homogêneos e heterogêneos, com ou sem irradiação luminosa, como pode ser visualizado na Tabela 3.1.

Tabela 3-1 – Classificação dos processos oxidativos avançados – POA.

| Processo | Com irradiação luminosa | Sem irradiação luminosa |
|-----------------------------|---|---|
| Processo homogêneo | $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ | |
| | O_3/UV | $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ |
| | UV – fotólise | |
| | $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ | Fenton – $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ |
| | Ultra-som (US)/UV | Fenton Like – $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ |
| Processo heterogêneo | $\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}/\text{UV}$ | |
| | Catalisadores/UV | $\text{O}_3/\text{Catalisador}$ |
| | $\text{O}_3/\text{UV}/\text{Catalisador}$ | Eletro – Fenton |
| | Foto – Fenton Heterogêneo | Fenton Heterogêneo |

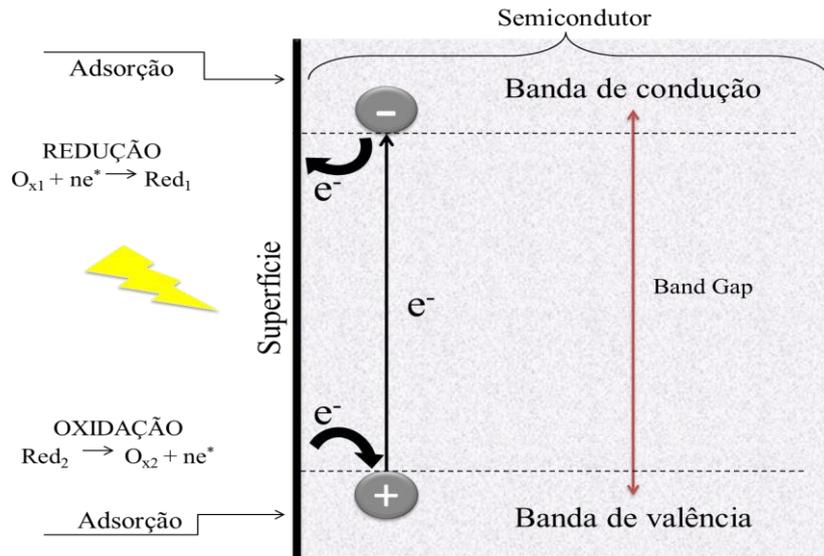
Fonte: Adaptado de (MOREIRA *et al.*, 2012).

3.2 Fotocatálise Heterogênea

O princípio da fotocatálise se baseia na utilização de fótons em energia química conforme pode ser visualizado na Figura 3-1. O mecanismo de reação da fotocatálise heterogênea consiste em induzir uma série de reações de oxi-redução na superfície dos semicondutores. Os elétrons em

seu orbital são excitados quando na presença de fótons de energia ($h\nu$) com energia superior ou igual ao *band gap* do semicondutor (ZnO, Nb₂O₅, TiO₂, etc.). Estes elétrons, por sua vez, migram da banda de valência para a banda de condução (Equação 3.1) onde o oxigênio do meio reacional, sendo um aceptor de elétrons da banda de condução, é reduzido a radical superóxido (O₂^{•-}) (Equação 3.2).

Figura 3-1 - Esquema do mecanismo de fotodegradação do TiO₂.



Fonte: adaptado de (HERRMANN, 2010).

A vacância formada na banda de valência captura as moléculas de água transformando-as em radical hidroxila ([•]OH) (Equação 3.3). Este radical pode ainda reagir com H⁺ gerando radicais hidroperoxil ([•]O₂H) (Equação 3.4). Os radicais, dessa forma, atacam e destroem as moléculas orgânicas na fase líquida transformando-as em compostos intermediários e, posteriormente, em dióxido de carbono e água, caso a reação seja estendida (Equação 3.7).

As seguintes reações em cadeia são comumente postuladas na fotocatalise heterogênea (CHONG *et al.*, 2010).



O radical hidroperoxil formado na Equação (3.4) também tem propriedade sequestrante prolongando a existência da foto vacância, que na presença de oxigênio e H^+ , transforma-se em peróxido de hidrogênio (Equação 3.5).



Tanto a oxidação quanto a redução podem ter lugar na superfície do semicondutor foto excitado. A recombinação entre elétron e vacância ocorre quando o oxigênio está disponível para capturar elétrons produzindo superóxidos ($\text{O}_2^{\cdot-}$) (CHONG *et al.*, 2010).

A formação de subprodutos (intermediários), na reação fotocatalítica, depende do tipo de molécula a ser degradada, tipo de catalisador utilizado e do tempo de reação. Por exemplo, a degradação do fenol com TiO_2 (P25) e irradiação luminosa UV, levou a formação de compostos intermediários como o catecol, hidroquinona, ácido e aldeído mucônico e ácido maleico (GRABOWSKA *et al.*, 2012). Na degradação do fenol, utilizando o fotocatalisador (TiO_2) dopado com não metal (N- TiO_2), ativado pela radiação solar, constatou-se além dos mesmos intermediários acima citados, a formação de ácido e aldeídos hidroxibenzóico e ácido oxálico (DEVI e RAJASHEKHAR, 2011). Em ambas as pesquisas, o TiO_2 completou a mineralização do fenol. No entanto, utilizando TiO_2 dopado foi necessário aumentar o tempo de reação para a completa mineralização do composto fenólico.

O processo fotocatalítico apresenta diversas vantagens como operar em temperatura e pressão ambiente, gerar compostos intermediários menos tóxicos e ou mineralizá-los, e a não geração de resíduos. Para tanto, deve-se levar em consideração a otimização dos seguintes parâmetros operacionais: concentração inicial do contaminante e do catalisador, controle do pH da solução, fonte de radiação, teor de oxigênio, tipo do catalisador, geometria do foto reator; e outros, que influenciam diretamente nos resultados finais do processo.

Além das vantagens salientadas acima, tem-se desvantagens na sua aplicação prática, como dificuldade na separação e recuperação dos fotocatalisadores depois do tratamento, e aglomeração das partículas de semicondutores, que reduz a área superficial diminuindo a atividade catalítica. Dado o exposto, o desafio está em desenvolver fotocatalisadores com

elevada área superficial, menor energia de ativação capaz de absorver radiação solar e reutilizável. (PELAEZ *et al.*, 2012).

Neste processo, diferentes espécies como: TiO₂, ZnO, Nb₂O₅, WO₃, Fe₂O₃ e ZnS, CdS podem ser aplicados como semicondutores na fotocatalise, por serem semicondutores com estruturas eletrônicas fotoativas, ou seja, que absorvam a radiação luminosa promovendo a excitação dos elétrons e, conseqüentemente, a formação de sítios de oxidação e redução. Contudo, alguns semicondutores não são estáveis como, por exemplo, o CdS que quando na presença de oxigênio presente no meio aquoso, a atividade da fotoluminescência é acelerada, gerando a liberação de Cd²⁺ e sulfato (LIU, F. *et al.*, 2012).

A eficiência de um fotocatalisador é limitada pelo tamanho do seu *band gap*, determinando qual o comprimento de onda (nm) deverá ser utilizado para que haja foto excitação. Os fotocatalisadores com menor energia de ativação (*band gap*), como o CdO (2,1 eV), CdS (2,5 eV), CdSe (1,7 eV), Fe₂O₃ (2,2 eV), absorve o espectro de luz visível, com comprimento de onda superior a 400 nm, podendo ser irradiados por energia solar. Por outro lado, fotocatalisadores com *band gap* superior a 3,2 eV (TiO₂ – anatase, ZnO, SnO₂, etc.) absorvem energia ultravioleta no comprimento de onda menor que 400 nm. A energia de ativação (E_G) necessária para ativação do semicondutor é determinada pelo cálculo da radiação eletromagnética (RUSSEL, 1994), conforme demonstrado na Equação 3.8:

$$\lambda = \frac{hc}{E_G} \quad (3.8)$$

Onde:

λ é o comprimento de onda em nm;

c é a velocidade da luz no vácuo (2,998 x 10¹⁷ nm/s);

h é a constante de Planck (4,136 x 10⁻¹⁵ eV.s);

E_G é a energia em eV.

O ZnO adotado como um semicondutor, tem sido amplamente utilizado como matéria-prima na indústria de cosméticos, cerâmicas, indústrias têxteis e vidro. Segundo Yu e colaboradores (2012), o ZnO possui energia de ativação semelhante ao *band gap* do TiO₂ (3,2 eV). No entanto, são necessárias modificações morfológicas e estruturais na partícula, como dopagem com óxidos e metais, para minimizar a perda da eficiência fotocatalítica e a instabilidade do zinco, por ser passível de sofrer foto corrosão.

Já o pentóxido de nióbio, Nb_2O_5 , é usualmente utilizado na catálise e pouquíssimo aplicado na fotodegradação de compostos tóxicos. Suas propriedades são intrínsecas como a existência de sítios ácidos de Lewis e Bronsted em sua superfície que favorece a sua aplicação em reações catalíticas de hidrogenação e desidrogenação. Devido a essas propriedades, o Nb_2O_5 têm sido utilizado em sua forma pura ou dopado com TiO_2 , Ce, MnO, Fe III, sendo testados no processo fotocatalítico para degradação de corantes e outros compostos (ESTEVEES *et al.*, 2008; FURUKAWA *et al.*, 2011; REZENDE *et al.*, 2012; STOSIC *et al.*, 2012).

Busca-se utilizar na fotocatalise, precursores que sejam abundantes na natureza e com toxicidade reduzida ao sofrerem foto corrosão, exemplifica-se neste caso, o óxido de ferro. Primordialmente, é muito utilizado nas reações Fenton e Foto-Fenton, e recentemente têm-se utilizado em reações eletro-Fenton e fotocatalise. O óxido de ferro na fase hematita ($\alpha-Fe_2O_3$) é foto estável e apresenta atividade na região espectral até 600nm, no entanto possui baixa atividade fotocatalítica (LI *et al.*, 2013). Porém, a sua foto atividade pode ser aprimorada com a inserção de outros óxidos e metais foto ativos (TiO_2 , ZnO, Ag, Al e outros) pelo método de dopagem ou imobilização, conferindo elevada atividade fotocatalítica utilizando energia solar (KARUNAKARAN e SENTHILVELAN, 2006; WANG, T. *et al.*, 2014; YIN *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2014).

Os catalisadores podem ser aplicados nas reações em diferentes formas seja suspenso ou disperso e imobilizado ou suportado. Quando utilizado em suspensão ou disperso, o fotocatalisador se mantém em movimento na solução. Agregado a um suporte, o fotocatalisador se torna imobilizado ou suportado, não havendo atualmente, diferença entre imobilizado e suportado. Porém, optou-se pelo uso da expressão “imobilizado” para catalisadores aderidos ao suporte, cujo diâmetro de poros é inferior ao tamanho das partículas catalíticas como lâminas de vidro, e polietileno, placas de vidros devido à maior propensão de perda do material catalítico. Quando o suporte possui diâmetro de poros superior ao tamanho das partículas catalíticas, estas se acomodam no interior dos poros do suporte, e adota-se a expressão “suportado”.

Na Tabela 3-2 estão citados alguns estudos utilizando Nb_2O_5 e ZnO e Fe_xO_y em reações fotocatalíticas em suas mais diversas formas de aplicação (suspensão, dopado, imobilizado e suportado).

Tabela 3-2 - Diferentes formas de aplicação do Nb₂O₅, ZnO e Fe_xO_y nas reações fotocatalíticas.

| Fotocatalisador | Forma de uso | Parâmetros operacionais | | % Remoção | Referência |
|---|---------------------------------|--------------------------------------|--|--|---------------------------------------|
| | | Contaminante | Condições | | |
| Nb ₂ O ₅ :Tb ³⁺ (19:1) Nb ₂ O ₅ | Microesferas nanopartícula | Corante methyl Orange (2mmol/L) | 0,2 g/L 5h de reação Lâmpada Xenônio 500 W | 60% (microesferas) 25% (nanopartículas) | (ZHANG <i>et al.</i> , 2009) |
| Nb ₂ O ₅ : Mo (3:1) Nb ₂ O ₅ : W (3:1) | Disperso | Corante Azul de metileno – (50mg/L) | 1 g/L; 2,5h de reação Lâmpada Ultravioleta - | 100% de mineralização | (ESTEVES <i>et al.</i> , 2008) |
| Nb ₂ O ₅ / acetato de celulose (fibra) 4, 6,7, e 11% | Imobilizado | Corante Indigo carmim – (2,5 mmol/L) | 0,5 g/L; 0,5 h de reação (reuso em 10 ciclos) Lâmpada vapor de mercúrio – 125 W | 90% para 7%Nb ₂ O ₅ ; 45% após o primeiro reciclo | (PRADO <i>et al.</i> , 2005) |
| Nb ₂ O ₅ ZnO | Disperso | Corante índigo carmim (2,5 mmol/L) | 0 a 4 g/L; 1 h (reuso em 10 ciclos) Lâmpada vapor de mercúrio – 125 W | 90% (Nb ₂ O ₅) 95% (ZnO) Após 2° ciclo 85% Nb ₂ O ₅ < 80% ZnO | (PRADO <i>et al.</i> , 2008) |
| ZnO/Óxido grafeno | Suportada | Solução Azul de metileno a (20mg/L) | 0,6g/L; 1h Lâmpada ultravioleta 200W | 95% de degradação A partir do 2° ciclo obteve >80% | (MORA HERNANDEZ <i>et al.</i> , 2013) |
| ZnO puro ZnO /Carvão ativado ZnO /CdS | Disperso Suportado Dopado | Fenazopiridina 5,10,15e20mg/L | 0,1 g/L de fotocatalisadores Energia solar | Mineralização completa - ZnO Mineralização completa - ZnO/CA Baixa eficiência – ZnO/CdS | (HILAL <i>et al.</i> , 2010) |

continuação

| Fotocatalisador | Forma de uso | Parâmetros operacionais | | % Remoção | Referência |
|--|------------------|--|---|--|--------------------------------|
| | | Contaminante | Condições | | |
| ZnO/Montmorilonita | Suportado | Corante azul de metileno 20mg/L | 0,8 g/L; 150min, Lâmpada UV-B 20W | 97% de degradação | (FATIMAH <i>et al.</i> , 2011) |
| Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ /Ag | Dopado Dopado | Corante azul de metileno 10mg/L | 0,6g/L, 120min Radiação ultravioleta e 0,6g/L, 480min, radiação visível | Degradação de 98% Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ – radiação UV Degradação 90% Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ / Ag – radiação UV Degradação 84% Fe ₂ O ₃ – radiação UV Degradação 97% Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ / Ag – radiação visível Degradação 73% Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ radiação visível | (ZHAN <i>et al.</i> , 2014) |
| Goetita Goetita/B | Dispersos | Anilina 100mg/L | 3,5g/L, 420min Radiação ultravioleta e Radiação visível | T _{1/2} goetita/B = 2,16min T _{1/2} goetita = 2,40min Formação de subprodutos 4-aminofenol e nitrobenzeno com goetita e com goetita/B seguiu CHOCH ₂ CHNO ₂ (CH ₂) ₂ COOH | (LIU <i>et al.</i> , 2011) |
| Fe-TiO ₂ | Disperso | Corante azo Orange II – 20 mg/L Fenol 09 mg/L | 0,25g/L para corante e 0.5g/L para fenol, 480min de reação Radiação simulação solar - sun teste | 70% de mineralização do corante 30% de mineralização do fenol | (CASTRO <i>et al.</i> , 2011) |

3.3 Zeólita NaX

As zeólitas NaX são compostas por alumino-silicatos cristalinos, com estruturas microporosas, cavidades regulares e abertas formando uma rede tridimensional de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 . A existência de cavidades uniformemente distribuídas e canais de dimensões moleculares, entre 0,3 nm a 1 nm, caracterizam as zeólitas como adsorventes de estrutura rígida e estável; dotadas de propriedade únicas de organização estrutural (ZHANG *et al.*, 2013).

Devido a essas características, as zeólitas são importantes estruturas no desenvolvimento de materiais funcionais, bem como nanotecnologia, catálise heterogênea, trocadores de íons e adsorventes. As estruturas cristalinas constituídas pelas ligações tetraédricas (AlO_4 e SiO_4), ligadas entre si por átomos de O se repetem para formar o esqueleto cristalino da zeólita. A capacidade de troca catiônica das zeólitas deve-se ao desequilíbrio de cargas que atraem íons catiônicos mais próximos, de maneira a manter sua neutralidade. (FERREIRA *et al.*, 2013).

Devido à grande uniformidade na composição e ao elevado teor de pureza, as espécies de zeólitas sintéticas são comumente utilizadas como catalisadores. As principais aplicações das zeólitas estão relacionadas às propriedades de troca iônica, catalítica e de adsorção seletiva de gases e vapores, decorrentes do alto grau de hidratação, baixa densidade e de grande volume de espaços vazios (quando desidratadas), alta estabilidade da estrutura cristalina e presença de canais de dimensões uniformes nos cristais desidratados (SHINZATO, 2007).

A zeólita do tipo NaX difere da zeólita do tipo Y pela quantidade de cátion de compensação ($\text{Si}/\text{Al} < 1,25$) (SUE-AOK *et al.*, 2010). Sabe-se que os cátions na superfície da zeólita são preferencialmente sítios de adsorção, especialmente importantes para interagir com moléculas polares ou facilmente polarizáveis, podendo ocorrer também alteração na adsorção de moléculas apolares devido à indução eletrostática dependendo do tipo de cátion presente na estrutura (WALTON *et al.*, 2006).

3.4 Fotocatalisadores suportados

A absorção de fótons de energia por semicondutores produz atividade catalítica com um rendimento quântico específico, que na presença de água e oxigênio formam radicais hidroxilas. Semicondutores na escala de nano e micrômetros tem sido alvo de interesse de pesquisas devido à sua maior área superficial específica e à forte relação com a capacidade de adsorção (NAKATA *et al.*, 2012). Estes materiais estão sendo aplicados em diversos setores no tratamento de efluentes em escala piloto, como foto eletrodos nas indústrias eletrônicas, células solares, baterias, e na medicina.

Além da síntese de novos catalisadores em nano e micro escalas, o preparo de fotocatalisadores dopados e suportados tem sido alvo de pesquisas empenhadas na obtenção de catalisadores com fase ativa em diferentes comprimentos de onda do espectro de luz, em especial na região da luz visível. A modificação do TiO₂ com metais nobres (Au, Pt, Ag) estudados por Luo *et al.*,(2011), Neppolian *et al.*,(2012) e Rupa *et al.*,(2007), mostrou que a deposição desses metais agrega maior eficiência quântica ao processo fotocatalítico. A combinação do TiO₂ com metais de transição, Fe³⁺, Fe²⁺, Nb, Zn, Cu, entre outros metais, contribui para o aumento significativo na descoloração de corantes atingindo até 100% de descoloração. No entanto, deve-se levar em consideração a formação de compostos intermediários tóxicos (ZHANG *et al.*, 2007). Não somente estes tipos de metais são empregados na modificação do TiO₂, como também a agregação de metais lantanídeos e alcalinos em titânia (HAN *et al.*, 2009).

Outras opções na aplicação dos fotocatalisadores são a imobilização ou impregnação em suportes com matrizes adsorventes ou matrizes sólidas (vidros, plásticos, membranas, etc.), para que não ocorra a perda de catalisadores e subsequente perda da efetividade fotocatalítica, devido à dificuldade de recuperação e reuso dos mesmos.

A impregnação parte do princípio de suportar o catalisador nos poros dos adsorventes, utilizados como suportes inertes, conferindo maior área superficial e resistência mecânica aos catalisadores. A seleção do suporte baseia-se em uma série de características desejáveis, especificamente, ser inerte, possuir estabilidade em reações, condições de regeneração, propriedade mecânicas adequadas e área superficial elevada. Como suportes catalíticos utiliza-se esfera de vidro, sílica, tecidos, zeólitas e carvão ativado (CHATTI *et*

al., 2007; HILAL *et al.*, 2010). Na Tabela 3-3 são apresentados alguns semicondutores suportados em zeólitas e seus respectivos valores de *band gap*.

Tabela 3-3 – Fotocatalisadores suportados em zeólitas e seus respectivos valores de *band gap*.

| Fotocatalisador | Suporte | Band gap (eV) | Eficiência (%) sob radiação solar | Referências |
|--|---|--|--|-------------------------------------|
| TiO ₂ e 10%Cr dopado TiO ₂ | Zeólita natural (clinoptilolite) | TiO ₂ /CP → 2,84 10%Cr-TiO ₂ /CP → 1,74 | TiO ₂ /NaX descoloriu 24% do metil orange 10%Cr-TiO ₂ /NaX descoloriu 41,73% metil Orange | (WANG <i>et al.</i> , 2012) |
| ZnO (0.1M, 0.2M e 0,3M) | Zeólita natural (clinoptilolite) Si/Al >4 | 0,1M ZnO/NCP → 2,85 eV 0,2M ZnO/NCP → 2,67 eV 0,3M ZnO/NCP → 2,47 eV | Em 240 minutos reduziu 60% a DQO da solução de azul de bromotimol. | (BAHRAMI e NEZAMZADEH-EJHIEH, 2015) |
| ZnO dopado TiO ₂ | Carvão (bamboo) | 2,48 eV | Degradou 90% do contaminante ácido húmico em 120 minutos de reação. Eficiência de 97,5% de descoloração do corante amarantho (10mg/L) em pH 2,5, com dosagem de 2g/L e 100mL de H ₂ O ₂ . Utilizando 0,8% Fe-TiO ₂ /Y. | (WANG <i>et al.</i> , 2013) |
| TiO ₂ dopado com Fe (0,2% e 0,8% de Fe) | Zeólita Y | 0,2% Fe → 3,4eV 0,8% Fe → 2,8 eV | 0,3g/L de CuO/X degradou 90% de | (ALWASH <i>et al.</i> , 2012) |
| CuO | Zeólita NaX | CuO/X → Não investigado CuO → 1,7 EV | fenilenodiamina [25mg/L] em pH neutro com 20mM de H ₂ O ₂ . | (NEZAMZADEH-EJHIEH e SALIMI, 2011) |

Em geral, o tamanho de cristalito, a cristalinidade e morfologia (superfície e porosidade) dos fotocatalisadores e dos suportes são fatores importantes que podem controlar a taxa de recombinação dos pares de elétron-lacunas foto geradas e a eficiência do processo fotocatalítico. Segundo Petkowicz (2009) a baixa cristalinidade da fase anatase quando

suportada na zeólita (NaA) fez com que o valor do *band gap* aumentasse, por causa do número de imperfeições e defeitos na estrutura do TiO₂ ocasionando a recombinação de pares de elétrons-buracos (e/h). Talvez, o efeito sinérgico não foi evidenciado entre a zeólita e a titânia (semicondutor) pode ter sido decorrente do método de secagem dos reagentes em questão e o processo térmico utilizado.

A atividade do CdS aumentou sua atividade fotocatalítica quando suportada na zeólita HY por causa da alta disponibilidade de CdS situados nos canais porosos da zeólita. As cavidades da zeólita ofereceram ao semicondutor um tipo de proteção contra as ações foto corrosivas, bem como evitar que ocorra a recombinação entre e/h (BAI *et al.*, 2011).

De acordo com Bahrami e Nezamzadeh (2014) a zeólita clinoptilolite resultou na redução do *band gap* dos óxidos impregnados, ZnO dopado com FeO. Foi observado que com o aumento da concentração de óxidos impregnados na estrutura da zeólita, maior foi a absorção de fótons de energia no comprimento de onda na região do visível. Porquanto, a recombinação e/h foi reduzida significativamente resultando no aumento da eficiência fotocatalítica.

Visto que, a zeólita como suporte fotocatalítico tem melhorado a eficiência foto ativa de alguns semicondutores, como foi apresentado nesta revisão. Espera-se que as características peculiares da zeólita NaX favoreça os precursores impregnados (Nb, Zn e Fe) melhoria na eficiência quântica, por meio da alteração estrutural dos cristais e de superfície.

3.5 Ativação de fotocatalisadores por radiação solar

A energia solar é uma fonte de energia natural e renovável com uma vasta gama de radiações eletromagnéticas. Na terra 44% do espectro da luz solar é concentrado entre os comprimentos de ondas 400 e 700 nm, chamado de espectro de energia visível. A energia residual é dividida entre o ultravioleta (< 400 nm) com 7%, próximo ao infravermelho (700-1500 nm) com 37% e o infravermelho (>1500 nm) com 11% do montante total (MALATO *et al.*, 2009). Logo, a maior parte da radiação solar incidente na superfície da terra é a radiação na faixa do visível, tornando-se um atrativo para o desenvolvimento de sistemas ativados por energia solar (NEZAMZADEH-EJHIEH e HUSHMANDRAD, 2010).

Comumente, o óxido metálico formado durante a síntese de fotocatalisadores mantém a energia de ativação no comprimento de onda do espectro UV. No entanto, modificações estruturais podem permitir a alteração da energia de ativação aos níveis energéticos do espectro visível. Isso pode ocorrer por meio do uso de semicondutores e/ou complexos metálicos imobilizados, dopados, causando a redução do *band gap* destes óxidos (OZDANOVA *et al.*, 2009). A saber Ce/SiO₂/TiO₂ (TANG *et al.*, 2014), SiO₂/TiO₂ (LIU, Y. *et al.*, 2012), nano-partículas de H₃PW₁₂O₄₀/TiO₂ (ZHAO *et al.*, 2013), microcristais de Cu₂O (WU *et al.*, 2012), AgI/ZnO (WANG, X. *et al.*, 2014), Bi₂O_{4-x}-Bi₂O₃ (HAMEED *et al.*, 2015), N/TiO₂ (GURKAN *et al.*, 2012), Nb₂O₅/ZnO (LAM *et al.*, 2014), são exemplos de fotocatalisadores modificados que possuem ativação no espectro visível.

3.6 Métodos de caracterização dos fotocatalisadores suportados

3.6.1 Difração de Raios-X – DRX

Os raios X são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda da ordem de grandeza de 10⁻¹⁰ m, 10⁻⁴ micrômetros (μm), 1 Angstrom (Å) ou 0,1 nanômetros (nm). São produzidos quando uma substância é irradiada por feixe de fótons de alta energia (gerado no catodo do tubo catódico) colidida com um alvo metálico (anodo), desta forma o alvo é bombardeado por elétrons e o espectro é obtido. A formação do espectro consiste de uma banda larga de radiação contínua, que é produzida pela desaceleração dos elétrons de alta energia pelos elétrons do átomo do elemento alvo.

Esta técnica apresenta-se como a mais indicada para a determinação das fases cristalinas presente no material. A identificação das estruturas cristalinas é possível, devido ao espalhamento dos elétrons nos orbitais sofridos pela incidência do feixe de raios X, dando origem ao difratograma. Os átomos da matéria são ordenados em planos cristalinos separados por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. A difração de raios X acontece quando a equação de Bragg (Equação 3.9) é satisfeita, fornecendo informações sobre a estrutura cristalina do material (BLEICHER *et al.*, 2004).

$$\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (3.9)$$

Sendo:

d = distância entre planos da estrutura cristalina definidos pelos índices de Bragg;

θ = ângulo do feixe de raios X, ângulo de incidência ou reflexão;

λ = comprimento de onda da radiação.

A análise de difração de raios-X (DRX) é uma ferramenta de caracterização de materiais, e permite um estudo detalhado da estrutura cristalina do material, além da análise semi-quantitativa de fases, determinação do tamanho de cristalito e micro deformações, determinação do grau de orientação preferencial (textura) e da cristalinidade. O tamanho dos cristalitos é determinado pela equação de Scherrer (Equação 3.10).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_L \cos\theta} \quad (3.10)$$

Sendo:

D = tamanho dos cristalitos (Å);

k = fator de forma, sendo igual a 1 para cristalitos esféricos;

λ = comprimento de onda (Å);

β_L = largura integral das linhas de difração em radiano (Área/intensidade);

θ = ângulo referente ao ponto de maior intensidade da banda (em radianos).

3.6.2 Análise Textural - BET

A análise textural tem por finalidade determinar as áreas específica de meso e microporos, o volume total de poros, o diâmetro médio de poros e os volumes de macro, meso e microporos (CIOLA, 1981).

Para a determinação das isotermas de adsorção o método mais utilizado é o BET (Brunauer-Emmett-Teller). Este modelo descreve a adsorção física das moléculas de gás na superfície sólida. A isoterma é representada pela quantidade de gás adsorvido no equilíbrio em função da pressão relativa (P/P_0) onde P é a pressão medida no estado de equilíbrio e P_0 é a pressão de saturação de N_2 a 77K. Na determinação da área superficial utiliza-se adsorção física de moléculas de N_2 a 77 K, empregado pelo método BET. O tratamento quantitativo para adsorção foi proposto primeiramente por Langmuir, pressupondo as seguintes hipóteses: 1) em cada camada, a velocidade de adsorção é igual à velocidade de dessorção; 2) o calor de adsorção a partir da segunda camada é constante

e igual ao calor de condensação; 3) quando a pressão $P = P_0$, o vapor condensa como um líquido ordinário e o número de camadas adsorvidas são infinitos.

As características texturais de um sólido são: porosidade, distribuição e tamanho de poros e área específica. Os tamanhos dos diâmetros alternam de material para material. Define-se materiais microporos cujos poros variam entre 0,3 nm a 2 nm, os mesoporos variam entre 2 nm e 50 nm e nos macroporos têm diâmetros acima de 50 nm. Os diâmetros meso e microporos podem ser determinados por adsorção de N_2 ou Ar, porém os macroporos podem sê-lo por porosimetria de mercúrio.

3.6.3 Análise Térmica – determinação da estabilidade térmica das amostras (TG e DTG)

As análises de termogravimétrica (TG) permitem determinar a perda ou ganho de massa durante o aquecimento com programação de temperatura. Para a análise é colocado no equipamento uma massa cerca de 10 mg do material a ser investigado em um cadinho, em seguida passa-se um fluxo de gás inerte ou gás reagente (N_2 e ar) e com o aumento progressivo da temperatura até 1000 °C, acompanha-se a perda de massa do material por meio da microbalança sensível em micrograma (μg). Esta análise, permite determinar as variações massa durante o aumento da temperatura, indicando mudanças de fase que ocorrem em diferentes temperaturas. A análise termodiferencial (DTG) pode ser obtida juntamente à TG identificando os processos, exotérmico e/ou endotérmico. Isso é possível devido ao equilíbrio térmico e as trocas de calor entre as amostras dentro do forno. O calor liberado pela amostra em uma reação exotérmica leva ao aquecimento do material presente na balança de controle, como também pode ocorrer a absorção de calor durante as reações endotérmicas. O gráfico TG e DTG versus temperatura (°C) é plotado para análise de decomposição dos precursores ou transformação de fases durante o aquecimento em atmosfera oxidante (ONiyAMA e WAHLBECK, 1995).

3.6.4 Espectroscopia de Refletância Difusa na região do UV-Visível (DRS)

Esta é uma técnica de caracterização ótica de absorção da radiação na região do ultravioleta (190-380 nm) e do visível (380-800 nm) é utilizada para caracterizar os catalisadores quanto a sua energia de *band gap*, em que a absorção de luz está diretamente relacionada com a mudança no estado energético dos elétrons de valência que são promovidos de seu estado fundamental ao estado de energia elevada. Os espectros de

absorção de luz dos catalisadores calcinados são calculados pela Função *Kubelka- Munk*, expressa pela Equação 3.11, sendo R a refletância (nm). Na determinação do *band gap* foi utilizado o formalismo de TAUC, expresso pela Equação 3.12, onde $h\nu$ é a energia do fóton e F(R) é a Função *Kubelca- Munk* (RAO e MISHRA, 2005).

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{(2*R)} \quad (3.11)$$

$$(F(R))^2 = \beta(h\nu - E_g) \rightarrow (F(R) \cdot h\nu)^{1/2} \quad (3.12)$$

3.7 Referências Bibliográficas

ALWASH, A. H.; ABDULLAH, A. Z.; ISMAIL, N. Zeolite Y encapsulated with Fe-TiO₂ for ultrasound-assisted degradation of amaranth dye in water. *Journal of Hazardous Materials*, v. 233–234, n. 0, p. 184-193, 2012.

AMEREH, E.; AFSHAR, S. Photodegradation of acetophenone and toluene in water by nano-TiO₂ powder supported on NaX zeolite. *Materials Chemistry and Physics*, v. 120, n. 2–3, p. 356-360, 2010.

BAHRAMI, M.; NEZAMZADEH-EJHIEH, A. Effect of supporting and hybridizing of FeO and ZnO semiconductors onto an Iranian clinoptilolite nano-particles and the effect of ZnO/FeO ratio in the solar photodegradation of fish ponds waste water. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 27, n. 0, p. 833-840, 2014.

BAHRAMI, M.; NEZAMZADEH-EJHIEH, A. Effect of the supported ZnO on clinoptilolite nano-particles in the photodecolorization of semi-real sample bromothymol blue aqueous solution. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 30, n. 0, p. 275-284, 2015.

BAI, X.-F.; CAO, Y.; WU, W. Photocatalytic decomposition of H₂S to produce H₂ over CdS nanoparticles formed in HY-zeolite pore. *Renewable Energy*, v. 36, n. 10, p. 2589-2592, 2011.

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M.; ORLOSKI, R. V.; CARDOSO, L. P.; HAYASHI, M. A.; SWART, J. W. IonRock: software for solving strain gradients of ion-implanted semiconductors by X-ray diffraction measurements and evolutionary programming. *Computer Physics Communications*, v. 160, n. 2, p. 158-165, 2004.

CASTRO, C. A.; CENTENO, A.; GIRALDO, S. A. Iron promotion of the TiO₂ photosensitization process towards the photocatalytic oxidation of azo dyes under solar-simulated light irradiation. *Materials Chemistry and Physics*, v. 129, n. 3, p. 1176-1183, 2011.

CHATTI, R.; RAYALU, S. S.; DUBEY, N.; LABHSETWAR, N.; DEVOTTA, S. Solar-based photoreduction of methyl orange using zeolite supported photocatalytic materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 91, n. 2–3, p. 180-190, 2007.

CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, v. 44, n. 10, p. 2997-3027, 2010.

CIOLA, R. *Fundamentos da Catálise*. São Paulo, 1981.

DE BRITES-NÓBREGA, F. F.; POLO, A. N. B.; BENEDETTI, A. M.; LEÃO, M. M. D.; SLUSARSKI-SANTANA, V.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Evaluation of photocatalytic activities of supported catalysts on NaX zeolite or activated charcoal. *Journal of Hazardous Materials*, n. 0, 2013.

DEVI, L. G.; RAJASHEKHAR, K. E. A kinetic model based on non-linear regression analysis is proposed for the degradation of phenol under UV/solar light using nitrogen doped TiO₂. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 334, n. 1-2, p. 65-76, 2011.

ESTEVEZ, A.; OLIVEIRA, L. C. A.; RAMALHO, T. C.; GONCALVES, M.; ANASTACIO, A. S.; CARVALHO, H. W. P. New materials based on modified synthetic Nb₂O₅ as photocatalyst for oxidation of organic contaminants. *Catalysis Communications*, v. 10, n. 3, p. 330-332, 2008.

FATIMAH, I.; WANG, S.; WULANDARI, D. ZnO/montmorillonite for photocatalytic and photochemical degradation of methylene blue. *Applied Clay Science*, v. 53, n. 4, p. 553-560, 2011.

FERREIRA, L.; FONSECA, A. M.; BOTELHO, G.; AGUIAR, C. A.; NEVES, I. C. Antimicrobial activity of faujasite zeolites doped with silver. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 160, n. 0, p. 126-132, 2013.

FURUKAWA, S.; TAMURA, A.; SHISHIDO, T.; TERAMURA, K.; TANAKA, T. Solvent-free aerobic alcohol oxidation using Cu/Nb₂O₅: Green and highly selective photocatalytic system. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 110, n. 0, p. 216-220, 2011.

GRABOWSKA, E.; RESZCZYŃSKA, J.; ZALESKA, A. Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO₂: A review. *Water Research*, v. 46, n. 17, p. 5453-5471, 2012.

GURKAN, Y. Y.; TURKTEN, N.; HATIPOGLU, A.; CINAR, Z. Photocatalytic degradation of cefazolin over N-doped TiO₂ under UV and sunlight irradiation: Prediction of the reaction paths via conceptual DFT. *Chemical Engineering Journal*, v. 184, n. 0, p. 113-124, 2012.

HAMEED, A.; ASLAM, M.; ISMAIL, I. M. I.; SALAH, N.; FORNASIERO, P. Sunlight induced formation of surface Bi₂O_{4-x}-Bi₂O₃ nanocomposite during the photocatalytic mineralization of 2-chloro and 2-nitrophenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 163, n. 0, p. 444-451, 2015.

HAN, F.; KAMBALA, V. S. R.; SRINIVASAN, M.; RAJARATHNAM, D.; NAIDU, R. Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in

wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis A: General*, v. 359, n. 1-2, p. 25-40, 2009.

HERRMANN, J.-M. Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 216, n. 2-3, p. 85-93, 2010.

HILAL, H. S.; AL-NOUR, G. Y. M.; ZYOUD, A.; HELAL, M. H.; SAADEDDIN, I. Pristine and supported ZnO-based catalysts for phenazopyridine degradation with direct solar light. *Solid State Sciences*, v. 12, n. 4, p. 578-586, 2010.

KARUNAKARAN, C.; SENTHILVELAN, S. Fe₂O₃-photocatalysis with sunlight and UV light: Oxidation of aniline. *Electrochemistry Communications*, v. 8, n. 1, p. 95-101, 2006.

LAM, S.-M.; SIN, J.-C.; SATOSHI, I.; ABDULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R. Enhanced sunlight photocatalytic performance over Nb₂O₅/ZnO nanorod composites and the mechanism study. *Applied Catalysis A: General*, v. 471, n. 0, p. 126-135, 2014.

LAZAU, C.; RATIU, C.; ORHA, C.; PODE, R.; MANEA, F. Photocatalytic activity of undoped and Ag-doped TiO₂-supported zeolite for humic acid degradation and mineralization. *Materials Research Bulletin*, v. 46, n. 11, p. 1916-1921, 2011.

LEKHAL, A.; GLASSER, B. J.; KHINAST, J. G. Impact of drying on the catalyst profile in supported impregnation catalysts. *Chemical Engineering Science*, v. 56, n. 15, p. 4473-4487, 2001.

LI, Z.; SHENG, J.; WANG, Y.; XU, Y. Enhanced photocatalytic activity and stability of alumina supported hematite for azo-dye degradation in aerated aqueous suspension. *Journal of Hazardous Materials*, v. 254-255, n. 0, p. 18-25, 2013.

LIN, Y.; JIANG, Z.; ZHU, C.; HU, X.; ZHANG, X.; ZHU, H.; FAN, J.; LIN, S. H. Electronic and optical performances of Si and Fe-codoped TiO₂ nanoparticles: A photocatalyst for the degradation of methylene blue. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 142-143, n. 0, p. 38-44, 2013.

LIU, F.; SHAO, X.; WANG, J.; YANG, S.; LI, H.; MENG, X.; LIU, X.; WANG, M. Solvothermal synthesis of graphene-CdS nanocomposites for highly efficient visible-light photocatalyst. *Journal of Alloys and Compounds*, n. 0, 2012.

LIU, G.; LIAO, S.; ZHU, D.; LIU, L.; CHENG, D.; ZHOU, H. Photodegradation of aniline by goethite doped with boron under ultraviolet and visible light irradiation. *Materials Research Bulletin*, v. 46, n. 8, p. 1290-1295, 2011.

LIU, Y.; YU, H.; LV, Z.; ZHAN, S.; YANG, J.; PENG, X.; REN, Y.; WU, X. Simulated-sunlight-activated photocatalysis of Methylene Blue using cerium-doped SiO₂/TiO₂ nanostructured fibers. *Journal of Environmental Sciences*, v. 24, n. 10, p. 1867-1875, 2012.

LUO, S.; XIAO, Y.; YANG, L.; LIU, C.; SU, F.; LI, Y.; CAI, Q.; ZENG, G. Simultaneous detoxification of hexavalent chromium and acid orange 7 by a novel Au/TiO₂

heterojunction composite nanotube arrays. *Separation and Purification Technology*, v. 79, n. 1, p. 85-91, 2011.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, v. 147, n. 1, p. 1-59, 2009.

MARTINS, F. R.; ABREU, S. L.; PEREIRA, E. B. Scenarios for solar thermal energy applications in Brazil. *Energy Policy*, v. 48, n. 0, p. 640-649, 2012.

MIRANDA-GARCÍA, N.; MALDONADO, M. I.; CORONADO, J. M.; MALATO, S. Degradation study of 15 emerging contaminants at low concentration by immobilized TiO₂ in a pilot plant. *Catalysis Today*, v. 151, n. 1-2, p. 107-113, 2010.

MORA HERNANDEZ, J. M.; REZA SAN GERMAN, C. M.; DIAZ BARRIGA ARCEO, L.; ZARAZUA VILLALOBOS, L.; ESTRADA FLORES, M. Synthesis and characterization of carbon nanospheres obtained by microwave radiation. *Carbon*, v. 54, n. 0, p. 168-174, 2013.

MOREIRA, F. C.; VILAR, V. J. P.; FERREIRA, A. C. C.; DOS SANTOS, F. R. A.; DEZOTTI, M. R.; SOUSA, M. A.; GONÇALVES, C.; BOAVENTURA, R. A. R.; ALPENDURADA, M. F. Treatment of a pesticide-containing wastewater using combined biological and solar-driven AOPs at pilot scale. *Chemical Engineering Journal*, v. 209, n. 0, p. 429-441, 2012.

NAKATA, K.; OCHIAI, T.; MURAKAMI, T.; FUJISHIMA, A. Photoenergy conversion with TiO₂ photocatalysis: New materials and recent applications. *Electrochimica Acta*, n. 0, 2012.

NEPPOLIAN, B.; BRUNO, A.; BIANCHI, C. L.; ASHOKKUMAR, M. Graphene oxide based Pt-TiO₂ photocatalyst: Ultrasound assisted synthesis, characterization and catalytic efficiency. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 19, n. 1, p. 9-15, 2012.

NEZAMZADEH-EJHIEH, A.; HUSHMANDRAD, S. Solar photodecolorization of methylene blue by CuO/X zeolite as a heterogeneous catalyst. *Applied Catalysis A: General*, v. 388, n. 1-2, p. 149-159, 2010.

NEZAMZADEH-EJHIEH, A.; SALIMI, Z. Solar photocatalytic degradation of o-phenylenediamine by heterogeneous CuO/X zeolite catalyst. *Desalination*, v. 280, n. 1-3, p. 281-287, 2011.

ONiyAMA, E.; WAHLBECK, P. G. Application of transpiration theory to TGA data: Calcium carbonate and zinc chloride. *Thermochimica Acta*, v. 250, n. 1, p. 41-53, 1995.

OZDANOVA, J.; TICHA, H.; TICHY, L. Optical band gap and Raman spectra in some (Bi₂O₃)_x(WO₃)_y(TeO₂)_{100-x-y} and (PbO)_x(WO₃)_y(TeO₂)_{100-x-y} glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 355, n. 45-47, p. 2318-2322, 2009.

PELAEZ, M.; NOLAN, N. T.; PILLAI, S. C.; SEERY, M. K.; FALARAS, P.; KONTOS, A. G.; DUNLOP, P. S. M.; HAMILTON, J. W. J.; BYRNE, J. A.; O'SHEA, K.;

ENTEZARI, M. H.; DIONYSIOU, D. D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 125, n. 0, p. 331-349, 2012.

PETKOWICZ, D. I.; BRAMBILLA, R.; RADTKE, C.; DA SILVA, C. D. S.; DA ROCHA, Z. N.; PERGHER, S. B. C.; DOS SANTOS, J. H. Z. Photodegradation of methylene blue by in situ generated titania supported on a NaA zeolite. *Applied Catalysis A: General*, v. 357, n. 2, p. 125-134, 2009.

PRADO, A. G. S.; BOLZON, L. B.; PEDROSO, C. P.; MOURA, A. O.; COSTA, L. L. Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 82, n. 3-4, p. 219-224, 2008.

PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A.; SOUZADE, J. R.; TORRES, J. D. Ammonium complex of niobium as a precursor for the hydrothermal preparation of cellulose acetate/Nb₂O₅ photocatalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 237, n. 1-2, p. 115-119, 2005.

RAO, G. R.; MISHRA, B. G. A comparative UV-Vis diffuse reflectance study on the location and interaction of cerium ions in Al- and Zr-pillared montmorillonite clays. *Materials Chemistry and Physics*, v. 89, n. 1, p. 110-115, 2005.

REZENDE, C. C.; NETO, J. L.; SILVA, A. C.; LIMA, V. N. M.; PEREIRA, M. R. C.; OLIVEIRA, L. C. A. Synthesis and characterization of iron/niobium composites: Catalyst for dye wastewater treatments. *Catalysis Communications*, v. 26, n. 0, p. 209-213, 2012.

RUPA, A. V.; MANIKANDAN, D.; DIVAKAR, D.; SIVAKUMAR, T. Effect of deposition of Ag on TiO₂ nanoparticles on the photodegradation of Reactive Yellow-17. *Journal of Hazardous Materials*, v. 147, n. 3, p. 906-913, 2007.

RUSSEL, J.B. Química Geral. 2a ed. Trad. M.A. Brotto *et al.* São Paulo: Makron Books, 1994. p. 745-757

SANTANA, V. S.; MITUSHASI, E. O.; FERNANDES MACHADO, N. R. C. Avaliação da atividade fotocatalítica de Nb₂O₅. *Acta Scientiarum Technology*, v. 32, n. 1, p. 55-61, 2010.

SOBANA, N.; KRISHNAKUMAR, B.; SWAMINATHAN, M. Synergism and effect of operational parameters on solar photocatalytic degradation of an azo dye (Direct Yellow 4) using activated carbon-loaded zinc oxide. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 16, n. 3, p. 1046-1051, 2013.

SOBANA, N.; MURUGANANDAM, M.; SWAMINATHAN, M. Characterization of AC-ZnO catalyst and its photocatalytic activity on 4-acetylphenol degradation. *Catalysis Communications*, v. 9, n. 2, p. 262-268, 2008.

SOLARGIS, *Global Horizontal Irradiation* 2014. Disponível em:<http://solargis.info/doc/_pics/freemaps/1000px/ghi/SolarGIS-Solar-map-Europe-en.png>. Acesso em: 10/02/2015.

STOSIC, D.; BENNICI, S.; RAKIC, V.; AUROUX, A. CeO₂-Nb₂O₅ mixed oxide catalysts: Preparation, characterization and catalytic activity in fructose dehydration reaction. *Catalysis Today*, v. 192, n. 1, p. 160-168, 2012.

SUE-AOK, N.; SRITHANRATANA, T.; RANGSRIWATANANON, K.; HENGRASMEE, S. Study of ethylene adsorption on zeolite NaY modified with group I metal ions. *Applied Surface Science*, v. 256, n. 12, p. 3997-4002, 2010.

TANG, A.; JIA, Y.; ZHANG, S.; YU, Q.; ZHANG, X. Synthesis, characterization and photocatalysis of AgAlO₂/TiO₂ heterojunction with sunlight irradiation. *Catalysis Communications*, v. 50, n. 0, p. 1-4, 2014.

TREJDA, M.; WOJTASZEK, A.; FLOCH, A.; WOJCIESZAK, R.; GAIGNEAUX, E. M.; ZIOLEK, M. New Nb and Ta-FAU zeolites—Direct synthesis, characterisation and surface properties. *Catalysis Today*, v. 158, n. 1–2, p. 170-177, 2010.

WALTON, K. S.; ABNEY, M. B.; DOUGLAS LEVAN, M. CO₂ adsorption in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 91, n. 1-3, p. 78-84, 2006.

WANG, C.; SHI, H.; LI, Y. Synthesis and characterization of natural zeolite supported Cr-doped TiO₂ photocatalysts. *Applied Surface Science*, v. 258, n. 10, p. 4328-4333, 2012.

WANG, T.; YANG, G.; LIU, J.; YANG, B.; DING, S.; YAN, Z.; XIAO, T. Orthogonal synthesis, structural characteristics, and enhanced visible-light photocatalysis of mesoporous Fe₂O₃/TiO₂ heterostructured microspheres. *Applied Surface Science*, v. 311, n. 0, p. 314-323, 2014.

WANG, X.; WAN, X.; XU, X.; CHEN, X. Facile fabrication of highly efficient AgI/ZnO heterojunction and its application of methylene blue and rhodamine B solutions degradation under natural sunlight. *Applied Surface Science*, v. 321, n. 0, p. 10-18, 2014.

WANG, X.; WU, Z.; WANG, Y.; WANG, W.; WANG, X.; BU, Y.; ZHAO, J. Adsorption–photodegradation of humic acid in water by using ZnO coupled TiO₂/bamboo charcoal under visible light irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 262, n. 0, p. 16-24, 2013.

WU, G.; ZHAI, W.; SUN, F.; CHEN, W.; PAN, Z.; LI, W. Morphology-controlled electrodeposition of Cu₂O microcrystalline particle films for application in photocatalysis under sunlight. *Materials Research Bulletin*, v. 47, n. 12, p. 4026-4030, 2012.

YIN, Q.; QIAO, R.; ZHU, L.; LI, Z.; LI, M.; WU, W. α -Fe₂O₃ decorated ZnO nanorod-assembled hollow microspheres: Synthesis and enhanced visible-light photocatalysis. *Materials Letters*, v. 135, n. 0, p. 135-138, 2014.

YU, C.; YANG, K.; SHU, Q.; YU, J. C.; CAO, F.; LI, X. Preparation of WO₃/ZnO Composite Photocatalyst and Its Photocatalytic Performance. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 32, n. 3-4, p. 555-565, 2012.

