

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

DESENVOLVIMENTO DE FOTOCATALISADORES
SOLARES À BASE DE FERRO E NIÓBIO PARA
REMOÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS EM
ÁGUAS E EFLUENTES

Marília Cleto Meirelles Ribeiro

Belo Horizonte

2018

**DESENVOLVIMENTO DE FOTOCATALISADORES
SOLARES À BASE DE FERRO E NIÓBIO PARA
REMOÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS EM
ÁGUAS E EFLUENTES**

Marília Cleto Meirelles Ribeiro

Marília Cleto Meirelles Ribeiro

**DESENVOLVIMENTO DE FOTOCATALISADORES
SOLARES À BASE DE FERRO E NIÓBIO PARA
REMOÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS EM
ÁGUAS E EFLUENTES**

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

Orientador: Mônica Maria Diniz Leão

Co-orientador: Camila Costa de Amorim Amaral

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2018

R484d

Ribeiro, Marília Cleto Meirelles.

Desenvolvimento de fotocatalisadores solares à base de ferro e nióbio para remoção de compostos orgânicos em águas e efluentes [manuscrito] / Marília Cleto Meirelles Ribeiro. - 2018.

xviii, 153 f., enc.: il.

Orientadora: Mônica Maria Diniz Leão.

Coorientadora: Camila Costa de Amorim Amaral.

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

Apêndice: f. 153.

Bibliografia: f. 140-152.

1. Engenharia sanitária - Teses. 2. Meio ambiente - Teses.
3. Carbendazim - Teses. 4. Fotocatálise - Teses. I. Leão, Mônica Maria Diniz. II. Amaral, Camila Costa de Amorim. 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

Desenvolvimento de Fotocatalisadores Solares À Base de Ferro e Nióbio Para
Remoção de Compostos Orgânicos Em Águas e Efluentes

MARÍLIA CLETO MEIRELLES RIBEIRO

Tese defendida e aprovada pela banca examinadora constituída pelos Senhores:

Profª MÔNICA MARIA DINIZ LEÃO

Profª CAMILA COSTA DE AMORIM AMARAL

Profª LISETE CELINA LANGE

Profª FLAVIA CRISTINA CAMILO MOURA

Profª NADIA REGINA CAMARGO FERNANDES

Profª REGINA DE FÁTIMA PERALTA MUNIZ MOREIRA

Prof. JOAQUIM LUÍS BERNARDES MARTINS DE FARIA

Aprovada pelo Colegiado do PG SMARH

Prof. Antonio Teixeira de Matos
Coordenador

Versão Final aprovada por

Profª. Mônica Maria Diniz Leão
Orientadora

Belo Horizonte, 06 de agosto de 2018.

“O Doutorado é um momento em que as pessoas trabalham por conta própria. Um projeto de Doutorado é, quase por definição, um solitário caminho de trabalho em sua pesquisa particular e específica. Seu projeto não terá muito a ver com seus colegas e poderá ser assustador ter que enfrentar problemas dos quais ninguém mais ouviu falar!” (PARTRIDGE, 2018)

A tradução livre de um trecho do autor do *blog ErrantScience: Irreverent Science Blogging Every Wednesday* reflete bem um sentimento frequente de quase todo pós-graduando. Talvez estes quatro anos de Doutorado sejam o período mais solitário de um pesquisador.

No entanto, não se faz ciência sozinho. E seria impossível chegar até aqui se não fosse pela colaboração de uma extensa lista de pessoas que, de forma direta ou indireta, contribuíram para o sucesso e execução desse projeto, a quem manifesto meus sinceros agradecimentos:

À minha orientadora, Professora Mônica Leão, pela oportunidade de mais esta parceria, pelo exemplo e referência como pesquisadora, pela sua confiança e pela prontidão sempre que solicitei sua intervenção.