ZHAN, J.; ZHANG, H.; ZHU, G. Magnetic photocatalysts of cenospheres coated with Fe₃O₄/TiO₂ core/shell nanoparticles decorated with Ag nanoparticles. *Ceramics International*, v. 40, n. 6, p. 8547-8559, 2014.

ZHANG, M.; HU, C.; HE, X.; WAN, B.; XI, Y. Building nestlike microsphere Nb₂O₅:Tb³⁺ for effective catalytic degradation. *Catalysis Communications*, v. 11, n. 3, p. 206-209, 2009.

ZHANG, P.; SHAO, C.; LI, X.; ZHANG, M.; ZHANG, X.; SUN, Y.; LIU, Y. In situ assembly of well-dispersed Au nanoparticles on TiO₂/ZnO nanofibers: A three-way synergistic heterostructure with enhanced photocatalytic activity. *Journal of Hazardous Materials*, v. 237 n. 0, p. 331-338, 2007.

ZHANG, S.; REN, F.; WU, W.; ZHOU, J.; SUN, L.; XIAO, X.; JIANG, C. Size effects of Ag nanoparticles on plasmon-induced enhancement of photocatalysis of Ag- α -Fe₂O₃ nanocomposites. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 427, n. 0, p. 29-34, 2014.

ZHANG, X.; TANG, D.; ZHANG, M.; YANG, R. Synthesis of NaX zeolite: Influence of crystallization time, temperature and batch molar ratio SiO₂/Al₂O₃ on the particulate properties of zeolite crystals. *Powder Technology*, v. 235, n. 0, p. 322-328, 2013.

ZHAO, K.; LU, Y.; LU, N.; ZHAO, Y.; YUAN, X.; ZHANG, H.; TENG, L.; LI, F. Design of H₃PW₁₂O₄₀/TiO₂ nano-photocatalyst for efficient photocatalysis under simulated sunlight irradiation. *Applied Surface Science*, v. 285, Part B, n. 0, p. 616-624, 2013.

4 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO - Nb, Zn e Fe SUPORTADOS EM ZEÓLITA NaX

4.1 Introdução

A impregnação é a etapa mais complexa na preparação do catalisador suportado devido sua dependência de vários parâmetros operacionais, que em conjunto que irão corroborar ou não com a inserção do fotocatalisador no interior dos poros e na superfície do suporte. Para cada tipo de suporte específico, adsorvente (carvão, zeólita, cerâmica, argila, etc.) ou sólido (lâmina e esfera de vidro, etc.), existem diferentes técnicas de imobilização de fotocatalisadores.

Os autores Fu e colaboradores (2004) observaram que a impregnação de fotocatalisadores em suportes adsorventes favorecem dois fatores mutualmente recompensadores, enquanto o suporte adsorve as moléculas do contaminante a fase ativa do catalisador reage com as moléculas oxidando-as em CO₂ e H₂O. Ademais, o suporte confere ao catalisador elevada área superficial.

O precursor pode ser depositado no suporte por meio das seguintes técnicas de impregnação: precipitação, troca iônica, impregnação úmida e impregnação seca. O método de precipitação permite obter fases ativas superficiais homogêneas e altamente dispersas. É um método híbrido conhecido como precipitação por deposição, utilizando-se suportes em pó que são adicionados à solução precipitante. Neste caso o suporte fica em suspensão, sobre o qual será depositado o agente precipitante. As limitações deste processo são o início da nucleação e o crescimento dos cristais sobre a superfície. É importante que a nucleação ocorra sobre o suporte e não na solução, formando pequenos cristais superficiais distribuídos homogeneamente (FATIMAH *et al.*, 2011). Na Tabela 4-1 são demonstrados alguns trabalhos e suas respectivas metodologias de impregnação.

A deposição de metais no suporte também pode ocorrer por troca iônica, onde a solução reage com a estrutura do suporte e ocorre a troca de grupos hidroxilas e prótons a partir do suporte com espécies aniônicas ou catiônicas em solução. A interação eletrônica entre o suporte e o metal precursor é altamente influenciada pelo pH.

Tabela 4-1- Diferentes métodos de impregnação em suportes fotocatalíticos.

| Fotocatalisadores suportados | Métodos de impregnação | Calcinação | | Eficiência, (%) | Referência |
|--|---|---|---------|--|--|
| | | Temp. (°C) | Tempo | | |
| TiO ₂ / NaY (Titânio oxalato de potássio) | Troca iônica | 500°C | 5horas | 50% de corante amaranato | (ALWASH <i>et al.</i> , 2012) |
| 0,2 a 1% Fe-Ti ₄ /NaY (nitrato de ferro (III)) | Método úmido | 500°C | 4horas | 75% de remoção Amaranato (0.8% Fe-Ti ₄ /NaY) | (ALWASH <i>et al.</i> , 2012) |
| ZnO/Montmorinolit e (ZnCl ₂ ·2H ₂ O) | Método úmido | 500°C atmosfera de inerte. | 4horas | 40% de degradação Azul de metileno em 150min | (FATIMAH <i>et al.</i> , 2011) |
| Ag-TiO ₂ (nanocristais)/ Zeólita (Na) | Ag-TiO ₂ -Sol-gel | 300°C | 2 horas | 60% degradação do ácido húmico e 30% de mineralização em radiação UV | (LAZAU <i>et al.</i> , 2011) |
| | Ag-TiO ₂ /Zeólita Método precipitação | 600°C | 2 horas | 50% degradação do ácido húmico e 20% mineralização radiação visível | |
| ZnO/AlSi (zeólita) em suspensão | Método precipitação | 400°C | 3 horas | > 70% de degradação e mineralização dos compostos (CrVI, Fenol, azul de metileno (AM), CrVI + AM, CrVI + fenol. | (SUCHITHRA <i>et al.</i> , 2013) |
| 10% TiO ₂ /NaY amônio titaniloxalato | Impregnação úmida | 500°C | 5horas | Compostos aromáticos (tolueno Benzeno) | (TAKEUCHI <i>et al.</i> , 2012) |
| 10% ZnO/NaX 10% ZnO/Carvão ativado 10% Nb ₂ O ₅ /NaX 10% Nb ₂ O ₅ /Carvão ativado | Impregnação úmida | 400°C → ZnO 500°C → Nb ₂ O ₅ | 5horas | Ambos fotocatalisadores suportados em NaX e Carvão obtiveram 89 a 99% descoloração do corante Azul reativo 222 Mineralização : 81%, 87%, 91%, 95% respectivamente | (DE BRITES-NÓBREGA <i>et al.</i> , 2013) |

No método de impregnação seca o volume da solução com o precursor é igual ao volume de poros do suporte. Este método consiste em gotejar a solução contendo o precursor no suporte até que o suporte sature. O método de impregnação úmida envolve um suporte sólido com volume de poros menor do que o volume da solução líquida. (ROMANSKI *et al.*, 2012). A impregnação pode ser classificada em dois tipos: sem interação e com interação com o suporte. Na impregnação sem interação com o suporte o precursor é apenas depositado sobre a superfície do suporte podendo ser ou não fixado no processo térmico, ao passo que, a impregnação com interação ocorre quando existem interações covalente e/ou iônica, entre o precursor e suporte.

O método de impregnação úmida entre um precursor (metais, óxidos metálicos) e um suporte, envolve três etapas: (1) deposição do componente ativo ao suporte por impregnação, (2) secagem, utilizada para separar o solvente do material desejado, onde os componentes metálicos são adsorvidos pelo material poroso; e (3) ativação dos catalisadores após o processo de secagem por meio da calcinação do material, transformando o metal a partir do seu estado precursor para sua forma ativa e cristalina.

Os principais impactos que afetam a deposição do componente ativo sobre o apoio (suporte) são: área superficial, tamanho e distribuição de poros do suporte; concentração inicial do soluto e solvente, método, forças de interação e tempo, de contato e de calcinação (LIU *et.al.*, 2008).

No entanto, o processo de secagem do suporte é a etapa imprescindível para a sua obtenção. Segundo Kornev (2003) e Neimark (2009) esta etapa direciona a forma de migração dos catalisadores metálicos suportados em alumina. A secagem do material pode formar duas rotas distintas de transporte do material, lenta e rápida, envolvendo taxa de fluxo capilar e a taxa de evaporação. No regime de secagem rápida, onde a remoção do solvente é mais rápida do que o fluxo capilar, a frente de secagem move-se rapidamente em direção ao centro do suporte fazendo com que o componente ativo não tenha tempo de se redistribuir. No regime de secagem lenta, o fluxo capilar é mais rápido que a evaporação, a migração do componente de metal é determinada pela concorrência do fluxo capilar e difusão.

A etapa de calcinação tem o objetivo de eliminar quaisquer traços de solvente e material precursor transformando-o em óxido (fase ativa) a fim de evitar futuras contaminações durante o uso do catalisador.

A utilização da zeólita como suporte se deve principalmente à vantagem deste sólido possuir um elevado teor de pureza e porosidade com estruturas regulares e grande área superficial específica. As principais aplicações da zeólita estão relacionadas às propriedades de troca iônica e de adsorção seletiva de gases e vapores, decorrentes do alto grau de hidratação, baixa densidade e grande volume de espaços vazios (quando desidratadas), alta estabilidade da estrutura cristalina e presença de canais de dimensões uniformes nos cristais desidratados (WANG *et al.*, 2011).

Wang e colaboradores (2008) avaliaram, a concentração de precursor TiO_2 depositado em zeólita Y, a secagem do material e a temperatura de calcinação. Impregnaram concentrações de 5%, 10%, 20%, 30%, e 50% m/m do precursor (Ti) na zeólita Y utilizando o método de impregnação úmida para avaliar qual a melhor proporção de fase ativa no suporte. Os autores concluíram que, a reação fotocatalítica seguiu cinética de primeira ordem para todos os catalisadores, e a eficiência de fotodegradação ótima foi encontrada para uma concentração elevada de TiO_2 (20% TiO_2 m/m) na degradação da solução do corante-Violeta Básico. Além disso, concluíram que, em maiores concentrações de catalisadores impregnados (30 e 50% em m/m) a efetividade catalítica dos suportes foram reduzidas, devido à agregação sobrepostas das partículas de TiO_2 na superfície da zeólita Y.

A temperatura de calcinação de 700°C em que o fotocatalisador suportado foi submetido não levou a identificação de picos característicos do TiO_2 na fase rutilo pelo difratograma. Geralmente a fase rutilo da titânia é observada quando a temperatura de calcinação é superior a 900°C (GAO *et al.*, 2012). Em particular, nanopartículas de TiO_2 atingem completamente a fase rutilo à temperatura de 600°C , no entanto ocorre a diminuição da área superficial específica de $97 \text{ m}^2/\text{g}$ à temperatura de calcinação de 400°C , para $24 \text{ m}^2/\text{g}$ a 700°C (WETCHAKUN *et al.*, 2012).

Brites e colaboradores (2011) observaram que, proporções menores do que 10% (m/m) de precursores impregnados em suportes adsorventes dificultam a identificação de fases cristalinas formadas. Os dados dos difratogramas de raios X (DRX) de suas amostras

contendo 5 e 10% de óxidos suportados em carvão ativado e zeólita mostraram que no suporte carbonáceo foram identificadas a presença destes óxidos, devido ao surgimento de picos característicos dos óxidos no suporte amorfo. Todavia, os óxidos impregnados na zeólita não foram observados, supostamente devido à quantidade de fase ativa formadas durante a calcinação ter sido insuficiente para o padrão de detecção do método de análise e ainda à alta cristalinidade da zeólita que mascara a identificação dos picos característicos do nióbio e zinco em pequenas quantidades. Entretanto, foi provado pela redução da área BET e pelos testes fotocatalíticos, a ocorrência da impregnação destes óxidos com fase ativa na zeólita.

Mediante do exposto, optou-se por impregnar 10 e 15% (m/m) de Nb, Zn e 10% (m/m) de Fe em zeólita do tipo NaX, visto que, concentrações maiores de fotocatalisador no suporte implicariam na formação de partículas aglomeradas que possivelmente reduziria a efetividade fotocatalítica.

4.2 Objetivos

4.2.1 Objetivo geral

O objetivo deste capítulo é avaliar a eficiência do método de impregnação dos fotocatalisadores com Nb, Zn e Fe suportados em zeólita NaX.

4.2.2 Objetivos específicos

- determinar as condições de impregnação de Nb, Zn e Fe em zeólita NaX;
- determinar a melhor temperatura de calcinação dos fotocatalisadores suportados em NaX, identificando a fase ativa formada a partir dos precursores;
- determinar a energia de ativação dos fotocatalisadores suportados e o tipo de radiação ideal;
- determinar a morfologia da superfície e a composição química dos fotocatalisadores suportados;
- avaliar o efeito das condições de tratamento térmico sobre os fotocatalisadores suportados em atmosfera oxidante.

4.3 Material e Métodos

Foram preparados fotocatalisadores suportados em zeólita do tipo NaX com 10 e 15% (m/m) de Nb, Zn e Fe na zeólita NaX.

4.3.1 Preparo dos precursores e suporte

Utilizou-se como suporte a zeólita sintética do tipo NaX com 3 mm (Oxanyl Raos Ltda, Salto Pirapora, SP-Brasil). Os precursores utilizados foram o ácido nióbio (HY-340, com 76,2% de Nb) fornecido pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, Araxá, MG-Brasil), nitrato de zinco hidratado (DINAMICA - $Zn(NO_3)_3 \cdot H_2O$ P.A) e nitrato ferro nonaidratado (DIMAMICA - $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ P.A). O suporte foi previamente seco em estufa à temperatura de 100°C por 24 horas, levado ao dessecador e posteriormente, pesado para a massa final de 100 g. Na preparação dos fotocatalisadores utilizaram-se as soluções contendo Nb, Zn e Fe. A solução de nióbio foi preparada pela dissolução de ácido nióbio (10% e 15% m/m de Nb) em uma solução de ácido oxálico (SYNTH P.A), na concentração de 0,5 mol/L, utilizando um volume de 34,3mL/g Nb. A solução reagiu por 24 horas à temperatura de 70°C, obtendo no final uma solução translúcida. Para o preparo da solução de zinco dissolveu-se o nitrato de zinco (10% e 15% m/m de Zn) hidratado em água deionizada em quantidade suficiente para sua solubilização, da mesma forma houve a dissolução do nitrato de ferro nonaidratado.

4.3.1.1 Síntese dos fotocatalisadores suportados

Impregnação

O processo de síntese foi realizado com a impregnação do Nb, Zn e Fe no suporte NaX. O suporte previamente seco foi colocado em contato com as soluções, oxalato de nióbio, nitrato de zinco e nitrato de ferro, com teor desejado de fase ativa (10 e 15%) e levado ao rotaevaporador à vácuo. O equipamento foi operado a 90°C, com rotação de 20 rpm e pressão de vácuo de 600 mm Hg, até a completa secagem do material. Em seguida, foram levados a estufa por 24 horas.

Tratamento térmico

Uma vez que a etapa de impregnação foi efetiva, buscou-se testar diferentes condições de tratamento térmico objetivando encontrar a metodologia adequada que permita a formação dos óxidos metálicos fotoativos na superfície da zeólita NaX.

Na primeira etapa do processo de síntese utilizou-se uma mufla contendo um controlador de taxa de aquecimento ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) e temperatura para o tratamento térmico. Os suportes impregnados foram calcinados em diferentes temperaturas, a fim de obter o fotocatalisador nos poros da zeólita NaX. As amostras com 10% e 15% (m/m) de ácido nióbbico foram calcinadas a 500°C , 600°C e 700°C , as de zinco em 400°C , 500°C e 600°C , e as de ferro em 200°C devido ao desprendimentos do óxido de ferro do suporte quando submetido à temperatura mais elevada. Dessa forma, para os três materiais testados, a mufla era primeiramente aquecida até a temperatura de queima selecionada para o material em questão (200 a 700°C) e só então uma quantidade de 20 gramas da zeólita impregnada era colocada para calcinação, espalhada em cadinhos de porcelana, durante 5 horas. Após o término do tempo de calcinação, o material era retirado da mufla e depositado em um dessecador por 24 horas.

Diante dos resultados para os catalisadores a base de nióbio, na segunda etapa do processo de síntese pretendeu-se otimizar o tratamento térmico desta amostra utilizando um forno tubular Thermo Scientific (LindBerg Blue M), onde foi possível controlar melhor a taxa de aquecimento e resfriamento da amostra. Além disso, nesse equipamento consegue-se uma temperatura de queima mais uniforme ao longo da amostra, uma vez que a zona de aquecimento envolve o tubo cilíndrico onde a amostra é depositada, o que pode permitir uma maior eficiência na formação do óxido metálico.

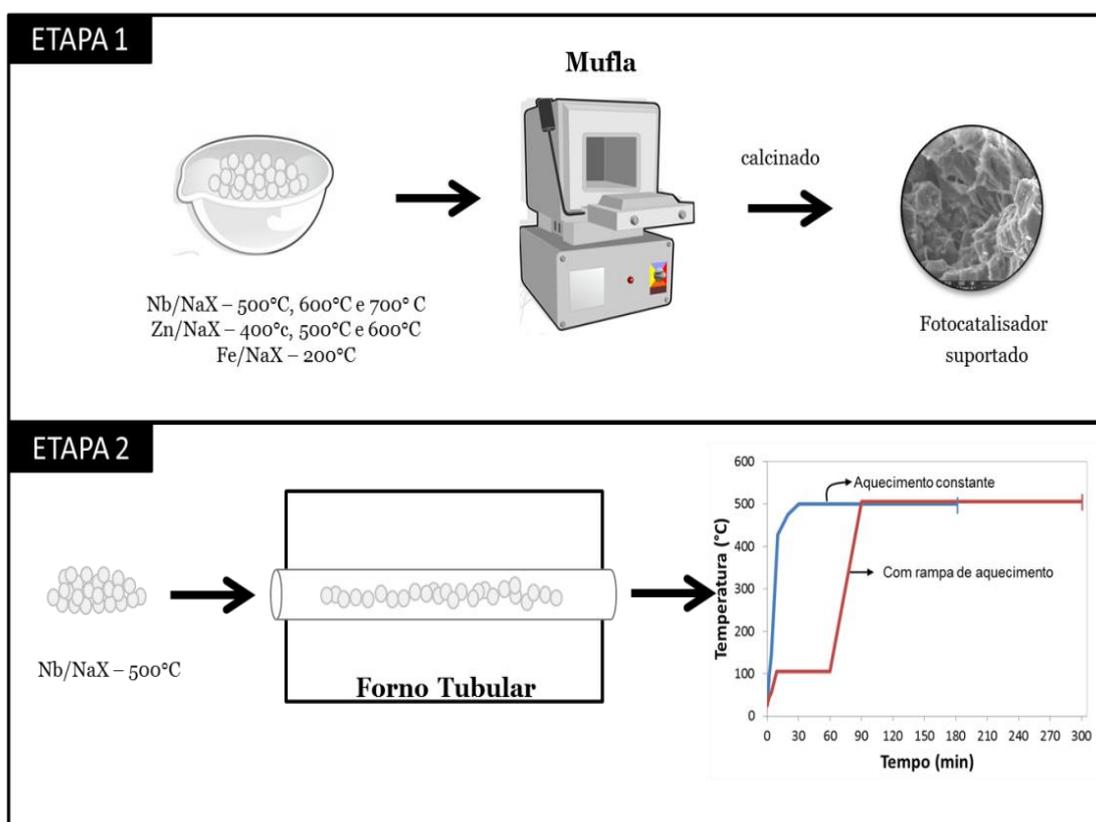
Utilizou-se portanto dois procedimentos, o primeiro o forno foi previamente aquecido até a temperatura de 500°C , posteriormente 20 gramas do material NaX impregnado com 10% (m/m) de ácido nióbbico foi colocado dentro do forno em um tubo de quartzo aberto nas extremidades, permanecendo por 3 horas, sem aplicação de fluxo de gases. O segundo procedimento foi realizado uma rampa de aquecimento, onde a mesma quantidade de amostra (NaX impregnado com 10% (m/m) de ácido nióbbico) foi colocada no forno, dentro do tubo de quartzo aberto nas extremidades, e aquecido até 100°C a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, permanecendo por uma hora nessas condições. Posteriormente a temperatura foi elevada para 500°C , com a mesma taxa de aquecimento, durante 3 horas

seguintes, totalizando 4 horas e 45 minutos de reação. Em ambos os procedimentos os materiais foram retirados do forno depositados em um dessecador por 24 horas.

Um fluxograma resumindo a metodologia do processo térmico realizado é representado pela Figura 4-1.

A zeólita pura também foi calcinada na mufla nas mesmas temperaturas de calcinação das amostras impregnadas com Nb, Zn e Fe. Após os tratamentos térmicos (calcinação) todos os fotocatalisadores suportados passaram por peneira de 03 mm para separá-los dos fragmentos formados durante o processo térmico.

Figura 4-1 – Fluxograma do tratamento térmico dos fotocatalisadores suportados.



4.3.2 Caracterização dos Fotocatalisadores Suportados

As amostras Nb/NaX e Zn/NaX foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), análise textural (BET e isotermas), análise térmica (TG/DTA), microscopia eletrônica e varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) conjugados espectroscopia de energia dispersa (EDS) e espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Visível (DRS). A amostra de Fe/NaX foi igualmente analisada pelas técnicas de

caracterização acrescida da análise de Mössbauer, exceto difração de raios-X devido ao limite identificação da amostra de ferro e microscopia eletrônica de transmissão (MET) conjugada à espectroscopia de energia dispersa (EDS). O Nb suportado na zeólita após o tratamento térmico por meio do forno tubular foi caracterizado pelas análises de DRX da fase cristalina formada e DRS para determinar o valor do *band gap* adquirido.

4.3.2.1 Difração de Raios-X – DRX

A identificação das estruturas cristalinas dos fotocatalisadores suportados, foi realizada por análises semi quantitativas por difratometria de raios X (DRX), realizadas no difratômetro Philips-Panalytical modelo EMPYREAN do Departamento de Engenharia de Metalurgia e Materiais da Universidade Federal de Minas Gerais, utilizando radiação CuK e monocromador. O método de análise se baseou na comparação dos valores das distâncias interplanares e das intensidades dos picos nos difratogramas das amostras analisadas e uma amostra de referência, utilizando o padrão do banco de dados PDF-2 Release 2010 do ICDD – International Centre for Diffraction Data e o software X'Pert High Score versão 2011

4.3.2.2 Análise Textural – BET e Isotermas

Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras foram medidas a 77 K usando equipamento Autosorb iQ₂ QUANTACHROM 2.0 do departamento de química da UFMG. As amostras (aproximadamente 100 mg) foram degaseificadas a 300°C por 6 horas. O valor de área superficial foi calculado pelo método BET, e a distribuição de poros foi analisada usando a isoterma de dessorção pelo método BJH, em pressão relativa maior que 0,35.

4.3.2.3 Análise Termogravimétrica e Termodiferencial – TGA e DTA

A análise de termogravimetria foi realizada para os materiais impregnados antes e após a calcinação. Foi utilizado o equipamento SHIMADZU – TGA com fluxo de 50 mL/min, temperatura de 20 a 900°C e taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera inerte e oxidante, no Departamento de Química da UFMG – Laboratório de Química Inorgânica.

4.3.2.4 Espectroscopia de Refletância Difusa na região do UV-Visível (DRS)

Na análise de DRS foi utilizado o equipamento espectrofotômetro de espectroscopia UV-Vis, SHIMADZU UV 2550 equipado com acessório de refletância difusa do Departamento de Química da UFMG– Laboratório de Química Inorgânica. Foram utilizadas amostras dos catalisadores calcinados e moídos. Esta análise possibilitou a determinação do comprimento de onda e o *band gap* dos fotocatalisadores suportados na zeólita NaX.

O comprimento de onda correspondente à energia da *band gap* dos catalisadores foi determinado a partir da Equação 4.1(RUSSEL J.B., 1994).

$$\lambda = \frac{hc}{E_c} = \frac{1240}{E_c} \quad (4.1)$$

Onde

λ é o comprimento de onda em nm;

c é a velocidade da luz no vácuo ($2,998 \times 10^{17}$ nm/s);

h é a constante de Planck ($4,136 \times 10^{-15}$ eV.s);

E é a energia em eV.

4.3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Espectroscopia de Energia Dispersa (EDS)

Foram realizadas análises de MEV com objetivo de obter informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos dos fotocatalisadores suportados por meio do EDS. As informações, qualitativas e semi quantitativas, sobre os elementos presentes são obtidas pela captura dos raios-X característicos resultantes da interação do feixe primário com a amostra. A análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) possui resolução da ordem de 1000 vezes superior à da microscopia óptica, o que permite um maior detalhamento do suporte impregnado. Utilizou-se o Microscópio Eletrônico de Varredura FEG - Quanta 200 FEI e Microscópio Eletrônico de Transmissão Tecnai G2-20 - SuperTwin FEI - 200 kV, ambos equipados com EDS do Centro de Microscopia da UFMG. As amostras foram previamente preparadas para serem analisadas no microscópio. Para o MEV as amostras foram fixadas na fita de carbono que é aderida ao STUBS (porta amostra) e em seguida foram metalizadas por carbono. No equipamento

MET as amostras foram trituradas e dispersas em etanol, a solução foi gotejada na tela do tipo HC-400Cu e seca em temperatura ambiente por 48 horas.

4.3.2.6 Espectroscopia Mössbauer.

Os espectros Mössbauer foram obtidos utilizando-se um espectrômetro convencional, com aceleração constante, fonte de ^{57}Co em matriz de Rh mantida a temperatura ambiente e geometria de transmissão. As medidas foram realizadas no Laboratório de Física Aplicada do CDTN sem aplicação de campo magnético externo, a temperatura ambiente (RT), a 20 K. Os espectros foram ajustados usando um programa numérico desenvolvido pelo R. A. Brand, denominado "NORMOS". Os desvios isoméricos (δ) foram padronizados em relação ao Fe natural ($\alpha\text{-Fe}$). Nas medidas foram utilizadas porta amostras com absorvedores com cerca de 10 mg de Fe/cm². A técnica incide energia, diretamente ao núcleo atômico, que seja capaz de excitar os elétrons para que ocorra a transição entre os spins nucleares do elemento químico. Ou seja, é uma técnica sensível à mudança de valência que nos fornece o estado de oxidação do átomo de ferro.

4.4 Resultados e Discussão

4.4.1 Análises de termogravimetria e termodiferencial – TG e DTA

As amostras impregnadas na zeólita NaX com ácido nióbio, nitrato de zinco e nitrato de ferro nas proporções de 10% e 15% (w/w), foram submetidas à análise termogravimétrica (TG/DTA) em atmosfera oxidante e inerte (ar e N₂). Nas Figuras 4-2 a 4-4 pode-se notar que o suporte puro submetido ao tratamento térmico teve uma perda mássica de, 20% em atmosfera oxidante e 15% em atmosfera inerte, referentes ao desprendimento de moléculas de água capilar à temperatura de 125°C e de constituição. Após a temperatura de 300°C a massa da zeólita permaneceu constante, mesmo quando submetida à elevada temperatura, 900°C. A reação envolvida neste processo foi endotérmica

Na Figura 4-2 mostra a representação gráfica da análise térmica da zeólita impregnada com ácido nióbio e ácido oxálico na proporção de (10% e 15%), pode-se notar que em atmosfera inerte a perda de massa máxima das amostras foi de 25% para 10%Nb/NaX e em atmosfera oxidante a perda de massa máxima foi de 30% para 10%Nb/NaX, ambas sofreram perdas até a temperatura de 400°C (Figura 4-2 (a)). De acordo com a análise termal (Figura 4-2 (b)) pode-se observar que ocorreram dois picos acentuados referentes

à reação endotérmica relacionada às amostras. Estes eventos endotérmicos ocorreram até a temperatura de 400°C, supõe-se que, provavelmente as amostras sofreram perda de moléculas de água providas dos microporos e mesoporos da zeólita. Os demais picos registrados após a temperatura de 500°C pode-se supor que seja a decomposição do ácido oxalato e oxidação do composto, transformando-o em óxido.

A zeólita impregnada com nitrato de zinco (Figura 4-3) apresentou uma região de perda de massa, na qual ocorreu cerca de 20% de perda de massa até a temperatura de 400°C. Até a temperatura de 125°C pode-se notar na Figura 4-3 (b) que houve uma reação endotérmica, representado por um pico acentuado, referente às moléculas de água adsorvidas na zeólita. A partir da temperatura de 400°C verificou-se a presença de pico endotérmico de menos acentuados que provavelmente se deve à oxidação do nitrato e a formação do óxido de zinco. A formação do óxido de zinco é favorável quando submetido à atmosfera oxidante.

O suporte impregnado com ferro (Figura 4-4 (a)) apresentou perda de massa semelhante às demais amostras (Nb/NaX e Zn/NaX). As reações endotérmicas ocasionadas pela perda de massa durante o processo de aquecimento são resultantes do processo de desidratação e decomposição do nitrato de ferro nonaidratado impregnado.

Feito a análise térmica foi evidenciado que a formação de fases ativas dos promotores impregnados na zeólita, ZnO e Nb₂O₅ se dá nas temperaturas acima de 400°C e 500°, respectivamente. Já o ferro impregnado na zeólita optou-se por calcinar a 200°C devido ao desprendimento das partículas de óxido de ferro da zeólita quando calcinado à temperaturas maiores que 200°C, esse comportamento foi observado durante a etapa do tratamento térmico na síntese do fotocatalisador.

Figura 4-2 Curva (a) TG e (b) DTA das amostras da zeólita impregnada com 10% e 15% nióbio (Nb) em atmosfera inerte e oxidante.

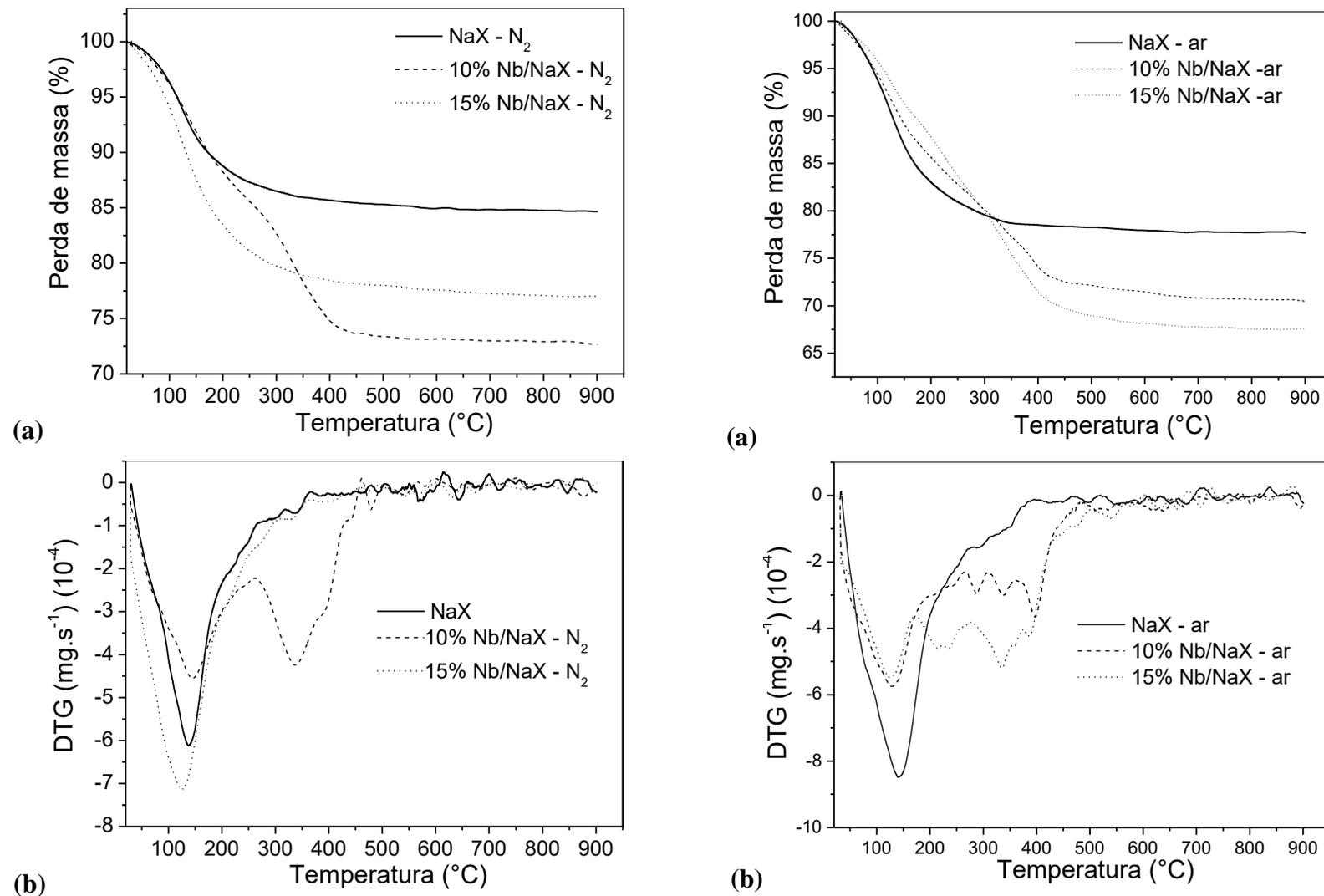


Figura 4-3 Curva (a) TG e (b) DTA das amostras zeólita do tipo NaX impregnada com 10 e 15% zinco (Zn) em atmosfera inerte e oxidante.

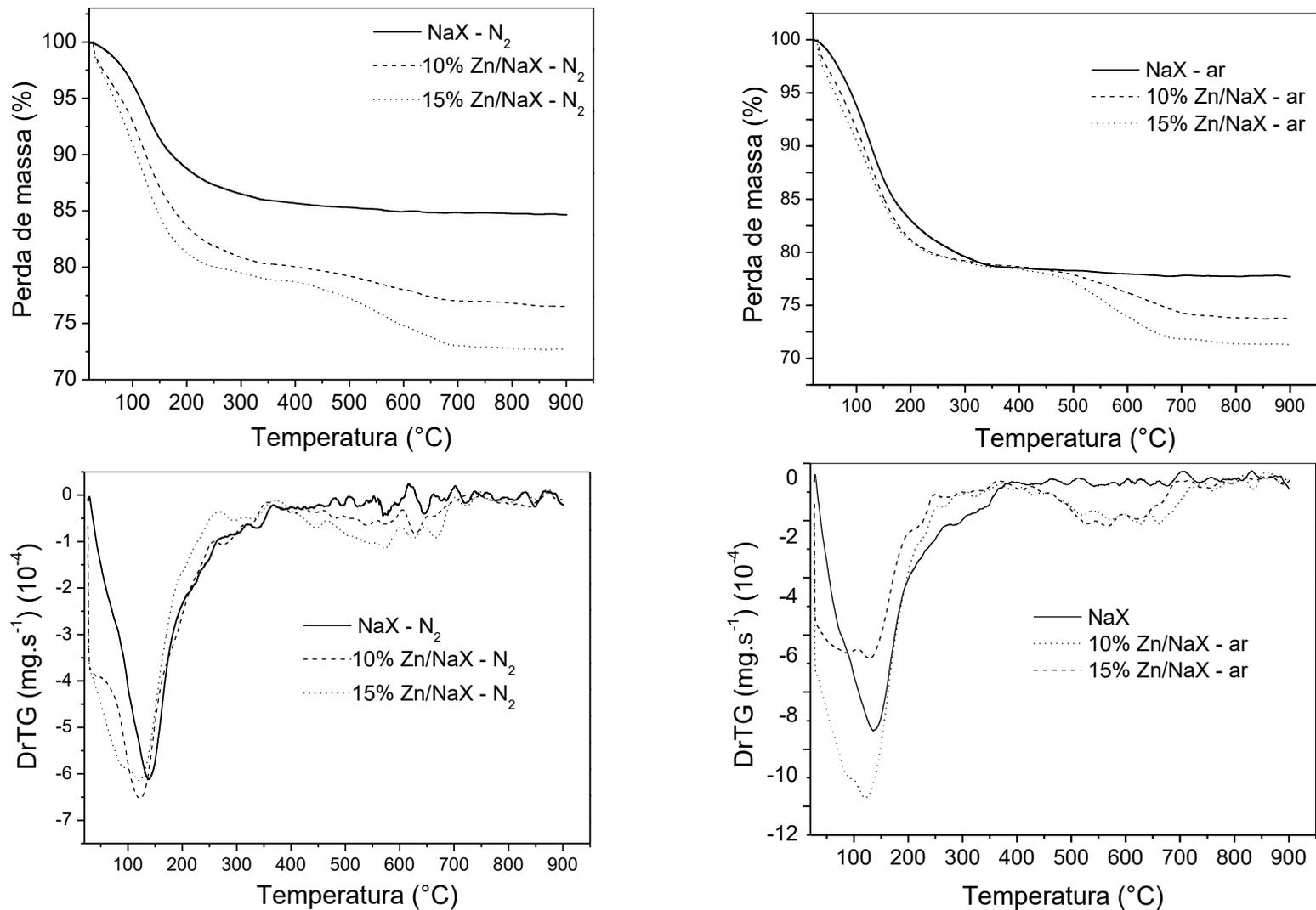
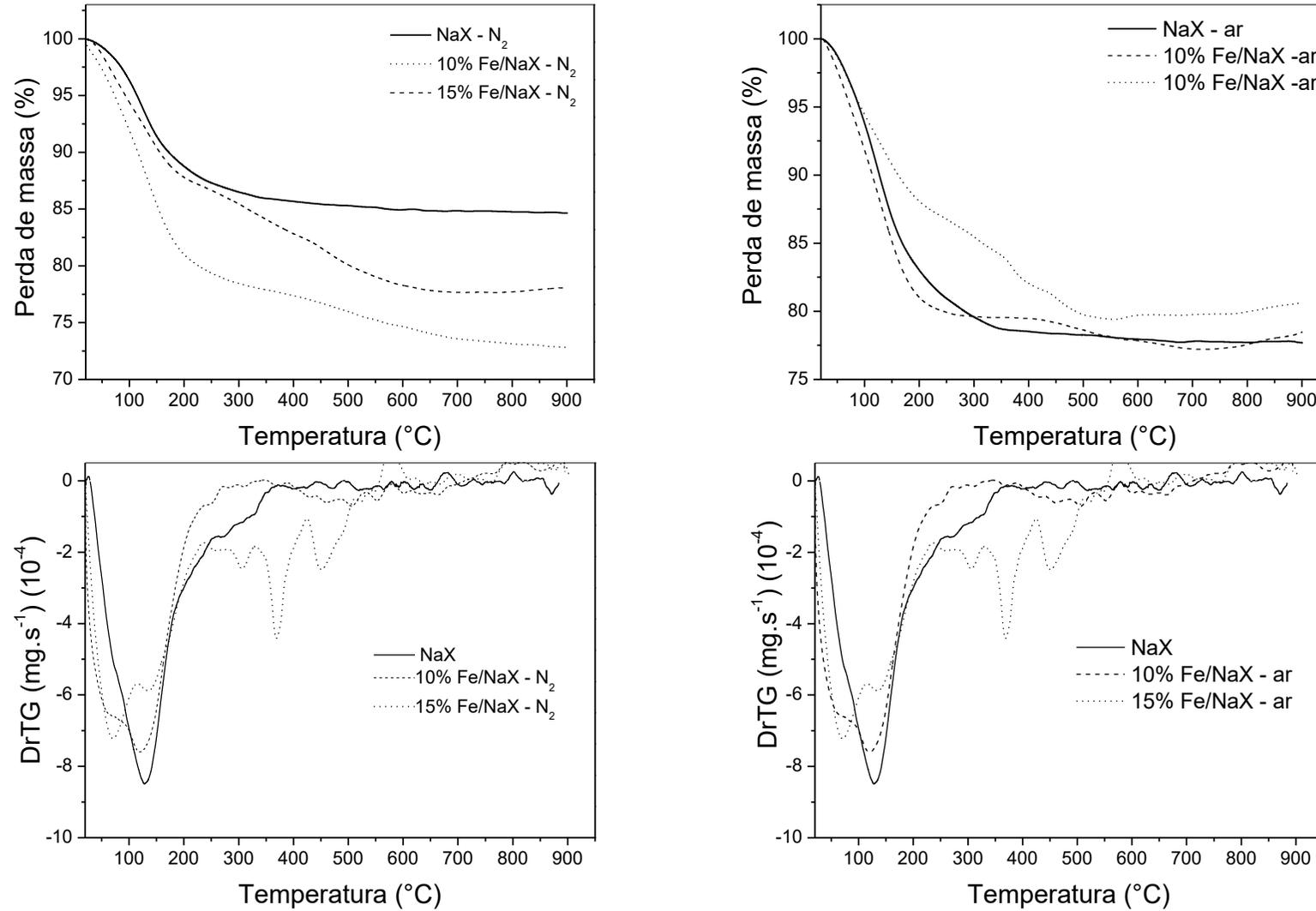


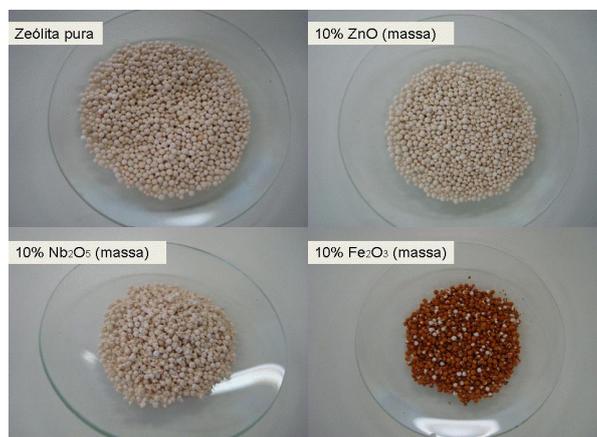
Figura 4-4 - Curva (a) TG e (b) DTA das amostras zeólita do tipo NaX impregnada com 10% e 15% ferro (Fe) em atmosfera inerte e oxidante.



4.4.2 Caracterização dos fotocatalisadores tratados na mufla

As Figuras 4-5 apresentam o aspecto visual da zeólita NaX pura e os fotocatalisadores suportados com Nb, Zn e Fe.

Figura 4-5 - Imagem ilustrativa da zeólita do tipo NaX pura e impregnada.



4.4.3 Difratoograma de Raios X dos fotocatalisadores suportados - DRX

De acordo com o difratograma de raios X, Figura 4-6 a 4-11, a zeólita NaX calcinada apresentou estrutura cristalina, octaédrica, com pico de maior intensidade localizado no ângulo (2θ) 6,2 graus com ordenamento estrutural (111), típico da zeólita NaX.

Os difratogramas da amostra de nióbio mostraram que o tratamento térmico à temperatura de 500°C resultou em picos característicos da formação dos cristais de Nb₂O₅ (Figura 4-6). Com o aumento da temperatura de calcinação para 600°C (Figura 4-7) e 700°C (Figura 4-8), as intensidades dos picos característicos do pentóxido de nióbio também aumentaram.

Figura 4-6 - Difratoograma de raios X: Fotocatalisadores contendo Nb suportados em NaX, calcinado a 500°C.

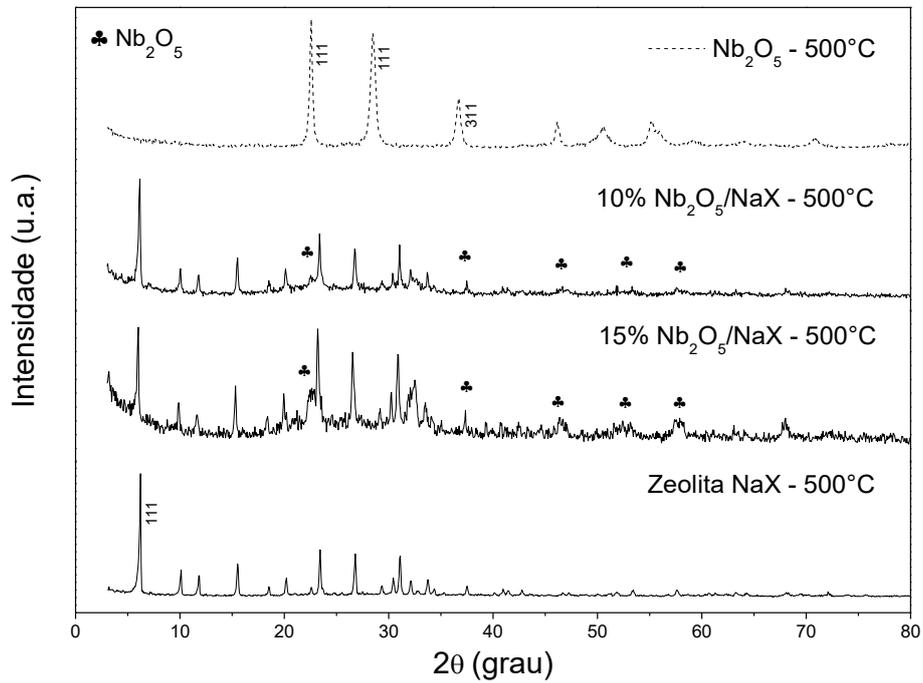


Figura 4-7 - Difratoograma de raios X: Fotocatalisadores contendo Nb suportados em NaX, calcinado a 600°C.

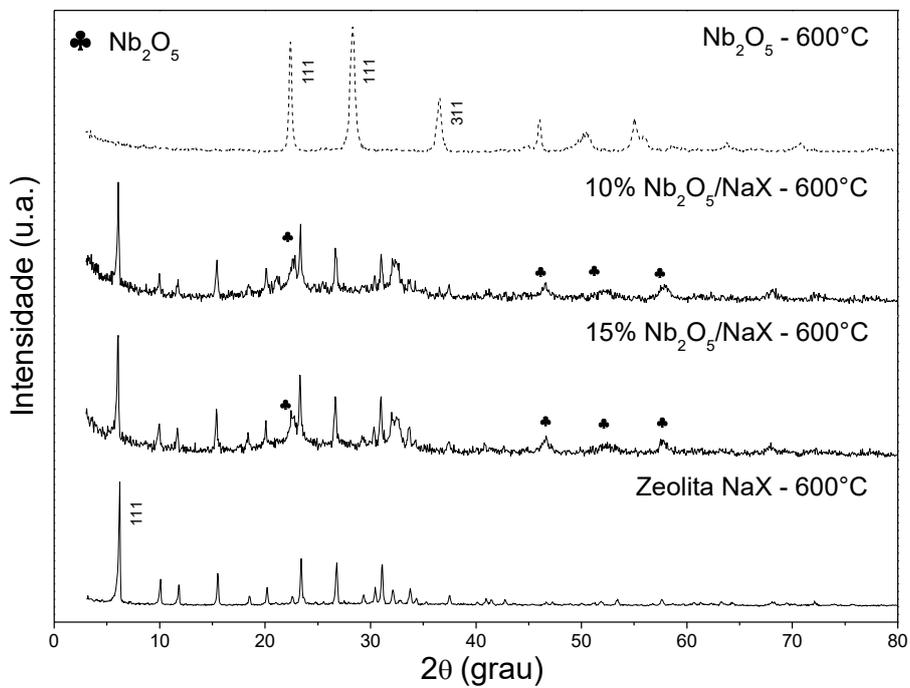
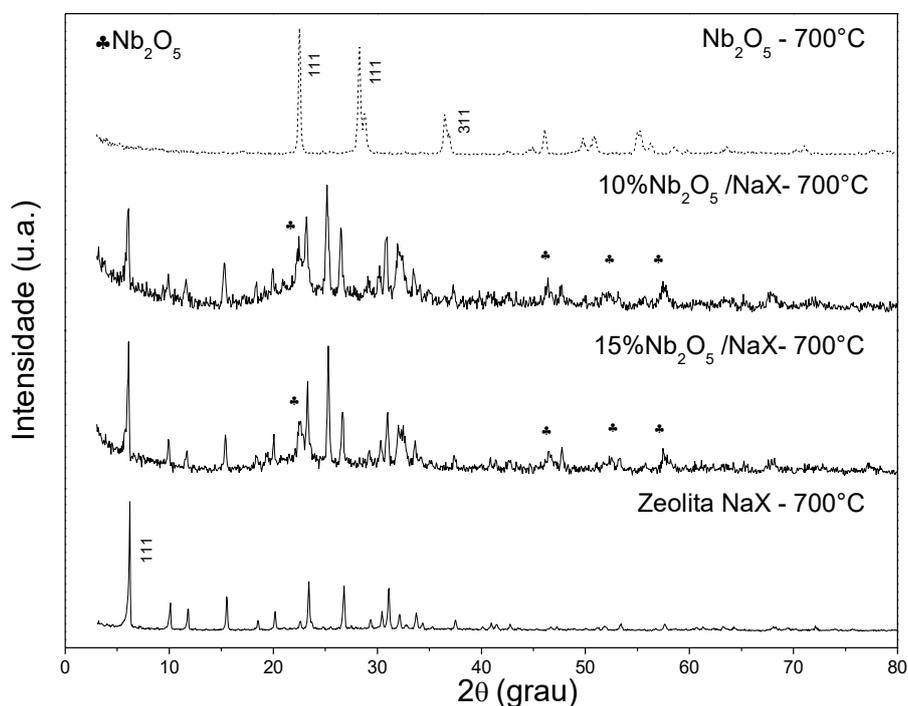


Figura 4-8 - Difratoograma de raios X: Fotocatalisadores contendo Nb suportados em NaX, calcinado a 700°C.



As amostras de zinco suportadas na zeólita e calcinadas a 400 e 500°C (Figura 4-9 e 4-10) apresentaram picos característicos do óxido de zinco, no entanto quando calcinado à temperatura de 600°C (Figura 4-12) não foi identificado a presença de óxido de zinco. Isso se deu devido ao desprendimento do óxido de zinco da superfície da zeólita durante o tratamento térmico nesta temperatura, denominado ‘casca de ovo’.

O aparecimento de fases ativas do pentóxido de nióbio e óxido de zinco suportados na zeólita à temperatura de 500°C e 400°C, respectivamente, podem estar relacionados à formação de pequenos cristais de pentóxido de nióbio e óxido de zinco, que se acomodaram no interior dos poros da zeólita, conferido ao suporte a fase catalítica. As amostras com 15% de pentóxido de nióbio e óxido de zinco evidenciaram maiores quantidades de picos característicos destes óxidos, o que era esperado devido à maior quantidade de nióbio e zinco impregnados no suporte.

Figura 4-9 - Difratoograma de raios X: Fotocatalisadores contendo ZnO suportados em NaX, calcinado a 400°C.

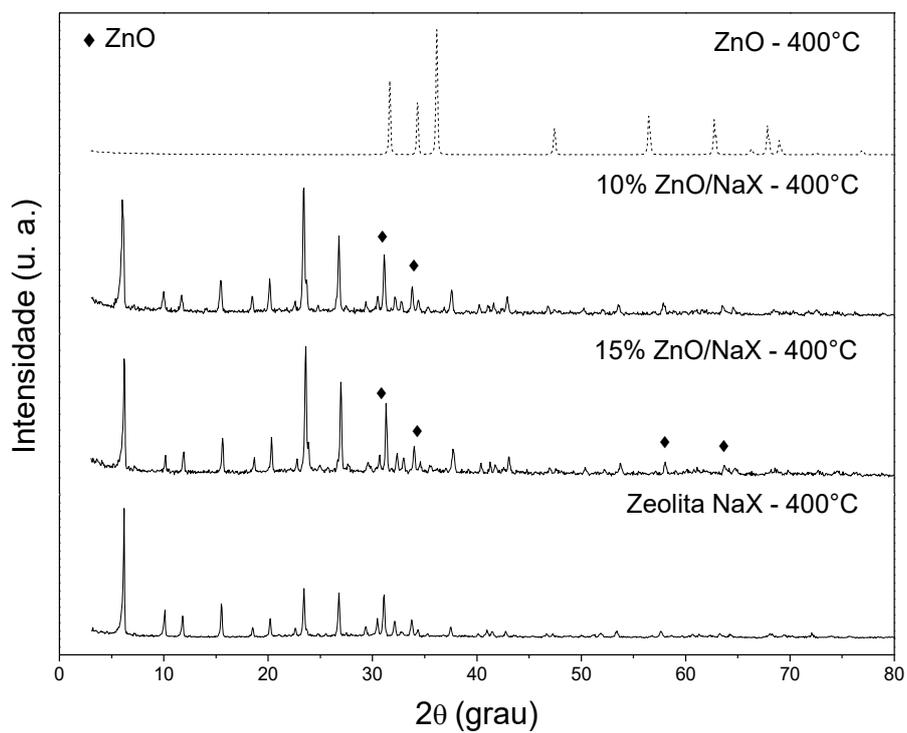


Figura 4-10 - Difratoograma de raios X: Fotocatalisadores contendo ZnO suportados em NaX, calcinado a 500°C.

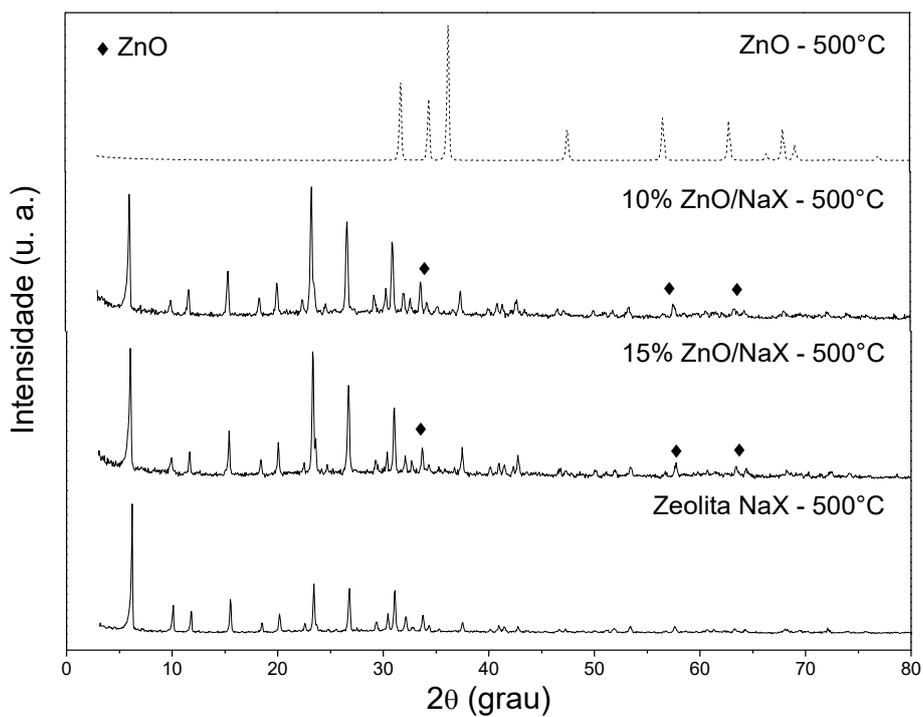
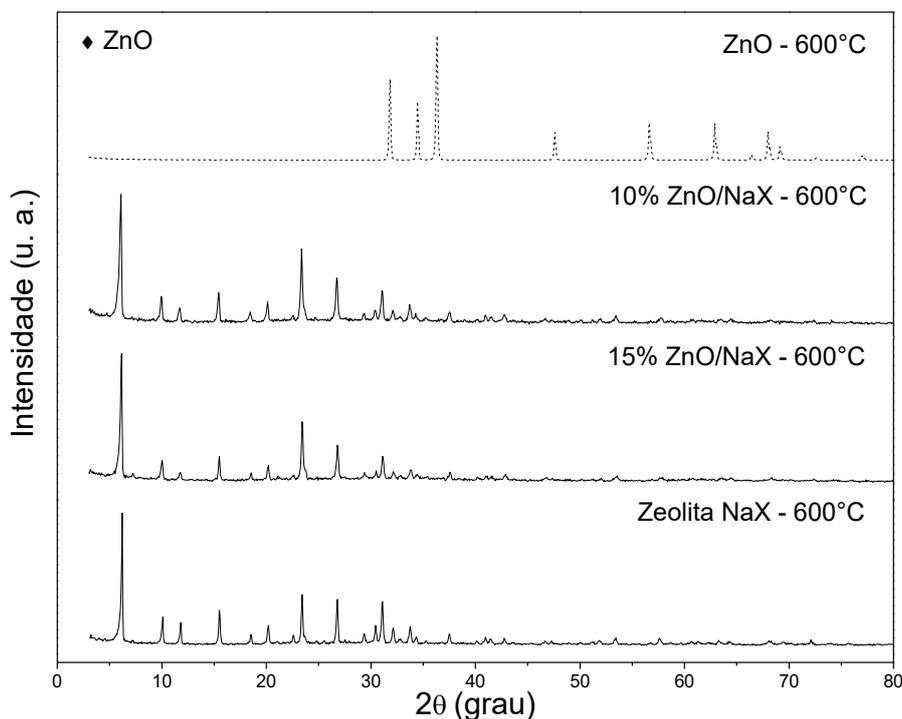


Figura 4-11 - Difratoograma de raios X: Fotocatalisadores contendo ZnO suportados em NaX, calcinados a 600°C.



Não foi possível identificar picos característicos de óxido de ferro suportado na zeólita devido sobreposição dos mesmos. Assim sendo, a amostra Fe/NaX, foi submetida à análise de Mössbauer para a identificação das fases de ferro formadas no suporte.

4.4.4 Análise de Espectroscopia de Mössbauer para amostra de ferro

O espectro Mössbauer a temperatura ambiente a 20 K da amostra 10 e 15%Fe/NaX tratadas termicamente a 200°C pode ser observado na Figura 4-12.

Os parâmetros hiperfinos a 20 K indicam a presença de óxido de ferro hidratado (FeOOH), mais especificamente β -FeOOH, goethita, que é um material antiferromagnético com íons de Fe^{3+} conforme pode ser observado na Tabela 4.2 e Figura 4-13. É evidenciado o campo magnético com melhor definição para a amostra contendo 15% de ferro. Ambas as amostras apresentaram a formação Fe^{3+}/Si (14%). A goethita, β -FeOOH, é estável com uma abundância de sítios de adsorção tanto nas suas superfícies exteriores e interiores, que podem ser favoráveis para a fotocatalise heterogênea (OTTE *et al.*, 2012).

Figura 4-12 – Espectro Mössbauer de Fe^{57} a 20K das amostras de 10% e 15% de ferro suportado na NaX.

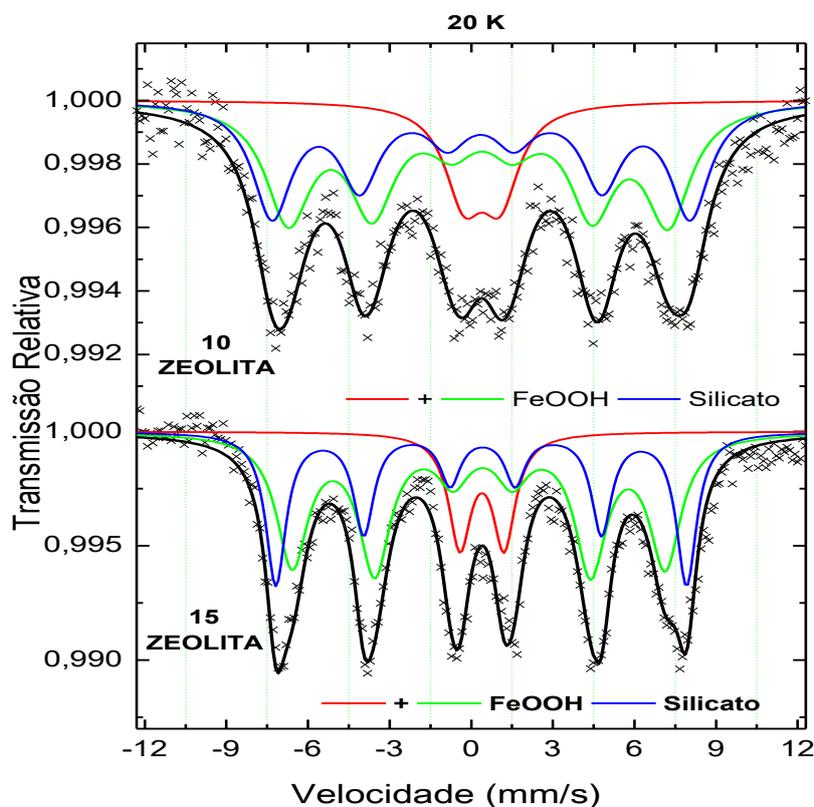
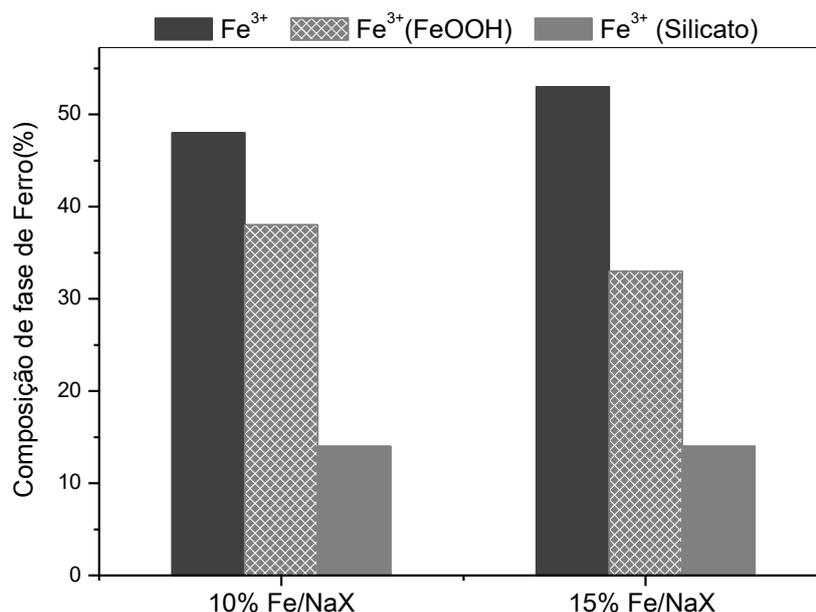


Tabela 4-2 – Parâmetros hiperfinos obtidos pela espectroscopia de Mössbauer para a amostra de zeólita NaX impregnada com 10% e 15% de Fe.

| Amostras | Fases | $\delta \pm 0.05$ | $2\epsilon/\Delta Q \pm 0.05$ | $B_{HF} \pm 0.5$ | Área ± 1 (%) |
|--------------------------|----------------------|-------------------|-------------------------------|------------------|------------------|
| 10% Fe_xO_y/NaX RT | Fe^{3+} | 0,33 | 0,80 | - | 100 |
| | Fe^{3+} | 0,44 | -0,14 | 43,2 | 48 |
| 10% Fe_xO_y/NaX 20K | Fe^{3+} (FeOOH) | 0,46 | -0,08 | 47,6 | 38 |
| | Fe^{3+} (Silicato) | 0,49 | 1,32 | - | 14 |
| 15% Fe_xO_y/NaX RT | Fe^{3+} | 0,33 | 0,78 | - | 100 |
| | Fe^{3+} | 0,44 | -0,14 | 42,6 | 53 |
| 15% Fe_xO_y/NaX 20K | Fe^{3+} (FeOOH) | 0,49 | -0,05 | 46,7 | 33 |
| | Fe^{3+} (Silicato) | 0,49 | 1,62 | - | 14 |

Figura 4-13 – Percentuais das fases de ferro no suporte impregnado com ferro identificadas por espectroscopia Mössbauer.



4.4.5 Análise de dessorção e adsorção de N₂ – BET

A Tabela 4.3 apresenta os valores da área superficial, volume de poros e diâmetro de poros da zeólita do tipo NaX sem calcinar e calcinadas nas temperaturas de 200°C, 400°C e 500°C para os fotocatalisadores suportados com 10 e 15% de Nb, Zn e Fe, respectivamente.

Tabela 4-3 – Resultados da análise textural dos suportes e dos fotocatalisadores suportados com 10 e 15% de Nb, Zn e Fe.

| Amostra | Área BET (m ² /g) | Volume de poros (cm ³ /g) | Diâmetro de poros (Å) |
|---|------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| NaX – sem calcinar | 580 | 0,28 | 19 |
| NaX – 200°C | 589 | 0,29 | 19 |
| NaX – 400°C | 595 | 0,28 | 19 |
| NaX – 500°C | 595 | 0,29 | 19 |
| (10%) Nb ₂ O ₅ /NaX | 358 | 0,16 | 19 |
| (10%) ZnO/NaX | 163 | 0,15 | 19 |

| Amostra | Área BET (m ² /g) | Volume de poros (cm ³ /g) | Diâmetro de poros (Å) |
|---|---------------------------------|---|-----------------------------|
| (10%) β-FeOOH/NaX | 170 | 0,15 | 19 |
| (15%) Nb ₂ O ₅ /NaX | 316 | 0,19 | 19 |
| (15%) ZnO/NaX | 128 | 0,12 | 19 |
| (15%) β-FeOOH /NaX | 97 | 0,08 | 19 |

Pode-se notar que a zeólita NaX in natura possui elevada área superficial, quando submetida ao tratamento térmico observa-se que sua área superficial aumenta levemente, isso deve-se provavelmente a perda de moléculas de água de sua estrutura.

A formação dos óxidos: pentóxido de nióbio, óxido de zinco e óxido de ferro, com concentrações de 10% m/m, impregnados no suporte, resultaram na redução da área superficial do suporte em 38%, 71% e 70% respectivamente. Na proporção de 15% m/m houve uma redução de 45%, 77% e 83% da área superficial do suporte. A redução gradativa da área superficial dos fotocatalisadores suportados pode ser devido à obstrução parcial dos poros da zeólita, com a formação dos óxidos cristalinos durante o processo de síntese. As impregnações dos óxidos podem ter acarretado um pequeno colapso na estrutura da zeólita, conforme pode ser observado no difratograma de raios-X das amostras impregnadas, provavelmente pode ter ocorrido a interação destes óxidos com os alumino-silicatos do suporte.

A distribuição do volume de poros das amostras de zeólita pura e calcinada à 200°C, 400°C e 500°C apresentada na Figura 4-14, mostram que há presença de poros, micro e mesoporosos. Nesse caso essa mesoporidade é secundária, gerada pela aglomeração dos cristalitos da zeólita que têm estreita distribuição de poros em tamanho regulares. A zeólita possui em estrutura sodalita com arranjos tetraédricos (LI *et al.*, 2005).

As formas das isotermas das zeólitas são representada pelo tipo IV (Figura 4-15), apresentando histerese durante a dessorção, característica de sólido mesoporoso que atinge igualmente a saturação a baixas pressões relativas e a quantidade adsorvida tende a um valor finito, o qual corresponde ao enchimento dos poros.

Figura 4-14 – Distribuição de volume de poros da zeólita NaX sem calcinar e calcinada a temperatura de 200°C, 400°C e 500°C.

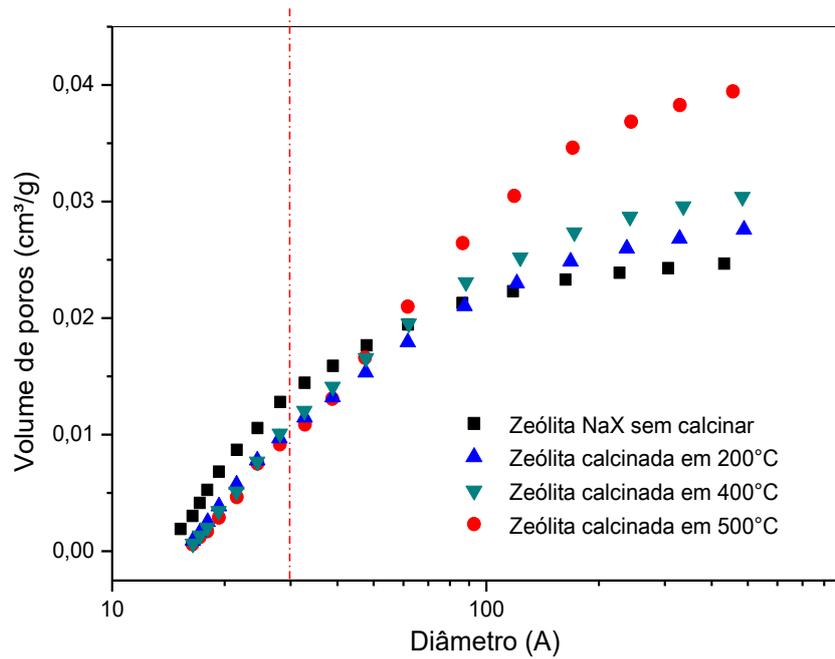
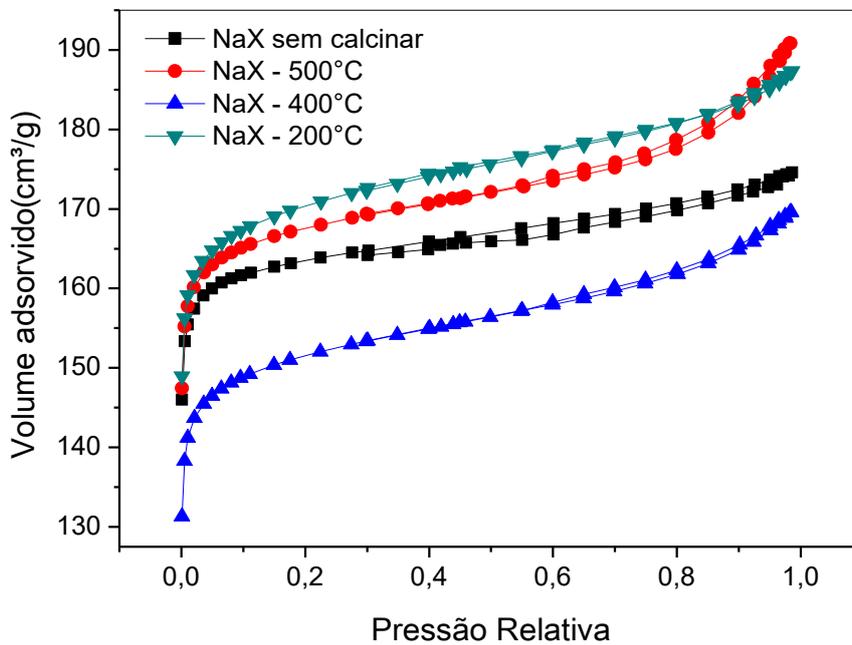


Figura 4-15 – Isoterma de adsorção e dessorção das zeólitas –NaX sem calcinar, e calcinadas à temperatura de 200°C, 400°C e 500°C.



As Figuras 4-16 e 4-17 apresentam a distribuição de poros e as isotermas de adsorção e dessorção N_2 dos fotocatalisadores suportados, sendo que todos sem exceção apresentaram isoterma do tipo IV com histerese indicando a presença de microporos,

talvez resultantes do espaçamento entre partículas cristalinas (interpartículas) associadas a mesoporos.

Figura 4-16 – Distribuição de volume de poros dos fotocatalisadores suportados na zeólita com fase ativa de 10 e 15%.

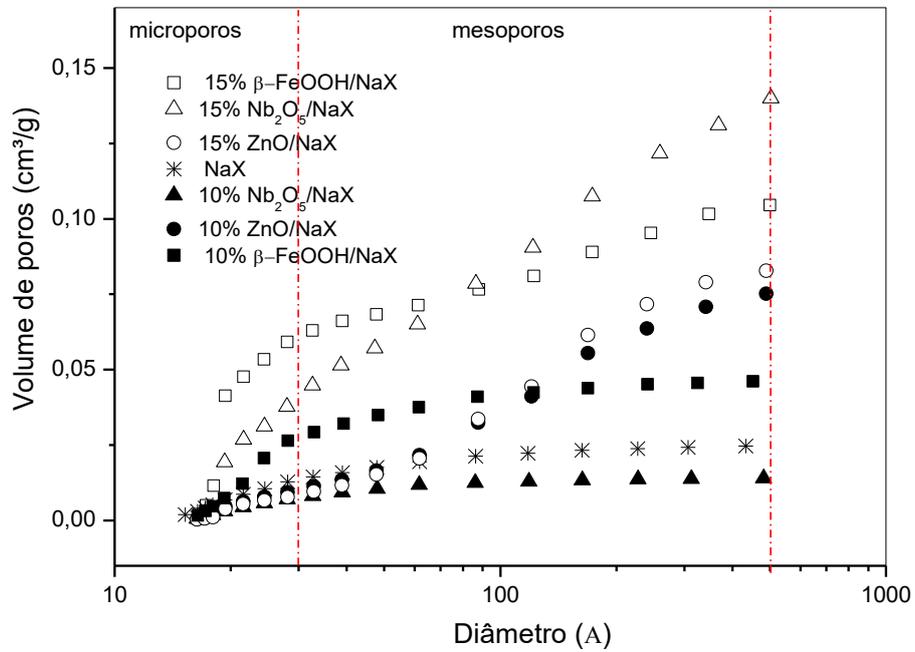
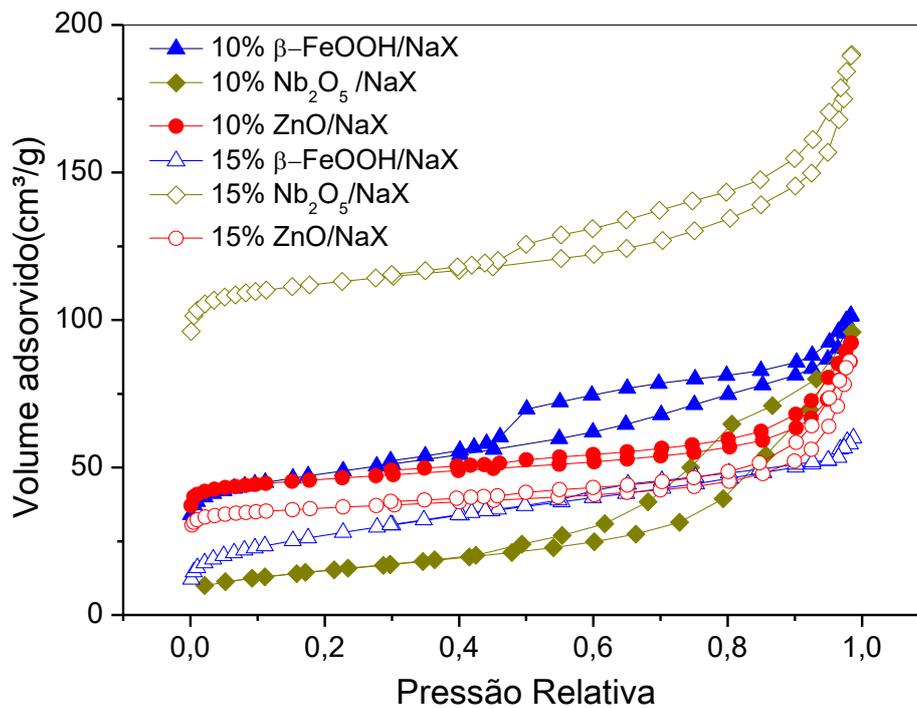


Figura 4-17 - Isoterma de adsorção e dessorção dos fotocatalisadores suportados com Nb_2O_5 , ZnO e $\beta\text{-FeOOH}$.



4.4.6 Análise de reflectância dos fotocatalisadores suportados DRS – UV/VIS

Os fotocatalisadores suportados foram submetidos à análise de espectroscopia de refletância difusa na região do UV–visível (DRS) para determinar o potencial energético ou *band gap* (E_{bg}) e o comprimento de onda (nm) ideal onde a absorção da energia luminosa é máxima e, portanto, suficiente para ativar os fotocatalisadores.

Pela análise DRS observou-se que a zeólita do tipo NaX apresentou o valor do *band gap* elevado, 4,7 eV, como pode ser observado na Figura 4-18. Este valor de *band gap* encontrado para a zeólita, não implica necessariamente no valor de energia de ativação, deve-se provavelmente a excitação dos átomos de Al presente na estrutura da zeólita do tipo NaX.

Os resultados obtidos pela análise de DRS da zeólita impregnada com Nb_2O_5 foram obtidos por meio do formalismo de TAUC. O valor do *band gap* encontrado para o fotocatalisador Nb_2O_5/NaX , foi de 2,9 eV conforme pode ser observado na Figura 4-19. Nota-se que o valor do *band gap* encontrado para o fotocatalisador suportado, Nb_2O_5/NaX , é inferior ao encontrado na literatura de 3,4 eV (PRADO *et al.*, 2008).

Figura 4-18 – Valor do *band gap* da zeólita do tipo NaX.

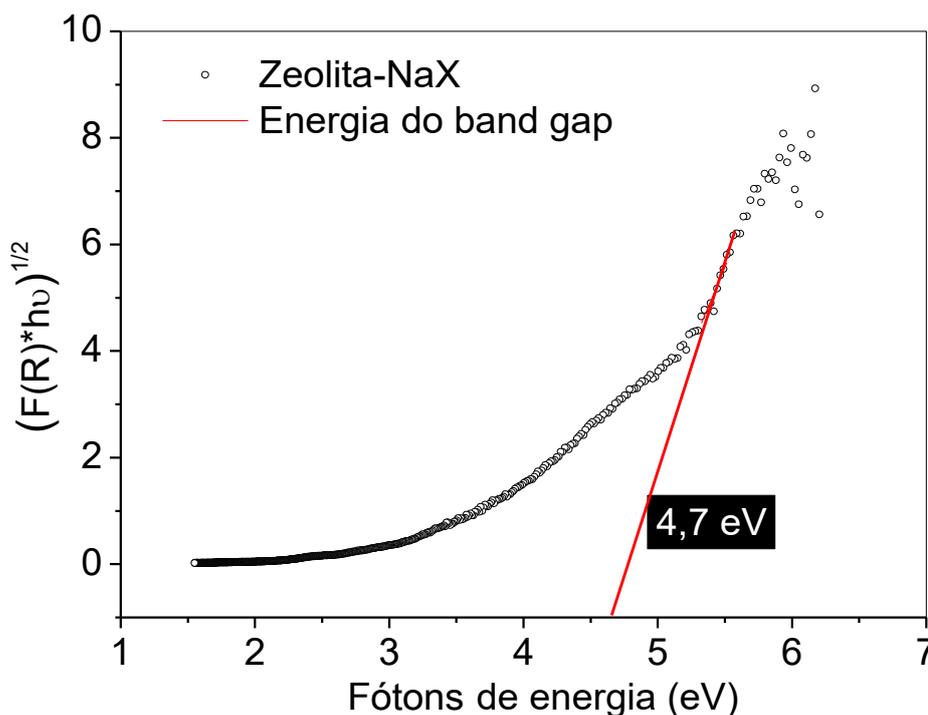
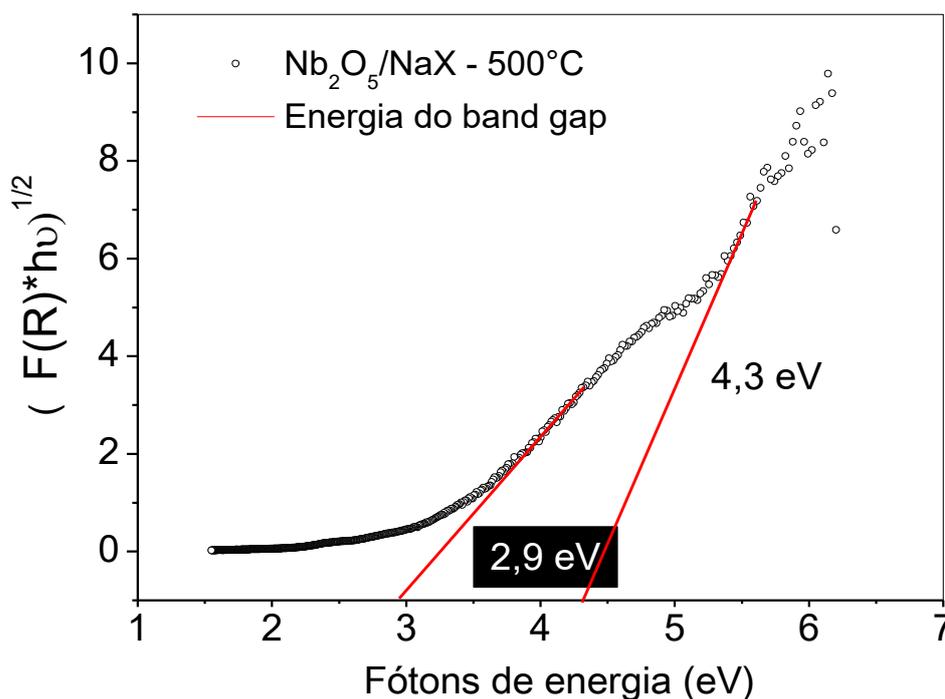


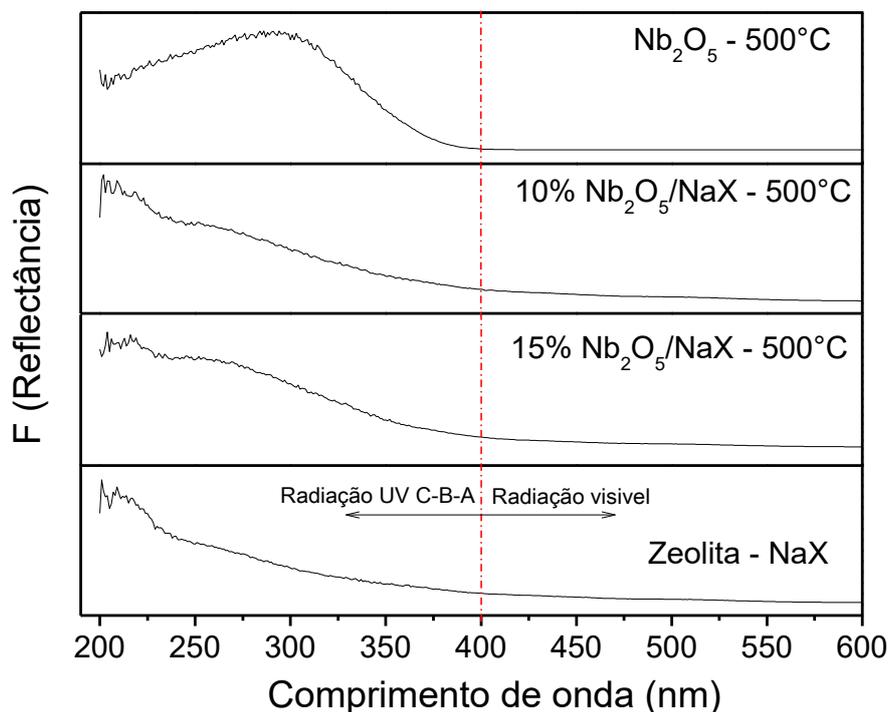
Figura 4-19 – Valor do *band gap* da zeólita NaX suportada com Nb₂O₅.



A Figura 4-20 mostra que o fotocatalisador com 10 e 15% de nióbia (V) apresentou absorção de luz no comprimento de onda visível igual a 428 nm calculado pela Equação 4.1. A absorção de luz no espectro do visível confere ao fotocatalisador suportado elevado potencial energético comparado ao Nb₂O₅ puro calcinado a 500°C, o qual possui valor de *band gap* igual a 3,4 eV (LI *et al.*, 2012; LAM *et al.*, 2014). O aumento da absorção de luz foi proporcional à quantidade de óxidos impregnados no suporte.

Em suma, o método de síntese e o tratamento térmico no qual o fotocatalisador foi submetido, favoreceu a formação cristalina do Nb₂O₅ com absorção de fótons de energia em 428 nm (região do visível), o qual permite sua utilização sob radiação solar.

Figura 4-20 - Espectro dos fotocatalisadores: Nb₂O₅ calcinado a 500°C, 10 % Nb₂O₅/NaX, 15 % Nb₂O₅/NaX e NaX pura.



O zinco na proporção de 10 e 15% suportados na zeólita (Figura 4-21), apresentaram valores do *band gap* 3,2 eV e absorção de luz no comprimento de onda igual a 387 nm, valor similar encontrado na literatura por (RAO e MISHRA, 2005) para o ZnO calcinado à temperatura de 400°C, o que indica a não absorção de luz na região do visível. Observou-se ainda que houve apenas a absorção de radiação UV, não apresentando significativamente absorção de luz visível, conforme pode ser visto na Figura 4-22.

Wang *et al.*, (2009) sintetizaram ZnO nanoestruturado suportado na zeólita do tipo L (Si/Al = 6,2), variando a massa do precursor entre 5 a 30% (m/m). Concluíram que o fotocatalisador com 30% de ZnO absorveu energia no espectro do visível. Verificou-se que a absorção de radiação visível (>400 nm) se deu provavelmente devido à estrutura nanocristalina do óxido de zinco preparado, não descartando a quantidade de precursores utilizados e o tipo de zeólita utilizada, uma vez que estes fatores em conjunto podem favorecer os resultados obtidos.

Figura 4-21 – Valor do *band gap* do óxido de zinco suportado na zeólita NaX.

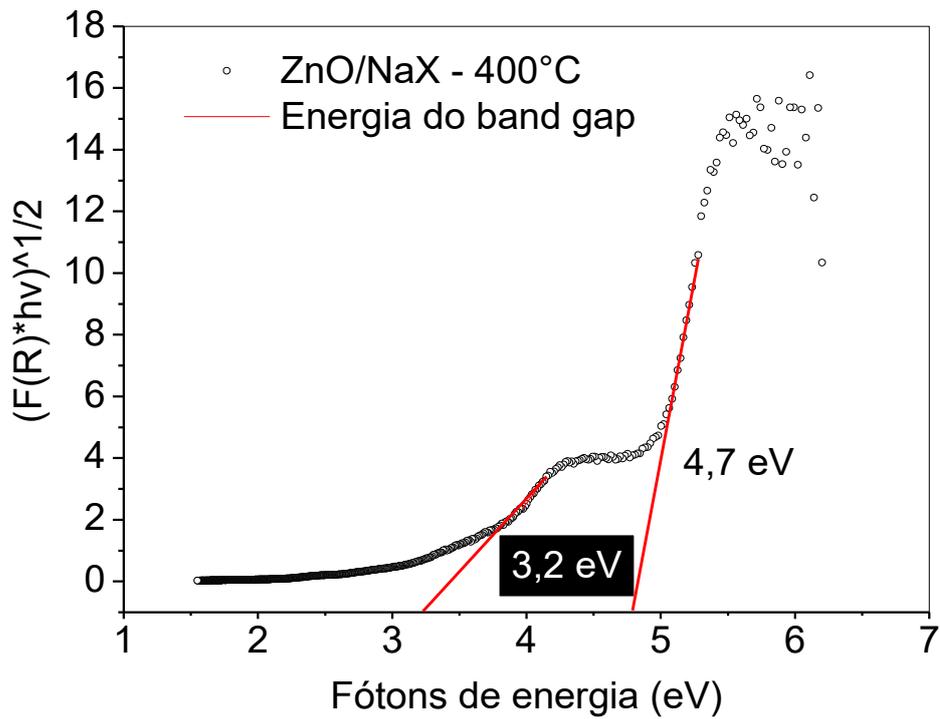
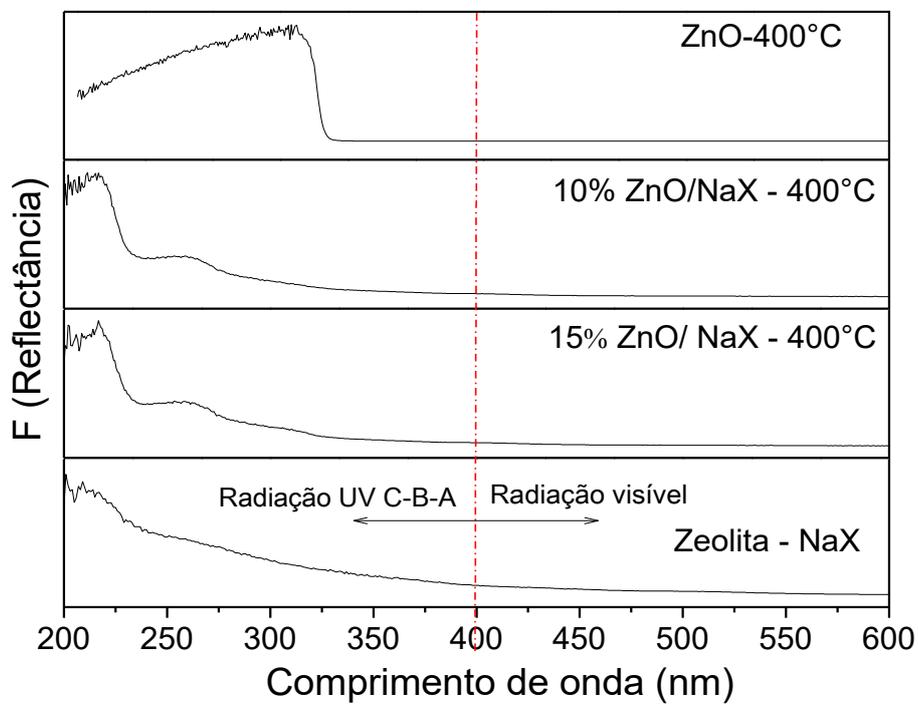


Figura 4-22 - Espectro dos fotocatalisadores: ZnO, 10% ZnO/NaX, 15% ZnO/NaX calcinados a 400°C e zeólita NaX.



Nota-se que o potencial energético da zeólita sofreu alteração para 4,3 eV com a impregnação de Nb, como pode ser observado nas Figuras 4-19. O complexo formado entre a solução precursora (ácido nióbico e ácido oxálico) e a zeólita pode ter contribuído para a formação de nanocristais na superfície da zeólita, quando aquecidos à temperatura de 500°C. Possivelmente pode ter havido um efeito de superfície (efeito plasmon) levando à redução do *band gap* do suporte (UENO e MISAWA, 2013).

O fotocatalisador suportado β -FeOOH/NaX, apresentou absorção na região do visível em 428nm, como pode ser visto na Figura 4-23 e Figura 4-24, e energia de ativação do *band gap* de 2,9eV. Algumas espécies de óxido de ferro (III), α -FeOOH, possuem conhecidamente o valor de *band gap* 2,2 eV. A formação do óxido de ferro (III) no suporte, β -FeOOH/NaX, apresentou interação com a matriz visto que houve a ligação de Fe^{3+} depositado com o silicato da composição do suporte, conforme demonstrado na Tabela 4.3 (espectro de Mössbauer). Isso pode ter contribuído para o aumento do *band gap* da goetita de 2.2 eV para 2.9 eV (LIU *et al.*, 2011). Contudo, o objetivo da impregnação do ferro na zeólita alcançou o objetivo que é absorver fótons de energia visível.

Figura 4-23 - Valor do *band gap* do óxido de ferro suportado na zeólita NaX.

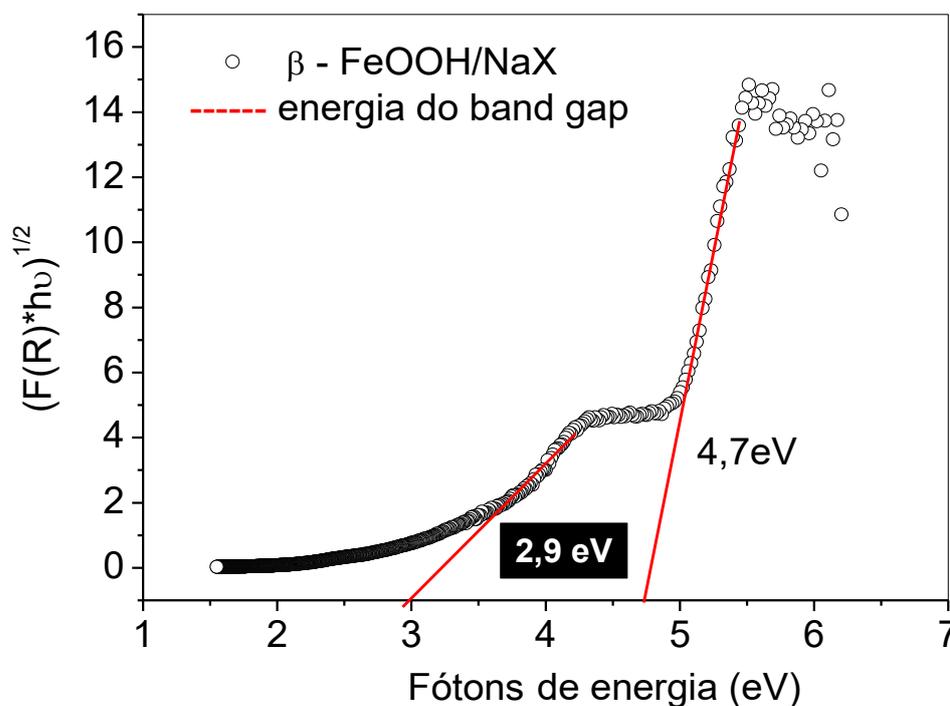
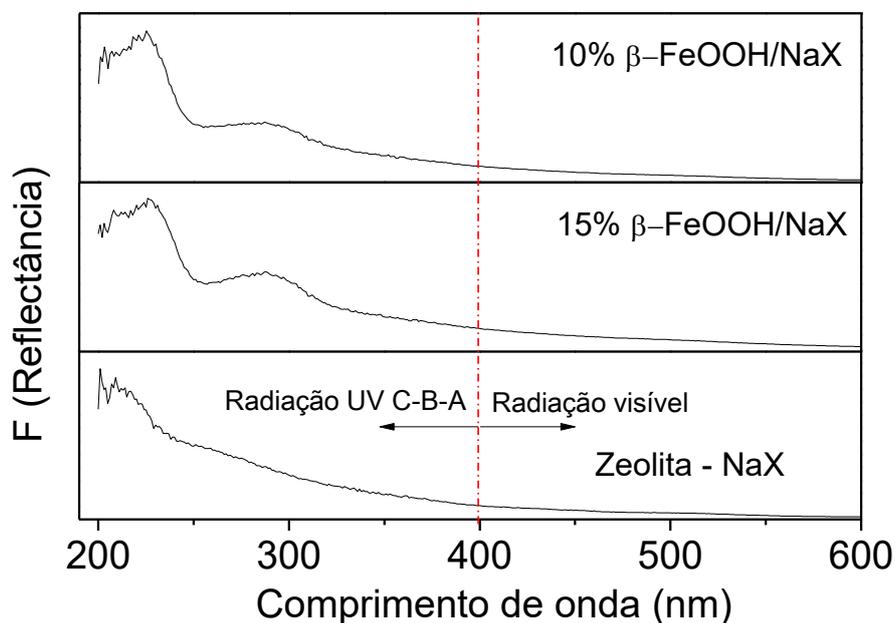


Figura 4-24 - Absorção de luz na região do UV e Visível dos fotocatalisadores: 10% β -FeOOH/NaX, 15% β -FeOOH/NaX calcinados a 200°C e zeólita NaX.



4.4.7 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia de Transmissão Eletrônica (MET) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A morfologia da superfície da zeólita do tipo NaX pura (Figura 4-25), impregnada com Nb_2O_5 (Figura 4-26 e 27), ZnO (Figuras 4-28 e 29) e β -FeOOH (III) (Figura 4-30) foram analisadas microscopicamente pela técnica de MEV e suas respectivas composições química foram quantificadas pela análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

A Figura 4-25 mostra a superfície e a composição química da zeólita NaX. Nota-se que sua estrutura compõe-se basicamente de C, O, Na, Mg, Al, Si, e Ca, elementos estes que comprovam a composição morfológica da zeólita do tipo NaX, conforme apresentado na literatura.

Após a impregnação do precursor ácido nióbbico na zeólita NaX e do tratamento térmico a 500°C, é possível identificar na Figura 4-26 a porosidade da zeólita e sua composição química. A imagem 4-26-A mostra a aglomeração do pentóxido de nióbio preenchendo todo o poro da zeólita. Já na imagem 4-26-B, pode-se notar a presença de material diferente da estrutura da zeólita, impregnado no entorno dos poros da zeólita, tratando-se

supostamente do pentóxido de nióbio. Pela análise de espectroscopia de energia dispersiva foi confirmada a presença de traços do elemento Nb impregnado na zeólita.

A forma como o óxido se impregna nos poros do adsorvente atribui ao suporte, diferentes potenciais de atividade fotocatalítica. Supondo, que o óxido fotocatalítico impregne na parte interna dos poros do suporte, sua capacidade de absorver fótons de energia irradiados é reduzida. Ao contrário, quando o óxido fotocatalítico adere apenas na superfície do suporte, a capacidade absorção de fótons aumenta, bem como a possibilidade da fase ativa do suporte ser removida pela solução em contato.

Figura 4-25 - Imagem microscópica de varredura e EDS da zeólita do tipo NaX.

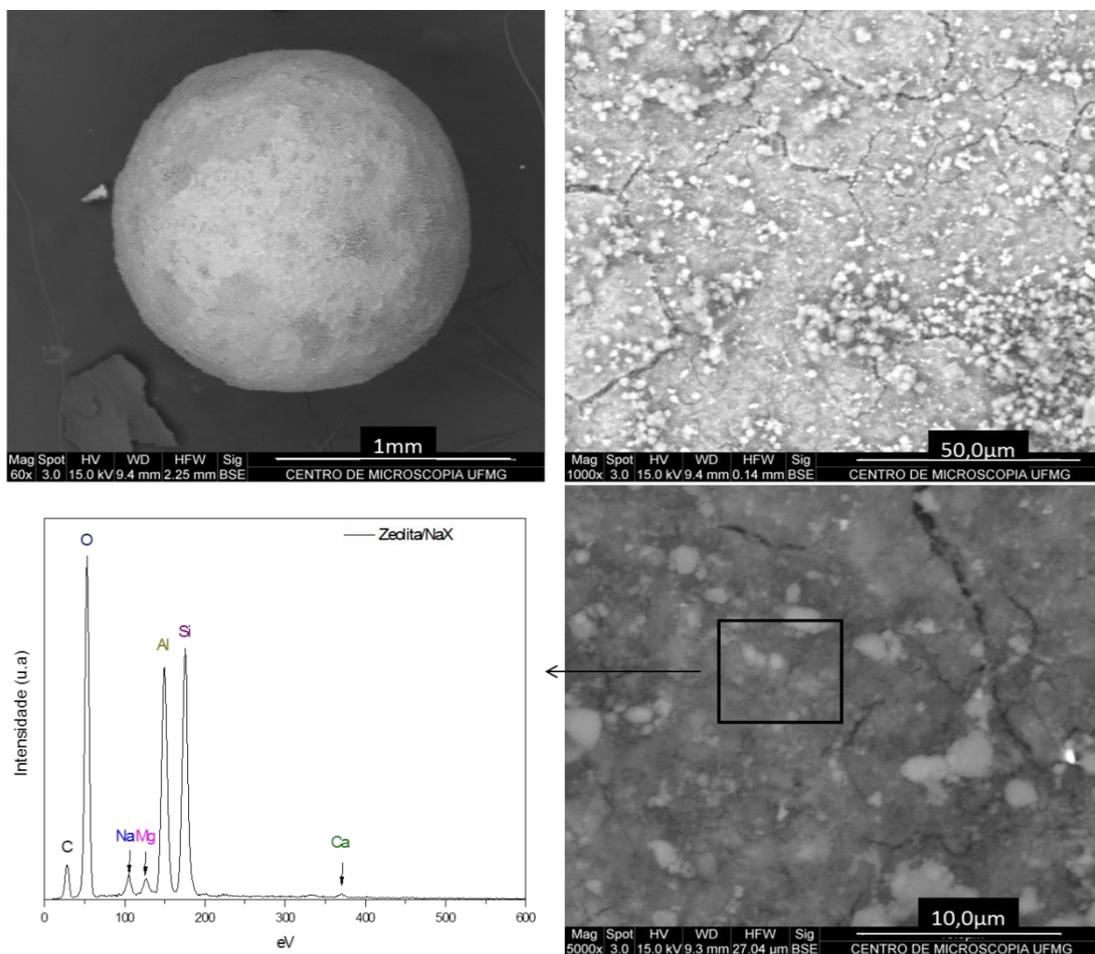


Figura 4-26- Imagem microscópica de varredura e EDS da zeólita do tipo NaX impregnada com 10% (m/m) Nb₂O₅.