À minha co-orientadora, Professora Camila Amorim, pela proposição do tema, pela sua assistência, por possibilitar meu desenvolvimento e pelas inúmeras ideias de melhorias que levaram ao aperfeiçoamento deste trabalho.

À Professora Regina Moreira, pela sua experiência, disposição e colaboração com inovações e discussão de resultados, especialmente durante seu estágio de pesquisador visitante na UFMG, e por providenciar as análises térmicas realizadas no EQA/UFSC.

Ao Professor Luiz Oliveira, pela sua cooperação essencial, principalmente na primeira parte deste trabalho, ajudando com o esclarecimento de tantas dúvidas iniciais, e até o final, viabilizando a realização das análises Mössbauer, BET e *DRS* no DQ/UFMG.

À Professora Nádia Fernandes, pela leitura minuciosa do projeto e contribuições na etapa de Qualificação, pela sua participação muito construtiva e pelas diversas sugestões que foram desenvolvidas e incorporadas na segunda parte deste trabalho.

Aos Professores Liséte Lange, Flávia Moura e Joaquim Faria, por suas observações valiosas e pelas correções para o aprimoramento da versão final desta tese.

À Professora Andréia Henriques do DEMIN/UFMG e ao Técnico Samuel Lima, do DEMET/UFMG, pela realização das análises de DRX, pela ajuda na interpretação dos difratogramas e pela busca incansável nos bancos de dados para identificação dos picos.

Ao Centro de Microscopia da UFMG, pelas análises de MEV/*EDS*, em especial à Raquel Souza pela preparação das amostras com seu jeito sempre atencioso e cuidadoso, e ao Frederico Costa, pela disposição e empenho em me ajudar a captar as melhores imagens.

À turma do DQ - Ana Pacheli, Izabela Padula, Poliane Chagas, Talita Souza e Victor Freitas - pelo acolhimento, pelo empenho de seu tempo para a realização das minhas análises, pela ajuda na discussão dos resultados, pelas conversas e convites para os lanchinhos no Lab 147.

Às alunas bolsistas de iniciação científica que participaram ativamente em diferentes fases deste projeto, Maria Lygia Barbosa, Natália Sinisterra, Débora Dias e Karoline Ferreira, pela dedicação intensa, comprometimento e qualidade do trabalho, e pelos laços de amizade que tecemos dia a dia.

A todos os membros do GruPOA, especialmente: Fer, Sue, Lulu, Cacá, Rafa, Liz, Nic, Luiz, San, Dri, Lídia e Pedrinho, que nestes quatro anos compartilharam tudo comigo. Foi com vocês que passei a maior parte do meu tempo. Dividimos nossas curiosidades, contentamentos, entusiasmos e conquistas. Nos fortalecemos a cada café com bolo sem glúten e pão de queijo, e assim resistimos às frustrações, ansiedades e momentos de desânimo, curados à base de *science jokes*, horóscopo, receitas, artigos científicos bafônicos, cursos *online* e oportunidades de trabalho compartilhados. Construímos uma história especial e inesquecível, para toda vida. Vocês se tornaram uma família. Obrigada por fazerem felizes todos os meus dias na salinha 4626.

Aos demais alunos de IC, Mestrado e Doutorado, usuários dos Labs 4542, 4544, 4546, 4551, 4554 e 4557 do DESA/UFMG, por compartilhar as bancadas, vidrarias e instrumentos, sempre que pedi para fazer “só mais uma análise, rapidinho!”.

À Equipe Técnica do DESA/UFMG, Cíntia Leal, Érico Soares, Gabriel Souza e Lucilaine Santos, pela disponibilização de materiais, equipamentos e laboratórios, e pela receptividade todas as vezes que requisitei auxílio.

Ao PPG-SMARH/UFMG, meus agradecimentos aos secretários Julio Esteves, Lucas Oliveira e Eliane Pereira, pela cordialidade e ajuda nos trâmites administrativos; aos demais funcionários, pelos sorrisos constantes e palavras nos corredores, que tornaram meus passos mais leves; e a todos os professores do Programa que contribuíram para me proporcionar preparação, formação e desenvolvimento como pesquisadora.