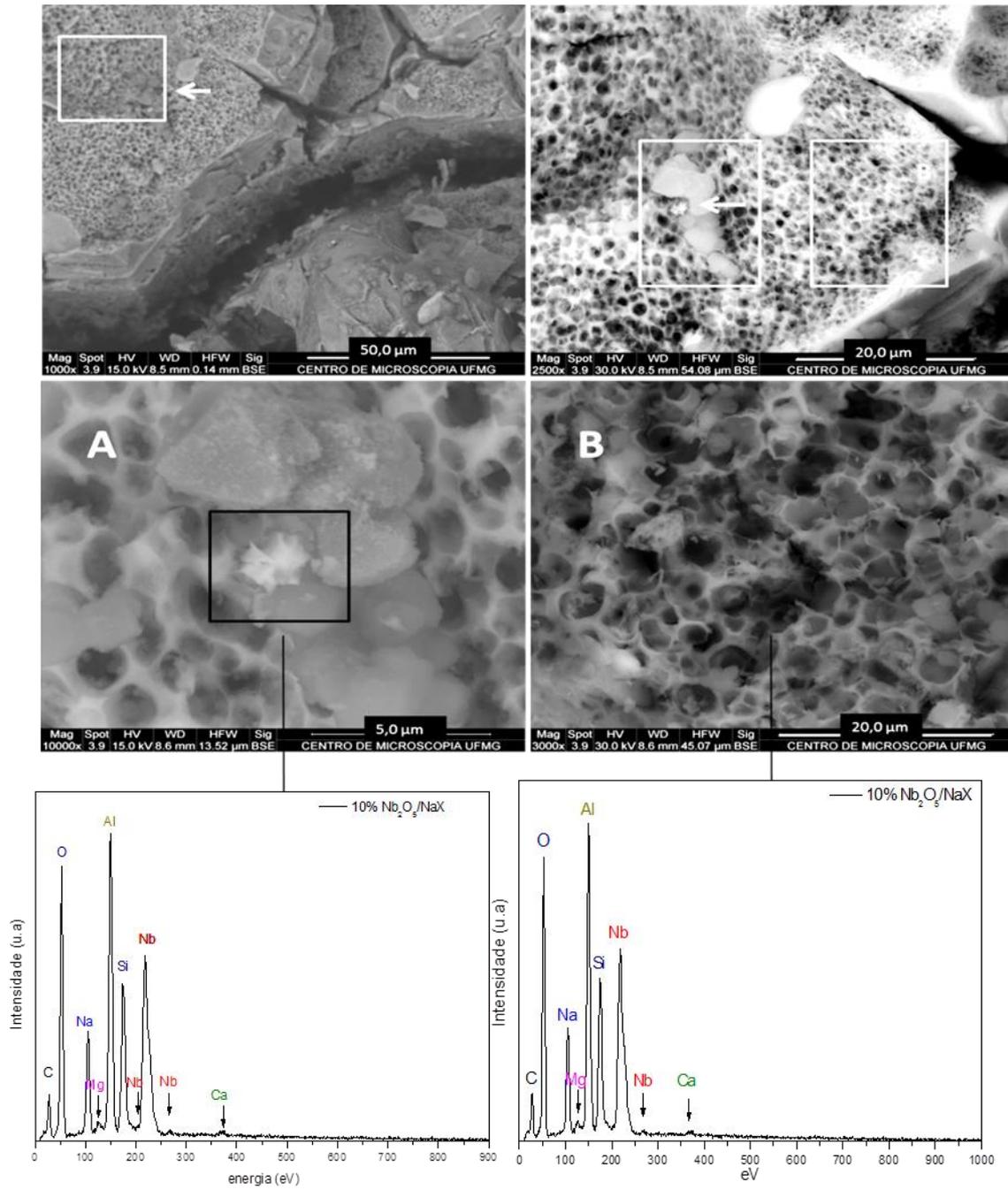
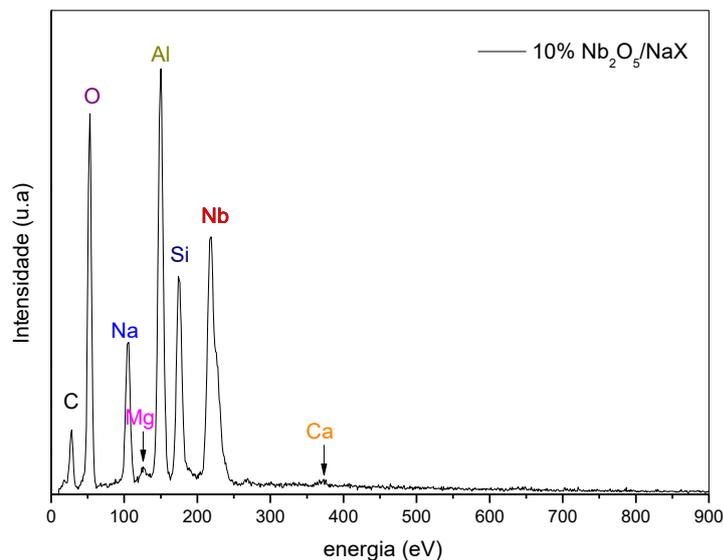
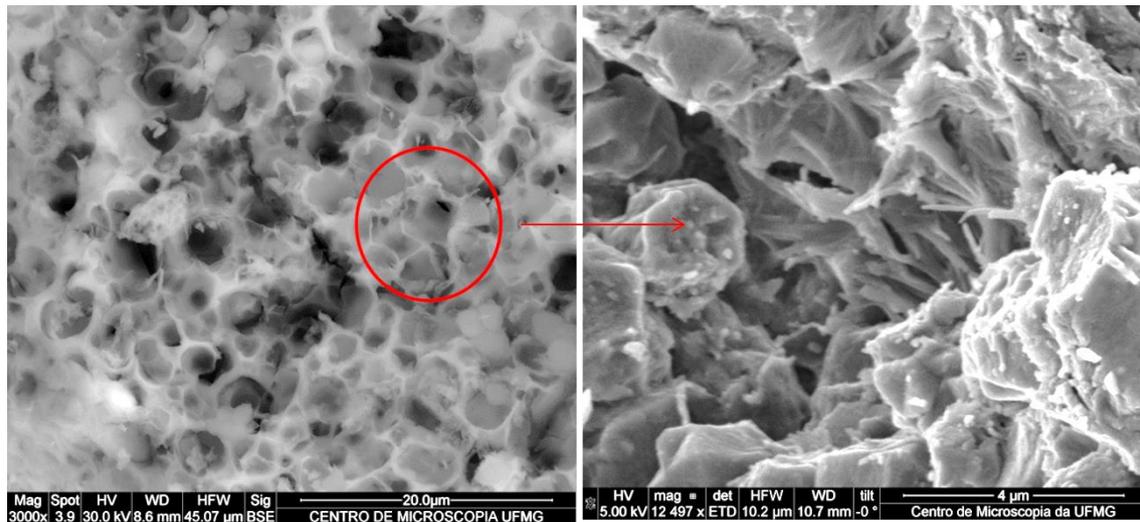
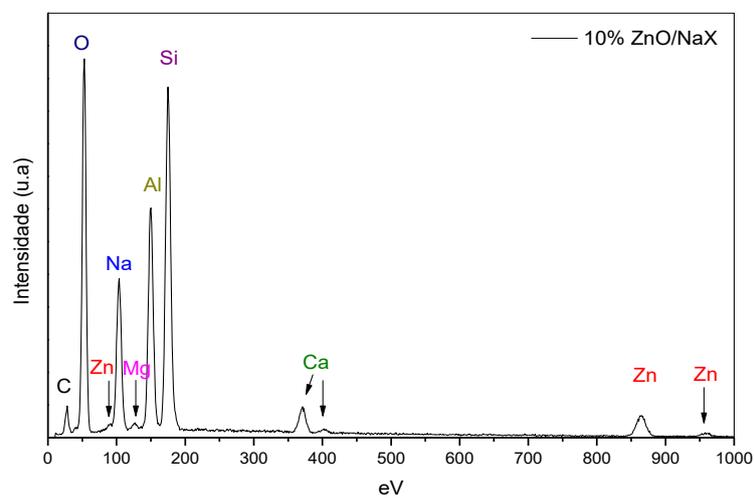
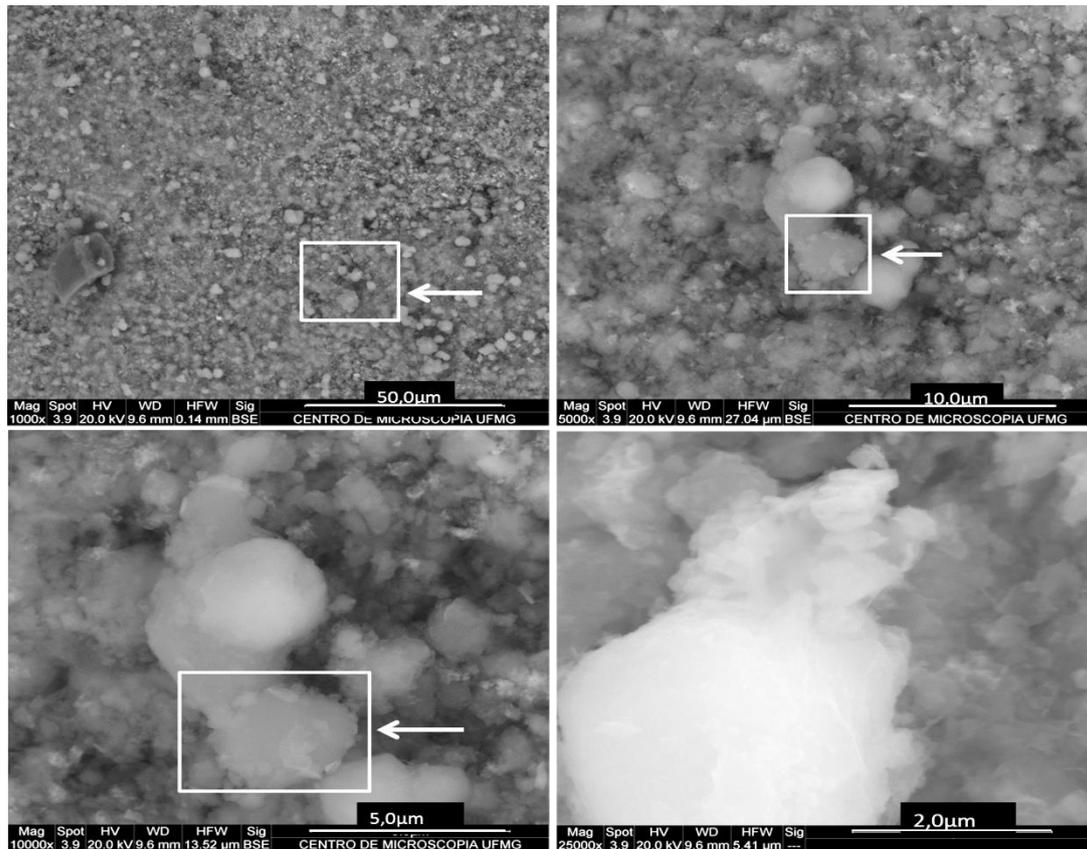


Figura 4-27 – Imagem MEV do detalhamento dos poros da zeólita NaX impregnado com Nióbia (V) e sua composição química (EDS).



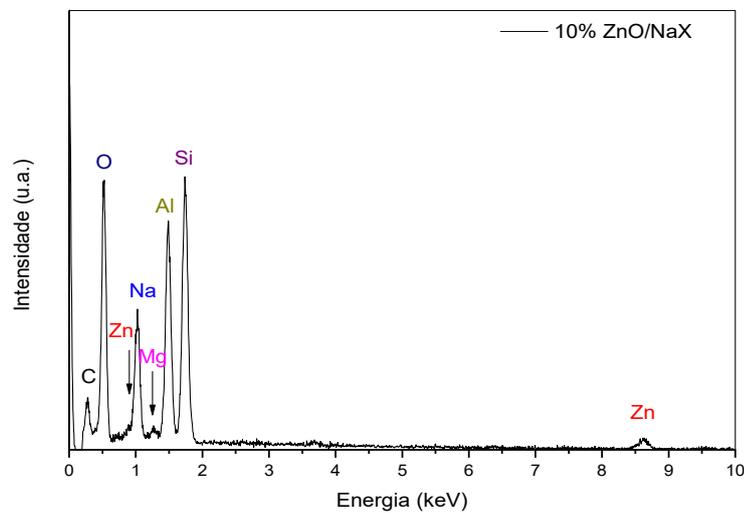
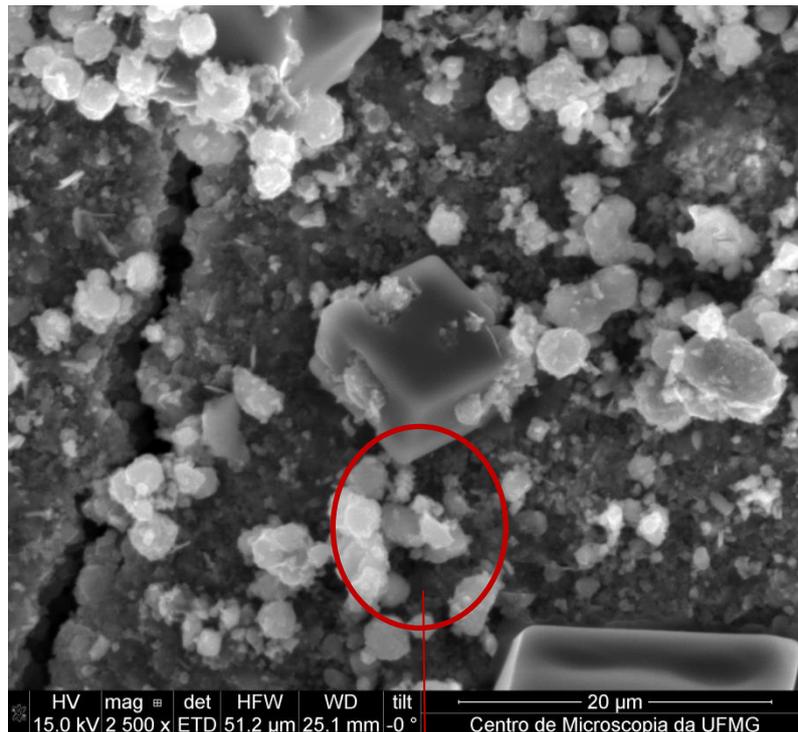
A Figura 4-28 mostra a presença de traços de óxido de zinco na superfície da zeólita identificados pelos contrastes mais claros na imagem. Pode-se verificar na imagem que o óxido de zinco encontra-se na superfície da zeólita. Isso implica na possibilidade de remoção do óxido da superfície da zeólita, durante os testes fotocatalíticos, pelo contato com a solução ou pelo atrito entre os suportes, inativando fotocataliticamente a zeólita.

Figura 4-28 Imagem microscópica de varredura e detecção de raios X (EDS) da zeólita do tipo NaX impregnada com ZnO.



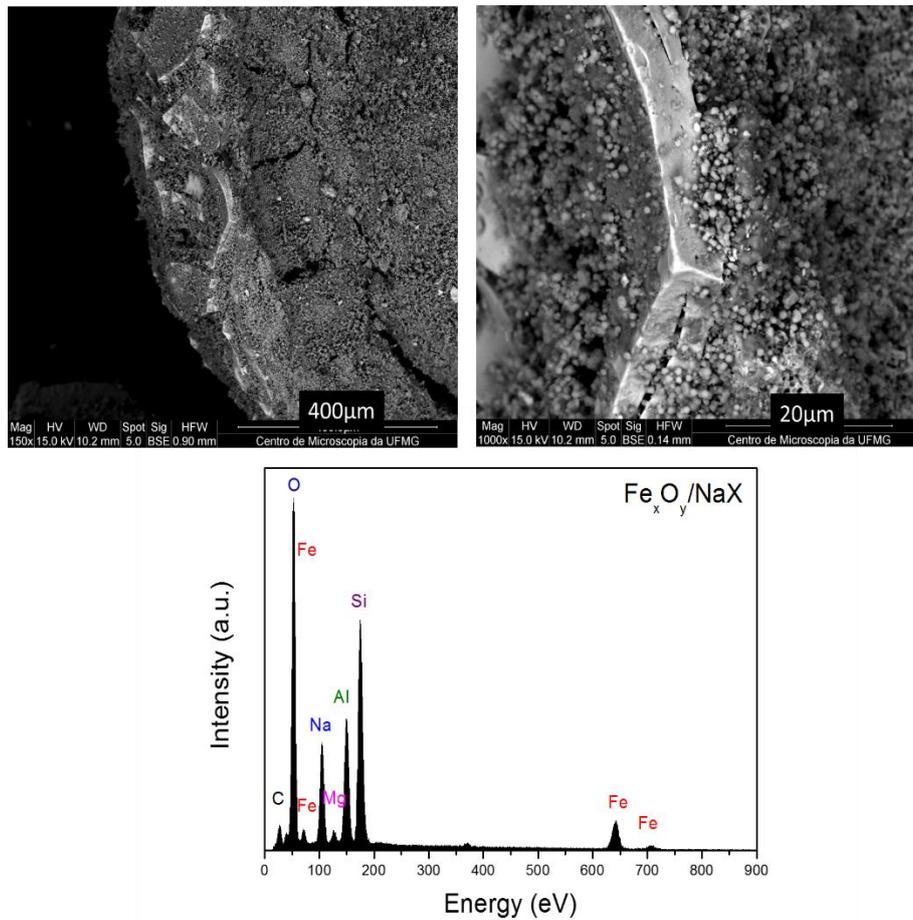
A Figura 4-29 mostra a superfície da zeólita, onde os pontos mais claros da região circundada indicam traços de Zn na amostra demonstrado pela análise de EDS realizada juntamente com o MEV.

Figura 4-29 - Imagem MEV do detalhamento dos poros da zeólita NaX impregnado com Zinco e sua composição química (EDS).



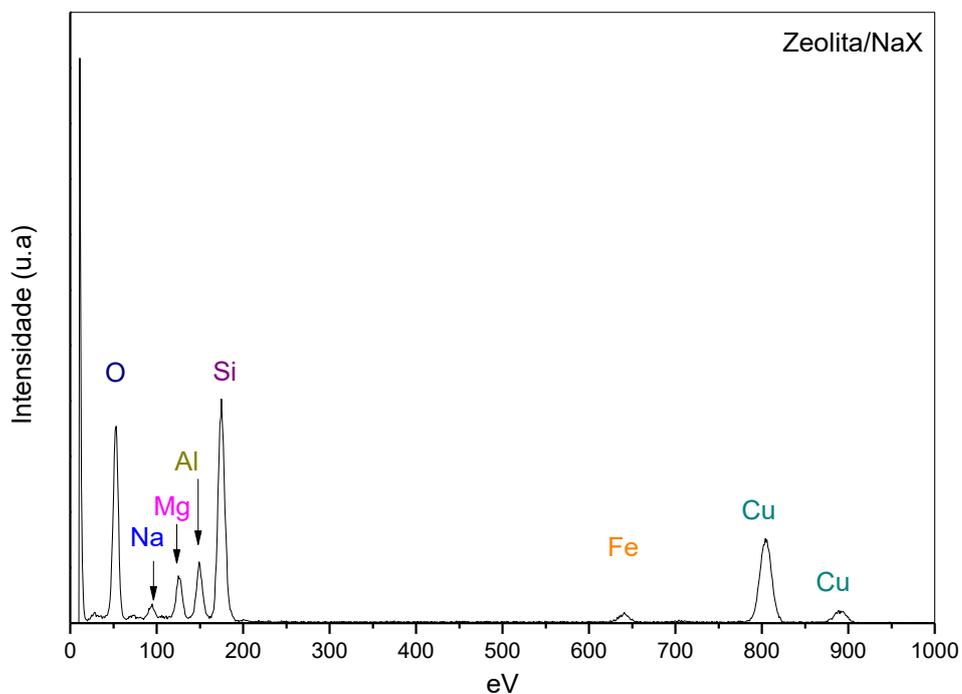
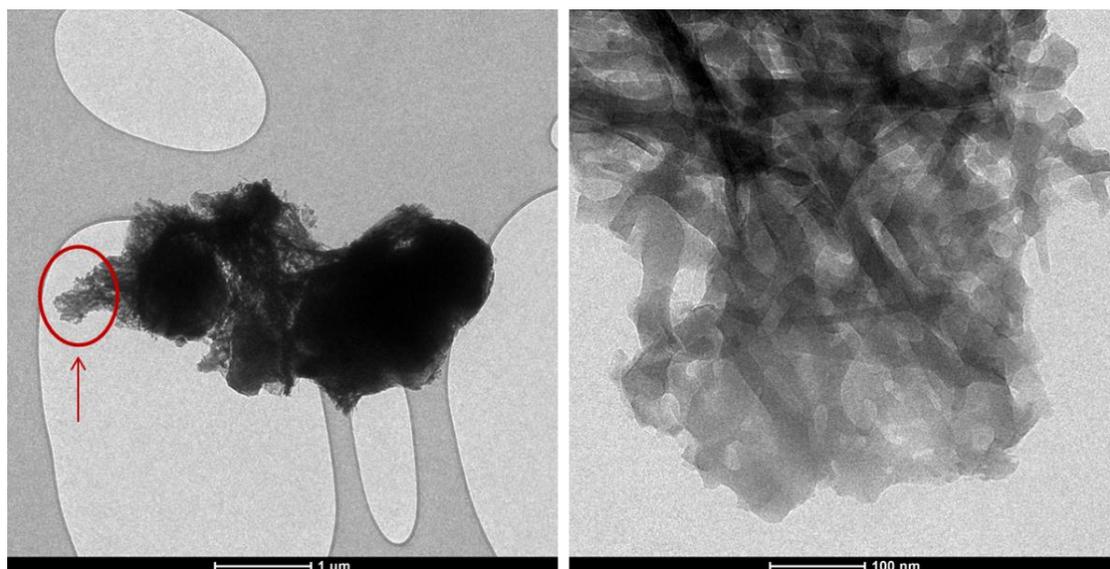
Na imagem microscópica 4-30 pode-se visualizar a formação do óxido metálico, identificado como β -FeOOH pela técnica de Mössbauer, impregnado na superfície da zeólita. De acordo com a análise elementar existe traços de ferro na superfície da zeólita.

Figura 4-30 - Imagem microscópica de varredura e EDS da zeólita do tipo NaX impregnada com β -FeOOH



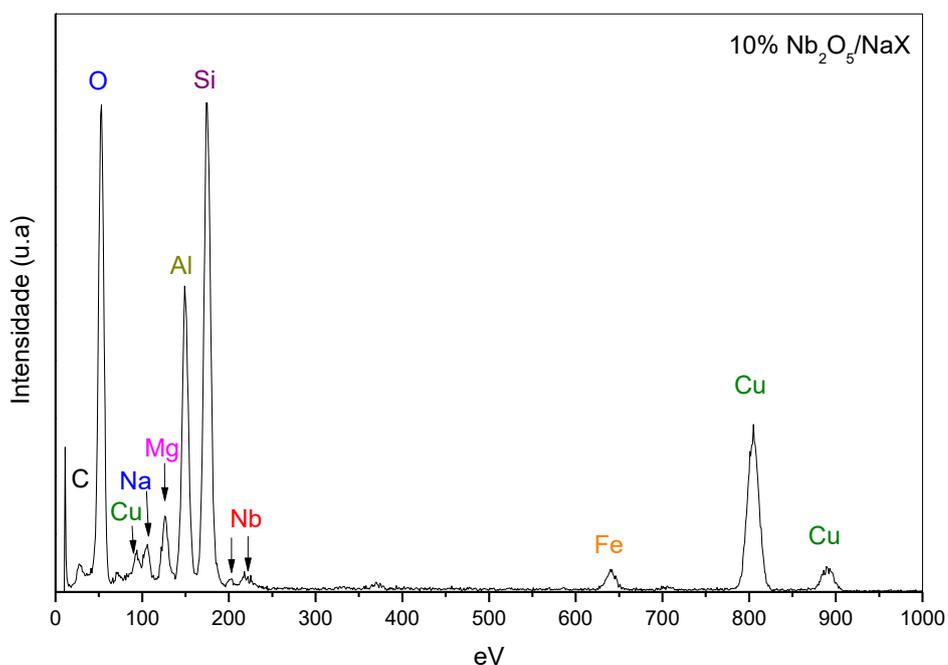
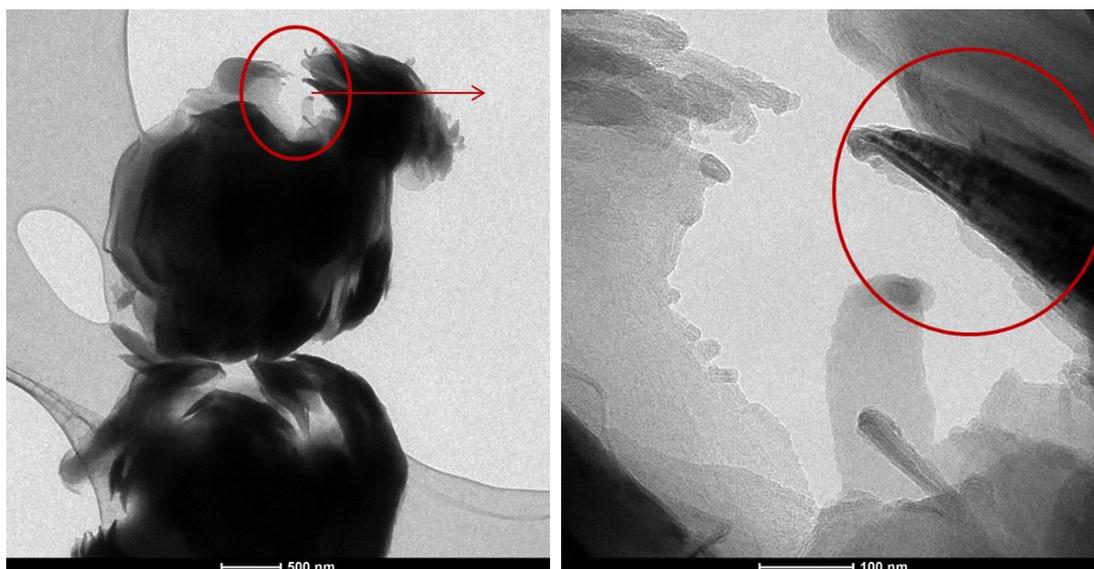
Na imagem obtida por transmissão eletrônica de varredura juntamente à análise da composição química da zeólita NaX foi possível visualizar as cavidades e a composição química da amostra, conforme a Figura 4-31.

Figura 4-31 – Imagem de transmissão da zeólita NaX pura.



Na Figura 4-32 pode-se identificar um pequeno número de partículas, como ilhas de pontos escuros, no interior dos poros da zeólita. A análise da composição química desta amostra evidenciou traços de nióbio. Desta forma, pode-se supor que os pontos mais escuros da imagem são atribuídos possivelmente ao óxido de nióbio impregnado.

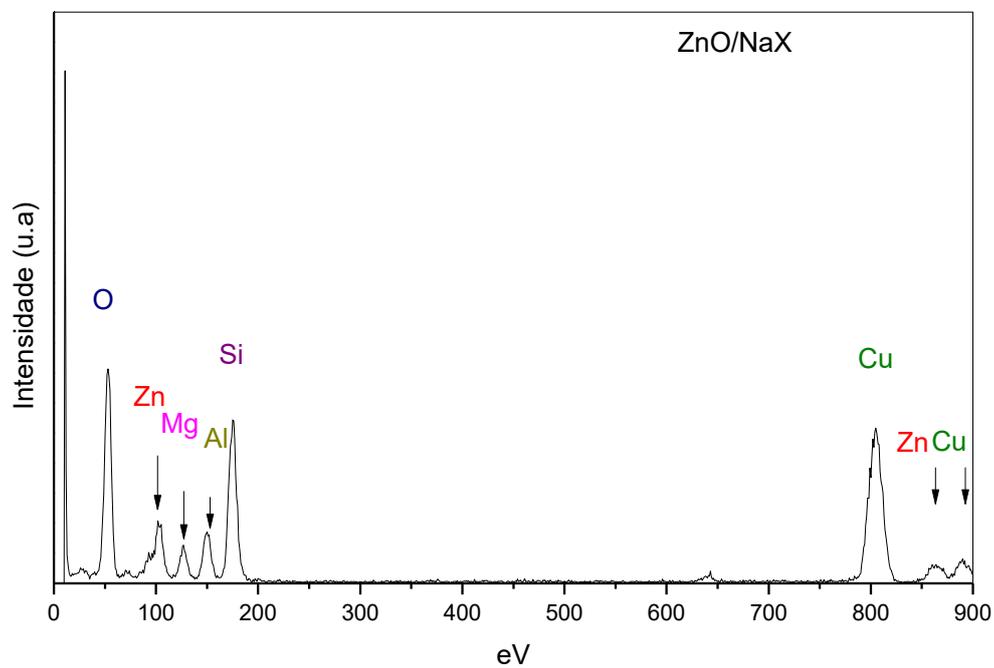
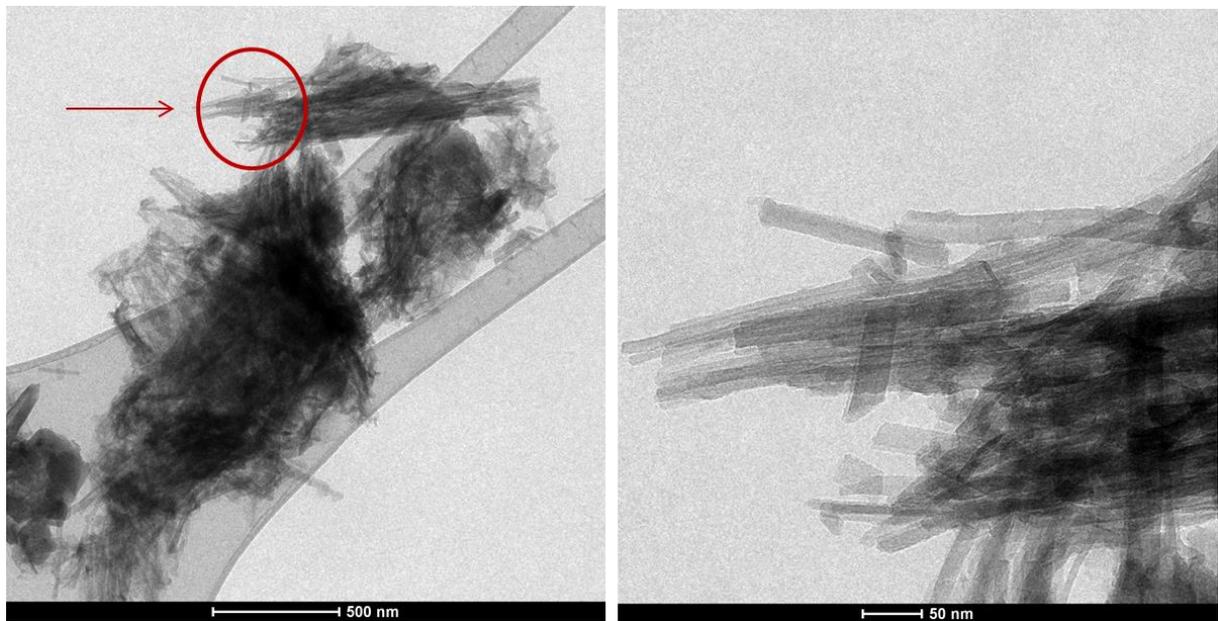
Figura 4-32 – Imagem de transmissão do suporte impregnado com nióbia (V).



Na Figura 4-33 não foi possível perceber ilhas, ou partículas de óxido de zinco suportado nos poros da zeólita. Isso se deve provavelmente a não aderência do óxido nos poros do suporte como foi discutido anteriormente para a imagem MEV para esta mesma amostra. O óxido de zinco supostamente foi impregnado apenas na superfície da zeólita, uma vez que de acordo com a análise de EDS foi possível identificar a presença do zinco no suporte.

A análise de composição química das amostras submetidas ao MET detectou traços do elemento Cu, que deve-se aos elementos constituintes do porta amostra do equipamento utilizado. Não foi realizado análise MET

Figura 4-33 – Imagem de transmissão do suporte impregnado com óxido de zinco

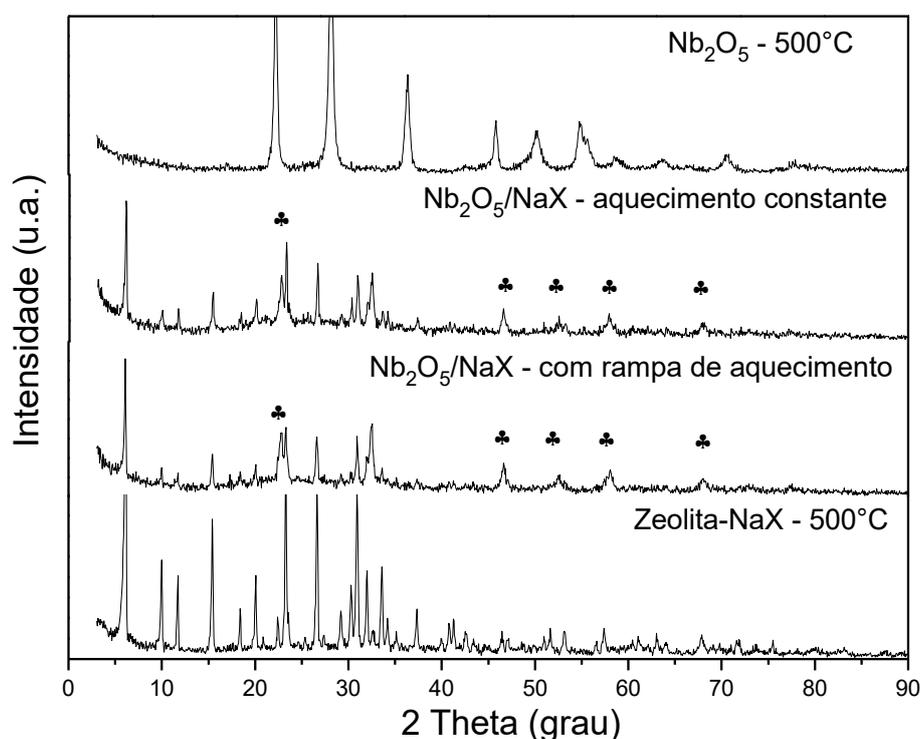


4.4.8 Otimização de síntese - Processo térmico no forno tubular

Diante dos resultados obtidos com a síntese do $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaX}$, e a significativa interação do Nb com a zeólita do tipo NaX, optou-se por avaliar a consequência do processo térmico na formação do fotocatalisador.

No difratograma de raios-X pode-se notar a formação de picos característicos do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) no suporte. Verifica-se que os fotocatalisadores formados apresentaram colapso estrutural, indicado pela redução dos picos característicos da zeólita NaX. Possivelmente devido a interação do fotocatalisador à matriz do suporte.

Figura 4-34 – Difratograma de raios-X do 10% (m/m) Nb suportado em zeólita e calcinado à 500°C no forno tubular.



A temperatura de calcinação modificou a estrutura do fotocatalisador suportado conforme pode ser visualizado nas Figuras 4-35 e 4-36, indicando que houve formação do pentóxido de nióbio.

Na Figura 4-35 foi observado que o valor do *band gap* adquirido pelo fotocatalisador foi de 2,9 eV quando submetido à temperatura de 500°C por 3 horas, enquanto que com o tratamento térmico na mufla o valor de *band gap* encontrado foi igualmente de 2,9 eV.

Também foi possível observar que a energia absorvida pela zeólita reduziu para 3,9eV comparado ao espectro do Nb₂O₅/NaX calcinado na mufla.

Foi observado que o processo térmico no forno é mais vantajoso do que na mufla já que demanda menor tempo de reação e conseqüentemente menor gasto energético. A disposição das amostras dentro da mufla se dá em um cadinho raso e a quantidade calcinada foi reduzida cerca de 5g/cadinho, enquanto que a disposição das amostras no tubo do forno pode ser até de 20g por vez calcinada. Ademais, a distribuição de calor entre as esferas da zeólita é regular quando calcinada no forno tubular, proporcionando a redução do tempo de calcinação de 5 horas para 3 horas de reação.

A calcinação com rampa de aquecimento representado na Figura 4- 36, favoreceu a redução do *band gap* do pentóxido de nióbio para 2,5 eV e da zeólita para 2.0 eV, possivelmente devido à reação térmica lenta, com aquecimento a 100°C promovendo a desidratação da amostra e tempo de calcinação prolongado por três horas causando a formação do óxido metálico. Em suma pode-se dizer que, para este tipo de fotocatalisador o processo térmico pode ter contribuído para a formação de óxidos nanocristalinos com *band gap* reduzidos.

Figura 4-35 - Valor do *band gap* do Nb₂O₅ suportado na zeólita NaX quando calcinado à temperatura de 500°C constante.

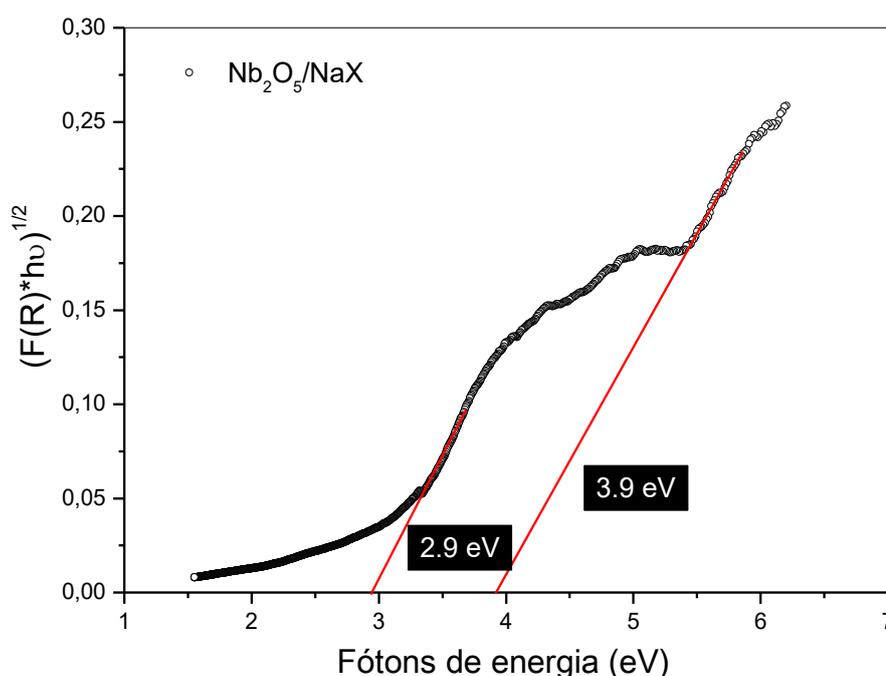
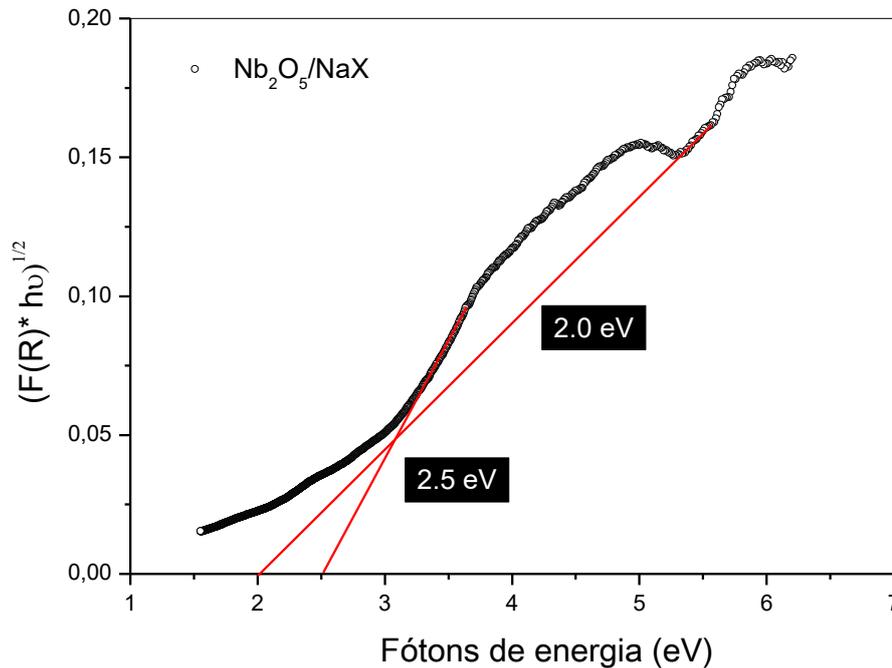


Figura 4-36 - Valor do *band gap* do Nb₂O₅ suportado na zeólita NaX quando calcinado à temperatura crescente 100°C→500°C



4.5 Conclusão

Os resultados obtidos por meio da caracterização dos fotocatalisadores suportados na zeólita do tipo NaX com 10 e 15% Nb, Zn e Fe levaram às seguintes conclusões:

- o método de impregnação utilizado nesta pesquisa foi adequado para que houvesse a impregnação das fases ativas, Nb₂O₅, ZnO e β-FeOOH na zeólita NaX;
- a formação da fase ativa dos fotocatalisadores suportados na zeólita NaX se deu à temperatura de calcinação de 500°C para o pentóxido de nióbio, 400°C para o suporte impregnado com ZnO e 200°C para a formação de β-FeOOH impregnada;
- houve a redução da área superficial do suporte com a impregnação dos óxidos;
- foi possível observar um descolamento da absorção de luz do UV para o visível, no suporte impregnado com Nb₂O₅ e β-FeOOH o que justificou a realização de novos testes fotocatalíticos no visível.

- Para os fotocatalisadores com fase ativa, Nb₂O₅ e β-FeOOH, foi possível observar por meio das imagens geradas pela MEV, MET e EDS, que a matriz da zeólita apresentou interação com os fotocatalisadores.
- O efeito do calor térmico do forno favoreceu a alteração da eficiência quântica na formação de fotocatalisadores com fase ativa Nb₂O₅/NaX foto ativos por energia visível.

4.6 Referências Bibliográficas

ALWASH, A. H.; ABDULLAH, A. Z.; ISMAIL, N. Zeolite Y encapsulated with Fe-TiO₂ for ultrasound-assisted degradation of amaranth dye in water. *Journal of Hazardous Materials*, v. 233-234, n. 0, p. 184-193, 2012.

DE BRITES-NÓBREGA, F. F.; POLO, A. N. B.; BENEDETTI, A. M.; LEÃO, M. M. D.; SLUSARSKI-SANTANA, V.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Evaluation of photocatalytic activities of supported catalysts on NaX zeolite or activated charcoal. *Journal of Hazardous Materials*, n. 0, 2013.

FATIMAH, I.; WANG, S.; WULANDARI, D. ZnO/montmorillonite for photocatalytic and photochemical degradation of methylene blue. *Applied Clay Science*, v. 53, n. 4, p. 553-560, 2011.

FU, P.; LUAN, Y.; DAI, X. Preparation of activated carbon fibers supported TiO₂ photocatalyst and evaluation of its photocatalytic reactivity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 221, n. 1-2, p. 81-88, 2004.

GAO, Q.; WU, X.; FAN, Y.; ZHOU, X. Low temperature synthesis and characterization of rutile TiO₂-coated mica "titania pigments. *Dyes and Pigments*, v. 95, n. 3, p. 534-539, 2012.

KORNEV, K. G.; NEIMARK, A. V. Modeling of spontaneous penetration of viscoelastic fluids and biofluids into capillaries. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 262, n. 1, p. 253-262, 2003.

LAM, S.-M.; SIN, J.-C.; SATOSHI, I.; ABDULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R. Enhanced sunlight photocatalytic performance over Nb₂O₅/ZnO nanorod composites and the mechanism study. *Applied Catalysis A: General*, v. 471, n. 0, p. 126-135, 2014.

LAZAU, C.; RATIU, C.; ORHA, C.; PODE, R.; MANEA, F. Photocatalytic activity of undoped and Ag-doped TiO₂-supported zeolite for humic acid degradation and mineralization. *Materials Research Bulletin*, v. 46, n. 11, p. 1916-1921, 2011.

LI, F.; JIANG, Y.; YU, L.; YANG, Z.; HOU, T.; SUN, S. Surface effect of natural zeolite (clinoptilolite) on the photocatalytic activity of TiO₂. *Applied Surface Science*, v. 252, n. 5, p. 1410-1416, 2005.

- LI, L.; FU, R.; LIAO, Q.; JI, L. Doping behaviors of NiO and Nb₂O₅ in BaTiO₃ and dielectric properties of BaTiO₃-based X7R ceramics. *Ceramics International*, v. 38, n. 3, p. 1915-1920, 2012.
- LIU, G.; LIAO, S.; ZHU, D.; LIU, L.; CHENG, D.; ZHOU, H. Photodegradation of aniline by goethite doped with boron under ultraviolet and visible light irradiation. *Materials Research Bulletin*, v. 46, n. 8, p. 1290-1295, 2011.
- NEIMARK, A. V.; LIN, Y.; RAVIKOVITCH, P. I.; THOMMES, M. Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons. *Carbon*, v. 47, n. 7, p. 1617-1628, 2009.
- OTTE, K.; SCHMAHL, W. W.; PENTCHEVA, R. Density functional theory study of water adsorption on FeOOH surfaces. *Surface Science*, v. 606, n. 21-22, p. 1623-1632, 2012.
- PRADO, A. G. S.; BOLZON, L. B.; PEDROSO, C. P.; MOURA, A. O.; COSTA, L. L. Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 82, n. 3-4, p. 219-224, 2008.
- RAO, G. R.; MISHRA, B. G. A comparative UV vis-diffuse reflectance study on the location and interaction of cerium ions in Al- and Zr-pillared montmorillonite clays. *Materials Chemistry and Physics*, v. 89, n. 1, p. 110-115, 2005.
- ROMANSKI, F. S.; DUBEY, A.; CHESTER, A. W.; TOMASSONE, M. S. Dry catalyst impregnation in a double cone blender: A computational and experimental analysis. *Powder Technology*, v. 221, n. 0, p. 57-69, 2012.
- SUCHITHRA, P. S.; SHADIYA, C. P.; MOHAMED, A. P.; VELUSAMY, P.; ANANTHAKUMAR, S. One-pot microwave mediated growth of heterostructured ZnO-AlSi as a potential dual-function eco-catalyst for treating hazardous pollutants in water resources. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 130-131, n. 0, p. 44-53, 2013.
- TAKEUCHI, M.; HIDAKA, M.; ANPO, M. Efficient removal of toluene and benzene in gas phase by the TiO₂/Y-zeolite hybrid photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials*, v. 237-238, n. 0, p. 133-139, 2012.
- UENO, K.; MISAWA, H. Surface plasmon-enhanced photochemical reactions. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 15, n. 0, p. 31-52, 2013.
- WANG, C.-C.; LEE, C.-K.; LYU, M.-D.; JUANG, L.-C. Photocatalytic degradation of C.I. Basic Violet 10 using TiO₂ catalysts supported by Y zeolite: An investigation of the effects of operational parameters. *Dyes and Pigments*, v. 76, n. 3, p. 817-824, 2008.
- WANG, C.; SHI, H.; LI, Y. Synthesis and characterization of natural zeolite supported Cr-doped TiO₂ photocatalysts. *Applied Surface Science*, v. 258, n. 10, p. 4328-4333, 2011.

WANG, F.; SONG, H.; PAN, G.; FAN, L.; DAI, Q.; DONG, B.; LIU, H.; YU, J.; WANG, X.; LI, L. Photoluminescence characteristics of ZnO clusters confined in the micropores of zeolite L. *Materials Research Bulletin*, v. 44, n. 3, p. 600-605, 2009.

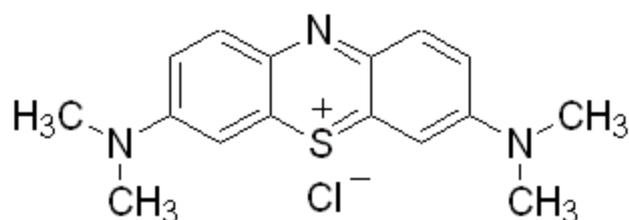
WETCHAKUN, N.; INCESSUNGVORN, B.; WETCHAKUN, K.; PHANICHPHANT, S. Influence of calcination temperature on anatase to rutile phase transformation in TiO₂ nanoparticles synthesized by the modified sol-gel method. *Materials Letters*, v. 82, n. 0, p. 195-198, 2012.

5 EFEITO DOS FOTOCATALISADORES SUPOSTADOS NO PROCESSO DE ADSORÇÃO DO CORANTE MODELO - AZUL DE METILENO

5.1 Introdução

O azul de metileno (AM), cuja estrutura molecular é apresentada na Figura 5-1, é um corante básico, catiônico comumente empregado na produção de papel, e materiais como poliésteres e nylons, que apresenta em sua composição a estrutura da fenotiazina, composto também presente em anti-histamínicos e antipsicóticos; características essas que contribuem para sua difícil degradação. Seu uso pode causar diversos efeitos prejudiciais à saúde humana e animal.

Figura 5-1 - Estrutura química do corante Azul de metileno.



As técnicas mais comumente utilizadas na remoção de contaminantes tem sido: biodegradação, coagulação-floculação, oxidação química (POA), métodos de filtração (utilização de membranas) e a adsorção. Dentre estas, a adsorção têm sido eficaz e atrativa no tratamento de efluentes, por ser um método acessível e efetivo na remoção da cor. Vários adsorventes, tais como carvão ativado, sílica, resíduos de agrícolas (casca de arroz, amendoins, coco, etc.) (PETKOWICZ *et al.*, 2010), siderúrgicos (pó e lama de alto forno e aciaria) (ANDRADE, 2012a, b, SANTOS, 2012, SANTOS, 2013) e outros materiais têm sido investigados extensivamente.

A adsorção envolve o fenômeno físico-químico de transferência de componentes de uma fase dispersa para a superfície de uma fase sólida devido à força motriz e a diferença de concentração entre a solução e a superfície do adsorvente, em que a razão das forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente atraem as moléculas dispersas na solução para a zona interfacial (SEIDEL-MORGENSTERN, 2004).

Na adsorção física (fisiossorção) as forças atuantes são as forças de repulsão e dispersão de Van der Waals e as interações eletrostáticas de polarização, dipolo e quadrupolo. Estas interações são fracas, porém possuem um longo alcance. A interação (Van der Waals) eletrostática entre a partícula e os átomos superficiais do adsorvente origina-se pela atração entre dipolos permanentes ou induzidos, sem alteração dos orbitais atômicos das espécies envolvidas. Este tipo de adsorção é sempre exotérmica e reversível, a menos que ocorra a difusão nos poros do adsorvente. Quando há interação química entre as moléculas adsorvidas e o adsorvente, ocorre a adsorção química, que é um fenômeno específico e seletivo.

A adsorção química, ou quimissorção envolve a troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvato e a superfície do adsorvente, onde esses elétrons sofrem um reordenamento e os seus respectivos orbitais mudam de grau de ocupação. As interações químicas neste fenômeno envolvem forças eletrostáticas e ligações covalentes restritas a uma única camada sobre a superfície do adsorvente, são irreversíveis e a quantidade de energia liberada é da ordem de uma reação química (DIAZ-DROGUETT e FUENZALIDA, 2011; RAMOS-MOORE *et al.*, 2011).

No processo fotocatalítico, a adsorção possui grande relevância, uma vez que as reações de oxidação necessitam que as moléculas sejam adsorvidas na superfície do catalisador por um período significativo, para que ocorram as interações químicas entre o adsorvato e o catalisador.

A utilização da zeólita como um suporte fotocatalítico facilita o processo de adesão física das moléculas do adsorvato ao suporte, devido à sua mesoporosidade e elevada área superficial, facilitando o processo de adsorção física. No entanto, a adsorção das moléculas não deve ser tão forte a ponto de saturar toda a superfície do suporte dificultando a reação química esperada por parte dos fotocatalisadores ativos. Caso a adsorção das moléculas no suporte seja muito forte, o complexo impregnado na superfície do adsorvente impede a reação dos catalisadores com as moléculas envenenando-os.

Para avaliar a capacidade de adsorção do suporte, puro e suportados com óxidos de nióbio (v), zinco e ferro, foram realizados testes de adsorção utilizando o corante azul de metileno.

5.2 Influência da adsorção no processo fotocatalítico

A capacidade de adsorção do adsorvente depende das propriedades físico-químicas de sua superfície. As propriedades físicas estão relacionadas à área superficial e a sua estrutura porosa, e as propriedades químicas à capacidade de interações químicas na superfície do adsorvente.

Uma vez que a adsorção é um fenômeno de superfície, é importante que os adsorventes proporcionem grande área superficial associada à sua porosidade. A capacidade de adsorção depende, portanto, do tipo e tamanho dos poros, bem como de sua distribuição e da natureza da superfície do adsorvente. (ROUQUEROL *et al.*, 1999)

A porosidade do adsorvente é classificada em função do diâmetro dos poros em: microporos (< 2 nm), mesoporos (> 2 nm e < 50 nm) e macroporos (> 50nm) (ROUQUEROL *et al.*, 1999; GHOUFI *et al.*, 2009). Para o processo fotocatalítico os materiais mesoporosos são os mais interessantes, pois atribuem à reação catalítica, maior área superficial de contato.

Na fotocatalise heterogênea as principais variáveis que influenciam a taxa de degradação são a área superficial, o pH e a temperatura da solução, além das concentrações do poluente e do fotocatalisador. Segundo Mellah e colaboradores (2006), a interação dos reagentes e catalisadores ocorre prontamente, mas medidas especiais devem ser tomadas para ter certeza de que as moléculas tenham contato com os sítios ativos. Mesmo a adsorção sendo essencial para a catálise heterogênea ela não deve ser tão forte a ponto de bloquear os sítios ativos impedindo a reação.

Na fotocatalise heterogênea, o parâmetro pH é um dos mais importantes parâmetros operacionais podendo afetar a carga das partículas catalíticas, a posição dos condutores e a banda de valência. O ponto de carga zero de um adsorvente consiste no pH da solução no momento em que a carga da superfície do catalisador é zero ou neutra. Estudos têm utilizado o valor do pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}) do TiO_2 para estudar o impacto do pH sobre o rendimento da oxidação fotocatalítica (CHONG, LEI, *et al.*, 2009a; 2009b). Ao operar em $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$ (catalisador), a carga de superfície do catalisador torna-se carregada positivamente e gradualmente exerce força de atração para os compostos carregados negativamente. Ao contrário, quando a solução possui $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$

(catalisador) a superfície do catalisador se torna carregada negativamente e exerce força de atração para os composto catiônicos (OCAMPO-PEREZ *et al.*, 2013).

A capacidade de adsorção de um adsorvente consiste na determinação da mudança de concentração que ocorre quando certa quantidade de solução entra em equilíbrio com uma conhecida quantidade adsorvente.

Com base na mudança de concentração do soluto na solução, a quantidade adsorvida pode ser avaliada em função da concentração deste mesmo componente na solução de equilíbrio, obtendo-se a isoterma de adsorção. Geralmente as isotermas representam de forma simplificada os processos de adsorção e dessorção por meio de modelos matemáticos.

A isoterma de adsorção é uma curva que descreve o fenômeno em que uma substância em meio aquoso com temperatura e pH constantes, é adsorvida em um período de tempo suficiente para o alcance do equilíbrio. A relação matemática que representa a isoterma de adsorção constitui um papel importante para a modelagem e análise dos dados, esta relação expressa à fase sólida versus concentração residual (FOO e HAMEED, 2010).

As isotermas podem ser representadas por equações simples que relacionam diretamente a massa adsorvida no adsorvente em função da concentração do adsorvato na fase líquida. Existem uma variedade de modelos de isotermas, como Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmett-Teller, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich, Temkinn, Toth, Koble-Corrigan, Sips, Khan, Hill, Flory-Huggins and Radke-Prausnits (FOO e HAMEED, 2010; 2012). No entanto para os estudos de adsorção de substâncias cromóforas, os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich são mais utilizados.

A isoterma de Langmuir foi a primeira isoterma de adsorção desenvolvida teoricamente. Segundo este modelo a adsorção ocorre em sítios específicos e igualmente disponíveis para a adsorção, sendo que cada sítio é capaz de se ligar, no máximo, a uma molécula de adsorvato. A molécula do adsorvato se liga a um sítio independentemente se os demais estão ocupados ou não. Uma das principais características da isoterma de Langmuir pode ser expressa em termos de uma constante adimensional chamada de fator de separação ou parâmetro de equilíbrio R_L . Este parâmetro permite identificar a forma da isoterma de adsorção, indicando se a adsorção é favorável ou desfavorável e pode ser calculado pela

Equação 5.2. A favorabilidade da adsorção pode ser avaliada de acordo com os valores encontrados para R_L , se o $R_L = 0$ a adsorção é considerada irreversível; se $R_L < 1$ a adsorção é favorável, se $R_L = 1$ é linear e se $R_L > 1$ a adsorção é desfavorável.

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \quad (5.2)$$

Sendo:

R_L = parâmetro de equilíbrio ou fator de separação;

k_L = constante de Langmuir;

C_0 = concentração inicial (mg/L).

5.2.1 Modelos cinéticos de adsorção

Geralmente, utiliza-se para o tratamento dos dados as equações de pseudoprimeira ordem e pseudo-segunda ordem como modelos cinéticos de adsorção. Os parâmetros cinéticos são estudados para conhecer a dinâmica do processo de acordo com a ordem da reação.

O modelo cinético de primeira ordem é descrito pela Equação 5.2.

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (5.2)$$

Os valores de q_e e q_t (mg/g) referem-se à quantidade de corante adsorvido no equilíbrio e no tempo t (min) e K_1 (min^{-1}) é a constante de equilíbrio. Os valores da constante de equilíbrio, k_1 , da capacidade de adsorção no equilíbrio q_e , e do coeficiente de correlação são parâmetros determinados pela plotagem do gráfico $\log(q_e - q_t)$ versus t (HAN *et al.*, 2008; SONG *et al.*, 2012).

O modelo cinético pseudo-segunda ordem é expresso pela Equação 5.3, onde k_2 é a taxa de equilíbrio de adsorção (g/mg.min). Os parâmetros cinéticos são determinados plotando-se o gráfico t/q_t versus t (HAN *et al.*, 2008; SONG *et al.*, 2012)

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e^2 t} \quad (5.3)$$

5.3 Objetivos

5.3.1 Objetivo geral

O objetivo deste capítulo é avaliar a capacidade de adsorção dos fotocatalisadores, 10 e 15% de Nb, Zn e Fe suportados em NaX, de uma solução do corante azul de metileno.

5.3.2 Objetivos específicos

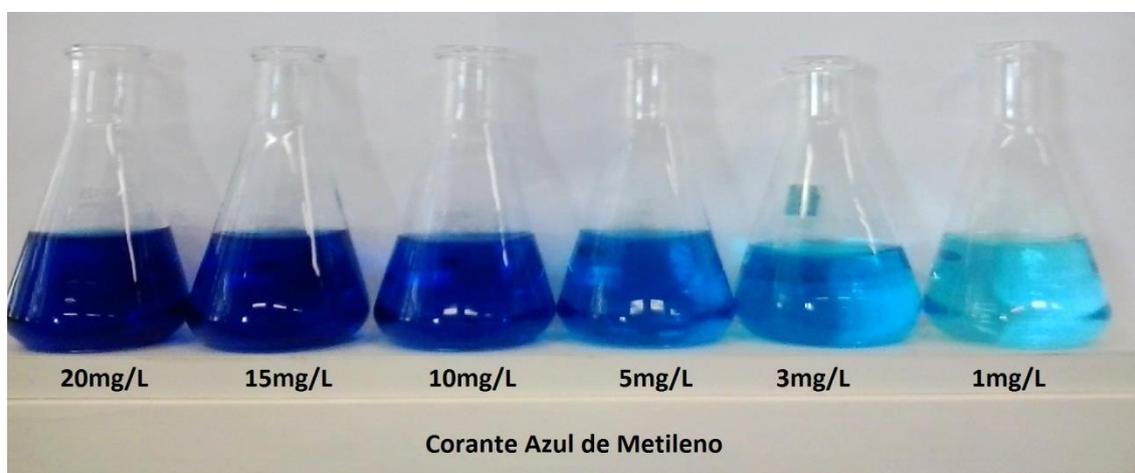
Como objetivo específico destaca-se:

- investigar as isoterma e a cinética de adsorção do corante azul de metileno (AM) utilizando a zeólita-NaX pura, 10 e 15% m/m de Nb₂O₅/ NaX, 10 e 15% m/m de ZnO/NaX e 10 e 15% m/m de β-FeOOH/NaX, como adsorventes.

5.4 Material e Métodos

Neste experimento utilizou-se soluções aquosas do corante sintético azul de metileno, preparadas por meio da dissolução do corante em água deionizada nas concentrações desejadas, 1, 3, 5, 10, 15, 20 mg/L de azul de metileno (Figura 5-2). Como adsorventes foram utilizados 5g/L de cada fotocatalisador suportado preparado, zeólita do tipo NaX, ZnO/NaX calcinados à temperatura de 400°C e Nb₂O₅/NaX calcinados à 500°C e β-FeOOH/NaX calcinados à 200°C. Selecionou-se estes fotocatalisadores por apresentarem características fotoativas satisfatória para um bom desempenho fotocatalítico.

Figura 5-2 – Corante azul de metileno em diferentes concentrações.



5.4.1 Ensaios experimentais

5.4.1.1 Testes de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados em duplicata, para cada adsorvente. Utilizou-se 5 g/L dos fotocatalisadores suportados em zeólita NaX em 100 mL de soluções de corante azul de metileno em diferentes concentrações, também foram realizados testes com água destilada (branco) para eliminar possíveis interferências. Os experimentos foram conduzidos em *erlenmeyer* colocados sob agitação em um agitador do tipo *shaker* (QUIMIS), protegidos da luz, com temperatura e rotação controlada a $25^{\circ}\text{C} \pm 1$ e 80 rpm, respectivamente. Os testes foram realizados durante 24 horas em pH bruto (6,8 \pm 2). Determinou-se a concentração do corante por espectrofotometria visível no comprimento de onda igual a 664 nm, e a quantidade de corante adsorvido, q_e (mg/g) por balanço de massa do sistema. Os dados foram ajustados ao modelo de adsorção de Langmuir e Freundlich, na determinação dos parâmetros de adsorção.

No estudo da cinética de adsorção utilizou-se a concentração de 20 mg/L do corante azul de metileno (AM) com 5 g/L de adsorvente (zeólita-NaX, Nb₂O₅/NaX, ZnO/NaX e β -FeOOH/NaX) nas mesmas condições de ensaios descritas anteriormente, com pH bruto (6,8 \pm 2) durante 120 min. A cinética foi obtida através do acompanhamento da concentração do corante ao longo do tempo.

5.4.1.2 Determinação do pH no ponto de carga zero (pcz)

A determinação do pH_{pcz} foi realizado para todos os fotocatalisadores suportados. Utilizou-se 1,0 g/L de fotocatalisador suportado na zeólita NaX. O fotocatalisador foi colocado no *erlenmeyer* juntamente com 50,0 mL de solução 0,001 M de NaCl em diferentes valores de pH (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, e 12). Os valores iniciais de pH (pH_i) da solução foram ajustados utilizando HCl ou NaOH 0,10 mol/L. Os recipientes foram colocados no *shaker* (QUIMIS) com rotação de 80 rpm por 48 h, tempo suficiente para chegar ao equilíbrio de cargas. Após o tempo de contato, o pH da solução (sobrenadante) foi aferido, e o valor do ponto de carga zero (pH_{pcz}) de cada amostra calculado plotando-se um gráfico com o valores de pH inicial x pH final onde o ponto de intersecção das curvas representa o valor do pH_{pcz} das amostras sólidas.

5.4.2 Métodos Analíticos

5.4.2.1 Análise de cor

As concentrações do corante azul de metileno foram analisadas usando espectrofotômetro UV-Visível, através do monitoramento das alterações na absorbância lidas no comprimento de onda de absorbância máxima (664 nm). A plotagem do gráfico, concentração *versus* absorbância, permitiu determinar a curva de calibração, Equação 5.6.

$$A = 0,1563c - 0,00334 \quad (5.6)$$

Onde, A é a absorbância e c é a concentração do corante azul de metileno (mg/L). A quantidade de corante adsorvido por massa de adsorvente (q_e) e a taxa de remoção da cor (R%) foram calculados nas Equações 5.7 e 5.8, respectivamente.

$$q_e = (V(C_o - C)) / m \quad (5.7)$$

$$R\% = ((C_o - C)/C_o) * 100 \quad (5.8)$$

onde, V é o volume da solução (L), C_o é a concentração inicial (mg/L), C é a concentração do corante (mg/L) ao longo do tempo (min), e m é a massa de adsorvente (g) utilizada no preparo da solução de corante.

O parâmetro de equilíbrio R_L , permite prever a forma da isoterma de adsorção, indicando se a adsorção é favorável ou desfavorável e pode ser calculado pela Equação 5.2.

5.5 Resultados e Discussão

5.5.1 Eficiência da remoção da cor

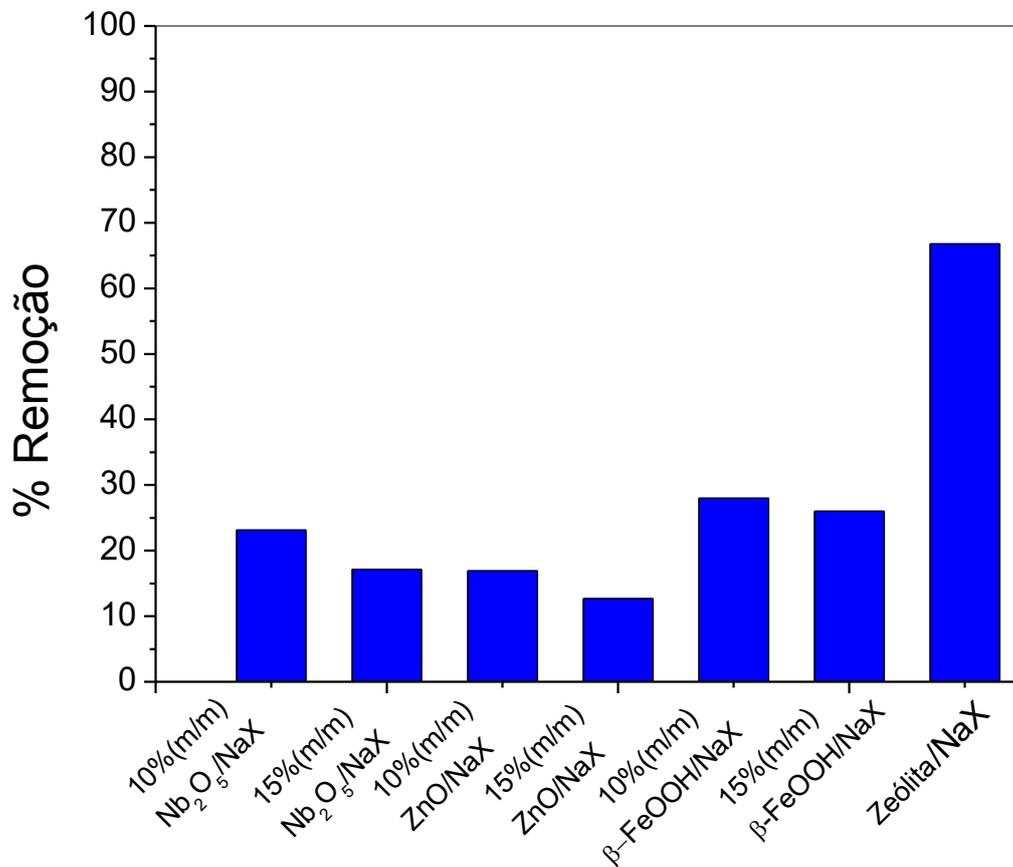
A Tabela 5-1 indica o tamanho da área superficial e o ponto de carga zero dos fotocatalisadores suportados preparados.

Tabela 5-1- Caracterização e pH_{pcz} ponto de carga zero dos fotocatalisadores suportados.

| Amostras | S_{BET} (m²/g) | pH_{pcz} |
|---|--|-------------------------|
| Zeólita NaX – sem calcinar | 580 | 7,1 |
| (10%) Nb ₂ O ₅ /NaX -500°C | 358 | 6,3 |
| (10%) ZnO/NaX – 400°C | 163 | 7,1 |
| (10%) β-FeOOH/NaX – 200°C | 170 | 7,1 |
| (15%) Nb ₂ O ₅ /NaX – 500°C | 316 | 6,0 |
| (15%) ZnO/NaX – 400°C | 128 | 7,3 |
| (15%) β-FeOOH /NaX – 200°C | 97 | 6,7 |

Pode-se observar que os fotocatalisadores suportados apresentaram valores do ponto de carga zero variando entre 6,0 a 7,0 valores próximos ao pH_{pcz} da zeólita pura. Estes valores indicam o valor do pH em que os fotocatalisadores apresentam carga de superfície neutra. O pH da solução de corante foi mantido neutro no processo de adsorção de modo a não favorecer a adsorção pelos fotocatalisadores, visto que, o processo de adsorção é uma análise preliminar para determinar o potencial de oxidação de cada fotocatalisador nos testes fotocatalíticos. Outro fator determinante foi a posterior aplicação na fotocatalise heterogênea em pH neutro. Com a impregnação dos óxidos ao suporte é possível verificar que houve redução gradual na área superficial de acordo com a maior proporção de óxidos suportados (Tabela 5.1). A porcentagem de remoção de cor do corante azul de metileno encontra-se representado na Figura 5-3.

Figura 5-3 - Eficiência de remoção de cor do corante azul de metileno na concentração de 20 mg/L utilizando Nb_2O_5 , ZnO e $\beta\text{-FeOOH}$ suportados na zeólita NaX como adsorventes após 24 horas.



A zeólita NaX, obteve melhor eficiência na adsorção do corante azul de metileno, na concentração de 20 mg/L, quando comparado aos fotocatalisadores suportados, obtendo-se 67% de remoção. Esse comportamento deve-se à elevada área superficial da zeólita e à sua estrutura porosa, do que o torna conhecidamente como um ótimo adsorvente (RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2012).

Dentre os fotocatalisadores suportados, ZnO/NaX em 10 e 15% (m/m), foram os que apresentaram menor eficiência na remoção de corante, comparado aos $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaX}$ e $\beta\text{-FeOOH}/\text{NaX}$ 10 e 15% (m/m). Pode-se notar que, à medida que se eleva o teor do óxido metálico impregnado verifica-se uma redução do potencial de adsorção para todos os catalisadores testados, apesar das cargas iônicas da superfície dos fotocatalisadores serem favoráveis à adsorção do corante.

5.5.2 Isotermas de adsorção

Os parâmetros relacionados aos modelos das isotermas, Langmuir e Freundlich, bem como os respectivos coeficientes de correlação (R^2) encontram-se listados na Tabela 5-2.

Tabela 5-2 - Valores das constantes experimentais para os modelos de isotermas, Langmuir e Freundlich, aplicadas à adsorção do corante Azul de metileno.

| Adsorventes | Modelo de Isotermas | Parâmetros e valores | | R^2 |
|---|---------------------|----------------------|------|--------|
| NaX | Langmuir | K_L | 3,75 | 0,9422 |
| | | q_m | 1,09 | |
| | Freundlich | K_F | 0,75 | 0,8186 |
| | | $1/n$ | 0,53 | |
| 10% Nb ₂ O ₅ /NaX | Langmuir | K_L | 0,55 | 0,9615 |
| | | q_m | 1,16 | |
| | Freundlich | K_F | 0,39 | 0,6613 |
| | | $1/n$ | 0,49 | |
| 15% Nb ₂ O ₅ /NaX | Langmuir | K_L | 0,59 | 0,9406 |
| | | q_m | 1,2 | |
| | Freundlich | K_F | 0,44 | 0,4851 |
| | | $1/n$ | 0,39 | |
| 10% ZnO/NaX | Langmuir | K_L | 0,10 | 0,9757 |
| | | q_m | 1,37 | |
| | Freundlich | K_F | 0,14 | 0,8208 |
| | | $1/n$ | 0,66 | |
| 15% ZnO/NaX | Langmuir | K_L | 0,25 | 0,9640 |
| | | q_m | 0,61 | |
| | Freundlich | K_F | 0,14 | 0,8265 |
| | | $1/n$ | 0,48 | |
| 10% β -FeOOH/NaX | Langmuir | K_L | 0,10 | 0,9114 |
| | | q_m | 0,16 | |
| | Freundlich | K_F | 0,02 | 0,5384 |
| | | $1/n$ | 0,53 | |
| 15% β -FeOOH/NaX | Langmuir | K_L | 2,13 | 0,9643 |
| | | q_m | 0,11 | |
| | Freundlich | K_F | 0,05 | 0,9275 |
| | | $1/n$ | 0,42 | |

A análise da Tabela 5-2 permite verificar que os dados experimentais apresentaram maiores coeficientes de correlação para o modelo de adsorção de Langmuir, indicando que as moléculas do corante formaram monocamada na superfície dos adsorventes. A quantidade máxima de adsorção do corante na superfície da zeólita pura foi de 1,09 mg/g (q_m). Dentre os óxidos impregnados, o óxido de ferro no suporte apresentou reduzida capacidade de adsorção (q_m), provavelmente devido a menor área superficial em contato com a solução. A formação dos cristalitos de óxido de ferro no suporte podem ter formado

aglomerados de óxidos obstruindo as cavidades porosas da zeólita. A capacidade máxima de adsorção é inversamente proporcional à quantidade de óxidos impregnados.

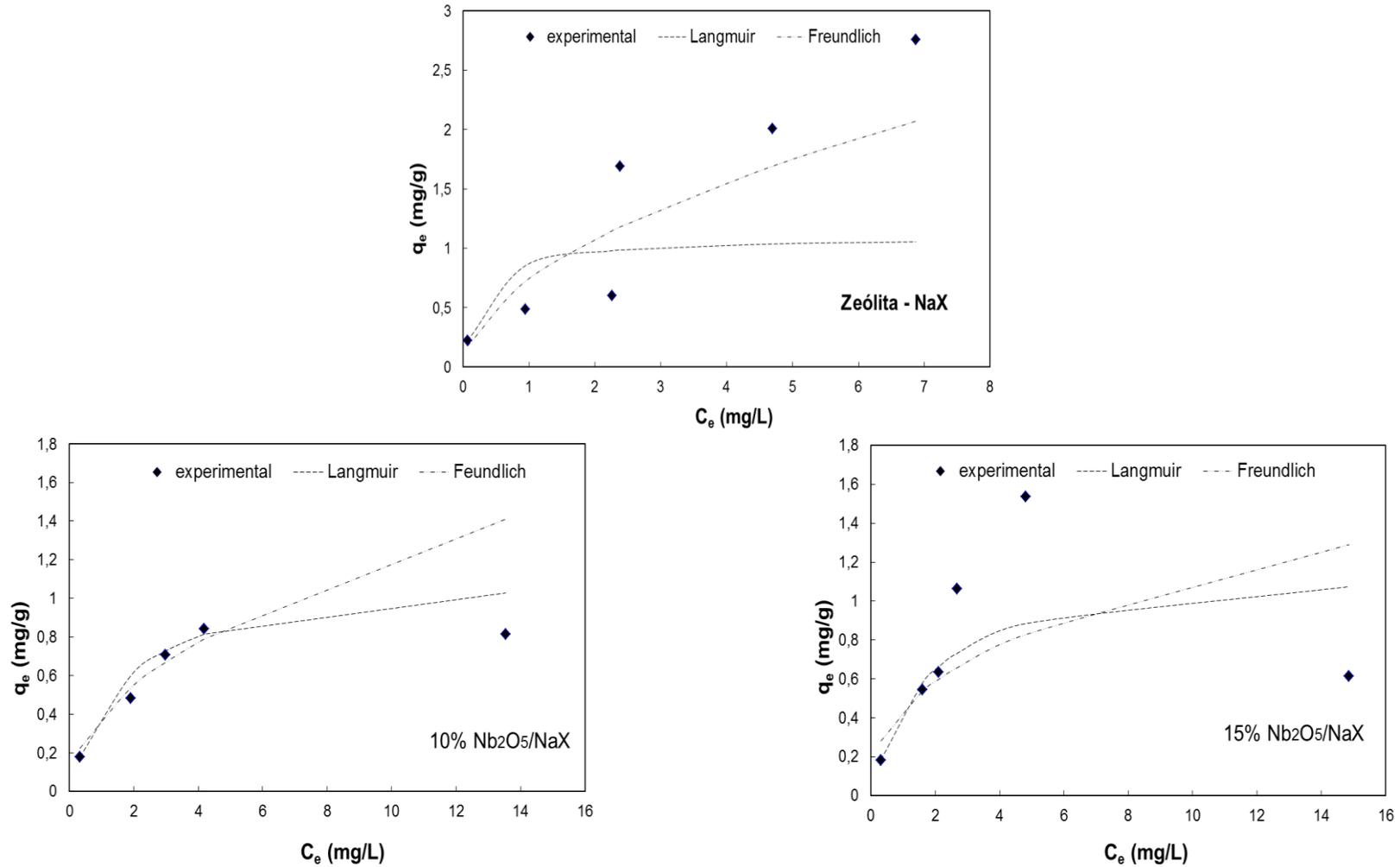
De acordo com os valores de R_L apresentados na Tabela 5-3, a adsorção das moléculas de corante apresentou afinidade aos adsorventes testados. Neste contexto, quanto menor o valor de R_L mais favorável é a adsorção.

A Figura 5-4 apresenta os dados obtidos de forma experimental e as curvas referentes ao ajuste dos dados aos modelos de isoterma estudados.

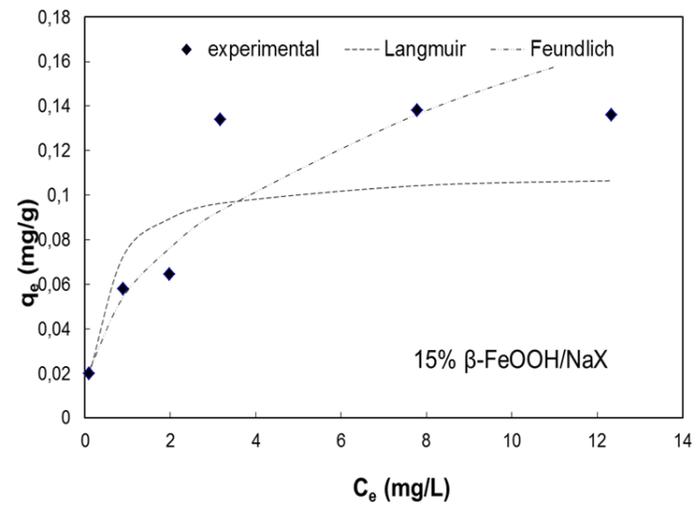
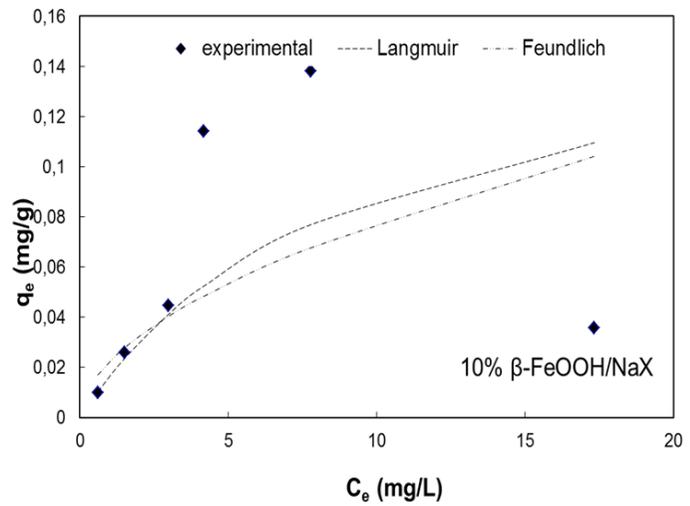
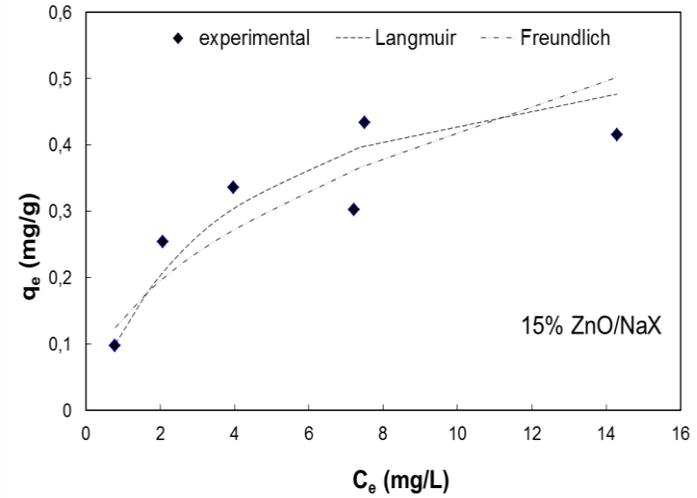
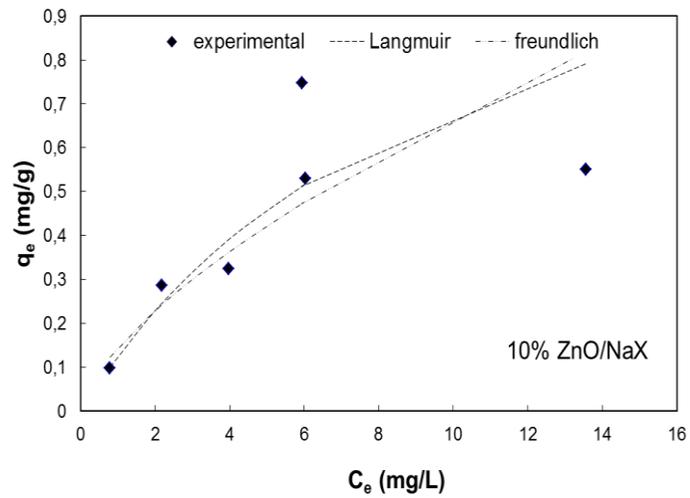
Tabela 5-3- Parâmetro de afinidade estimado pela isoterma de Langmuir no processo de adsorção do corante azul de metileno utilizando como adsorventes a zeólita NaX e os fotocatalisadores suportados Nb_2O_5 , ZnO e β -FeOOH

| Adsorventes | R_L | Tipo de Isoterma |
|-------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Zeólita NaX | 0,01 | Favorável |
| 10% (m/m) Nb_2O_5 /NaX | 0,09 | Favorável |
| 15% (m/m) Nb_2O_5 /NaX | 0,08 | Favorável |
| 10% (m/m) ZnO/NaX | 0,33 | Favorável |
| 15% (m/m) ZnO/NaX | 0,16 | Favorável |
| 10% (m/m) β -FeOOH /NaX | 0,49 | Favorável |
| 15% (m/m) β -FeOOH/NaX | 0,32 | Favorável |

Figura 5-4 Comparação entre as isotermas de Langmuir, Freundlich e pontos experimentais utilizando zeólita NaX pura e fotocatalisadores suportados na adsorção do corante azul de metileno.



Continuação Figura 5-4 - Comparação entre as isotermas de Langmuir, Freundlich e pontos experimentais utilizando zeólita NaX pura e fotocatalisadores suportados na adsorção do corante azul de metileno.

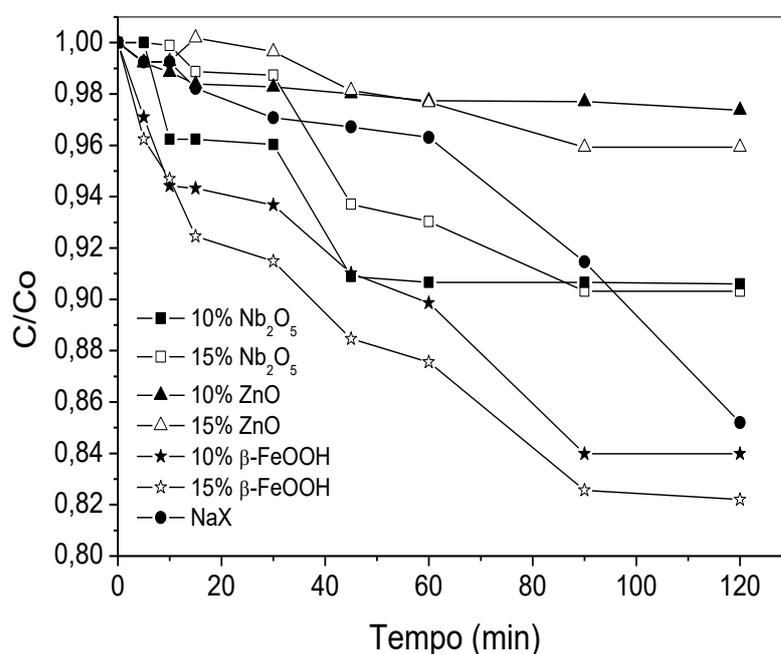


5.5.3 Cinética de adsorção

Os experimentos realizados nas concentrações de 0, 3, 5, 10, 15 e 20 mg/L do corante azul de metileno utilizando os fotocatalisadores suportados na zeólita NaX não se ajustaram aos modelos cinéticos de adsorção de primeira e segunda ordem.

O tempo de equilíbrio de adsorção dos fotocatalisadores suportados está representado na Figura 5-5. Observa-se que os fotocatalisadores $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaX}$ e ZnO/NaX atingiram o equilíbrio de adsorção com 45 minutos de reação. Já o $\beta\text{-FeOOH}/\text{NaX}$ atingiu o equilíbrio em 90 minutos.

Figura 5-5 – Cinética de adsorção do corante azul de metileno na concentração de 20 mg/L.



5.6 Conclusão

Os dados obtidos para os testes de adsorção permitiram concluir que:

- a redução da capacidade de adsorção dos fotocatalisadores suportados pode ser explicada pela redução da área superficial;
- a isoterma de adsorção encontrada para a adsorção do corante Azul de metileno apresentou melhor ajuste para o modelo de Langmuir, obedecendo aos preceitos de que a adsorção ocorre em monocamadas;

- os fotocatalisadores suportados obtiveram baixas porcentagens de remoção da cor, com máximo de 28%. Estes resultados favorecem o teste fotocatalítico, pois se pode mensurar a quantidade de degradação real do efluente.

5.7 Referências Bibliográficas

CHONG, M. N.; LEI, S.; JIN, B.; SAINT, C.; CHOW, C. W. K. Optimisation of an annular photoreactor process for degradation of Congo Red using a newly synthesized titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst. *Separation and Purification Technology*, v. 67, n. 3, p. 355-363, 2009.

CHONG, M. N.; VIMONSES, V.; LEI, S.; JIN, B.; CHOW, C.; SAINT, C. Synthesis and characterisation of novel titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 117, n. 1-2, p. 233-242, 2009.

DIAZ-DROGUETT, D. E.; FUENZALIDA, V. M. Gas effects on the chemical and structural characteristics of porous MoO₃ and MoO₃ grown by vapor condensation in helium and hydrogen. *Materials Chemistry and Physics*, v. 126, n. 1-2, p. 82-90, 2011.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Adsorption characteristics of industrial solid waste derived activated carbon prepared by microwave heating for methylene blue. *Fuel Processing Technology*, v. 99, n. 0, p. 103-109, 2012.

GHOUFI, A.; GABEROVA, L.; ROUQUEROL, J.; VINCENT, D.; LLEWELLYN, P. L.; MAURIN, G. Adsorption of CO₂, CH₄ and their binary mixture in Faujasite NaY: A combination of molecular simulations with gravimetry-manometry and microcalorimetry measurements. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 119, n. 1-3, p. 117-128, 2009.

HAN, R.; HAN, P.; CAI, Z.; ZHAO, Z.; TANG, M. Kinetics and isotherms of Neutral Red adsorption on peanut husk. *Journal of Environmental Sciences*, v. 20, n. 9, p. 1035-1041, 2008.

MELLAH, A.; CHEGROUCHE, S.; BARKAT, M. The removal of uranium(VI) from aqueous solutions onto activated carbon: Kinetic and thermodynamic investigations. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 296, n. 2, p. 434-441, 2006.

OCAMPO-PEREZ, R.; RIVERA-UTRILLA, J.; GOMEZ-PACHECO, C.; SANCHEZ-POLO, M.; LOPEZ-PENALVER, J. J. Kinetic study of tetracycline adsorption on sludge-derived adsorbents in aqueous phase. *Chemical Engineering Journal*, v. 213, n. 0, p. 88-96, 2013.

PETKOWICZ, D. I.; PERGHER, S. B. C.; DA SILVA, C. D. S.; DA ROCHA, Z. N. N.; DOS SANTOS, J. O. H. Z. Catalytic photodegradation of dyes by in situ zeolite-supported titania. *Chemical Engineering Journal*, v. 158, n. 3, p. 505-512, 2010.

RAMOS-MOORE, E.; DIAZ-DROGUETT, D. E.; SPRING, P.; EVANS, J. T.; CABRERA, A. L. Generation of oxygen vacancies in the surface of ferroelectric Pb(Nb,Zr,Ti)O₃. *Applied Surface Science*, v. 257, n. 10, p. 4695-4698, 2011.

RIVERA-UTRILLA, J.; SANCHEZ-POLO, M.; BAUTISTA-TOLEDO, M. I.; MENDEZ-DIAZ, J. D. Enhanced oxidation of sodium dodecylbenzenesulfonate aqueous solution using ozonation catalyzed by base treated zeolite. *Chemical Engineering Journal*, v. 180, n. 0, p. 204-209, 2012.

ROUQUEROL, F. O.; ROUQUEROL, J.; SING, K. Chapter 9 - Adsorption by Active Carbons *Adsorption by Powders and Porous Solids*. London: Academic Press, 1999. p. 237-285.

SEIDEL-MORGENSTERN, A. Experimental determination of single solute and competitive adsorption isotherms. *Journal of Chromatography A*, v. 1037, n. 1-2, p. 255-272, 2004.

SONG, J.; ZOU, W.; BIAN, Y.; SU, F.; HAN, R. Adsorption characteristics of methylene blue by peanut husk in batch and column modes. *Desalination*, v. 265, n. 1-3, p. 119-125, 2012.

6 O USO DOS FOTOCATALISADORES SUPORTADOS NA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS FÁRMACOS

6.1 Introdução

Este capítulo da pesquisa visa apresentar o resultado obtido do plano de trabalho proposto para atender ao requisito na realização do doutorado sanduíche realizado na Plataforma solar de Almería (PSA), Almería, Espanha. Conforme os resultados obtidos na síntese dos fotocatalisadores suportados, $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaX}$ e $\beta\text{-FeOOH}/\text{NaX}$, pretendeu-se avaliar a degradação fotocatalítica de compostos farmacêuticos utilizando um reator solar CPC em escala piloto, projetado para as condições experimentais do grupo de pesquisa da plataforma solar de Almería – PSA na Espanha .

A princípio, pretendeu-se investigar a adsorção de fármacos pelos fotocatalisadores suportados, a fim de conhecer o mecanismo de remoção destes compostos fármacos seja por adsorção ou até mesmo sua degradação fotocatalítica.

Foram escolhidos uma mescla de compostos farmacêuticos: um antidepressivo (carbamazepina), um antibacteriano (sulfametoxazol), dois antibióticos (flumequine e ofloxacino) e uma anti-inflamatório (ibuprofeno) para serem investigados juntos ao fotocatalisadores.

Este capítulo, especifica os fotocatalisadores utilizados, metodologia experimental, resultados e conclusão de um trabalho de 04 meses na PSA-Espanha.

6.2 Objetivos

De acordo com os resultados obtidos na síntese dos fotocatalisadores suportados, foi proposta a aplicação prática destes fotocatalisadores para avaliar a capacidade de degradação de certo composto por meio de um reator solar CPC em escala piloto. A priori os testes iriam corroborar na possibilidade de utilizar estes fotocatalisadores em escala real, visto que os mesmos são capazes de absorver radiação solar.

Então, foram escolhidos os seguintes fotocatalisadores: $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaX}$ e $\beta\text{-Fe}_x\text{O}_y/\text{NaX}$, e uma mescla de compostos farmacêuticos (um antidepressivo, um antibacteriano, dois antibióticos e uma anti-inflamatório) para serem degradados.

6.2.1 Objetivo geral

Avaliar a degradação dos compostos farmacêuticos utilizando zeólita NaX, Nb₂O₅/NaX e Fe_xO_y/NaX como tratamento terciário através da utilização de foto-reatores solares em escala piloto.

6.2.2 Objetivo específico

- Determinar a adsorção dos produtos farmacêuticos selecionados sobre os fotocatalisadores propostos.
- Determinar a degradação dos compostos farmacêuticos utilizando reator solar em escala piloto.

6.3 Revisão Bibliográfica

6.3.1 Ocorrência e impactos ambientais decorrentes dos fármacos

Os compostos fármacos podem ser divididos em biofármacos e fármacos químicos convencionais. Os biofármacos são medicamentos com princípio ativo produzido a partir de microrganismos, plantas e animais, como por exemplos os medicamentos para o tratamento de artrite e infecções virais tais como hepatite A e B e tratamento bacterianos como por exemplo penicilina. Fármacos convencionais são produzidos a partir de moléculas orgânicas, por exemplo, ibuprofeno, flumequina, carbamazepina, ofloxacino, etc.

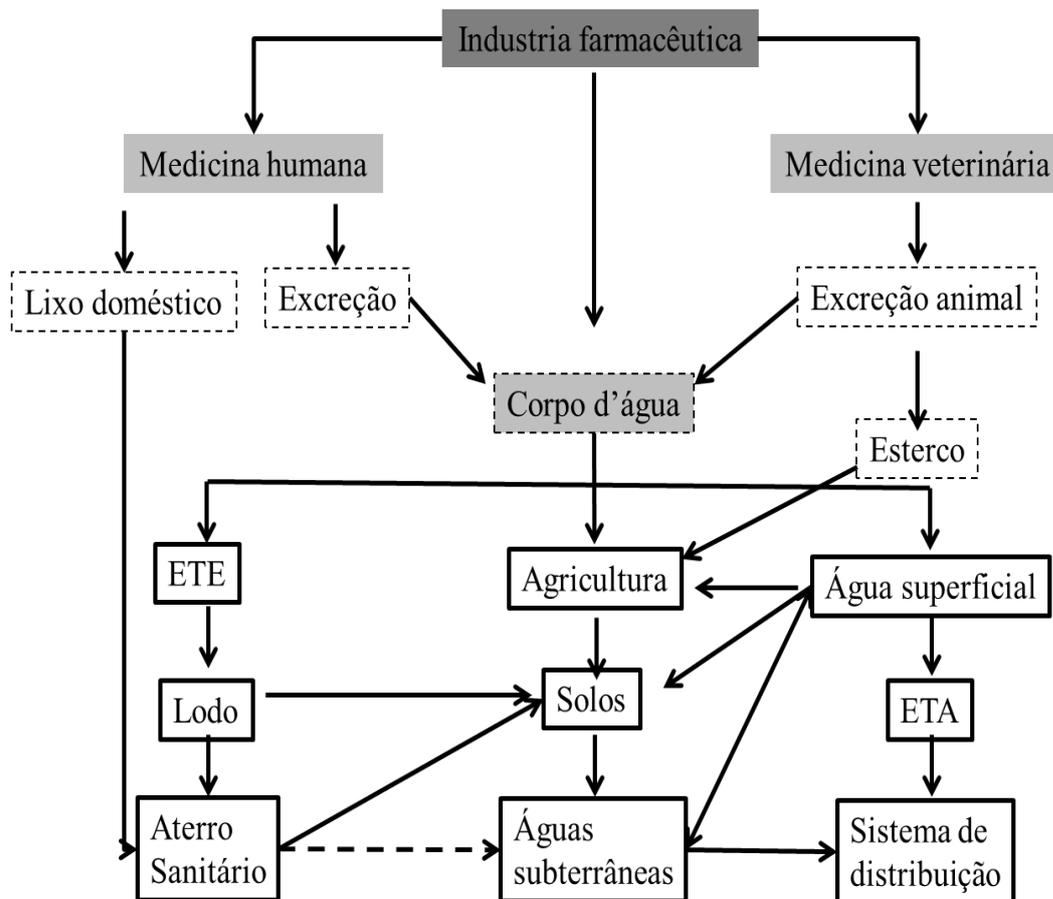
Diferentes grupos de compostos sem regulamentação legislatória específica, cujos efeitos tóxicos ao meio ambiente e à saúde humana, aliados à grande ocorrência no ambiente e passíveis de futuras regulamentações, têm despertado interesse na comunidade acadêmica, principalmente nos países desenvolvidos. Neste grupo estão inclusos os compostos fármacos excretados via ações humana e industrial no ambiente em baixas concentrações (ng/L ou µ/L) (PRIETO-RODRÍGUEZ *et al.*, 2013).

A contaminação de fármacos pode ser de forma direta (descarte de efluentes fármacos e de medicamentos vencidos) e ou indiretamente através da excreção humana e animal. A Figura 6-1 ilustra a rota de contaminação dos fármacos nos corpos hídricos.

O consumo de fármacos é cada vez maior em países desenvolvidos e em desenvolvimento, resultando um maior grau de detecção em águas superficiais, lagos e estuários, lençol freático, água destinada a abastecimento público e sedimentos (XU *et al.*, 2015). Os pesquisadores, Sukul *et al.*(2008) mostraram que o composto sulfadiazina em meio aquoso lançado na

superfície do solo consegue alcançar os mananciais d'água quando em contato com o solo. O uso demasiado de medicamentos e o descarte de efluentes fármacos e hospitalares lançados em corpos d'águas sem tratamento adequado, alimenta continuamente a microbiota de bactérias e vírus aumentando sua resistência, em decorrência da persistência dos antibióticos em meio aquático (GARAU *et al.*, 2014), comprometendo a eficácia dos compostos farmacêuticos contra os microrganismos (RODRIGUEZ-MOZAZ *et al.*, 2015).

Figura 6-1 – Rota de contaminação de compostos fármacos



Fonte: Adaptado de (RODRIGUES-SILVA *et al.*, 2014)

6.3.2 Tratamento de efluentes contaminados com fármacos

Normalmente, o processo de tratamento de efluentes farmacêuticos e de efluentes domésticos consiste tradicionalmente em tratamento físico-químico seguido por processo biológico. Entretanto, este tipo de tratamento não consegue degradar produtos farmacêuticos, esteroides, hormônios, agentes tensoativos, metabolitos surfactantes e produtos pessoais. Inteiramente ou traços residuais persistem no meio aquoso que podem ser transferidos para a fase sólida (lodo) (CARRA *et al.*, 2014). Neste sentido, técnicas de tratamento por processos oxidativos

avançados tornam-se viáveis na redução e oxidação de micropoluentes por radicais hidroxilas. Processo de ozonização, foto fenton e fotocatalise heterogênea utilizando TiO₂ são alguns processos com resultados bem sucedidos.