Ao CNPq, pelo auxílio financeiro na concessão de bolsa de Doutorado-GD e taxa de bancada, através do Edital de Cotas do Programa de Pós-Graduação (processo 156046/2014-8).

Finalmente, agradeço aos meus amigos e familiares que com muita paciência e carinho me deram todo o apoio e incentivo para seguir por estes quatro anos com paz e serenidade. A meu pai, Magno, minha madrastra Cristiane, meus irmãos Elisa, Pedro e Eduardo, minha cunhada Carlena e meu sobrinho Felipe, pela alegria de tê-los em minha vida. À minha mãe, Claudia, e ao meu querido Julian, que de muito perto me acompanharam, agradeço pelo amor incondicional, encorajamento e inspiração.

A vocês, que fizeram este caminho comigo, dedico este trabalho.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo o estudo e desenvolvimento de rotas de síntese para a produção de fotocatalisadores solares à base de Fe/Nb, visando a sua aplicação em larga escala na fotodegradação de contaminantes de preocupação emergente em águas e efluentes. Na primeira parte, 10 fotocatalisadores foram produzidos por diferentes rotas e um em especial (R2-A) se destacou por uma inovação no método convencional de co-precipitação. Considerado candidato para aplicação em fotocatalise solar, o material exibiu eficiência global no processo combinado (adsorção + fotólise + fotocatalise) de 55% nos testes com o composto modelo (azul de metileno) e radiação UVA-Vis. Sob luz solar, o desempenho do fotocatalisador aumentou para 95%. As diferenças do espectro de irradiância da lâmpada e do sol explicaram as variações obtidas nos ensaios. A associação entre a síntese, a caracterização e os testes de fotodegradação foi capaz de demonstrar intensa correlação entre as propriedades obtidas em decorrência das diferentes rotas aplicadas e o desempenho fotocatalítico dos materiais produzidos. Na segunda parte do trabalho, a proposta de melhoramento dos fotocatalisadores a partir da pelotização com boehmita gel para degradação de um contaminante de preocupação emergente (carbendazim) foi confirmada. Entretanto, um novo cenário se abriu diante da mudança do composto alvo e das condições do processo. Dentre os cinco fotocatalisadores pelotizados, um dos que a princípio havia apresentado menor eficiência (C4-B) despontou com melhor desempenho, na dosagem ótima de 1 g/L e remoção de carbendazim superior a 40% ocorrendo logo nos primeiros 15 minutos de reação. Foi demonstrada predominância da fotodegradação por mecanismo clássico (via radicais HO•) e baixa influência da adsorção, que não foi favorecida pelo pH reacional. O fotocatalisador apresentou resistência mecânica e eficiência por três ciclos seguidos, porém com redução de desempenho a cada reutilização. O teste de repetibilidade da rota de síntese produziu *pellets* com 100% de aproveitamento e variação de massa desprezível após o teste de resistência; no entanto, foram observadas alterações em suas propriedades que provocaram redução de seu desempenho. A abordagem do conceito de rendimento fotocatalítico no espaço-tempo se mostrou adequada como referência para comparação dos diferentes reatores utilizados e demonstrou maior rendimento para o processo solar em escala semi-piloto, seguido pelo simulador solar, e pelo reator de bancada com radiação UVA-Vis. A partir dos resultados, uma série de considerações puderam ser levantadas diante dos desafios da fotocatalise.

Palavras-chave: fotocatalise solar, síntese e caracterização, novos fotocatalisadores, melhoramento fotocatalítico, contaminantes de preocupação emergente, carbendazim.