Várias tecnologias de oxidação têm sido retratadas na literatura para efeito de degradação dos compostos fármacos, a Tabela 6-1 apresenta os tipos de tratamento avançados que tem sido realizado e os respectivos resultados de degradação de fármacos.

Tabela 6-1 – Principais tecnologias aplicadas ao tratamento de compostos emergentes.

| Contaminantes emergentes | Tratamento | Resultados | Referências |
|---|--|--|---------------------------------------|
| Acetaminofen, antipirina, bisfenol A, Cafeína, metoprolol e testosterona. (100um/L) | →Fe (III)/hv solar →O ₃ / hv solar: pH 3.0 e pH7.0 →Fe (III)/hv solar + H ₂ O ₂ | →45% de degradação →pH 3.0 degradou 7% em pH 7.0 degradou 14% →degradação de 99% | (QUIÑONES <i>et al.</i> , 2015) |
| 26 fármacos (100um/L) (ciprofloxacino, diclofenaco, ibuprofeno, ofloxacino, carbamazepina, etc) | →4mg/L O ₃ /Ultrasom →7mg/L O ₃ /Ultrasom →10mg/L O ₃ /Ultrasom →12mg/L O ₃ /Ultrasom | 7mg/L e 12mg/L de O ₃ /Ultrasom mineralizaram >90% com exceção dos fármacos: valsartana evirbesartana que não degradaram. | (IBÁÑEZ <i>et al.</i> , 2013) |
| 5 drogas (cocaína, cocaetileno...) | | | |
| 05 Produtos pessoais (filtro solares); 16 fármacos e 02 disruptores endócrinos (100um/L) | Nano partículas de TiO ₂ suportados em nanotubos carbono e TiO ₂ (P25) Lâmpada UV. | TiO ₂ (P25) obteve melhor eficiência na degradação dos compostos em comparação ao TiO ₂ /SWCNTs. | (MURGOLO <i>et al.</i> , 2015) |
| 02 herbicidas (100um/Lcada) | | | |
| 03 hormônios (100um/L cada) | TiO ₂ imobilizado em esfera de vidro/hv solar | > 90% degradação Com excessão para sulfametoxazole e atrazina (70%). | (MIRANDA-GARCÍA <i>et al.</i> , 2010) |
| 10 fármacos (100um/L cada) | | | |
| Amoxicilina | Fotólise e Fotocatalise solar com TiO ₂ em reatores CPC | 71% de mineralização e 70% do COD residual era composto por carboxilas | (PEREIRA <i>et al.</i> , 2014) |
| Trimetoprima e sulfametoxazol | Fóton Fenton solar em escala de bancada e piloto (CPC) | Melhor degradação quando na presença de ferrioxalatos em pH 5.0 | (DIAS <i>et al.</i> , 2014) |

6.3.3 Técnica Analítica

6.3.3.1 Cromatografia Líquida de ultra performance com detector diodo (UPLC/DAD)

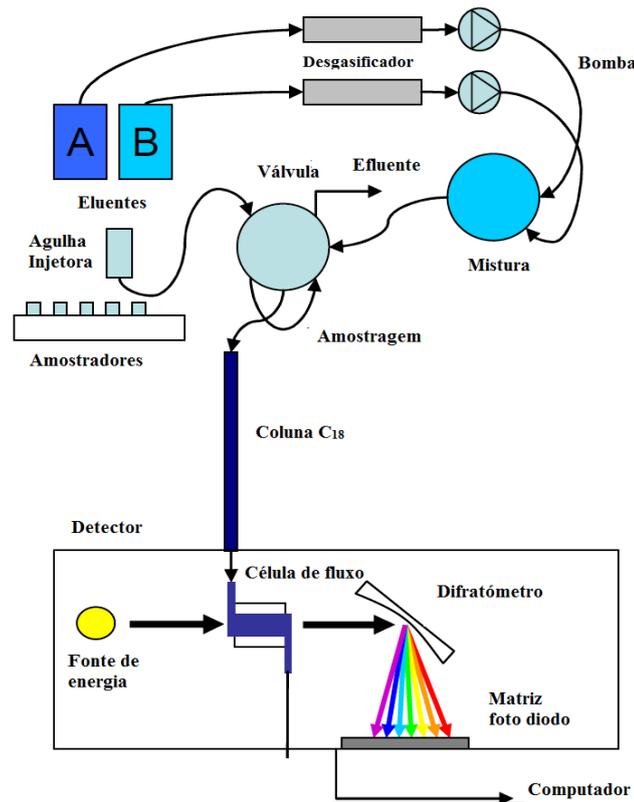
Em UPLC uma fase móvel é bombeada por um sistema em condição laminar com mistura vertical insignificante. A queda de pressão ao longo da coluna é alta, devido ao tamanho da coluna de cromatografia.

O tipo de cromatografia utilizada foi de fase reversa, e este tipo de cromatografia é de fase estacionária não polar, enquanto que a fase móvel é polar moderada. A fase estacionária é comumente constituída por sílica com grupo alquil tais como: $C_{18}H_{37}$ e C_8H_{17} com nome de coluna C_{18} e C_8 .

A fase móvel usualmente consiste na mistura de solventes puro (água MilliQ) e solventes orgânicos (MeOH ou acetonitrila) com programa, isocrático ou gradiente. O método isocrático é utilizado, preferencialmente para separação simples, enquanto que o programa com gradiente é usualmente utilizado em misturas complexas com vários analitos. Neste caso, o programa gradiente, a porcentagem de solvente orgânico da fase móvel aumenta e o analito se torna cada vez mais desorvido e migram rapidamente por meio do sistema. Para melhorar a separação e a resolução dos picos característicos o pH da fase móvel pode ser ajustado (ácido detecta ácidos fracos). Depois de passar pela coluna de cromatografia, o analito gera um sinal no detector UV/Vis por meio da célula de fluxo, o sinal é digitalizado e registrado por um software.

A descrição deste sistema está ilustrada na Figura 6-2. A relação linear entre, área do pico e concentração, é obtida por meio da solução padrão de cada analito.

Figura 6-2- Esquema operacional do sistema de UPLC-UV



Fonte: Adaptado de Plataforma Solar de Almeria – PSA, equipamento Agilent 1200

6.4 Material e Métodos

6.4.1 Reagentes

Foram selecionados cinco compostos farmacêuticos como modelo de micro-poluentes para este estudo sulfametaxazol, carbamazepina, flumequine, ofloxacino e ibuprofeno, todos de Sigma- Aldrich com alto teor de pureza (99%). Todos os solventes utilizados na análise de cromatografia líquida (acetonitrila (ACN) e metanol) comprado da Sigma-Aldrich e água ultra pura produzida pelo equipamento MiliQ.

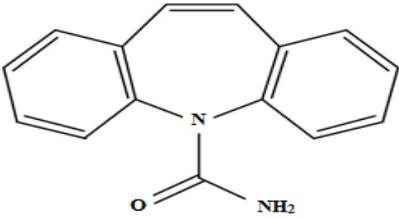
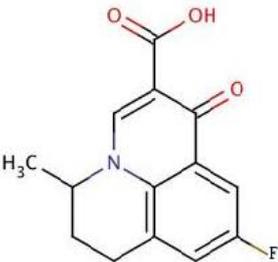
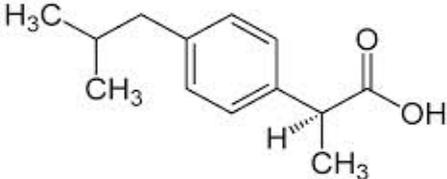
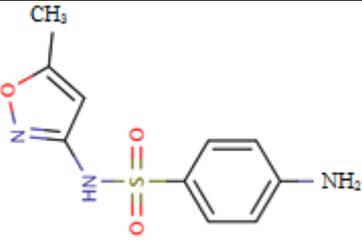
6.4.2 Fotocatalisadores suportados

Foi utilizado a concentração de 50 mg/L, 200 mg/L e 500 mg/L de fotocatalisador Nb_2O_5 e $\beta\text{-FeOOH}$ todos suportados em zeólita NaX.

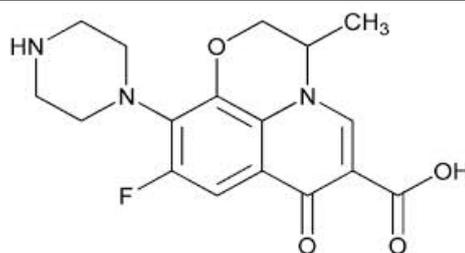
6.4.3 Contaminantes

Foi selecionado uma mescla contendo 05 diferentes compostos farmacêuticos de grau analítico e procedência da Sigma-Aldrich em diferentes concentrações ($100 \mu\text{g.L}^{-1}$) e $500 \mu\text{g.L}^{-1}$ cada um). Estes compostos foram selecionados devido às suas propriedades químicas tais como: solubilidade, estabilidade e polaridade, que facilita sua detecção por meio do equipamento UPLC- UV (agilent 1200). Na Tabela 6-2 pode-se verificar a estrutura química e algumas informações físico-químicas destes compostos.

Tabela 6-2 Estrutura química e propriedades físico-químicas dos compostos farmacêuticos

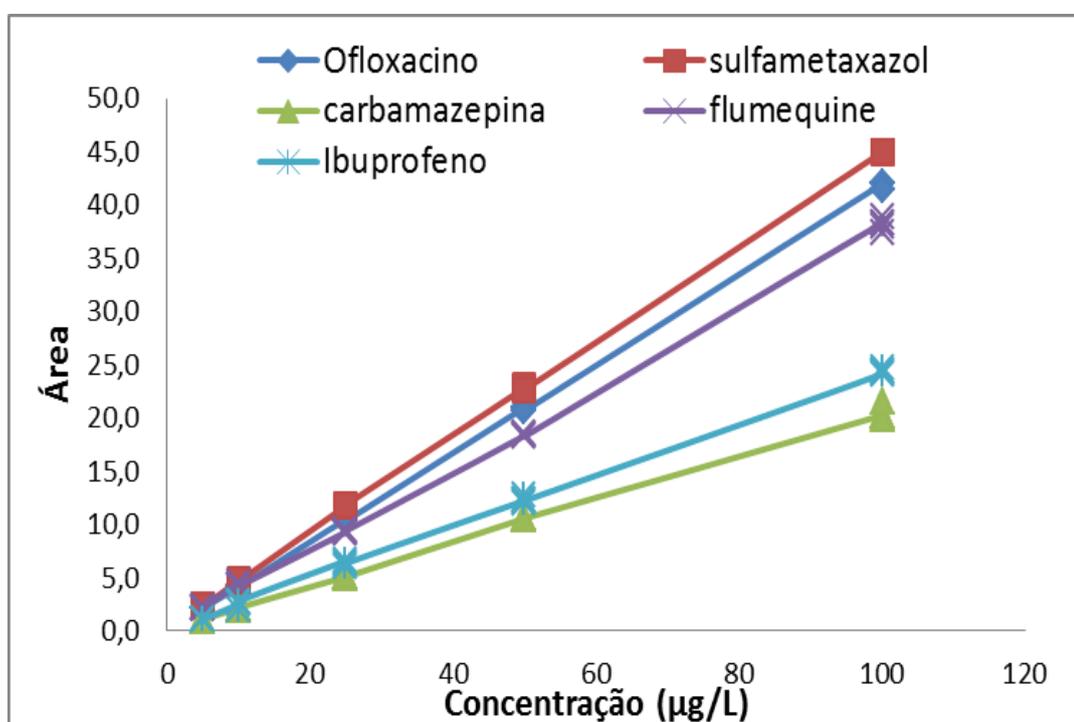
| | | |
|---|--|--|
| Nome: | Carbamazepina |  |
| Tipo: | Antidepressivo | |
| Fórmula: | $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ | |
| Peso molecular [g mol^{-1}]: | 236,3 | |
| LogP [Hidrofobicidade]: | 2,3 | |
| Solubilidade [mg l^{-1}]: | $1,8 \cdot 10^4$ | |
| Nome: | Flumequine |  |
| Tipo: | Antibiótico | |
| Fórmula: | $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{FNO}_3$ | |
| Peso molecular [g mol^{-1}]: | 261,2 | |
| LogP [Hidrofobicidade]: | 2,9 | |
| Solubilidade [mg l^{-1}]: | $5,3 \cdot 10^3$ | |
| Nome: | Ibuprofeno |  |
| Tipo: | Anti inflamatório | |
| Fórmula: | $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$ | |
| Peso molecular [g mol^{-1}]: | 206,3 | |
| LogP [Hidrofobicidade]: | 3,6 | |
| Solubilidade [mg l^{-1}]: | $4,9 \cdot 10^1$ | |
| Nome: | Sulfametoxazol |  |
| Tipo: | Antibactericida | |
| Fórmula: | $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ | |
| Peso molecular [g mol^{-1}]: | 253,2 | |
| LogP [Hidrofobicidade]: | 0,89 | |
| Solubilidade [mg l^{-1}]: | $1,2 \cdot 10^5$ | |

| | |
|--|--|
| Nome: | Ofloxacin |
| Tipo: | Antibiótico |
| Fórmula: | C ₁₈ H ₂₀ FN ₃ O ₄ |
| Peso molecular [g mol ⁻¹]: | 361,4 |
| LogP [Hidrofobicidade]: | 2,1 |
| Solubilidade [mg l ⁻¹]: | 2,8*10 ⁴ |



As concentrações da mescla de compósitos foram mensuradas por meio da curva de calibração de 05 pontos (Figura 6-3) preparada a partir de uma solução padrão (standard) nas concentrações de 5, 10, 25, 50 e 100µg/L. As soluções padrão foram preparadas a partir da solução *mãe* com concentração de 500 mg L⁻¹ em Metanol (cada composto fármaco) adicionando uma mistura de água Milli-Q® e Acetonitrila (ACN) na proporção de 90:10. Os padrões foram injetados no UPLC-UV (Cromatografia líquida de ultra desempenho com detector de varredura UV/Vis fotodiodo). O fator de correlação determinado pela curva de calibração para os contaminantes fármacos foram R² = 0,9998 (sulfametaxazol); R² = 0,9982 (carbamazepina), R² = 0,9989 (flumequine), R² = 0,9999 (ofloxacino) e R² = 0,9992 (ibuprofeno).

Figura 6-3 – Curva de calibração dos cinco compostos farmacêuticos selecionados.



As concentrações dos compostos farmacêuticos deste trabalho foram monitoradas por UPLC (Agilent technologies, serie 1200) com coluna analítica C-18 (Agilent XDB-C18 1.8 um, 4,6x50 mm) pertencentes à Platarforma Solar de Almeria-Espanha. A condição inicial foi de 90% de água pura com ácido fórmico de 25mM (fase móvel A) e 10% acetonitrila (fase móvel B). O procedimento utilizou-se o método de gradiente de 10% a 85% (B) em 13 min com post time de 3 minutos e taxa de fluxo de 1 ml/min. Volume de injeção de 100 µL. Os compostos farmacêuticos foram detectados nos seguintes comprimentos de onda: 267nm para sulfametaxazol e carbamazepina, 248nm para flumequine, 295 nm para ofloxacino e 222 nm para ibuprofeno. A Tabela 6-3 acrescenta os valores determinados por Miralles-Cuevas *et al.*(2014) do limite de qualificação (LOQ) e do limite de detecção (LOD) dos compostos selecionados mencionados.

Tabela 6-3 – Valores do limite de detecção e de qualificação dos compostos selecionados

| Compostos Farmacêuticos | LOQ (µg/L) | LOD (µg/L) |
|--------------------------------|-------------------|-------------------|
| Sulfametaxazol | 3,0 | 1,0 |
| Carbamazepina | 6,0 | 2,0 |
| Flumequine | 3,0 | 1,0 |
| Ofloxacino | 3,0 | 1,0 |
| Ibuprofeno | 6,0 | 1,9 |

Fonte: Adaptado de S. Miralles-Cuevas *et al.* 2014

6.4.4 Atividade adsorptiva dos fotocatalisadores suportados

A partir das soluções padrão de 2,5g/L de sulfametaxazol, carbamazepina e ibuprofeno solubilizado em metanol (100%) e 2,5g/L de ofloxacino e flumequina solubilizado em água *milli q* e NaOH, preparou-se as soluções de 100 µg/L e 500 µg/L de cada contaminante. Para a análise todos contaminantes foram mesclados em água deionizada, pH $7.0 \pm 0,2$.

Foi utilizado como adsorventes, os seguintes fotocatalisadores suportados em zeólita (Nb₂O₅, Fe_xO_y) e zeólita NaX nas concentrações de 0,05 g/L, 0,2 g/L e 0,5 g/L. A reação foi realizada no shake com agitação de 200 rpm, temperatura de $25 \pm 0,1$ °C por 24 horas. Coletou-se um volume de 10 ml da solução, totalizando em seis amostras coletadas no intervalo de tempo de 60 minutos até 5 horas e depois com 24 horas de reação. As amostragens foram em triplicata. As amostras foram filtradas utilizando filtro milipore Milex-GN 0.2µm (nylon). Passou-se 1mL de acetonitrila no filtro para dissolver os traços de fármacos retidos (fator de diluição 1,1). As

amostras foram adicionadas no cromatógrafo líquido (UPLC) e analisadas cada qual em seu comprimento de onda específico. A quantidade adsorvida de fármacos foi calculada por meio da diferença entre, concentração inicial (C0) e concentração final (Cf).

Após 24 horas de reação os fotocatalisadores suportados foram separados para fazer o processo de dessorção. O material adsorvente foi transferido para outro recipiente com 10 mL de água deionizada com pH 3.0 ajustado com H₂SO₄ (1N), no período de 24 horas o sobrenadante foi analisado. O mesmo procedimento foi realizado utilizando água deionizada com pH 9.0 ajustado com NaOH (2N) e por último utilizou-se acetronitrila (ACN). Após 24 horas na reação de dessorção coletou-se 10 mL sobrenadante, em seguida foi filtrado, passou-se 1 mL de acetronitrila. As amostras forma analisadas por cromatografia líquida-UPLC.

6.4.5 Estudo cinético

Para o estudo cinético de adsorção utilizou-se as equações de pseudoprimeira ordem e pseudo-segunda ordem, de acordo com as equações diferenciais escritas abaixo. Este estudo permite conhecer a dinâmica da reação, de acordo com a ordem de reação (MALIK, 2004). O parâmetros do modelo cinético pseudoprimeira ordem foram determinados a partir da equação 6-1.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (6.1)$$

Onde: q_e e q_t referem-se a quantidade de adsorbato (mg/L) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente, e K_1 é a constante de equilíbrio (min^{-1}) para a sorção de pseudoprimeira ordem.

Integrando a equação 6.1 às condições $t=0$ a t e $q_t=0$ a q_t , chega-se na Equação 6.2

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (6.2)$$

Dessa forma os valores da constante de equilíbrio (k_1), da capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) e do coeficiente de correlação (r_2), foram calculados através do gráfico $\log (q_e - q_t)$ versus t .

Os parâmetros do modelo cinética pseudo-segunda ordem foram determinados a partir da Equação 6.3.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)^2 \quad (6.3)$$

Onde: k_2 é a taxa de equilíbrio de adsorção de pseudo-segunda ordem (g/mg.min). Integrando a Equação 6.3 para as condições de limite $t = 0$ a t e $q_t = 0$ a q_t , chega-se na Equação 6.4.

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (6.4)$$

Linearização a Equação 6.4 temos a Equação 6.5.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6.5)$$

Os dados obtidos do gráfico t/q_t versus t apresentará os parâmetros cinéticos de pseudo-segunda ordem.

6.5 Resultados e Discussão

Antes de realizar o teste fotocatalítico, os fotocatalisadores foram submetidos ao teste de adsorção para avaliar seu potencial adsorptivo, e em seguida, determinar o potencial de degradação real dos compostos por meio das diferenças.

A Figura 6-4 mostra a remoção dos compostos farmacêuticos na presença da zeólita NaX não impregnadas por óxidos metálicos, nota-se que a concentração inicial de fármacos parece exercer um efeito significativo sobre a eficiência de remoção, mesmo em diferentes concentrações de adsorvente. A remoção de fármacos à concentração de 500 $\mu\text{g/L}$ apresentou menor efeito como mostra a Figura 6-5.

Normalmente a zeólita se faz um ótimo adsorvente, devido sua elevada área superficial, tamanho e distribuição de poros disponíveis para as moléculas dos compostos fármacos. No

entanto, deve-se levar em consideração a complexidade das estruturas moleculares dos fármacos, uma vez que, dentre eles, ofloxacina, flumequina e ibuprofeno, são compostos mais facilmente ionizados ($P_{ka} = 5.5, 6.0$ e 4.9). Esta característica favorece a competição por sítios de adsorção da zeólita. Pode-se notar que independente da massa da zeólita a remoção é melhor utilizando uma menor concentração de fármacos, observa-se este comportamento nas Figuras 6-4 e 6-5.

Figura 6-4 – Representação gráfica da remoção de $100\mu\text{g/L}$ de cada fármacos por zeólita NaX quantificados por UPLC-UV.

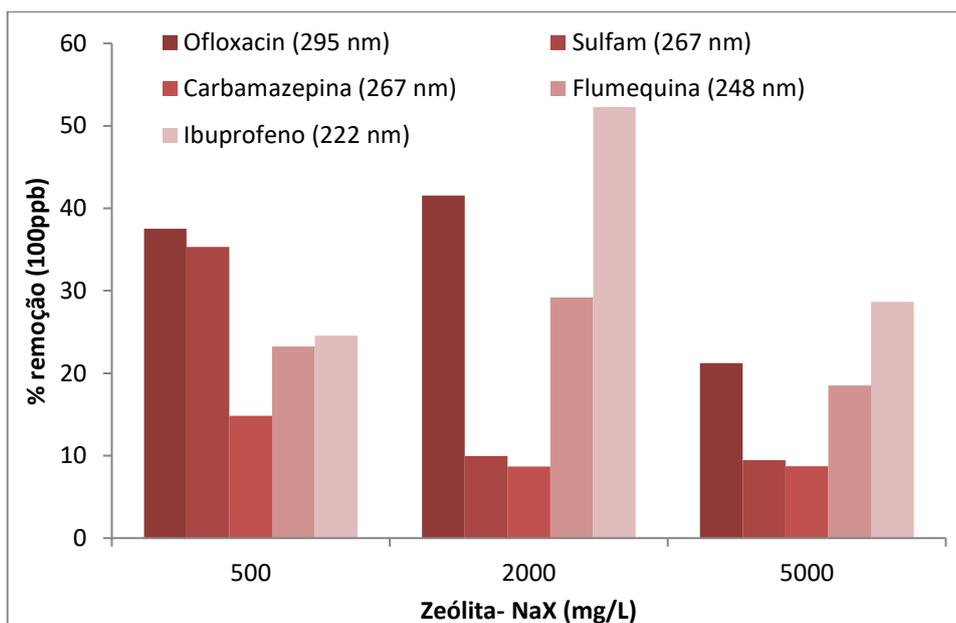
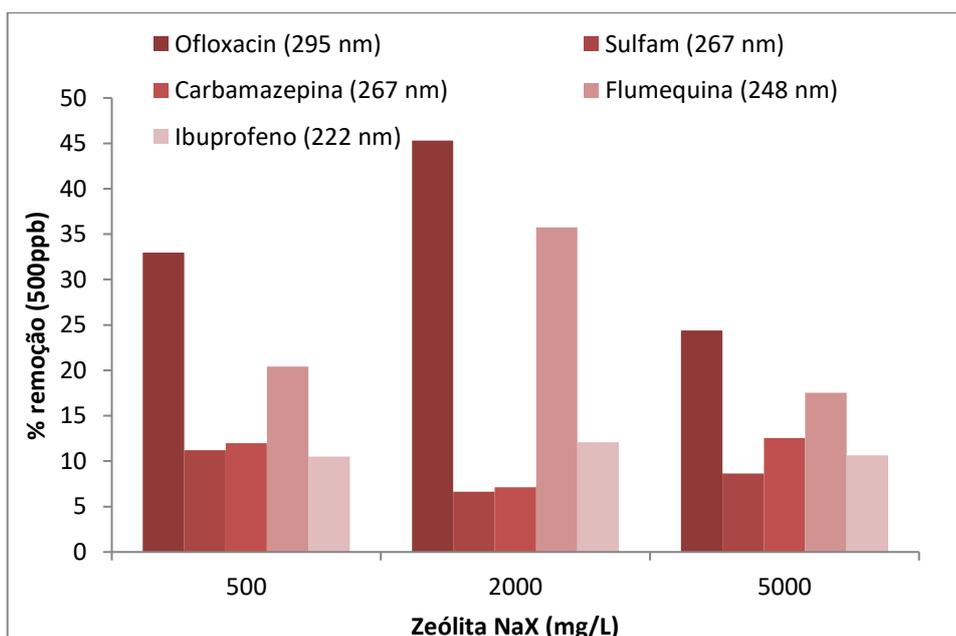
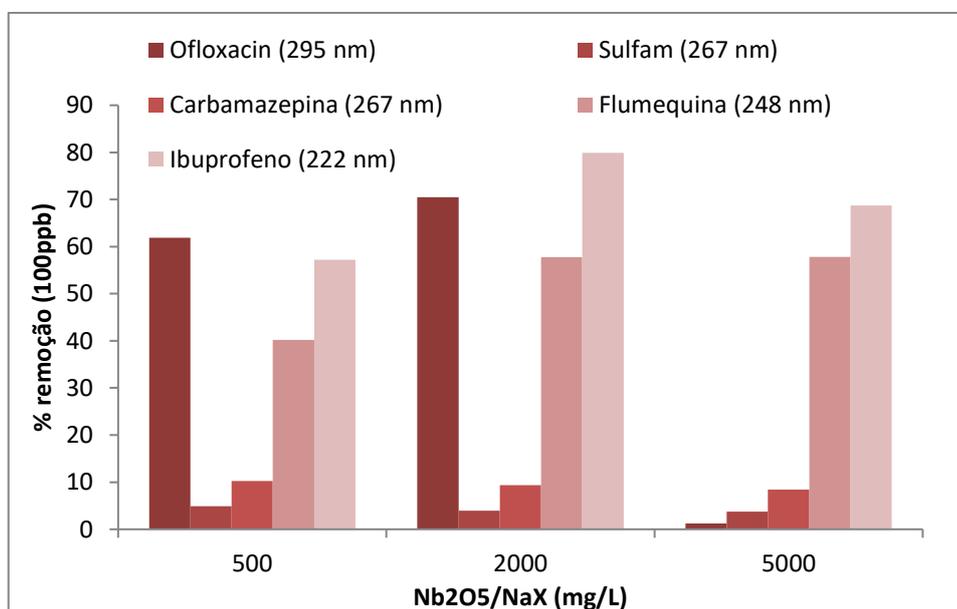


Figura 6-5 - Representação gráfica da remoção de $500\mu\text{g/L}$ de cada fármacos por zeólita NaX quantificados por UPLC-UV.



Comparando o suporte impregnado com Nb_2O_5 e o suporte não impregnado, pode-se notar que o nióbio impregnado interferiu na adsorção dos fármacos, mesmo em concentrações baixa (Figura 6-6 e 6-7). Um caso peculiar, foi à remoção de mais de 70% para todos os fármacos, utilizando 5g/L de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaX}$ (Figura 6-7). Provavelmente, o fotocatalisador suportado selecionado para este ensaio apresentava área superficial bastante carregada de óxidos impregnados, ocorrendo então uma reação diferenciada, visto que não se pode garantir a homogeneidade dos óxidos na superfície da zeólita. Para melhor esclarecimento do resultado obtido seria necessário à realização de novos ensaios visando avaliar o comportamento apresentado por este fotocatalisador.

Figura 6-6 - Representação gráfica da remoção de 100 $\mu\text{g/L}$ de cada fármacos pelo fotocatalisador suportado, $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaX}$ quantificados por UPLC-UV.



$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaX}$ mostrou-se eficiente na remoção dos composto ofloxacino, flumequina e ibuprofeno em baixas concentrações.

Os antibióticos, ofloxacino e flumequina foram os fármacos de melhor remoção na presença de $\beta\text{-FeOOH}/\text{NaX}$ mais de 90% mesmo em alta concentrações ilustrado na Figura 6-8. A quantidade de massa de fotocatalisador suportado não interferiu na remoção destes. Salem Atti e colaboradores (2013) avaliaram o potencial adsortivo do adsorvente: $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{zeólita}$ - MNCZ. Evidenciou uma menor eficiência de remoção durante a alta concentração de PPCPs especialmente para o ibuprofeno.

Figura 6-7 - Representação gráfica da remoção de 500µg/L de cada fármacos pelo fotocatalisador suportado, Nb₂O₅/NaX quantificados por UPLC-UV.

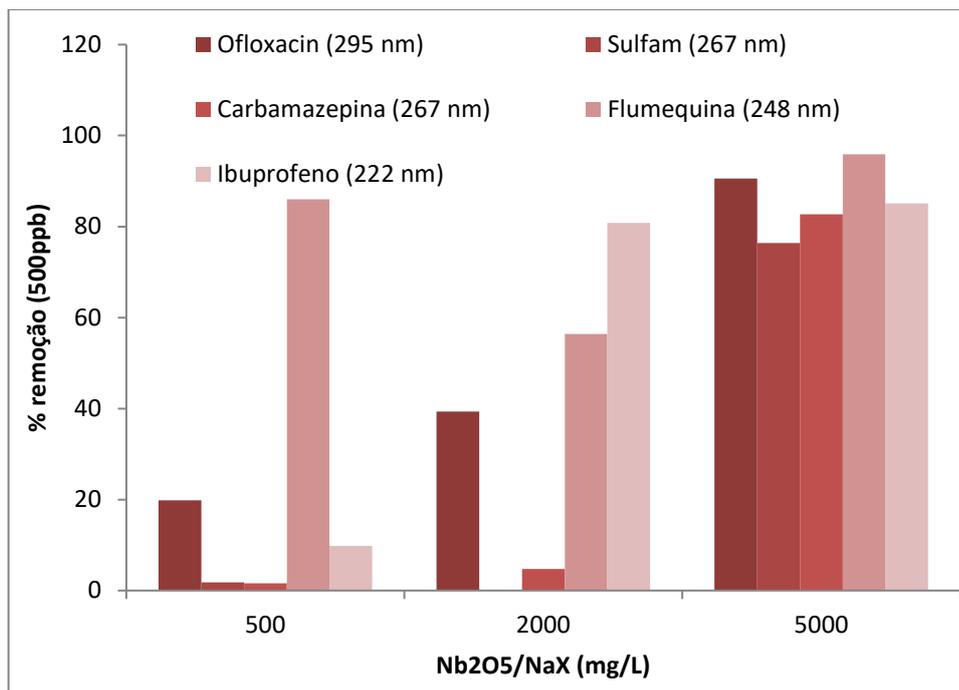


Figura 6-8 - Representação gráfica da remoção de 100µg/L de cada fármacos pelo fotocatalisador suportado, β-FeOOH/NaX quantificados por UPLC-UV.

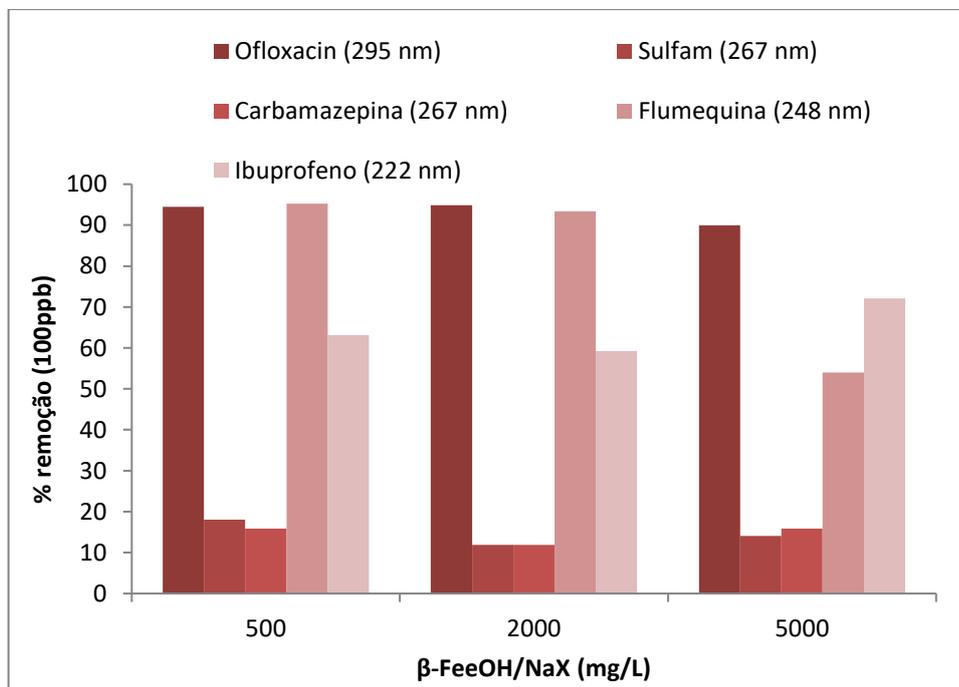
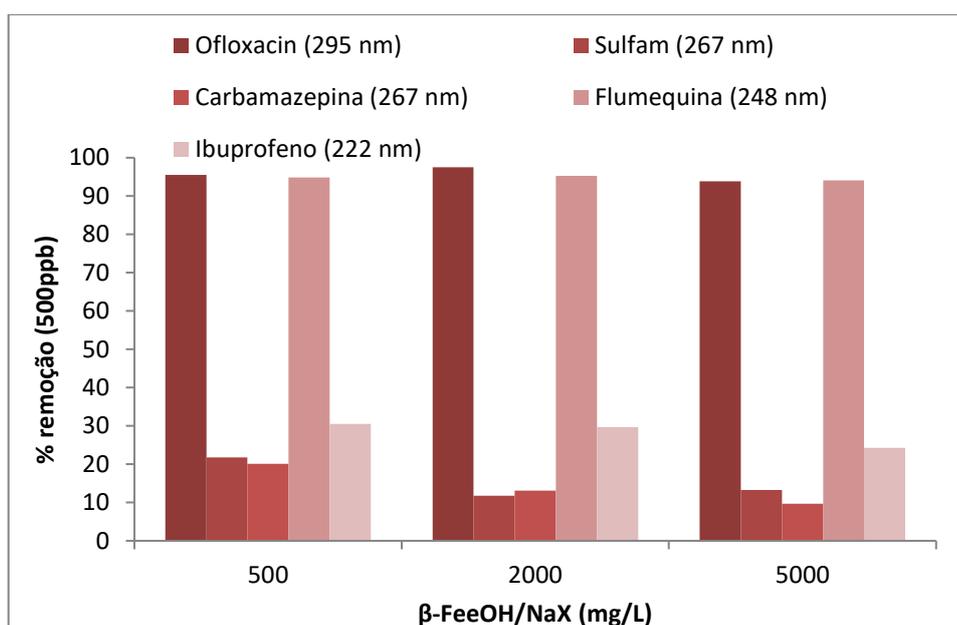


Figura 6-9 - Representação gráfica da remoção de 500µg/L de cada fármacos pelo fotocatalisador suportado, β -FeOOH/NaX quantificados por UPLC-UV.



Pode-se notar que, os fármacos (carbamazepina e sulfametoxazol) não foram removidos da solução na presença de óxidos metálicos suportados na zeólita. Provavelmente, os anéis aromáticos ligados ao NH_2 pode dificultar sua remoção utilizando estes óxidos metálicos.

Os dados experimentais de adsorção dos fármacos (ofloxacino, sulfametoxanol, carbamazepina, flumequina e ibuprofeno) seguiram o modelo cinético pseudo-segunda ordem, conforme pode ser observado nas Tabelas 6-4 a 6-8. Não foi possível determinar o modelo da isoterma de adsorção, visto que foram testados apenas duas concentrações de fármacos e três concentrações de adsorventes.

A adequação dos dados experimentais ao modelo cinético pseudo-segunda ordem foram verificados pelos valores obtidos dos coeficientes lineares, que são próximos a 1,00 e devido à maior proximidade entre os valores de q_e obtidos experimentalmente e q_e calculado pelo modelo cinético. A Figura 6-10 apresenta os ajustes dos dados à cinética pseudo-segunda ordem da adsorção do fármaco Ofloxacino utilizando os fotocatalisadores suportados.

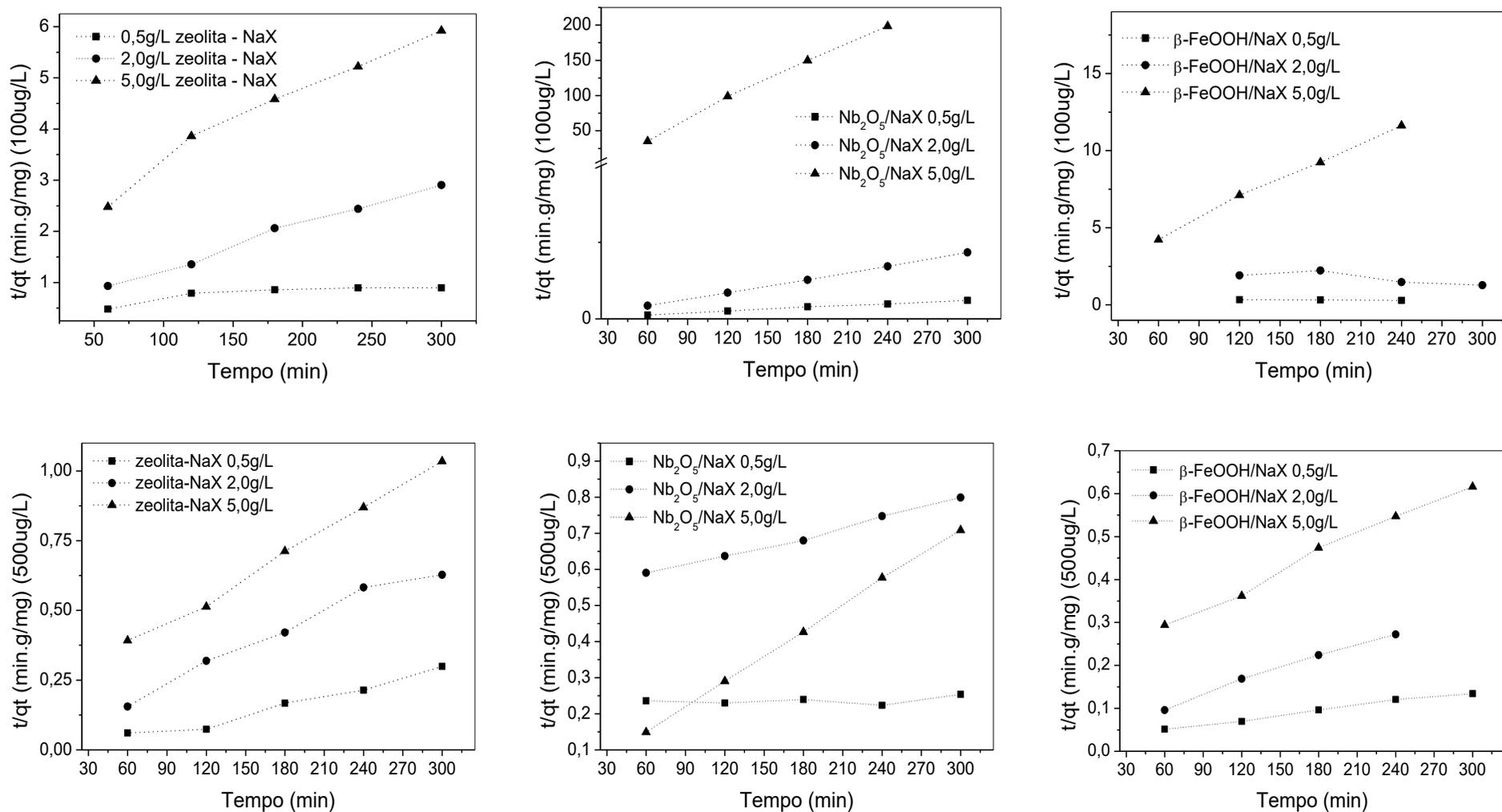
Os coeficientes K_2 obtidos para o fármacos ofloxacino indicam que a velocidade de reação aumenta a medida que aumenta a massa de fotocatalisadores. A presença de β -FeOOH/NaX ocasionou em maior atração adsortiva para este composto (Tabela 6-4).

Tabela 6-4 – Parâmetros cinéticos obtidos das reações de adsorção do fármaco, ofloxacino, com os fotocatalisadores suportados.

| Fármaco (mg/L) | Fotocatalisador suportado (g/L) | q _e exp (mg/g) | Modelo Cinético | | | | | |
|-----------------------|---|------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|----------------|----------------------------|-------------------------------|----------------|
| | | | Pseudoprimeira ordem | | | Pseudo-segunda ordem | | |
| | | | K ₁ (h ⁻¹) | q _e calc (mg/g) | r ² | K ₂ (g/mg.h) | q _e calc (mg/g) | r ² |
| Ofloxacino 100 | NaX 0,5 | 871,13 | 0,0064 | 1522,31 | 0,6068 | 2,10x10 ⁻⁶ | 871,13 | 0,9776 |
| | NaX 2,00 | 254,38 | 0,0010 | 195,18 | 0,7691 | 1,06x10 ⁻⁵ | 277,42 | 0,9941 |
| | NaX 5,00 | 50,66 | 0,0150 | 54,05 | 0,3809 | 0,0005 | 51,22 | 0,9994 |
| Ofloxacino 100 | Nb ₂ O ₅ /NaX 0,5 | 1237,17 | 0,0109 | 16,56 | 0,4830 | 0,0001 | 1239,15 | 0,9999 |
| | Nb ₂ O ₅ /NaX 2,0 | 351,56 | 0,0029 | 1,70 | 0,2098 | 0,0018 | 351,69 | 0,9999 |
| | Nb ₂ O ₅ /NaX 5,00 | 2,63 | 0,0063 | 4,08 | 0,5925 | 0,0022 | 2,74 | 0,9914 |
| Ofloxacino 100 | β-FeOOH/NaX 0,5 | 1019,73 | 0,0021 | 1496,71 | 0,3356 | 2,87x10 ⁻⁶ | 1017,77 | 0,9623 |
| | β-FeOOH/NaX 2,00 | 256,00 | 0,0101 | 707,26 | 0,8223 | 0,0016 | 255,36 | 0,9989 |
| | β-FeOOH/NaX 5,00 | 97,17 | 0,0034 | 121,69 | 0,5707 | 1,3x10 ⁻⁵ | 99,12 | 0,9917 |
| Ofloxacino 500 | NaX 0,5 | 3986,99 | 0,0003 | 2870,97 | 0,0787 | 4,92x10 ⁻⁷ | 4465,94 | 0,9781 |
| | NaX 2,00 | 1392,28 | 0,0005 | 1054,26 | 0,7986 | 1,46x10 ⁻⁶ | 1554,66 | 0,9866 |
| | NaX 5,00 | 305,00 | 0,0077 | 178,28 | 0,9705 | 0,0001 | 307,65 | 0,9999 |
| Ofloxacino 500 | Nb ₂ O ₅ /NaX 0,5 | 1166,76 | 0,0119 | 2637,38 | 0,7591 | 5,69x10 ⁻⁶ | 1217,23 | 0,9948 |
| | Nb ₂ O ₅ /NaX 2,00 | 488,10 | 0,0038 | 423,75 | 0,7639 | 1,21x10 ⁻⁵ | 510,39 | 0,9987 |
| | Nb ₂ O ₅ /NaX 5,00 | 449,52 | 0,0020 | 48,31 | 0,7070 | 0,0001 | 451,20 | 0,9999 |
| Ofloxacino 500 | β-FeOOH/NaX 0,5 | 9688,86 | 0,0005 | 8638,65 | 0,9189 | 8,50x10 ⁻⁸ | 12188,66 | 0,9588 |
| | β-FeOOH/NaX 2,00 | 2472,77 | 0,0024 | 2361,99 | 0,6965 | 1,10x10 ⁻⁶ | 2700,48 | 0,9934 |
| | β-FeOOH/NaX 5,00 | 949,76 | 0,0046 | 990,10 | 0,7043 | 6,32x10 ⁻⁶ | 993,02 | 0,9950 |

Sulfametoxazol e carbamazepina (Tabela 6-5 e 6-6) apresentaram maior afinidade pelo β-FeOOH/NaX se comparado ao Nb₂O₅/NaX, porém sua remoção foi insignificante conforme mostra a Figura 6-9 e 6-10.

Figura 6-10 - Ajuste dos dados à cinética de adsorção pseudo-segunda ordem do fármaco Ofloxacino.



Provavelmente a afinidade (sulfametoxazol e Carbamazepina) com os adsorventes foram nulas devido ao seu pKa serem maior que a da solução desfavorecendo a adsorção ou devido a impregnação dos metais na superfícies do suporte que favoreceram os fármacos (ofloxacino, flumequine e ibuprofeno) a ponto de não permitir a interação dos adsorventes com os compostos sulfametoxazol e carbamazepina. Isso se explica pela adsorção favorável destes compostos à zeólita NaX não impregnada.

Tabela 6-5. Parâmetros cinéticos obtidos das reações de adsorção do fármaco, sulfametoxazol, com os fotocatalisadores suportados.

| Fármaco (mg/L) | Fotocatalisador suportado (g/L) | qe exp (mg/g) | Modelo Cinético | | | | | |
|----------------------------|---|------------------|--------------------------------------|-------------------|----------------|----------------------------|-------------------|----------------|
| | | | Pseudoprimeira ordem | | | Pseudo-segunda ordem | | |
| | | | K ₁ (h ⁻¹) | qe calc (mg/g) | r ² | K ₂ (g/mg.h) | qe calc (mg/g) | r ² |
| Sulfame- toxazol 100 | NaX 0,5 | 672,36 | 0,0003 | 602,20 | 0,6580 | 4,09x10 ⁻⁶ | 734,50 | 0,9777 |
| | NaX 2,00 | 47,19 | 1,08x10 ⁻⁵ | 226,61 | 0,7281 | 0,0008 | 47,53 | 0,9997 |
| | NaX 5,00 | 18,00 | 0,0003 | 36,78 | 0,2971 | 0,0043 | 18,06 | 0,9999 |
| Sulfame- toxazol 100 | Nb ₂ O ₅ /NaX 0,5 | 104,50 | 0,0062 | 129,71 | 0,9125 | 1,08x10 ⁻⁵ | 206,41 | 0,9987 |
| | Nb ₂ O ₅ /NaX 2,0 | 21,12 | 0,0010 | 26,62 | 0,0534 | 0,0002 | 22,06 | 0,9959 |
| | Nb ₂ O ₅ /NaX 5,00 | 7,97 | 0,008 | 6,17 | 0,7979 | 0,0025 | 8,08 | 0,9997 |
| Sulfame- toxazol 100 | β-FeOOH/NaX 0,5 | 336,96 | 5,82x10 ⁻⁵ | 838,42 | 0,5658 | 1,82x10 ⁻⁵ | 351,39 | 0,9970 |
| | β-FeOOH/NaX 2,00 | 55,63 | 2,73x10 ⁻⁵ | 220,41 | 0,6731 | 0,0002 | 56,94 | 0,9996 |
| | β-FeOOH/NaX 5,00 | 26,29 | 0,0003 | 5,75 | 0,001 | 0,0005 | 31,05 | 0,9996 |
| Sulfame- toxazol 500 | NaX 0,5 | 1315,88 | 2,97x10 ⁻⁵ | 3135,41 | 0,6744 | 1,91x10 ⁻⁵ | 1269,36 | 0,9999 |
| | NaX 2,00 | 192,10 | 0,0001 | 1216,43 | 0,0374 | 0,0003 | 191,38 | 0,999 |
| | NaX 5,00 | 98,99 | 2,66x10 ⁻⁵ | 226,12 | 0,5941 | 0,0002 | 100,01 | 0,9999 |
| Sulfame- toxazol 500 | Nb ₂ O ₅ /NaX 0,5 | 178,98 | 0,0206 | 935,81 | 0,7500 | 8,06x10 ⁻⁵ | 217,95 | 0,9863 |
| | Nb ₂ O ₅ /NaX 2,00 | * | * | * | * | * | * | * |
| | Nb ₂ O ₅ /NaX 5,00 | 1702,16 | * | * | * | 0,0003 | 1701,39 | 0,9999 |
| Sulfame- toxazol 500 | β-FeOOH/NaX 0,5 | 2568,20 | 5,64x10 ⁻⁵ | 8708,86 | 0,9662 | 1,41x10 ⁻⁶ | 2745,98 | 0,9973 |
| | β-FeOOH/NaX 2,00 | 2472,77 | 0,0024 | 2361,99 | 0,6965 | 1,10x10 ⁻⁶ | 2700,00 | 0,9934 |
| | β-FeOOH/NaX 5,00 | 156,99 | 0,0114 | 64,11 | 0,6593 | 0,0003 | 171,49 | 0,9999 |

(*) Dados não ajustados – baixa adsorção

A concentração de 2,0 g/L de Nb₂O₅/NaX não favoreceu a adsorção do fármaco sulfametoxazol na concentração de 500ug/L (Figura 6-7) por isso não foi possível ajustar os dados à cinética de adsorção estão representados na Figura 6-11. Os dados ajustados à cinética de adsorção do fármaco carbamazepina estão representados na Figura 6-12.