ABSTRACT

The present study aimed at the development of Fe/Nb-based solar photocatalysts for the degradation of contaminants of emerging concern from water and wastewater in large scale. In the first stage, 10 photocatalysts were synthesized using different synthesis routes. One of these materials (photocatalyst R2-A) was distinctive considering an innovation pertaining to the conventional co-precipitation method. Among all of the materials developed, R2-A achieved 55% global removal of methylene blue, a model compound used for experiments under artificial UVA-Vis irradiation, thus being one of the strongest candidates for solar photocatalysis. Indeed, under solar irradiation, the effectiveness of R2-A increased up to 95%. Variations between the performances of the photocatalysts under UVA-Vis irradiation compared to solar irradiation were linked to differences on the spectrum of each light source. The association between the different synthesis methods, characterization and photocatalytic activity during degradation assays showed expressive correlations between the applied route and the composition, morphology, texture, and optical properties of each material with the photocatalytic performance. In the second stage of this study, the aim was to enhance the performance of materials developed during stage one by pelletizing photocatalysts using bohemite gel as a binding agent. Enhanced activity was confirmed by testing the degradation of a contaminant of emerging concern. However, the change in the target compound and in the operational conditions revealed a new perspective related to the photocatalytic process. Among the five pelletized materials, one of the photocatalysts which initially showed low efficiency (photocatalyst C4-B) achieved the best performance in an optimum load of $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, reaching more than 40% degradation of carbendazim within the first 15 minutes of reaction. This result was associated to the classical oxidative mechanism (via $\text{HO}\cdot$ radicals) and low adsorption rate, which was not favored by the pH. Pelletized photocatalyst showed resistance and efficiency in three different reaction cycles with some decay in performance after each cycle. The repeatability test confirmed the viability of all of the pellets produced with negligible mass deviation after the resistance test. Although, some changes in the characteristics of the material were noticed and led to a decrease in its performance. The concept of photocatalytic space-time yield was adopted as a benchmark for the comparison of each photo reactor used for the degradation of carbendazim and demonstrated higher yield for the semi-pilot solar reactor, followed by the solar simulator and the bench scale reactor (UVA-Vis). Results obtained in this study guided to some remarks considering the challenges to be faced by photocatalysis.

Keywords: solar photocatalysis, synthesis and characterization, new photocatalysts, photocatalytic improvement, contaminants of emerging concern, carbendazim.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xiii
LISTA DE TABELAS.....	xv
LISTA DE EQUAÇÕES	xvi
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	xvii
1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3 REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	4
3.1.1 <i>Fundamentos de fotocatalise</i>	4
3.1.2 <i>Fotocatalisadores clássicos</i>	7
3.1.3 <i>Óxidos de ferro</i>	8
3.1.4 <i>Óxidos de nióbio</i>	9
3.2 NOVOS FOTOCATALISADORES.....	10
3.3 PANORAMA DO FERRO E DO NIÓBIO NO BRASIL E NO MUNDO	11
3.4 CATALISADORES DE FERRO E NIÓBIO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO	12
3.4.1 <i>Recuperação dos fotocatalisadores</i>	14
3.5 AZUL DE METILENO COMO COMPOSTO MODELO NA FOTOCATÁLISE.....	16
3.6 CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE	19
3.6.1 <i>Carbendazim</i>	20
3.7 CINÉTICA E REATORES FOTOCATALÍTICOS	23
PARTE I.....	27
4 SÍNTESE DOS FOTOCATALISADORES	28
4.1 INTRODUÇÃO	28
4.2 OBJETIVOS.....	29
4.3 MATERIAL E MÉTODOS.....	30
4.3.1 <i>Preparação dos precursores</i>	32
4.3.2 <i>Reação de co-precipitação</i>	32
4.3.3 <i>Espessamento e lavagem</i>	33
4.3.4 <i>Secagem e pulverização</i>	33
4.3.5 <i>Calcinação</i>	34
4.3.6 <i>Teste de pelotização</i>	34
4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.5 CONCLUSÕES	38
5 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES	39
5.1 INTRODUÇÃO	39
5.1.1 <i>Composição e propriedades morfológicas</i>	39
5.1.2 <i>Propriedades texturais</i>	40
5.1.3 <i>Propriedades ópticas</i>	40
5.2 OBJETIVOS.....	41
5.3 MATERIAL E MÉTODOS.....	41
5.3.1 <i>Determinação da composição e morfologia das amostras</i>	41
5.3.2 <i>Determinação das propriedades texturais das amostras</i>	42
5.3.3 <i>Determinação das propriedades ópticas das amostras</i>	42
5.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.4.1 <i>Composição e morfologia dos fotocatalisadores</i>	43
5.4.2 <i>Propriedades texturais dos fotocatalisadores</i>	49
5.4.3 <i>Propriedades ópticas dos fotocatalisadores</i>	53
5.5 CONCLUSÕES	57