Tabela 6-6 - Parâmetros cinéticos obtidos das reações de adsorção do fármaco, carbamazepina, com os fotocatalisadores suportados.

| Fármaco (mg/L) | Fotocatalisador suportado (g/L) | q _e exp (mg/g) | Modelo Cinético | | | | | |
|---------------------------|---|------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|----------------|----------------------------|-------------------------------|----------------|
| | | | Pseudoprimeira ordem | | | Pseudo-segunda ordem | | |
| | | | K ₁ (h ⁻¹) | q _e calc (mg/g) | r ² | K ₂ (g/mg.h) | q _e calc (mg/g) | r ² |
| Carbama- zepina 100 | NaX 0,5 | 295,99 | * | * | * | 0,0009 | 296,43 | 0,9998 |
| | NaX 2,00 | 39,80 | * | * | * | 0,0038 | 39,88 | 0,9999 |
| | NaX 5,00 | 15,18 | 0,0018 | 5,1916 | 0,7898 | 0,0011 | 16,04 | 0,9998 |
| Carbama- zepina 100 | Nb ₂ O ₅ /NaX 0,5 | 203,50 | 0,0055 | 26,30 | 0,8935 | 0,0006 | 202,83 | 0,9999 |
| | Nb ₂ O ₅ /NaX 2,0 | * | * | * | * | * | * | * |
| | Nb ₂ O ₅ /NaX 5,00 | 16,77 | 0,0019 | 2,16 | 0,8246 | 0,0034 | 16,85 | 0,9999 |
| Carbama- zepina 100 | β-FeOOH/NaX 0,5 | 282,10 | 0,0139 | 389,09 | 0,9510 | 4,85x10 ⁻⁵ | 284,97 | 0,9997 |
| | β-FeOOH/NaX 2,00 | 52,89 | 0,0041 | 32,02 | 0,7036 | 0,0002 | 54,04 | 0,9997 |
| | β-FeOOH/NaX 5,00 | 28,21 | 0,0056 | 13,60 | 0,9567 | 0,0009 | 28,74 | 0,9999 |
| Carbama- zepina 500 | NaX 0,5 | 1334,66 | 2,80x10 ⁻⁵ | 2940,37 | 0,6578 | 1,33x10 ⁻⁵ | 1353,59 | 0,9991 |
| | NaX 2,00 | 901,47 | 0,0003 | 678,15 | 0,3784 | 1,96x10 ⁻⁶ | 1019,69 | 0,9755 |
| | NaX 5,00 | 137,31 | 0,0016 | 46,07 | 0,3964 | 0,0001 | 139,57 | 0,9996 |
| Carbama- zepina 500 | Nb ₂ O ₅ /NaX 0,5 | 145,32 | 0,0092 | 182,27 | 0,6526 | 0,0001 | 148,30 | 0,9916 |
| | Nb ₂ O ₅ /NaX 2,00 | 107,61 | 0,014 | 275,07 | 0,8726 | 4,69x10 ⁻⁵ | 109,46 | 0,9669 |
| | Nb ₂ O ₅ /NaX 5,00 | 696,21 | 0,0002 | 80,83 | 0,8375 | 0,0002 | 697,48 | 0,9999 |
| Carbama- zepina 500 | β-FeOOH/NaX 0,5 | 2182,15 | 0,0174 | 2401,28 | 0,5890 | 1,04x10 ⁻⁶ | 2438,61 | 0,9804 |
| | β-FeOOH/NaX 2,00 | 315,47 | 0,0162 | 214,21 | 0,8565 | 5,32x10 ⁻⁵ | 317,32 | 0,9996 |
| | β-FeOOH/NaX 5,00 | 105,57 | 4,47x10 ⁻⁶ | 857,20 | 0,4215 | 0,0004 | 106,13 | 0,9999 |

(*) Dados não ajustados – baixa adsorção

Figura 6-11 - Ajuste dos dados à cinética de adsorção pseudo-segunda ordem do fármaco Sulfametoxazol.

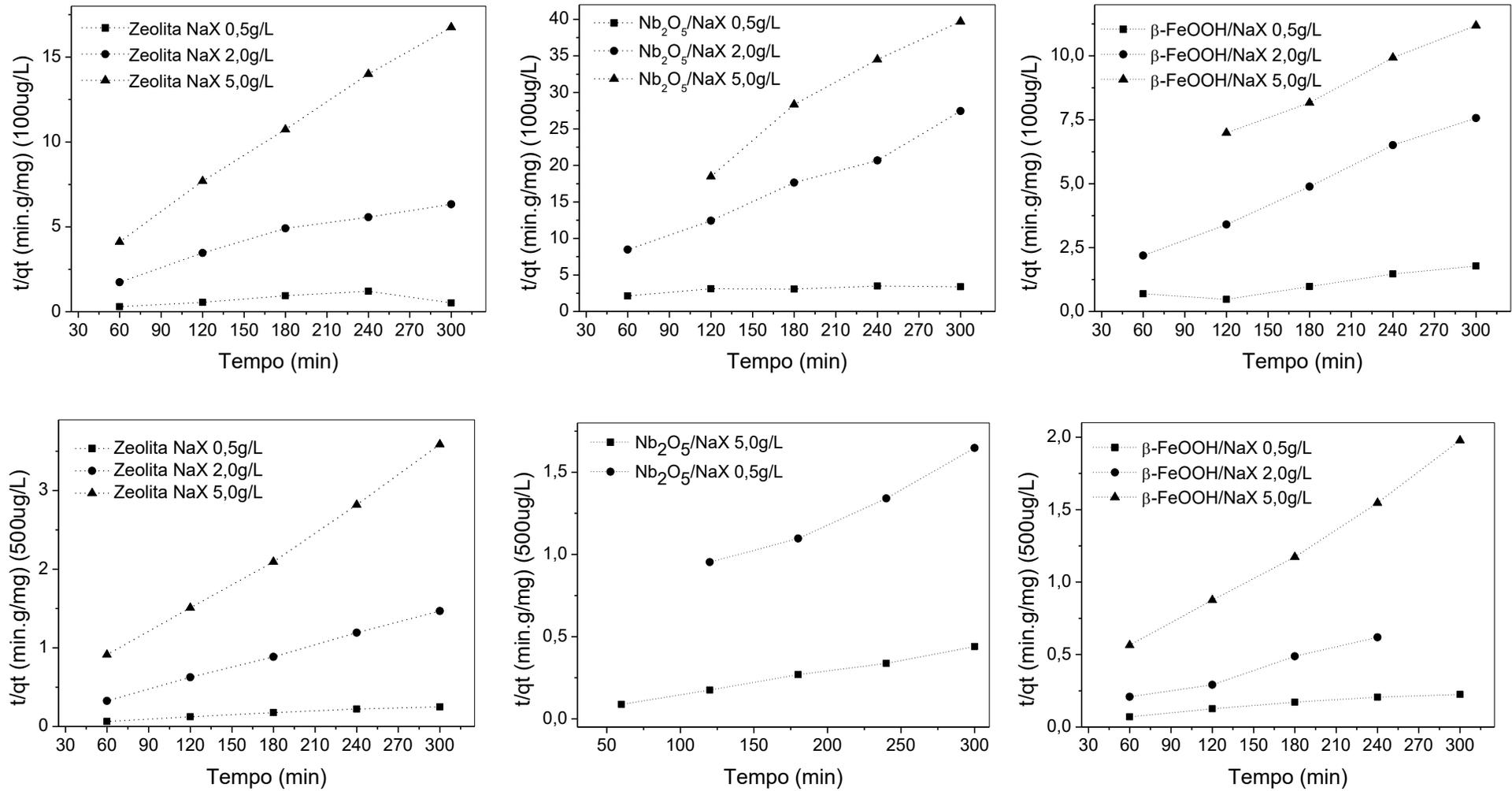
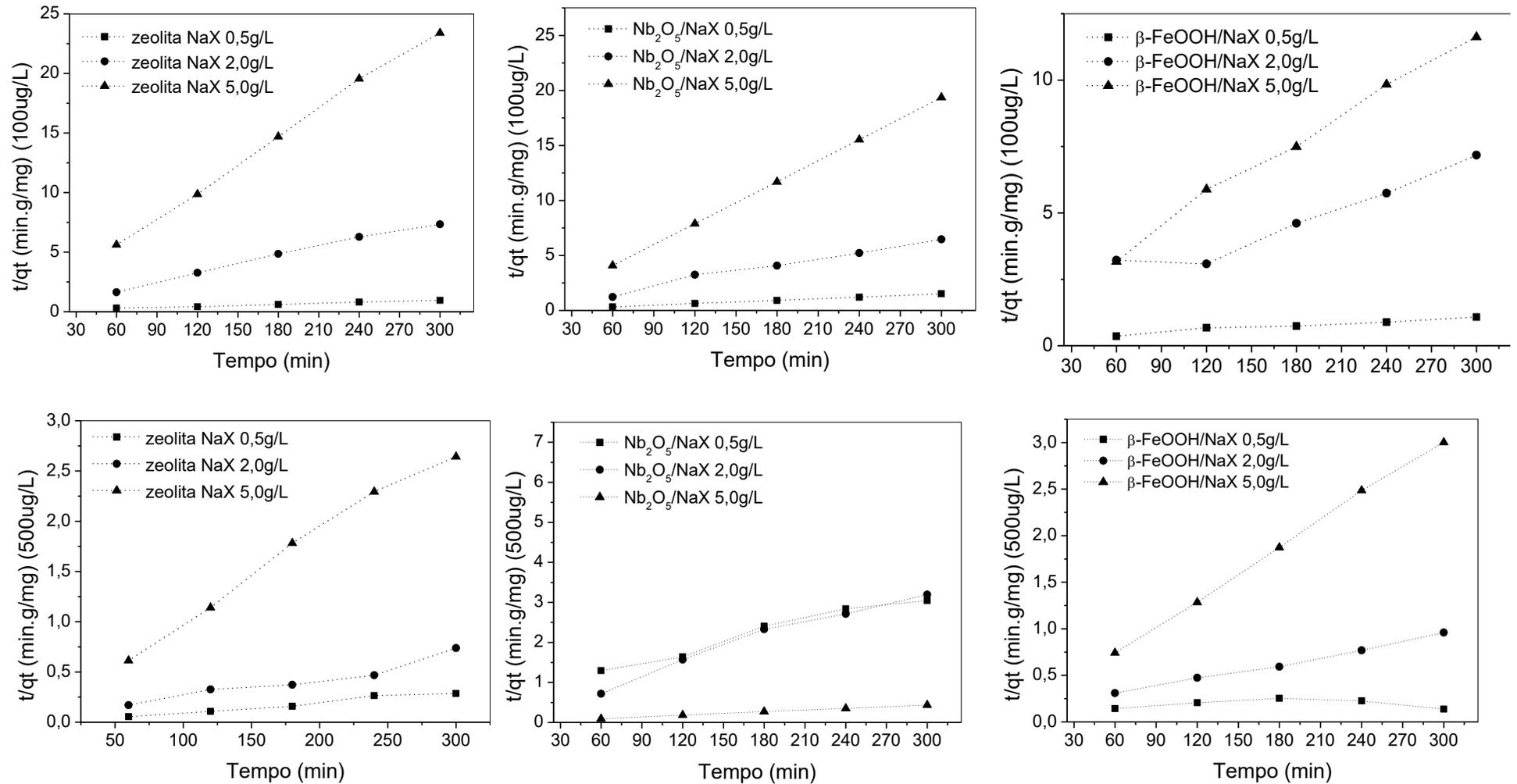


Figura 6-12 - Ajuste dos dados à cinética de adsorção pseudo-segunda ordem do fármaco Carbamazepina.



A adsorção dos compostos flumequina (Tabela 7-7) e ibuprofeno (Tabela 7-8) apresentaram adsorção favorável com os suportes impregnados com Nb₂O₅ e β-FeOOH. No entanto, a adsorção se tornou mais favorável na presença de β-FeOOH/NaX.

Os dados de cinética pseudo-segunda ordem de adsorção dos fármacos, flumequina e ibuprofeno, foram ajustados e apresentados nas Figuras 6-13 e 6-14.

Tabela 6-7 - Parâmetros cinéticos obtidos das reações de adsorção do fármaco, flumequina, com os fotocatalisadores suportados.

| Fármacos (mg/L) | Fotocatalisador suportado (g/L) | q _e exp (mg/g) | Modelo Cinético | | | | | |
|---------------------------------|---|------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|----------------|----------------------------|-------------------------------|----------------|
| | | | Pseudoprimeira ordem | | | Pseudo-segunda ordem | | |
| | | | K ₁ (h ⁻¹) | q _e calc (mg/g) | r ² | K ₂ (g/mg.h) | q _e calc (mg/g) | r ² |
| Flumequi- na 100 | NaX 0,5 | 453,87 | 0,0041 | 290,27 | 0,5474 | 6,83x10 ⁻⁶ | 440,27 | 0,9801 |
| | NaX 2,00 | 140,80 | 0,0006 | 106,62 | 0,4226 | 1,92x10 ⁻⁵ | 145,33 | 0,9911 |
| | NaX 5,00 | 35,60 | 0,0049 | 14,73 | 0,8652 | 0,0002 | 34,97 | 0,9991 |
| Flumequi- na 100 | Nb ₂ O ₅ /NaX 0,5 | 699,30 | 0,015 | 411,12 | 0,9148 | 5,62x10 ⁻⁵ | 758,89 | 0,9999 |
| | Nb ₂ O ₅ /NaX 2,0 | 250,83 | 0,014 | 279,37 | 0,9643 | 0,0001 | 252,69 | 0,9998 |
| | Nb ₂ O ₅ /NaX 5,00 | 100,45 | 0,0141 | 121,27 | 0,8326 | 8,65x10 ⁻⁵ | 103,97 | 0,9852 |
| Flumequi- na 100 | β-FeOOH/NaX 0,5 | 1778,36 | 0,0061 | 2870,59 | 0,6168 | 1,23x10 ⁻⁶ | 1985,34 | 0,9843 |
| | β-FeOOH/NaX 2,00 | 435,94 | 0,021 | 2254,96 | 0,9070 | 2,31x10 ⁻⁵ | 449,34 | 0,9954 |
| | β-FeOOH/NaX 5,00 | 100,74 | 0,0129 | 22,42 | 0,9495 | 0,0020 | 101,08 | 0,9999 |
| Flumequi- na 500 | NaX 0,5 | 2084,29 | 0,0001 | 1036,30 | 0,5623 | 2,02x10 ⁻⁶ | 2206,32 | 0,9904 |
| | NaX 2,00 | 901,47 | 0,0003 | 678,15 | 0,3645 | 1,79x10 ⁻⁵ | 1019,77 | 0,9960 |
| | NaX 5,00 | 176,43 | 0,0063 | 122,22 | 0,8148 | 8,10x10 ⁻⁵ | 186,54 | 0,9996 |
| Flumequi- na 500 | Nb ₂ O ₅ /NaX 0,5 | 6684,17 | 0,0003 | 2933,91 | 0,9401 | 1,07x10 ⁻⁶ | 6920,03 | 0,9981 |
| | Nb ₂ O ₅ /NaX 2,00 | 1095,80 | 0,0027 | 359,51 | 0,4259 | 1,99x10 ⁻⁵ | 1109,13 | 0,9999 |
| | Nb ₂ O ₅ /NaX 5,00 | 1863,37 | 0,0001 | 142,87 | 0,0171 | 3,53x10 ⁻⁵ | 1870,77 | 0,9999 |
| Flumequi- na 500 | β-FeOOH/NaX 0,5 | 9480,62 | 0,0025 | 8429,43 | 0,6721 | 9,00x10 ⁻⁷ | 7482,40 | 0,9924 |
| | β-FeOOH/NaX 2,00 | 2381,69 | 0,0129 | 4645,31 | 0,7804 | 3,24x10 ⁻⁶ | 2915,73 | 0,9996 |
| | β-FeOOH/NaX 5,00 | 745,35 | 0,0001 | 57,15 | 0,017 | 8,833x10 ⁻⁵ | 748,31 | 0,9999 |

Figura 6-13 - Ajuste dos dados à cinética de adsorção pseudo-segunda ordem do fármaco Flumequina.

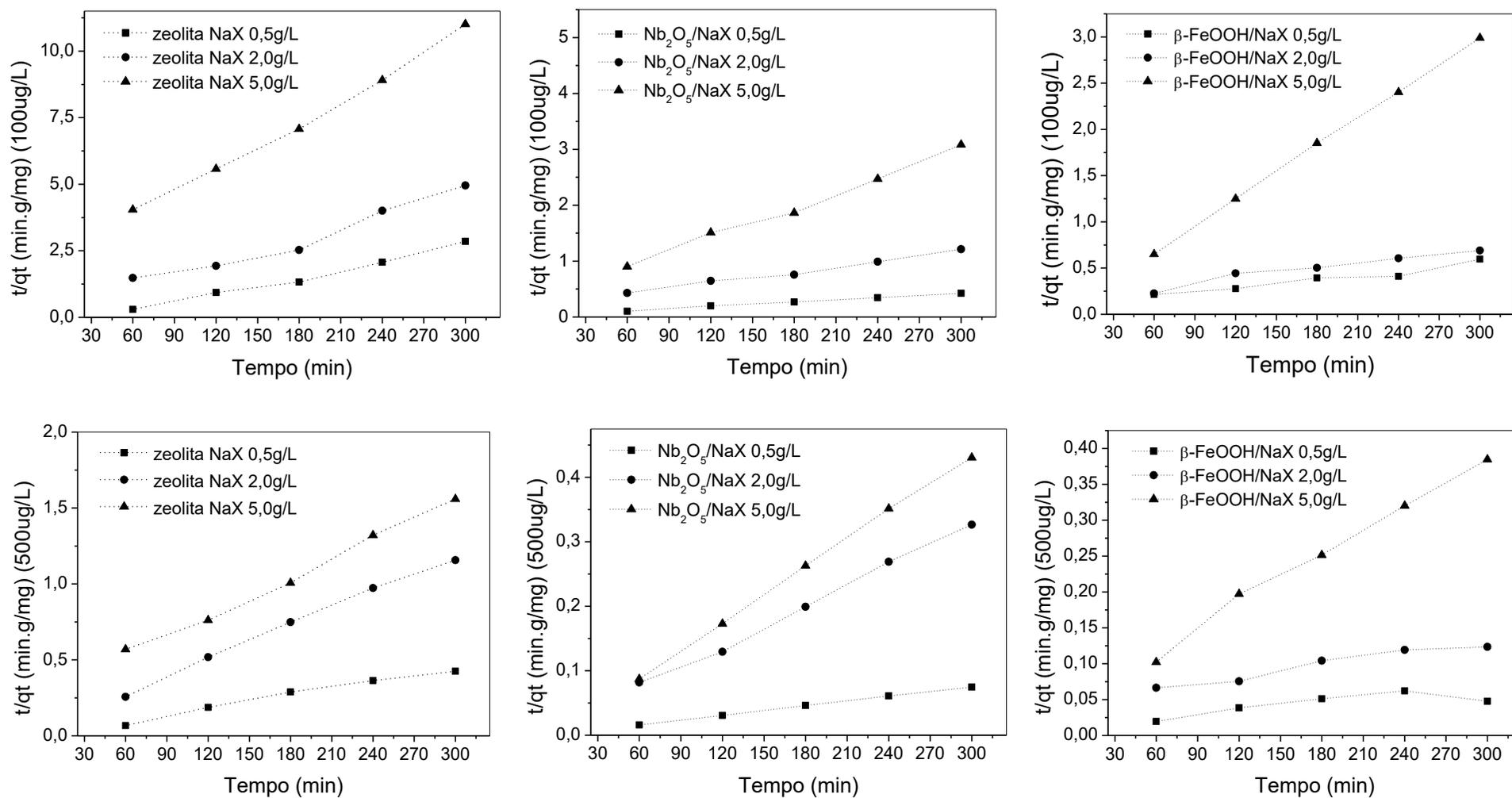
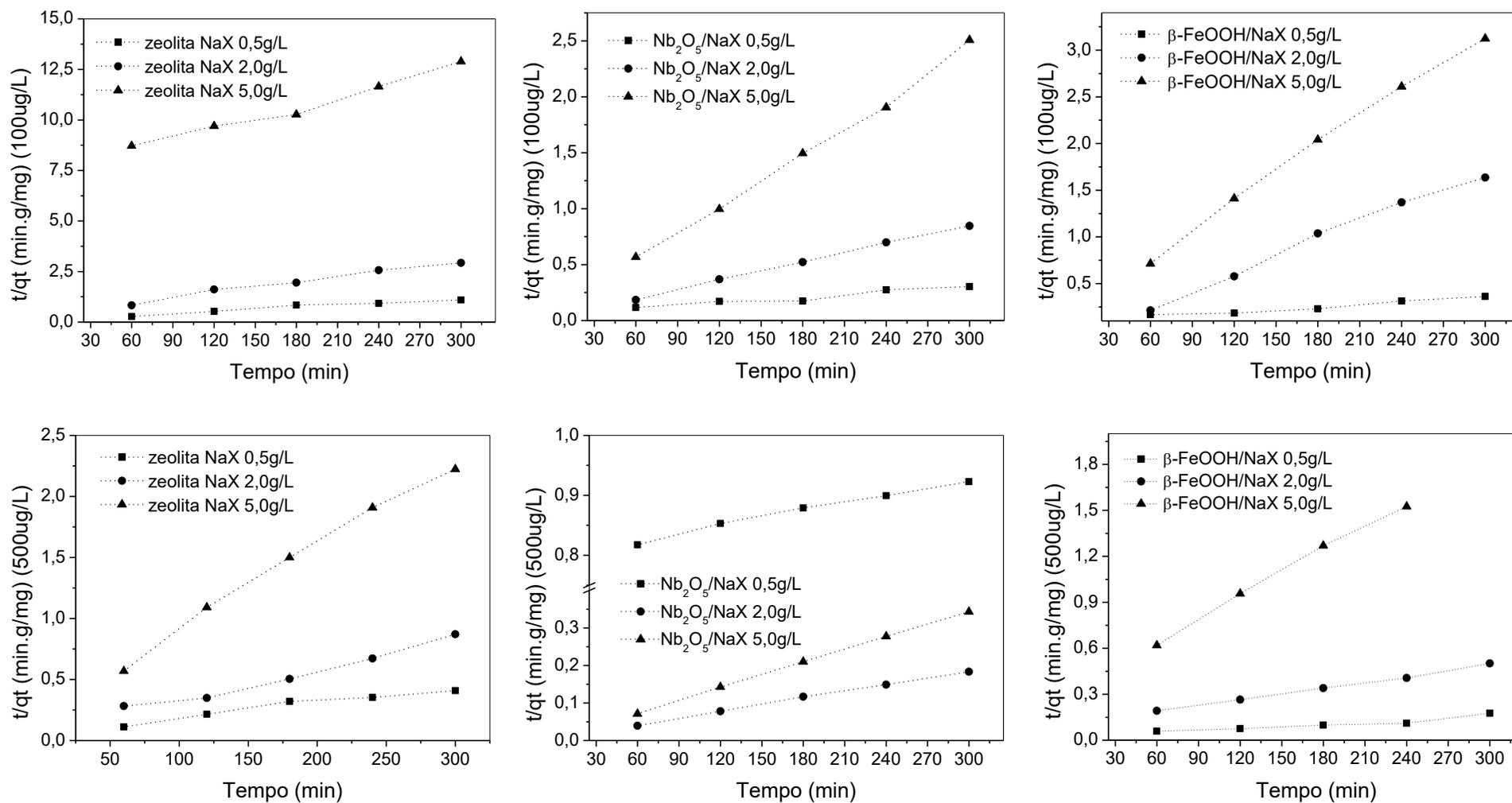


Tabela 6-8 - Parâmetros cinéticos obtidos das reações de adsorção do fármaco, ibuprofeno, com os fotocatalisadores suportados.

| Fármaco (mg/L) | Fotocatalisador suportado (g/L) | q_e exp (mg/g) | Modelo cinético | | | | | |
|---------------------------|---|---------------------|-----------------------------|----------------------|--------|-----------------------|----------------------|--------|
| | | | Pseudoprimeira ordem | | | Pseudo-segunda ordem | | |
| | | | K_1 (h ⁻¹) | q_e calc (mg/g) | r^2 | K_2 (g/mg.h) | q_e calc (mg/g) | r^2 |
| Ibuprofeno 100 | NaX 0,5 | 292,80 | 0,0059 | 138,10 | 0,7767 | $9,19 \times 10^{-5}$ | 295,79 | 0,9998 |
| | NaX 2,00 | 158,61 | 0,0013 | 211,17 | 0,8051 | $4,35 \times 10^{-5}$ | 164,72 | 0,9989 |
| | NaX 5,00 | 32,35 | 0,0025 | 25,20 | 0,2632 | 0,0002 | 34,46 | 0,9905 |
| Ibuprofeno 100 | Nb ₂ O ₅ /NaX 0,5 | 1145,07 | 0,0037 | 712,21 | 0,5356 | $1,30 \times 10^{-5}$ | 1165,38 | 0,9998 |
| | Nb ₂ O ₅ /NaX 2,0 | 399,69 | 0,0021 | 88,99 | 0,9104 | $8,01 \times 10^{-5}$ | 403,00 | 0,9999 |
| | Nb ₂ O ₅ /NaX 5,00 | 137,55 | 0,0038 | 42,29 | 0,5842 | 0,0002 | 138,78 | 0,9999 |
| Ibuprofeno 100 | β -FeOOH/NaX 0,5 | 841,76 | 0,0146 | 877,32 | 0,9683 | $4,29 \times 10^{-5}$ | 848,83 | 0,9995 |
| | β -FeOOH/NaX 2,00 | 197,47 | 0,0052 | 73,02 | 0,9181 | 0,0002 | 198,62 | 0,9998 |
| | β -FeOOH/NaX 5,00 | 96,19 | 0,015 | 62,79 | 0,7153 | 0,0009 | 96,49 | 0,9999 |
| Ibuprofeno 500 | NaX 0,5 | 1039,33 | 0,0016 | 582,41 | 0,7290 | $9,80 \times 10^{-6}$ | 1067,31 | 0,9984 |
| | NaX 2,00 | 345,26 | 0,0004 | 1151,07 | 0,4952 | 0,0005 | 345,93 | 0,9998 |
| | NaX 5,00 | 116,40 | 0,0015 | 236,70 | 0,7920 | $9,42 \times 10^{-5}$ | 172,43 | 0,9993 |
| Ibuprofeno 500 | Nb ₂ O ₅ /NaX 0,5 | 980,00 | 0,0051 | 1556,42 | 0,6528 | $1,11 \times 10^{-6}$ | 1192,83 | 0,9562 |
| | Nb ₂ O ₅ /NaX 2,00 | 1675,82 | 0,0054 | 243,51 | 0,8119 | $5,80 \times 10^{-5}$ | 1680,55 | 0,9999 |
| | Nb ₂ O ₅ /NaX 5,00 | 876,32 | 0,011 | 112,77 | 0,8579 | 0,0003 | 877,15 | 0,9999 |
| Ibuprofeno 500 | β -FeOOH/NaX 0,5 | 3418,06 | 0,0035 | 2912,55 | 0,9884 | $2,40 \times 10^{-6}$ | 3535,75 | 0,9978 |
| | β -FeOOH/NaX 2,00 | 831,01 | 0,0034 | 591,65 | 0,9445 | $1,04 \times 10^{-5}$ | 856,57 | 0,9999 |
| | β -FeOOH/NaX 5,00 | 271,85 | 0,0028 | 208,14 | 0,9856 | $2,80 \times 10^{-5}$ | 281,61 | 0,9985 |

Figura 6-14 - Ajuste dos dados à cinética de adsorção pseudo-segunda ordem do fármaco ibuprofeno.



6.6 Conclusão

- A impregnação dos metais na superfície da zeólita limitou a atração dos fármacos;
- A solução em estudo contendo uma mescla de fármacos dificultou o detalhamento da adsorção. Devido ao resultado negativo da dessorção dos mesmos. Não se pode concluir com exatidão se houve adsorção ou reação química entre os fármacos e fotocatalisadores suportados.
- A configuração do reator CPC, não foi uma boa opção para a realização dos testes fotocatalíticos devido às características físicas do fotocatalisador suportado (tamanho dos grãos e densidade). Desta forma não foi possível realizar os testes fotocatalíticos propostos neste capítulo;

6.7 Referência Bibliográfica

CARRA, I.; SANTOS-JUANES, L.; ACIÉN FERNÁNDEZ, F. G.; MALATO, S.; SÁNCHEZ PÉREZ, J. A. New approach to solar photo-Fenton operation. Raceway ponds as tertiary treatment technology. *Journal of Hazardous Materials*, v. 279, n. 0, p. 322-329, 2014.

DIAS, I. N.; SOUZA, B. S.; PEREIRA, J. H. O. S.; MOREIRA, F. C.; DEZOTTI, M.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Enhancement of the photo-Fenton reaction at near neutral pH through the use of ferrioxalate complexes: A case study on trimethoprim and sulfamethoxazole antibiotics removal from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, v. 247, n. 0, p. 302-313, 2014.

GARAU, J.; NICOLAU, D. P.; WULLT, B.; BASSETTI, M. Antibiotic stewardship challenges in the management of community-acquired infections for prevention of escalating antibiotic resistance. *Journal of Global Antimicrobial Resistance*, v. 2, n. 4, p. 245-253, 2014.

IBÁÑEZ, M.; GRACIA-LOR, E.; BIJLSMA, L.; MORALES, E.; PASTOR, L.; HERNÁNDEZ, F. Removal of emerging contaminants in sewage water subjected to advanced oxidation with ozone. *Journal of Hazardous Materials*, v. 260, n. 0, p. 389-398, 2013.

MALIK, P. K. Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, v. 113, n. 1-3, p. 81-88, 2004.

MIRALLES-CUEVAS, S.; OLLER, I.; RUIZ AGUIRRE, A.; SÁNCHEZ PÉREZ, J. A.; MALATO RODRÍGUEZ, S. Removal of pharmaceuticals at microg L⁻¹ by combined nanofiltration and mild solar photo-Fenton. *Chemical Engineering Journal*, v. 239, n. 0, p. 68-74, 2014.

MIRANDA-GARCÍA, N.; MALDONADO, M. I.; CORONADO, J. M.; MALATO, S. Degradation study of 15 emerging contaminants at low concentration by immobilized TiO₂ in a pilot plant. *Catalysis Today*, v. 151, n. 1-2, p. 107-113, 2010.

MURGOLO, S.; PETRONELLA, F.; CIANNARELLA, R.; COMPARELLI, R.; AGOSTIANO, A.; CURRI, M. L.; MASCOLO, G. UV and solar-based photocatalytic degradation of organic pollutants by nano-sized TiO₂ grown on carbon nanotubes. *Catalysis Today*, v. 240, Part A, n. 0, p. 114-124, 2015.

PEREIRA, J. H. O. S.; REIS, A. C.; HOMEM, V.; SILVA, J. A.; ALVES, A.; BORGES, M. T.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P.; NUNES, O. C. Solar photocatalytic oxidation of recalcitrant natural metabolic by-products of amoxicillin biodegradation. *Water Research*, v. 65, n. 0, p. 307-320, 2014.

PRIETO-RODRÍGUEZ, L.; OLLER, I.; KLAMERTH, N.; AGÜERA, A.; RODRÍGUEZ, E. M.; MALATO, S. Application of solar AOPs and ozonation for elimination of micropollutants in municipal wastewater treatment plant effluents. *Water Research*, v. 47, n. 4, p. 1521-1528, 2013.

QUIÑONES, D. H.; ÁLVAREZ, P. M.; REY, A.; CONTRERAS, S.; BELTRÁN, F. J. Application of solar photocatalytic ozonation for the degradation of emerging contaminants in water in a pilot plant. *Chemical Engineering Journal*, v. 260, n. 0, p. 399-410, 2015.

RODRIGUES-SILVA, C.; MANIERO, M. G.; PERES, M. S.; GUIMARÃES, J. R. Occurrence and degradation of quinolones by advanced oxidation processes. *Química Nova*, v. 37, n. 5, 2014.

RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; CHAMORRO, S.; MARTI, E.; HUERTA, B.; GROS, M.; SÀNCHEZ-MELSIÓ, A.; BORREGO, C. M.; BARCELÓ, D.; BALCÁZAR, J. L. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in hospital and urban wastewaters and their impact on the receiving river. *Water Research*, v. 69, n. 0, p. 234-242, 2015.

SALEM ATTIA, T. M.; HU, X. L.; YIN, D. Q. Synthesized magnetic nanoparticles coated zeolite for the adsorption of pharmaceutical compounds from aqueous solution using batch and column studies. *Chemosphere*, v. 93, n. 9, p. 2076-2085, 2013.

SUKUL, P.; LAMSHÖFT, M.; ZÜHLKE, S.; SPITELLER, M. Sorption and desorption of sulfadiazine in soil and soil-manure systems. *Chemosphere*, v. 73, n. 8, p. 1344-1350, 2008.

XU, J.; XU, Y.; WANG, H.; GUO, C.; QIU, H.; HE, Y.; ZHANG, Y.; LI, X.; MENG, W. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in a sewage treatment plant and its effluent-receiving river. *Chemosphere*, v. 119, n. 0, p. 1379-1385, 2015.

7 FOTODEGRADAÇÃO DE AZUL DE METILENO UTILIZANDO Nb_2O_5 , ZnO e $\beta\text{-FeOOH}$ SUPORTADOS EM NaX .

7.1 Introdução

A fotocatalise heterogênea é um processo oxidativo avançado utilizado para degradar um amplo espectro de contaminantes como corante (SANGCHAKR *et al.*, 1995; GUNLAZUARDI e LINDU, 2005; GANDHI *et al.*, 2011; NENAVATHU *et al.*, 2013), compostos fenólicos (NENAVATHU *et al.*, 2013; SUCHITHRA *et al.*, 2013), compostos aromáticos (GU *et al.*, 2012; SUN *et al.*, 2012; ZHU *et al.*, 2012) e efluentes industriais diversos. Esse processo utiliza semicondutores (ZnO , TiO_2 , CdS) e uma fonte de energia luminosa.

Um composto amplamente utilizado em estudos fotocatalíticos tem sido o cloreto de metiltionínio, também chamado de azul de metileno, corante básico, catiônico, que pertence à classe das fenotiazinas. Sua composição aromática heterocíclica apresenta solubilidade em água e álcool, levando a formação de uma solução de cor azul escura, quando utilizado em concentrações acima de 10 mg/L. Essas características favorecem sua utilização como efluente modelo, uma vez que permitem o estudo da degradação fotocatalítica de suas estruturas complexas similares a de compostos orgânicos recalcitrantes orgânicos e inorgânicos presente em efluentes reais (OZ *et al.*, 2009).

Entre os compostos orgânicos e inorgânicos, é comum a existência de grupos aceptores de elétrons, como nitrobenzeno e ácido benzoico, que favorecem a degradação pela absorção de luz UV. No entanto, outras características podem dificultar o processo fotocatalítico, como altas concentrações de substratos orgânicos, que diminuem o alcance da luz incidente e podem desativar o catalisador devido à saturação da sua superfície ativa (LAZAU *et al.*, 2011).

A maior disponibilidade de fotocatalisadores no meio reacional pode favorecer o aumento proporcional na velocidade de fotodegradação (AHMED *et al.*, 2011), porém pode ocasionar aglomerações de partículas fotocatalíticas diminuindo sua superfície de ativação. Dessa forma o desenvolvimento de fotocatalisadores suportados mostra-se como uma alternativa viável e de elevada aplicabilidade, evitando a ocorrência indesejável de aglomerações além de proporcionar maior área superficial para atividade fotocatalítica, com a possibilidade de recuperação e reutilização dos mesmos.

Visando avaliar o potencial fotocatalítico dos fotocatalisadores suportados em diferentes fontes de energia luminosa e geometria do reator, foram testadas três configurações de foto-reatores utilizando-se $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaX}$, ZnO/NaX e $\beta\text{-FeOOH}/\text{NaX}$ na degradação do efluente modelo, corante azul de metileno.

7.2 Objetivos

7.2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste capítulo é aplicar os fotocatalisadores suportados, $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaX}$, ZnO/NaX e $\beta\text{-FeOOH}/\text{NaX}$ na degradação do corante azul de metileno.

7.2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste capítulo são:

- investigar influência da dosagem dos fotocatalisadores suportados, $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaX}$ e ZnO/NaX nos testes fotocatalíticos;
- averiguar a influência da agitação e o volume da solução no reator fotocatalítico;
- avaliar o efeito da radiação Uv/Vis e Visível na degradação do corante;
- investigar a cinética de degradação do corante azul de metileno resultante dos testes;
- investigar a mineralização do corante azul de metileno após as reações fotocatalíticas;
- avaliar o potencial fotocatalítico do $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaX}$ otimizado pelo processo térmico.

7.3 Material e Métodos

7.3.1 Material

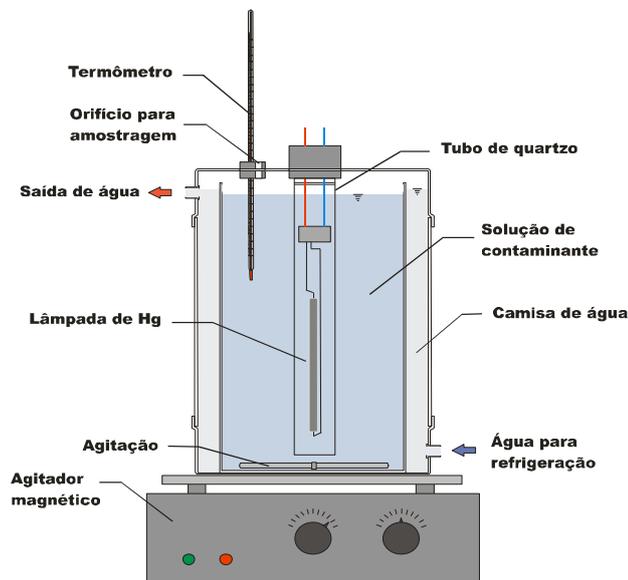
Foram utilizados os fotocatalisadores com 10% do precursor, Nb, Zn e Fe suportados em NaX, calcinados a 500°C, 400°C e 200°C respectivamente, na fotocatalise heterogênea do composto modelo - corante azul de metileno.

Os testes foram conduzidos em um reator descontínuo composto de camisa de refrigeração em PVC, para controle da temperatura de reação, com um cilindro de vidro interno com capacidade de 1000 mL, e uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão com 80 W revestida por quartzo ou vidro (UV-Vis e Vis) (Figura 7-1). Visando avaliar diferentes fontes de energia

luminosa e geometria do reator, foram testadas três configurações de foto-reatores sendo: 1) foto-reator com agitação, lâmpada UV-Vis submersa em 1000 mL; 2) foto-reator com agitação, lâmpada Vis submersa em 1000 mL, 3) foto-reator sem agitação, lâmpada UV acima do volume da solução de corante de 100 mL.

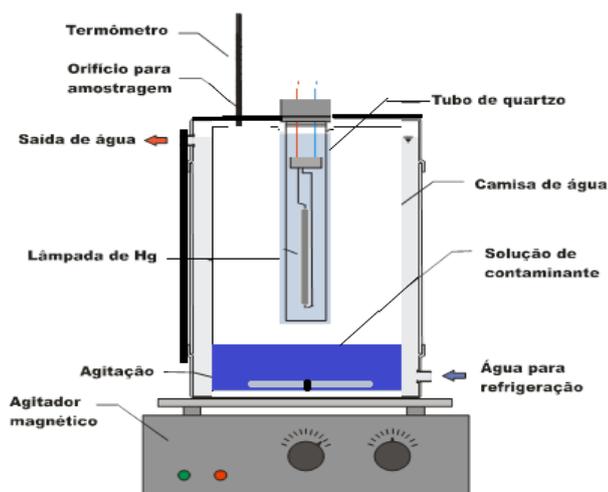
A fim de avaliar a influência do volume da solução irradiada e da agitação na aplicação dos fotocatalisadores, a lâmpada UV foi inserida no reator sem estar em contato com a solução, eliminando-se a agitação, como pode ser observado na Figura 7- 2. As demais condições do teste foram mantidas idênticas às condições dos testes fotocatalíticos com UV-Vis e Vis citados anteriormente.

Figura 7-1 – Esquema do foto reator utilizado nos testes fotocatalíticos com energia luminosa UV e Vis.



Fonte: Botrell, 2012

Figura 7-2 - Condição de experimento na avaliação do volume da solução no reator.



7.3.2 Métodos Experimentais

7.3.2.1 Experimento Actinométrico

O ensaio de actinometria objetivou obter a intensidade luminosa emitida pelas lâmpadas. Para tal, utilizou-se expor uma solução de uma substância que se decompõe na presença da radiação e, através da análise dessa substância, obteve-se a intensidade luminosa. Neste ensaio utilizou-se o método do ferrioxalato de potássio MUROV (1973). Ressalta-se que este método não é ideal para medir a intensidade de lâmpadas policromáticas, entretanto diante da simplicidade do método este é bastante utilizado como uma medida aproximada da intensidade da energia luminosa emitida por lâmpadas policromáticas (BOLTON *et al.*, 2011). Sua aplicação envolve as seguintes soluções:

- solução de sulfato férrico - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ P.A. de concentração 0,2 mol/L solubilizado em solução aquosa de ácido sulfúrico a 5,5%;
- solução de oxalato de potássio ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ P.A.) de concentração 1,2 mol/L solubilizado em água destilada completando 1L em balão volumétrico;
- solução aquosa de 1,10-fenantrolina 0,2% (m/m) solubilizado 2,0 g de 1,10 ortofenantrolina em água destilada completando 1L em balão volumétrico;
- solução tampão: 82 g de acetato de sódio trihidratado ($\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ P.A.) PA em 10 mL de ácido sulfúrico concentrado, diluídos em um litro de água destilada.

Primeiramente a lâmpada foi mantida ligada por 30 minutos para estabilização antes de se iniciar o teste. Preparou-se a solução actinométrica pela adição de 25 mL da solução de sulfato férrico e 25 mL da solução de oxalato de potássio em um 1 L de solução. Foram transferidos 900 mL de solução para o foto-reator, e a análise foi iniciada. Em intervalos de 10 minutos foram retiradas alíquotas de 5 mL até o término da reação (cerca de 1h). As alíquotas de 5 mL foram diluídas em balão volumétrico de 500 mL, adicionando-se previamente 10 mL da solução de 1,10 Fenantrolina e 2,5 mL de solução tampão de acetato de sódio. Em seguida foram realizadas as leituras das absorvâncias no comprimento de onda de 510 nm e espectrofotômetro UV-Vis (SHIMADZU UV-2550). A partir dos dados obtidos, a intensidade da luz foi calculada através da Equação 7.1

$$I = \frac{A \cdot V_2 \cdot V_3}{\epsilon \cdot \phi \cdot d \cdot t \cdot V_1} \quad (7-1)$$

Onde,

I = Intensidade luminosa (Einstein/min);

A = absorvância em 510 nm;

d = largura da cubeta utilizada no espectrofotômetro para a medida de absorvância (cm);

ϵ = coeficiente de extinção do complexo de ferro 1,10-fenantrolina para 510 nm ($\sim 1,11 \times 10^4$ L/mol.cm);

Φ = rendimento quântico da produção de ferro para o comprimento de onda da luz utilizada (para $\lambda=254$ nm, $\Phi = 1,26$ mol/Einstein);

V_1 = volume (em litros) da alíquota da solução actinométrica irradiada retirada;

V_2 = volume total (em litros) da solução actinométrica irradiada

V_3 = volume (em mililitros) do balão volumétrico no qual foi realizada a diluição da solução actinométrica irradiada;

t = tempo de irradiação em minutos.

O ensaio actinométrico foi realizado no foto reator utilizando lâmpadas de mercúrio de 80 W, sendo uma revestida por quartzo e a outra revestida por vidro.

7.3.2.2 Teste fotocatalítico utilizando energia luminosa UV

Os testes fotocatalíticos foram realizados no foto-reator descrito na Figura 7-1. A temperatura dentro do reator foi mantida a 25°C. Ao foto-reator foi adicionado 1000 mL de solução de

corante azul de metileno (AM) a 20 mg/L e diferentes concentrações de fotocatalisadores foram testadas, 1,2,3,4, e 5 g/L de 10% Nb calcinado a 500°C e 10% Zn calcinado a 400°C suportados em NaX.

Em todos os ensaios, as soluções corantes foram deixadas em contato com os diferentes fotocatalisadores por 45 minutos a fim de garantir o tempo de equilíbrio de adsorção, conforme demonstrado no capítulo 5. Após essa primeira etapa retirava-se alíquota inicial da solução de corante e os testes eram mantidos sob agitação magnética por 5 horas em pH neutro entre 6,8 a 7,2. Em intervalos de 30 min foram coletadas alíquotas de 10 mL de amostras e submetidas às análises de espectrofotometria UV-Vis no comprimento de onda (λ) igual a 664 nm para determinar a cinética de descoloração e Carbono Orgânico Total (COT) para verificação da ocorrência da mineralização do composto.

Para avaliar a geometria do reator utilizou-se 5g/L de fotocatalisadores suportados com 10% de precursor impregnado na zeólita nas seguintes configurações: foto-reator com agitação, lâmpada UV e lâmpada UV/Vis submersas em 1000 mL de solução e foto-reator sem agitação, com uma lâmpada UV acima do volume da solução de corante de 100 mL.

7.3.2.3 Teste fotocatalítico utilizando energia luminosa visível

Os testes fotocatalíticos foram realizados no foto-reator descrito na Figura 7-2, entretanto com o bulbo da lâmpada revestido por um tubo de vidro. Os testes foram realizados nas mesmas condições descritas para os ensaios com UV, apenas para a dosagem de 5g/L dos fotocatalisadores suportados na zeólita.

7.3.3 Métodos Analíticos

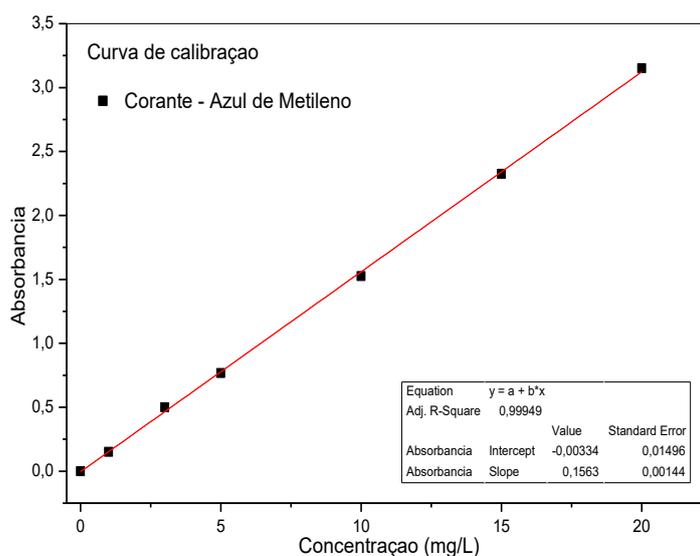
7.3.3.1 Espectrofotometria UV-Vis

A determinação da concentração do corante ao final da reação fotocatalítica foi determinada por meio da leitura da absorbância realizada no espectrofotômetro UV-Visível (SHIMADZU 2550). Foi realizada a curva de calibração do corante Azul de Metileno (AM) nas concentrações de 0 a 20 mg/L no comprimento de onda variando de 190 a 900 nm no espectrofotômetro, constatando-se que, o corante Azul de Metileno absorveu maior quantidade de luz, no comprimento de onda, $\lambda_{\text{máx}}$, relativo a 664 nm. Em seguida, a curva de calibração foi determinada no comprimento de onda de máxima absorção, 664nm. A Figura 7-3 mostra a curva de calibração do corante utilizada nos testes fotocatalíticos.

7.3.3.2 Análise de Carbono Orgânico Total – COT

Para determinar a completa mineralização do corante Azul de Metileno utilizou-se a análise de COT realizado pelo equipamento TOC-V-CPN Total Organic Carbon Analyser (SHIMADZU).

Figura 7-3 - Curva de calibração do corante Azul de Metileno concentração máxima de 20 mg/L em $\lambda_{\text{máx}} = 664 \text{ nm}$.

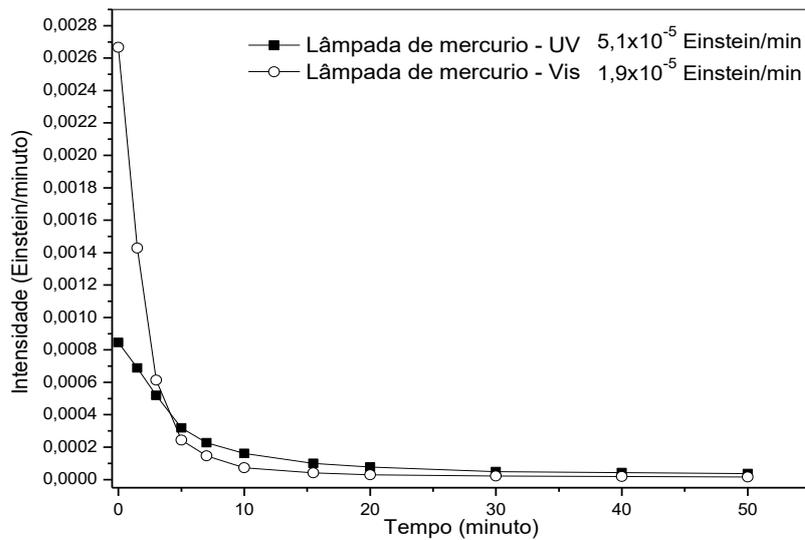


7.4 **Resultados e Discussão**

7.4.1 **Actinometria**

Os valores de intensidade luminosa da lâmpada revestida por quartzo e vidro foram determinados a partir da decomposição do ferrioxalato em Fe^{2+} calculados a partir da Equação 7-1 no tempo t. A Figura 7-4 mostra a intensidade da lâmpada ao longo do tempo, onde observa-se que a partir de aproximadamente 20 minutos os valores ficam constantes. A intensidade luminosa foi calculada a partir das médias dos valores obtidos após estabilização. A lâmpada de quartzo obteve o valor de $5,1 \times 10^{-5}$ Einstein/minuto, já a intensidade da lâmpada de vidro foi de $1,9 \times 10^{-5}$ Einstein/min.