6	ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA COM LUZ ARTIFICIAL	58
6.1	INTRODUÇÃO	58
6.1.1	<i>Fontes de luz artificial.....</i>	58
6.1.2	<i>Fotólise.....</i>	59
6.1.3	<i>Adsorção</i>	59
6.2	OBJETIVOS.....	60
6.3	MATERIAL E MÉTODOS.....	60
6.3.1	<i>Descrição dos testes</i>	60
6.3.2	<i>Separação dos fotocatalisadores.....</i>	64
6.3.3	<i>Determinação da remoção de azul de metileno e desempenho fotocatalítico.....</i>	64
6.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
6.4.1	<i>Teste de filtração com azul de metileno</i>	65
6.4.2	<i>Curvas de calibração</i>	66
6.4.3	<i>Ensaio de fotólise.....</i>	67
6.4.4	<i>Ensaio de adsorção.....</i>	69
6.4.5	<i>Desempenho fotocatalítico.....</i>	70
6.4.6	<i>Avaliação dos espectros de absorvância</i>	72
6.4.7	<i>Considerações sobre a amostra pelotizada.....</i>	74
6.5	CONCLUSÕES	74
7	ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA COM LUZ SOLAR	76
7.1	INTRODUÇÃO	76
7.1.1	<i>Radiação solar como recurso para fotocatalise.....</i>	76
7.2	OBJETIVOS.....	78
7.3	MATERIAL E MÉTODOS.....	78
7.3.1	<i>Descrição dos testes</i>	78
7.3.2	<i>Separação dos fotocatalisadores.....</i>	80
7.3.3	<i>Determinação da remoção de azul de metileno e desempenho fotocatalítico.....</i>	80
7.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
7.4.1	<i>Desempenho fotocatalítico.....</i>	81
7.4.2	<i>Avaliação dos espectros de absorvância</i>	84
7.4.3	<i>Considerações sobre fotossensitização, fotocatalise solar e fotólise solar.....</i>	85
7.4.4	<i>Correlação entre síntese, caracterização e desempenho dos fotocatalisadores</i>	87
7.5	CONCLUSÕES	87
PARTE II.....		89
8	PELOTIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES	90
8.1	INTRODUÇÃO	90
8.2	OBJETIVOS.....	91
8.3	MATERIAL E MÉTODOS.....	92
8.3.1	<i>Preparação do agente aglomerante</i>	92
8.3.2	<i>Processo de pelotização</i>	92
8.3.3	<i>Teste de resistência</i>	93
8.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	93
8.5	CONCLUSÕES	95
9	AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE CARBENDAZIM EM ESCALA DE LABORATÓRIO	96
9.1	INTRODUÇÃO	96
9.2	OBJETIVOS.....	97
9.3	MATERIAL E MÉTODOS.....	97
9.3.1	<i>Descrição dos testes fotocatalíticos</i>	97
9.3.2	<i>Testes de variação da dosagem do fotocatalisador.....</i>	100
9.3.3	<i>Testes de reúso e avaliação da perda de eficiência</i>	100
9.3.4	<i>Testes com sequestrantes e avaliação do papel das espécies ativas</i>	100
9.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	101
9.4.1	<i>Avaliação dos processos e seleção do catalisador de melhor desempenho</i>	101
9.4.2	<i>Dosagem do fotocatalisador</i>	103
9.4.3	<i>Reúso e perda de eficiência.....</i>	104
9.4.4	<i>Determinação das espécies ativas envolvidas.....</i>	105
9.5	CONCLUSÕES	107

10	REPETIBILIDADE DA ROTA DE SÍNTESE E TESTES COM O CATALISADOR EM ESCALA SEMI-PILOTO	108
10.1	INTRODUÇÃO	108
10.2	OBJETIVOS	108
10.3	MATERIAL E MÉTODOS.....	109
10.3.1	<i>Repetição da rota de síntese e pelletização do fotocatalisador</i>	<i>109</i>
10.3.2	<i>Avaliação da atividade fotocatalítica.....</i>	<i>109</i>
10.3.3	<i>Testes de simulação solar em laboratório.....</i>	<i>109</i>
10.3.4	<i>Testes em escala semi-piloto</i>	<i>111</i>
10.3.5	<i>Testes de reúso e avaliação da perda de eficiência</i>	<i>113</i>
10.3.6	<i>Comparação entre os diferentes reatores utilizados</i>	<i>113</i>
10.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	116
10.4.1	<i>Produção do fotocatalisador.....</i>	<i>116</i>
10.4.2	<i>Ensaio fotocatalítico no reator UVA-Vis</i>	<i>117</i>
10.4.3	<i>Ensaio fotocatalítico no simulador solar (SunTest).....</i>	<i>118</i>
10.4.4	<i>Ensaio fotocatalítico no reator solar RPR em escala semi-piloto</i>	<i>119</i>
10.4.5	<i>Efeito da utilização de diferentes reatores.....</i>	<i>122</i>
10.5	CONCLUSÕES	123
11	COMPARAÇÃO ENTRE AS PROPRIEDADES DOS MATERIAIS.....	125
11.1	INTRODUÇÃO	125
11.2	OBJETIVOS	125
11.3	MATERIAL E MÉTODOS.....	126
11.3.1	<i>Caracterização das amostras.....</i>	<i>126</i>
11.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	126
11.4.1	<i>Composição e morfologia dos fotocatalisadores</i>	<i>126</i>
11.4.2	<i>Propriedades texturais dos fotocatalisadores</i>	<i>131</i>
11.4.3	<i>Propriedades ópticas dos fotocatalisadores</i>	<i>132</i>
11.4.4	<i>Ponto de carga zero dos fotocatalisadores</i>	<i>134</i>
11.5	CONCLUSÕES	135
12	CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	137
13	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	140
	APÊNDICE A	153