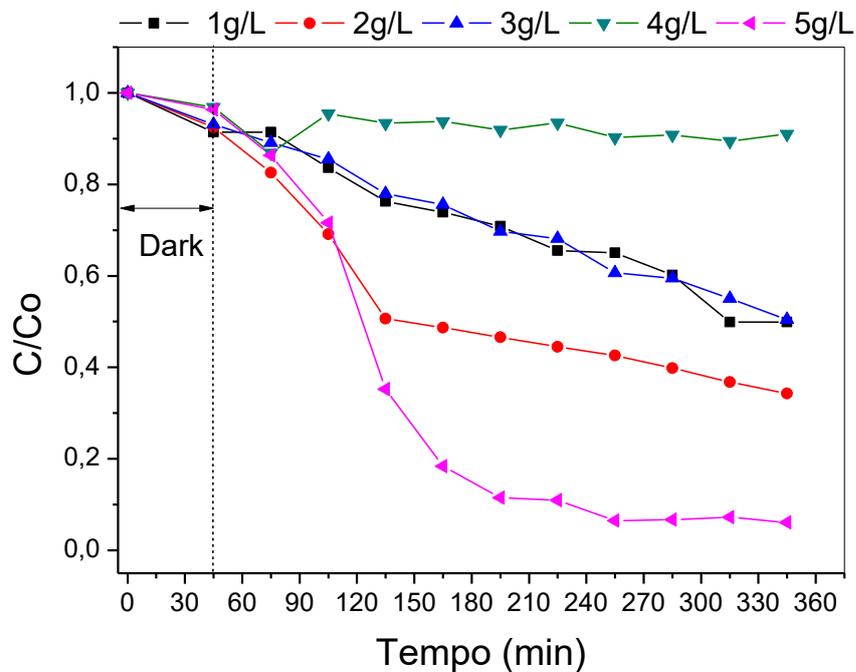
Figura 7-4 - Actinometria das lâmpadas de mercúrio revestidas, uma por quartzo e outra por vidro.



7.4.2 Influência da dosagem dos fotocatalisadores, Nb₂O₅/NaX e ZnO/NaX utilizando UV na descoloração do corante azul de metileno.

A Figura 7-5 mostra os perfis de descoloração do corante azul de metileno utilizando diferentes dosagens, 1 a 5 g/L de Nb₂O₅/NaX ao longo de cinco horas de reação, utilizando radiação UV.

Figura 7-5 - Reação fotocatalítica do corante utilizando concentrações variadas do fotocatalisador suportado Nb₂O₅/NaX.



Pode-se notar que apenas a fotólise (UV) não foi capaz de degradar as moléculas do corante. Com 1 g/L e 3 g/L de Nb₂O₅/NaX as moléculas de corante degradaram 50% em 300 minutos

de reação. Para a concentração de 2 g/L houve uma descoloração de 66% e para 4 g/L observou-se porcentagem de degradação 5 vezes menor que a obtida para 1 g/L. No entanto, a dosagem de 5 g/L descoloriu 95% com uma velocidade de $1,21 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. A Tabela 7-1 apresenta as constantes cinéticas de primeira ordem para velocidade reacional e o tempo de meia vida para todas as dosagens de fotocatalisadores suportados utilizados

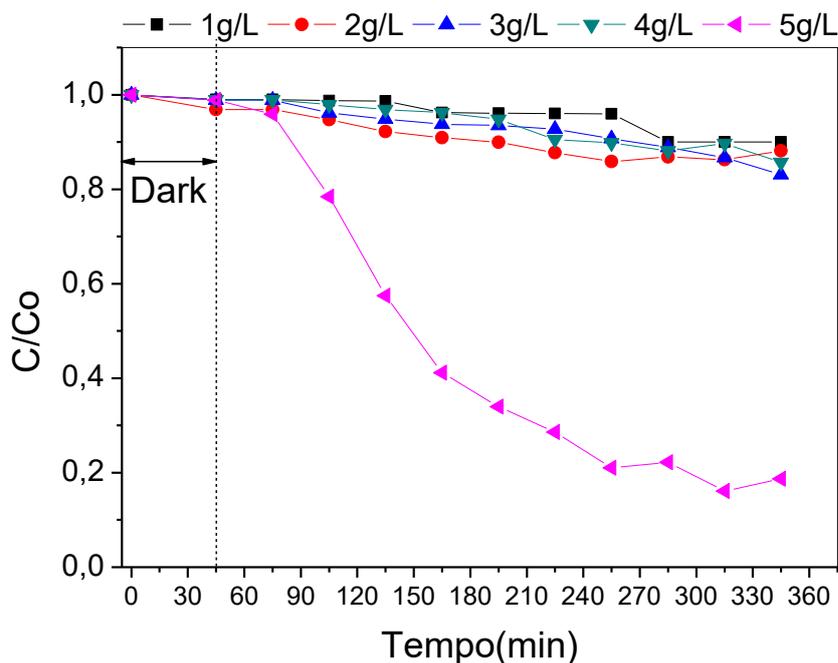
A influência da dosagem do fotocatalisador na descoloração do corante resultou em um comportamento inesperado diante do aumento da dosagem do fotocatalisador, o que pode estar associado à velocidade de agitação entre os ensaios, uma vez que estes foram agitados sem controle preciso da agitação, e conseqüentemente a dispersão e transporte da massa do fotocatalisador.

Tabela 7-1 - Parâmetros cinéticos da reação fotocatalítica utilizando $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaX}$.

| Nb₂O₅ suportado na zeólita-NaX (g/L) | Descoloração do corante (%) | k (min⁻¹) | R² | T_{1/2} (min⁻¹) |
|---|------------------------------------|-----------------------------|----------------------|---|
| 1 | 50 | $2,43 \times 10^{-3}$ | 0,9828 | 285 |
| 2 | 66 | $3,44 \times 10^{-3}$ | 0,9808 | 202 |
| 3 | 49 | $2,19 \times 10^{-3}$ | 0,9906 | 317 |
| 4 | 09 | $3,65 \times 10^{-4}$ | 0,8930 | 1900 |
| 5 | 95 | $1,21 \times 10^{-2}$ | 0,9519 | 57 |

A influência da dosagem do fotocatalisador ZnO/NaX na descoloração do corante azul de metileno é apresentada na Figura 7-6. O melhor resultado obtido na fotodegradação do corante foi utilizando 5 g/L de ZnO suportado na zeólita, chegando a 80% de descoloração em 300 minutos de reação. Diante dos resultados apresentados supõe-se que houve influência da agitação na dispersão da massa de fotocatalisador dentro do reator.

Figura 7-6 - Reação fotocatalítica do corante utilizando concentrações variadas do fotocatalisador suportado ZnO/NaX.



Os fotocatalisadores com fase ativa de Zn apresentaram comportamentos cinéticos de primeira ordem e velocidade reação, k (min^{-1}), muito lenta conforme apresentado na Tabela 7-2. Para atingirem 50% de descoloração com as dosagens de 1, 2, 3 e 4 g/L precisariam de mais de 24 horas de reação para a concentração de 20 mg/L de corante azul de metileno.

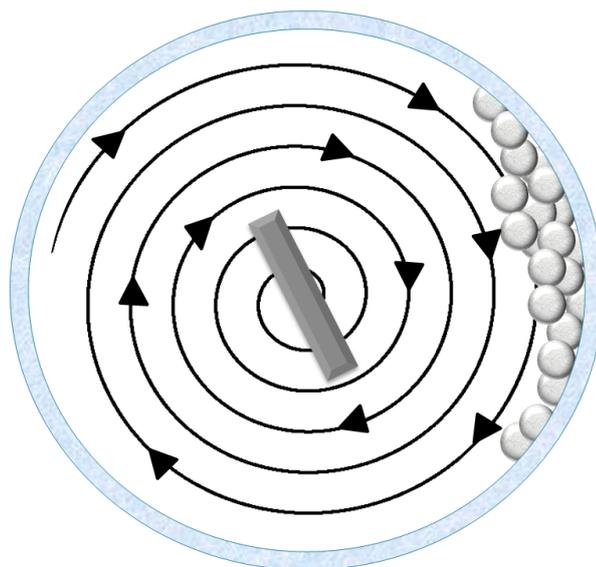
Na dosagem de 5 g/L de fotocatalisador, o suporte impregnado com pentóxido de nióbio degradou 50% das moléculas de corante em 57 min, ao passo que, o suporte com óxido de zinco atingiu esta degradação em 97 minutos de reação. Comparando a velocidade de reação de ambos os fotocatalisadores, o zinco suportado obteve uma reação mais lenta.

Tabela 7-2 - Parâmetros cinéticos da reação fotocatalítica utilizando ZnO/NaX.

| ZnO suportado na zeólita-NaX g/L | Descoloração do corante (%) | k (min^{-1}) | R^2 | $T_{1/2}$ (min^{-1}) |
|----------------------------------|-----------------------------|---------------------------|--------|---------------------------------|
| 1 | 5 | $2,09 \times 10^{-4}$ | 0,9406 | 3316 |
| 2 | 14 | $6,86 \times 10^{-4}$ | 0,9821 | 1010 |
| 3 | 17 | $4,92 \times 10^{-4}$ | 0,9772 | 1408 |
| 4 | 14 | $5,46 \times 10^{-4}$ | 0,9588 | 1269 |
| 5 | 80 | $7,15 \times 10^{-2}$ | 0,9609 | 97 |

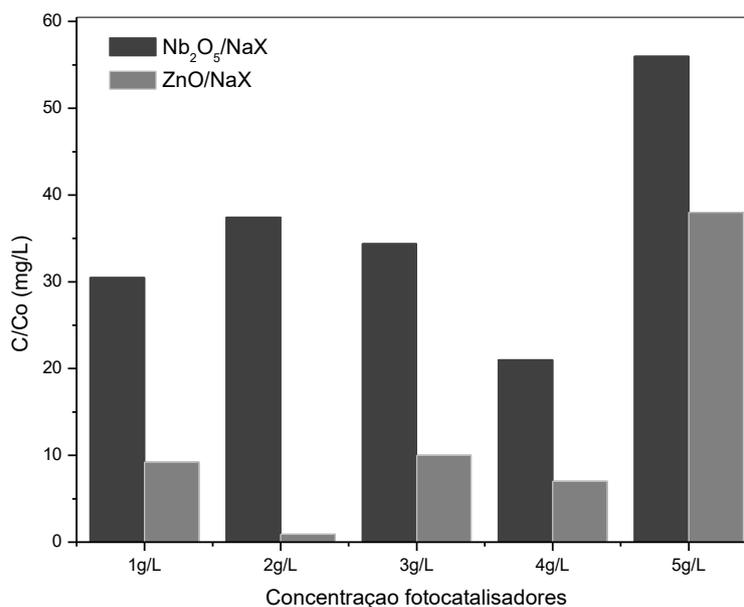
Diante dos resultados fotocatalíticos apresentados, supõe-se que a agitação magnética pode ter influenciado no transporte de massa do fotocatalisador dentro do reator diminuindo sua área superficial exposta, conforme demonstrado na Figura 7-7, o que conseqüentemente reduziu sua atividade catalítica. Ademais, não se pode desprezar a geometria do reator, visto que a absorção de luz do fotocatalisador foi reduzida pela coluna espessa da solução e sua cor escura.

Figura 7-7 - Representação do transporte de massa da zeólita suportada dentro do reator fotocatalítico.



Os dados da análise de carbono orgânico total são apresentados na Figura 7-8. Pode-se notar que os valores obtidos de COT estão em consonância com as porcentagens de descoloração alcançadas. O suporte com pentóxido de nióbio dosado em 5 g/L na reação alcançou uma mineralização de 56%, enquanto que, o zinco/NaX atingiu apenas 22% de mineralização. Diante disso, nota-se que o fotocatalisador $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaX}$ foi mais eficiente que o ZnO , mesmo ambos terem alcançado elevada eficiência em 300 min. As menores porcentagens de descoloração, 9% para $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaX}$ e 14% para ZnO/NaX foram obtida na dosagem de 4 g/L, no entanto a mineralização do pentóxido nióbio foi 4 vezes maior que a mineralização do ZnO/NaX . Na dosagem de 2 g/L de fotocatalisador, o óxido de zinco obteve 2% de mineralização enquanto que o óxido de nióbio (V) suportado reduziu a concentração de COT em 36%.

Figura 7-8 - Mineralização da solução de corante utilizando diferentes concentrações de Nb_2O_5 e ZnO/NaX .



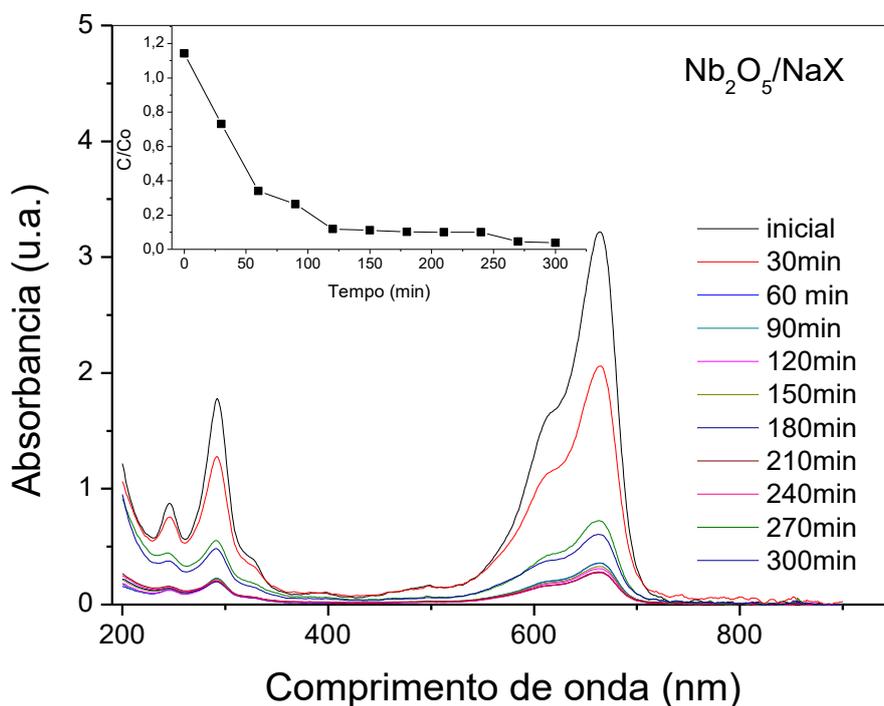
Dentre os fotocatalisadores suportados o óxido de nióbio (V) foi o que melhor desempenhou sua atividade fotocatalítica, tanto na descoloração quanto a mineralização do composto orgânico.

7.4.3 Influência da geometria do foto-reator

7.4.3.1 Foto-reator sem agitação, lâmpada UV acima do volume da solução de corante de 100 mL.

Os fotocatalisadores, $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaX}$, ZnO/NaX e $\beta\text{-FeOOH}/\text{NaX}$ na concentração de 5g/L foram testados em 100 mL de solução de corante, conforme apresentado na Figura 7-2. A Figura 7-9 representa a descoloração fotocatalítica do corante azul de metileno utilizando $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaX}$, onde observa-se que a reação alcançou 90% de descoloração em 150 min, com cinética de reação de primeira ordem (Tabela 7-3). A Figura 7-9 demonstra os espectros de absorção do corante variando no comprimento de onda entre 190 a 900nm. Percebe-se que ao longo da reação de 5 horas, a absorção do espectro no comprimento de onda igual a 664nm foi reduzido. Também, nota-se a redução da absorbância no comprimento de onda igual a 300nm, que provavelmente possa a se referir a algum composto aromático constituinte do corante.

Figura 7-9 - Descoloração fotocatalítica por $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaX}$ de 100mL de solução de corante azul de metileno.



A Figura 7-10 apresenta a descoloração do corante azul de metileno pelo ZnO suportado na zeólita. Utilizando ZnO/NaX no teste com 100 mL de solução em 90 minutos houve a redução de 50% da concentração, valores retratados na Tabela 7-3. Contudo, pode-se notar também, um aumento no pico de absorbância no comprimento de onda menor que 250 nm da faixa do UV. Provavelmente, houve a formação de intermediários aromáticos.

$\beta\text{-FeOOH}/\text{NaX}$ degradou o corante 98% em 210 minutos de reação como mostra a Figura 7-11. A degradação alcançada pelo $\beta\text{-FeOOH}/\text{NaX}$ foi maior do que alcançada pelo $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaX}$. Porém, a remoção de 50% do corante foi mais tardia, comparado à degradação do corante utilizando o fotocatalisador suportado, $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaX}$.

Figura 7-10 - Descoloração fotocatalítica por 10% ZnO/NaX de 100 mL de solução de corante azul de metileno.

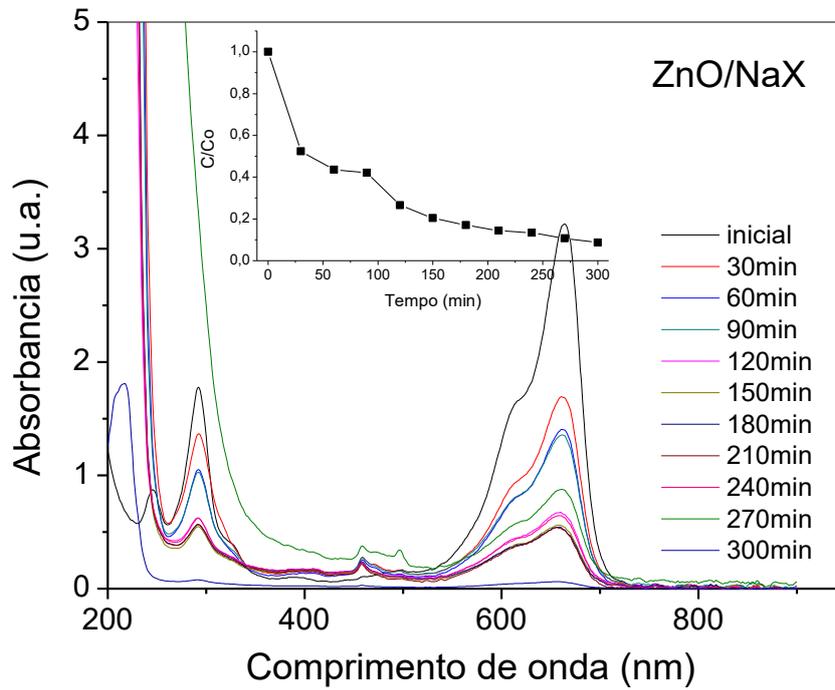


Figura 7-11 - Descoloração fotocatalítica por 10% β -FeOOH/NaX de 100mL de solução de corante azul de metileno.

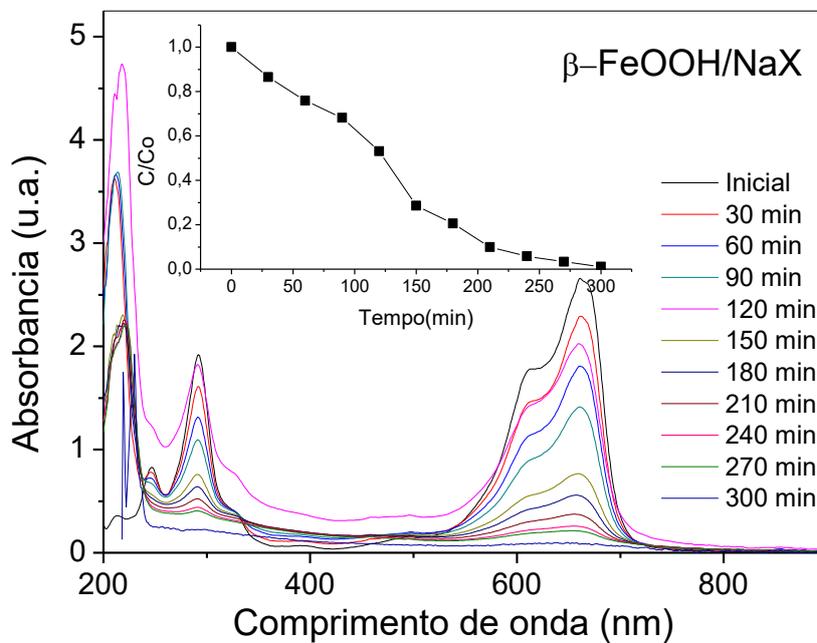


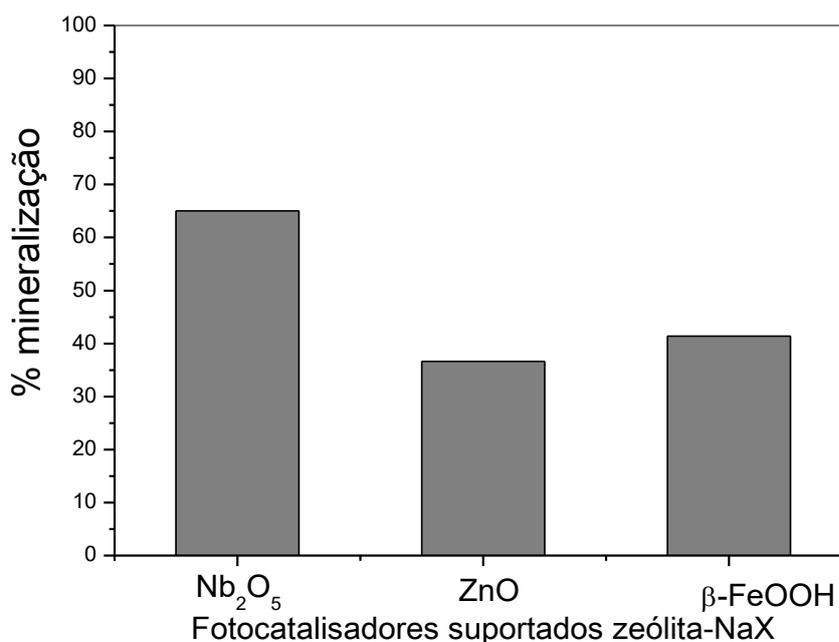
Tabela 7-3 – Parâmetros cinéticos da reação fotocatalítica utilizando Nb₂O₅/NaX, ZnO/NaX e β-FeOOH na dosagem de 5g/L.

| Catalisador 5 g.L ⁻¹ | Descoloração do corante (%) | k (min ⁻¹) | R ² | T _{1/2} (min ⁻¹) |
|------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|----------------|--|
| Nb ₂ O ₅ | 93 | 1,23x10 ⁻³ | 0,9621 | 56 |
| ZnO | 91 | 7,42x10 ⁻³ | 0,9589 | 93 |
| β-FeOOH | 98 | 5,21x10 ⁻³ | 0,9470 | 133 |

Em suma, os ensaios com menor volume de solução de corante resultaram em uma melhora na eficiência de descoloração para o fotocatalisador, ZnO/NaX. Este fato pode estar relacionado com a superfície de exposição do fotocatalisador uma vez que este permaneceu completamente distribuído no fundo do reator na ausência de agitadores, levando em conta uma menor lâmina (altura) de solução de corante.

Com efeito, da degradação, pentóxido de nióbio proporcionou a mineralização de 65% do corante, seguida pelo β-FeOOH/NaX com 40% e óxido de zinco com 37%, segundo a Figura 6.12.

Figura 7-12 - Porcentagem de mineralização do corante utilizando Nb₂O₅/NaX, ZnO/NaX e β-FeOOH.



7.4.3.2 Foto-reator com agitação, lâmpada UV-Vis submersa em 1000 mL

Os fotocatalisadores suportados apresentaram bom desempenho na descoloração do corante AM. Visualizando a Figura 7-13, percebe-se que dentre os fotocatalisadores, $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaX}$ se mostrou mais ativo na degradação da solução com 95% de degradação em 120 minutos de reação. A degradação alcançada pelo $\beta\text{-FeOOH}/\text{NaX}$ e ZnO/NaX foi de 80% em 210 minutos de reação.

A configuração do reator não comprometeu significativamente a atividade fotocatalítica, usando a dosagem de 5g/L de fotocatalisador e agitação. No entanto, sob o mesmo ponto de vista, todos os fotocatalisadores apresentaram melhor desempenho no reator com 100 mL solução de corante. O corante AM foi mineralizado em 56% utilizando $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaX}$, 38% com $\beta\text{-FeOOH}/\text{NaX}$ e 35% com ZnO/NaX , conforme demonstrado na Figura 7-14

Figura 7-13 – Desempenhos dos fotocatalisadores suportados sob-radiação UV-Vis submersa em solução.

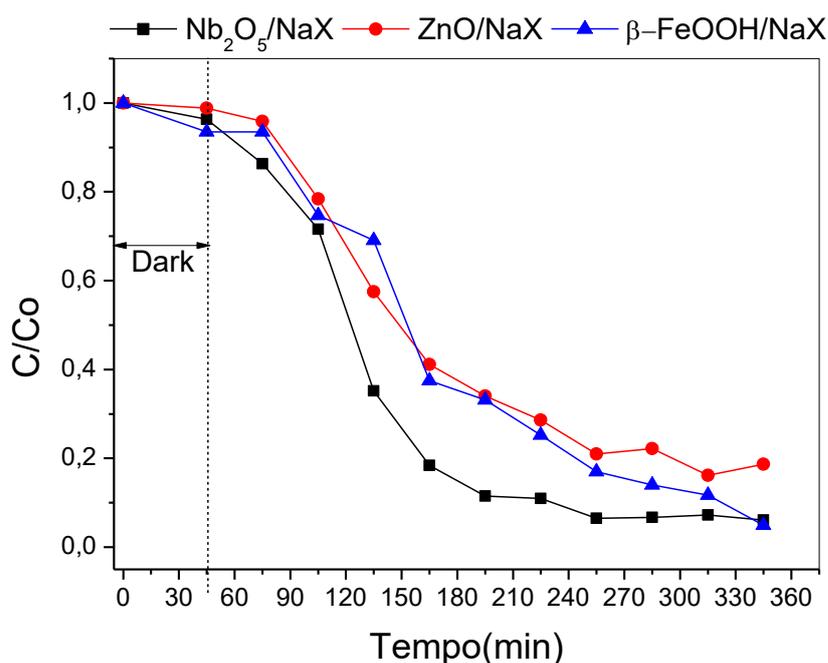
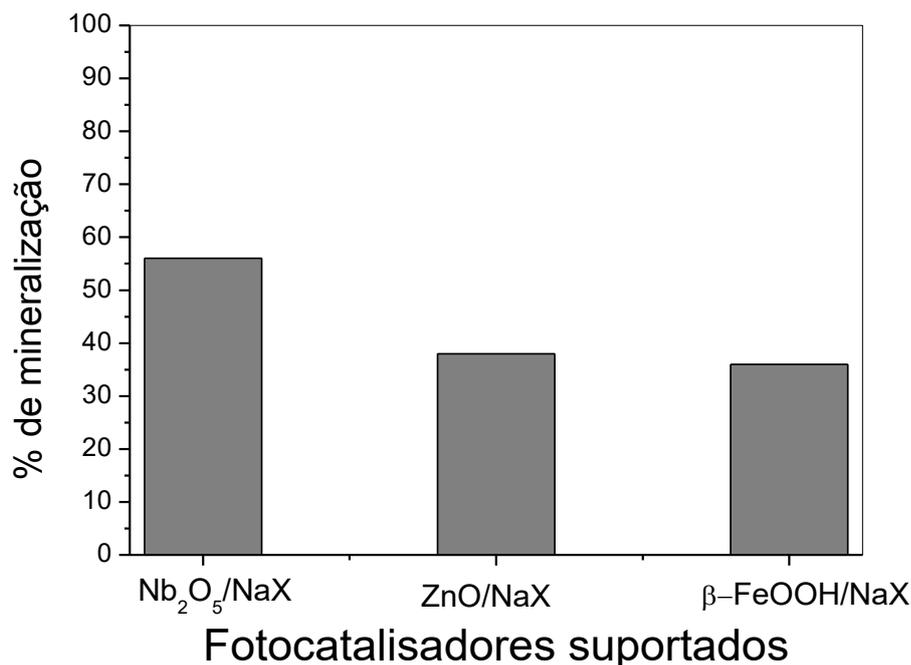


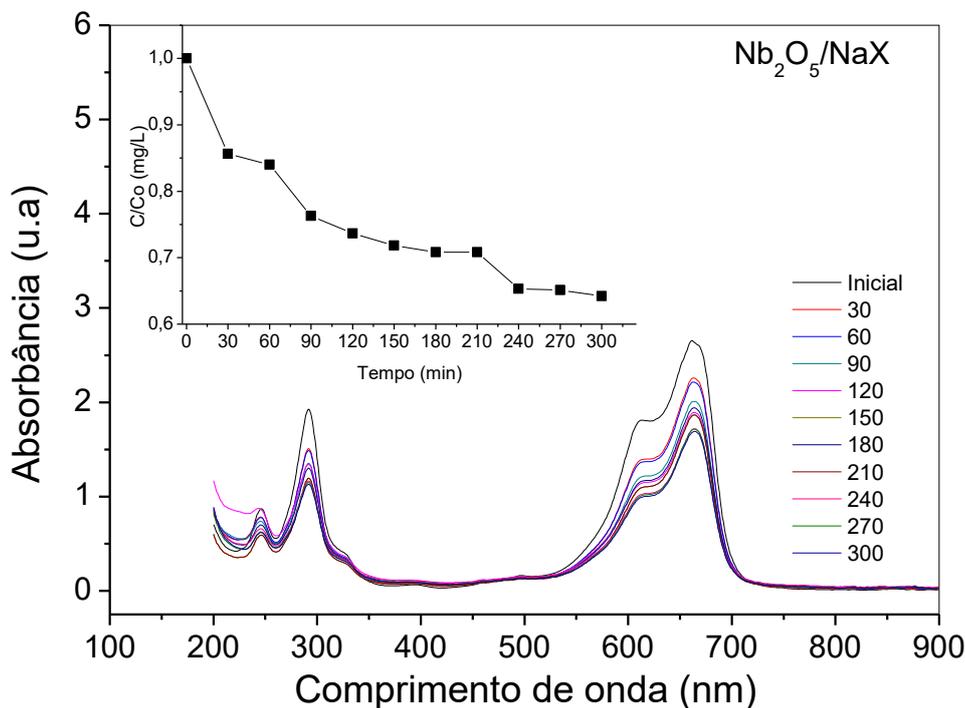
Figura 7-14 – Porcentagem de mineralização da solução de corante (1000 mL com lâmpada submersa) utilizando $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaX}$, ZnO/NaX e $\beta\text{-FeOOH}/\text{NaX}$.



7.4.3.3 Foto-reator com agitação, lâmpada Vis submersa em 1000 mL;

Os três fotocatalisadores foram submetidos à reação com radiação visível na descoloração do corante azul de metileno, nas mesmas condições reacionais da reação utilizando lâmpada com radiação luminosa UV/Vis. A Figura 7.15 mostra o espectro de varredura e a cinética de descoloração do corante utilizando $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NaX}$. O fotocatalisador atingiu 36% de descoloração no tempo de 300 min de reação e cinética de reação primeira ordem com tempo de meia vida em 537 minutos apresentado na Tabela 7-4. No espectro de varredura é notável a redução do pico de absorbância no comprimento de onda igual a 664 nm indicando a redução da cor. Pode-se observar que houve redução do pico de absorbância no comprimento de onda igual a 245 e 290 nm, provavelmente composto aromático presente na solução do corante.

Figura 7-15 - Espectro de varredura do corante azul de metileno utilizando o fotocatalisador suportado em NaX com 10% Nb₂O₅



A descoloração fotocatalítica do corante utilizando ZnO/NaX diminuiu apenas 23% da cor (Figura 7-16) assumindo a cinética de primeira ordem e tempo de meio vida em 900 minutos conforme pode-se observado na Tabela 7-4. No espectro pode-se notar que no comprimento de onda entre 190 nm a 300 nm houve um aumento expressivo na absorvância, ao contrário da reação utilizando óxido de nióbio (V). A utilização do fotocatalisador com ZnO, pode ter favorecido a formação de subprodutos com absorção de luz nestes comprimentos de onda. De fato, a impregnação do ZnO no suporte NaX não alterou a banda eletrônica do semiconductor como foi explicado no capítulo 4 deste trabalho, o que explica o desempenho fotocatalítico do mesmo sob radiação visível.

β -FeOOH/NaX (Figura 7-17) irradiado por fótons de energia visível em 300 minutos de reação conseguiu descolorir a solução de corante em 54%, alcançando um boa atividade fotocatalítica. Observou-se que o comportamento do β -FeOOH/NaX foi semelhante ao Nb₂O₅/NaX em se tratando da redução dos referidos compostos que absorvem espectro de luz no comprimento de onda entre 190 nm a 300 nm. As sínteses de ambos fotocatalisadores derivaram mudanças nas bandas eletrônicas favorecendo a absorção de fótons de energia visível.

Figura 7-16 - Espectro de varredura do corante Azul de Metileno utilizando fotocatalisador suportado em NaX com 10% ZnO.

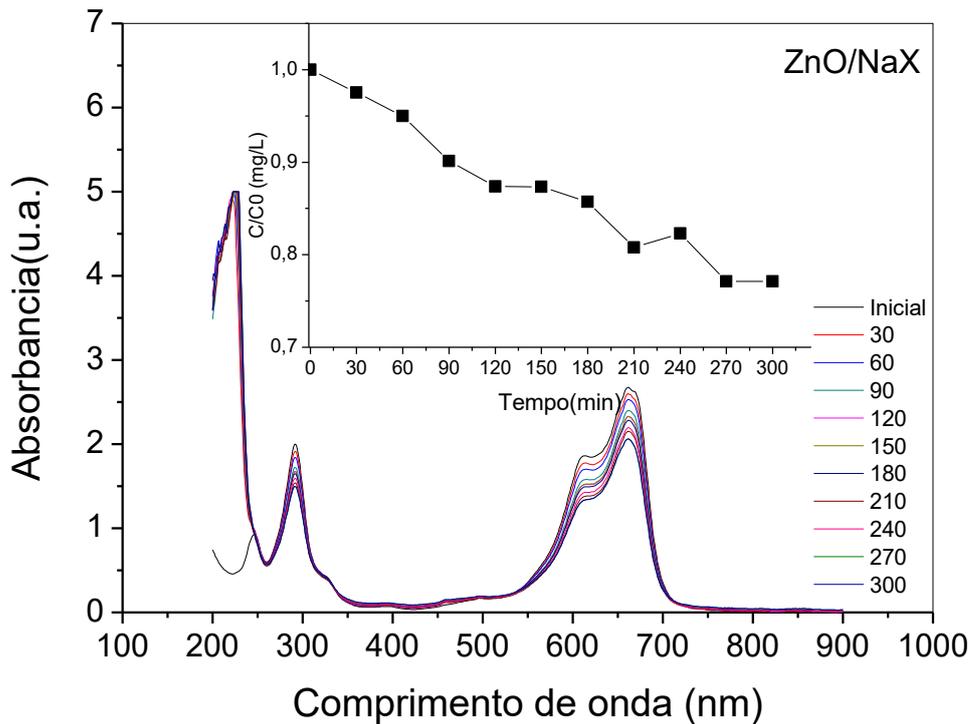


Tabela 7-4 - Parâmetros cinéticos da reação fotocatalítica utilizando Nb₂O₅/NaX e ZnO/NaX sob radiação visível

| Catalisador 5 g.L ⁻¹ | Descoloração do corante (%) | k (min ⁻¹) | R ² | T _{1/2} (min ⁻¹) |
|------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|----------------|--|
| Nb ₂ O ₅ | 36% | 1,29X10 ⁻³ | 0,09284 | 537 |
| ZnO | 23% | 7,70X10 ⁻⁴ | 0,9606 | 900 |
| β-FeOOH | 54% | 2,45X10 ⁻³ | 0,98993 | 282 |

A análise da Figura 6-18 permite constatar que o suporte com fase ativa de nióbio (V) e β-FeOOH alcançaram uma mineralização em 40%. Nb₂O₅/NaX apesar de ter removido apenas 36% da cor removeu a quantidade de carbono orgânico total da solução tanto quanto o β-FeOOH. Já o fotocatalisador, óxido de zinco, não alcançou a mineralização significativamente.

Figura 7-17 - Espectro de varredura do corante Azul de Metileno utilizando fotocatalisador suportado em NaX com 10% β -FeOOH

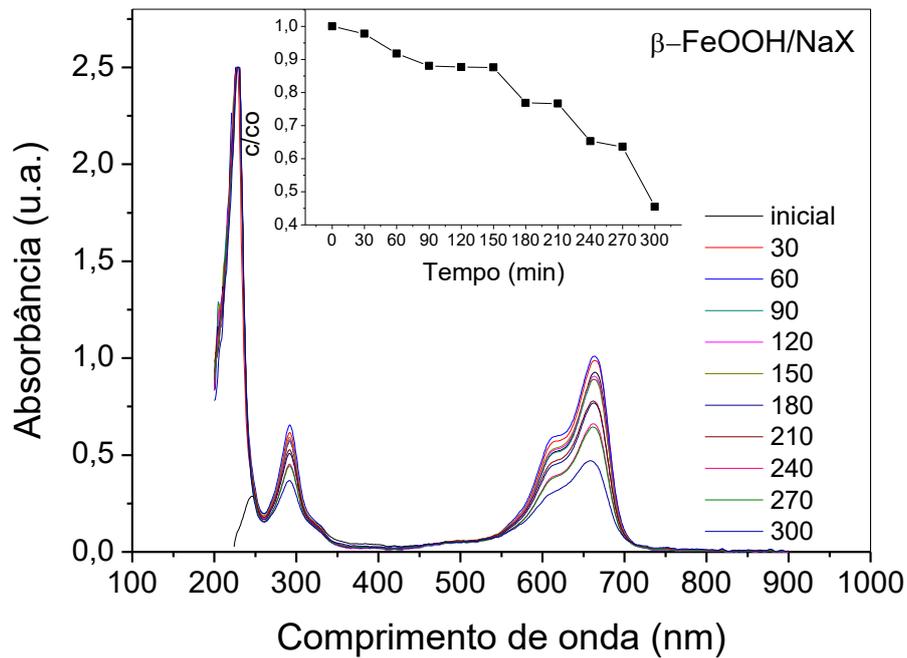
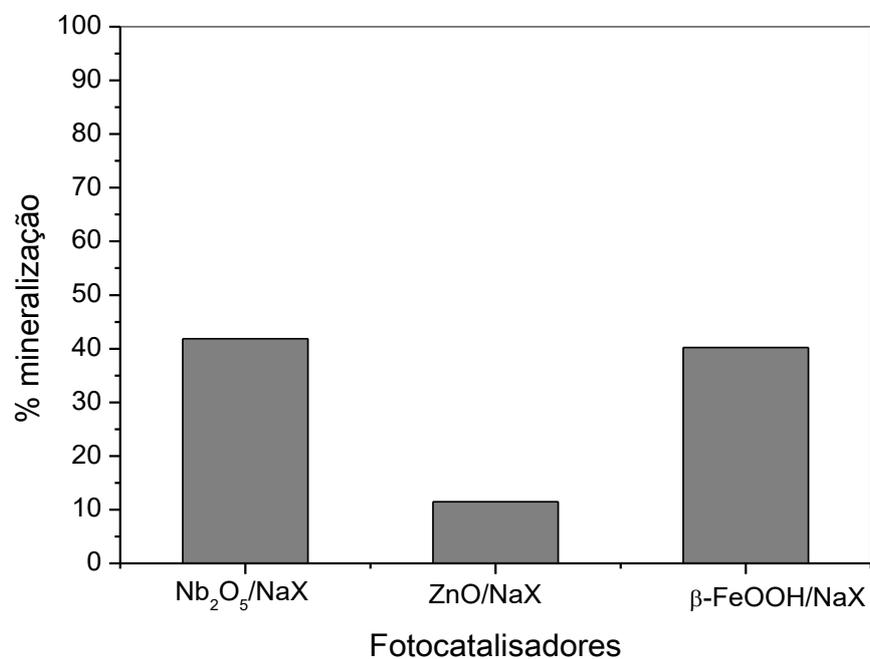


Figura 7-18 - Porcentagem de mineralização do corante utilizando Nb_2O_5/NaX , ZnO/NaX e β -FeOOH/NaX sob radiação visível.



7.4.4 Aplicação fotocatalítica do Nb₂O₅/NaX otimizado por processo térmico

A impregnação do Nb no suporte NaX produziu fotocatalisador do tipo Nb₂O₅/NaX com banda eletrônica modificada e absorção de fótons de energia visível, como foi visto no capítulo 4. Na tentativa de aperfeiçoar a síntese e melhorar o desempenho da atividade fotocatalítica utilizando radiação solar, duas formas de tratamento térmico foram testadas no suporte impregnado com nióbio. A temperatura designada como T1 refere-se ao fotocatalisador formado no forno tubular à temperatura de 500°C contínuo por 3 horas e a temperatura designada T2 indica que a formação do fotocatalisador se deu no forno tubular com rampa de aquecimento, variando de 100°C por 1 hora e 500°C por 3 horas seguidas.

Os resultados dos testes fotocatalíticos (Figura 7-19) utilizando energia visível demonstraram que o Nb₂O₅/NaX T1 apresentou melhor eficiência fotocatalítica na degradação do corante, visto que, em 210 minutos de reação conseguiu descolorir 60% da solução e mineralizou 75% da solução de corante. Inesperadamente, o resultado de mineralização da solução utilizando Nb₂O₅/NaX –T2 foi 15%, valores representados na Figura 6-20.

Figura 7-19 – Porcentagem de degradação com radiação visível utilizando Nb₂O₅/NaX – T1 e Nb₂O₅/NaX – T2

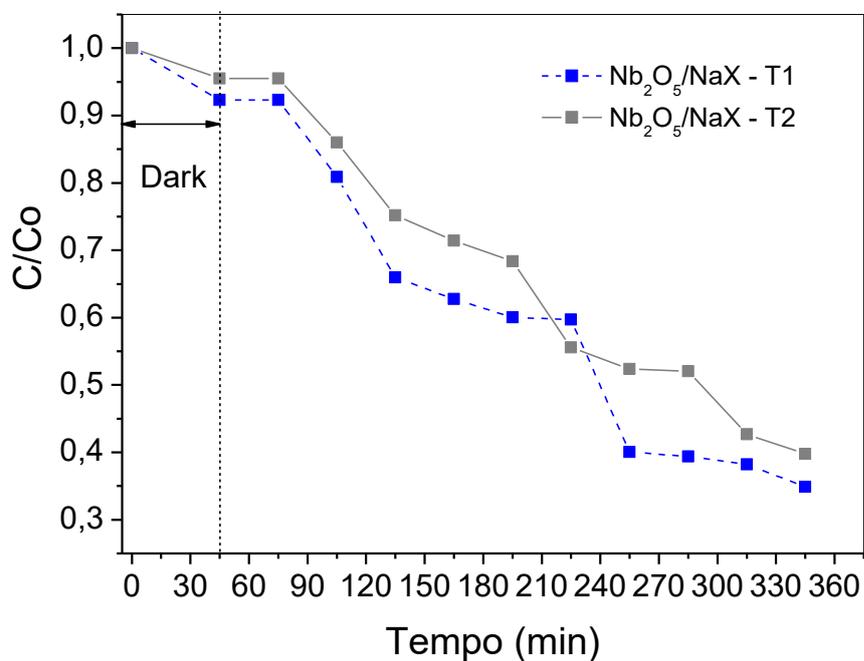
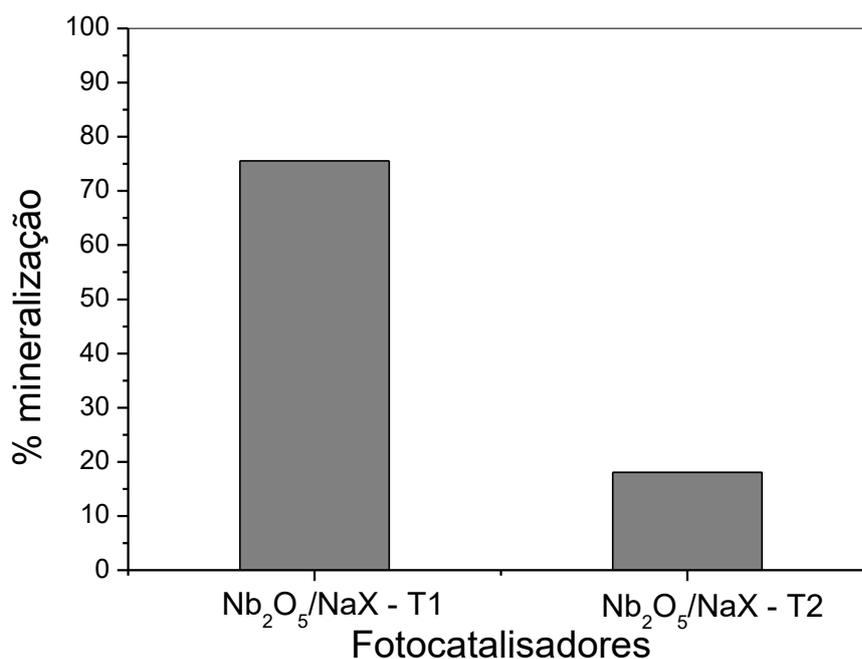


Figura 7-20 – Porcentagem de mineralização do corante sob radiação visível



7.5 Conclusão

Após análise dos resultados apresentados é possível concluir que:

- a variação do volume da solução dentro reator não interferiu significativamente na degradação do corante pelos fotocatalisadores;
- a agitação dos fotocatalisadores suportados foi um fator dificultador na avaliação da influência da dosagem de fotocatalisador na degradação do corante;
- das concentrações de fotocatalisadores estudadas, a concentração de 5g/L obteve melhor desempenho em todos os testes fotocatalíticos;
- o fotocatalisador Nb₂O₅/NaX foi o que apresentou melhor eficiência fotocatalítica tanto para energia UV-Vis quanto para energia visível, alcançado 95% de descoloração e 56% de mineralização para UV-Vis, e 36% de descoloração e 40% de COT para Vis;
- o processo térmico T1 no forno tubular favoreceu a formação do Nb₂O₅/NaX com melhor desempenho do que o Nb₂O₅/NaX sintetizado na mufla, é evidente a eficiência deste fotocatalisador quando se compara o percentual de carbono orgânico total removido.

7.6 Referência Bibliográfica

AHMED, S.; RASUL, M. G.; BROWN, R.; HASHIB, M. A. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *Journal of Environmental Management*, v. 92, n. 3, p. 311-330, 2011.

BOLTON, J. R.; STEFAN, M. I.; SHAW, P.-S.; LYKKE, K. R. Determination of the quantum yields of the potassium ferrioxalate and potassium iodide-iodate actinometers and a method for the calibration of radiometer detectors. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 222, n. 1, p. 166-169, 2011.

GANDHI, V. G.; MISHRA, M. K.; RAO, M. S.; KUMAR, A.; JOSHI, P. A.; SHAH, D. O. Comparative study on nano-crystalline titanium dioxide catalyzed photocatalytic degradation of aromatic carboxylic acids in aqueous medium. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 17, n. 2, p. 331-339, 2011.

GU, J.; DONG, D.; KONG, L.; ZHENG, Y.; LI, X. Photocatalytic degradation of phenanthrene on soil surfaces in the presence of nanometer anatase TiO₂ under UV-light. *Journal of Environmental Sciences*, v. 24, n. 12, p. 2122-2126, 2012.

GUNLAZUARDI, J.; LINDU, W. A. Photocatalytic degradation of pentachlorophenol in aqueous solution employing immobilized TiO₂ supported on titanium metal. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 173, n. 1, p. 51-55, 2005.

LAZAU, C.; RATIU, C.; ORHA, C.; PODE, R.; MANEA, F. Photocatalytic activity of undoped and Ag-doped TiO₂-supported zeolite for humic acid degradation and mineralization. *Materials Research Bulletin*, v. 46, n. 11, p. 1916-1921, 2011.

NENAVATHU, B. P.; RAO, A. V. R. K.; GOYAL, A.; KAPOOR, A.; DUTTA, R. K. Synthesis, characterization and enhanced photocatalytic degradation efficiency of Se doped ZnO nanoparticles using trypan blue as a model dye. *Applied Catalysis A: General*, n. 0, 2013.

OZ, M.; LORKE, D. E.; PETROIANU, G. A. Methylene blue and Alzheimer's disease. *Biochemical Pharmacology*, v. 78, n. 8, p. 927-932, 2009.

SANGCHAKR, B.; HISANAGA, T.; TANAKA, K. Photocatalytic degradation of sulfonated aromatics in aqueous TiO₂ suspension. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 85, n. 1-2, p. 187-190, 1995.

SUCHITHRA, P. S.; SHADIYA, C. P.; MOHAMED, A. P.; VELUSAMY, P.; ANANTHAKUMAR, S. One-pot microwave mediated growth of heterostructured ZnO-AlSi as a potential dual-function eco-catalyst for treating hazardous pollutants in water resources. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 130-131, n. 0, p. 44-53, 2013.

SUN, M.; LI, D.; ZHANG, W.; CHEN, Z.; HUANG, H.; LI, W.; HE, Y.; FU, X. Rapid microwave hydrothermal synthesis of ZnGa₂O₄ with high photocatalytic activity toward aromatic compounds in air and dyes in liquid water. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 190, n. 0, p. 135-142, 2012.

ZHU, Z.; ZHAO, Q.; LI, X.; LI, Y.; SUN, C.; ZHANG, G.; CAO, Y. Photocatalytic performances and activities of ZnAl₂O₄ nanorods loaded with Ag towards toluene. *Chemical Engineering Journal*, v. 203, n. 0, p. 43-51, 2012.