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Contribuições interdisciplinares para o desenvolvimento da fotocatalise.....	4
Figura 3.2. Esquema energético representativo de um semicondutor e geração de HO• e •O ₂ ⁻	5
Figura 3.3. Comparação entre as bandas energéticas e valores de <i>bandgap</i> de alguns semicondutores.	8
Figura 3.4. Representação da molécula de azul de metileno e seu cromóforo, a estrutura fenotiazina (destaque em azul).	16
Figura 3.5. Representação da molécula de carbendazim.	21
Figura 4.1. Fluxograma com as principais etapas das rotas de síntese.	30
Figura 4.2. Aspecto visual das soluções precursoras e do meio reacional na etapa de co-precipitação: oxalato de nióbio (a), nitrato férrico (b), mistura dos precursores e formação do íon ferrioxalato (c), adição do agente precipitante e formação do complexo ferrioxalato de sódio (d), precipitação do nióbio e ferro complexado em solução (e), decomposição do complexo após irradiação com luz UV (f).	35
Figura 4.3. Aspecto visual das amostras após formação do precipitado (a), durante espessamento (b) e lavagem (c), após espessamento (d), após secagem (e) e após pulverização (f).	37
Figura 4.4. Aspecto visual dos fotocatalisadores sintetizados à base de ferro e nióbio.	38
Figura 4.5. Aspecto visual dos fotocatalisadores pelotizados (P1) após calcinação.	38
Figura 5.1. Padrões de DRX das amostras cristalinas (a) e amorfas (b).	45
Figura 5.2. Padrões de DRX das amostras C1 e P1.	45
Figura 5.3. Análises de MEV/EDS das amostras C1, C2, C3, C4-A, C4-B.	46
Figura 5.4. Análises de MEV/EDS das amostras C5-A, C5-B, R1, R2-A, R2-B.	48
Figura 5.5. Distribuição de poros dos fotocatalisadores.	50
Figura 5.6. Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ dos fotocatalisadores.	52
Figura 5.7. Espectro <i>DRS</i> UV-Vis (Kubelka-Munk) para os fotocatalisadores.	54
Figura 5.8. $(F(R) \cdot hv)^2$ versus hv (<i>Tauc plot</i>) para os fotocatalisadores.	55
Figura 5.9. Kubelka-Munk (a) e <i>Tauc plot</i> (b) para a amostra pelotizada P1 e sua correspondente C1 (no destaque).	56
Figura 6.1. Exemplos de espectros eletromagnéticos para diferentes lâmpadas.	58
Figura 6.2. Esquema de funcionamento (a) e imagem (b) do foto-reator utilizado.	61
Figura 6.3. Espectro típico de lâmpadas de vapor de mercúrio de alta pressão.	62
Figura 6.4. Transmitância versus comprimento de onda para os tubos de vidro utilizados como revestimento das lâmpadas (dados do fabricante).	62
Figura 6.5. Teste comparativo de impregnação do corante AM em diferentes tipos de membranas.	66
Figura 6.6. Aspecto visual dos ensaios de fotólise do azul de metileno sob radiação UVC+ (a) e UVA+ (b) em função do tempo de exposição t (minutos).	67
Figura 6.7. Resultados de fotólise do azul de metileno sob radiação UVC+ (a) e UVA+ (b) em função do tempo de exposição.	68
Figura 6.8. Espectros de absorbância do azul de metileno ao longo do experimento de fotólise sob radiação UVC+ (a) e UVA+ (b).	68
Figura 6.9. Representação de um poliedro que contém a molécula de azul de metileno.	70
Figura 6.10. Resultados dos ensaios fotocatalíticos com luz UVA+	71
Figura 6.11. Espectros de absorbância do azul de metileno ao longo dos ensaios fotocatalíticos com luz UVA+.....	73
Figura 6.12. Aspecto visual da amostra P1 dispersa em água.	74
Figura 7.1 Média anual de <i>GHI</i> no mundo.	77
Figura 7.2. Espectro de irradiância solar na superfície terrestre.	78
Figura 7.3. Imagem (a) e dimensões (b) das placas utilizadas no experimento fotocatalítico solar. ..	79
Figura 7.4. Gráfico de radiação solar acumulada versus tempo de exposição.	81
Figura 7.5. Aspecto visual dos fotocatalisadores após o experimento.	83
Figura 7.6. Eficiência percentual relativa (<i>E_{REL}</i>) entre fotocatalise e fotólise para cada amostra.	83
Figura 7.7. Espectro de absorbância das amostras após 120 minutos de experimento solar.	84
Figura 7.8. Comparação entre o espectro solar (a) e o espectro da lâmpada de luz artificial (b).	86

Figura 8.1. Imagens dos <i>pellets</i> em diferentes etapas da pelotização: (a) antes da calcinação, (b) após calcinação, (c) no teste de resistência e (d) após teste de resistência.....	94
Figura 8.2. Imagem de <i>pellets</i> que não resistiram ao teste.	94
Figura 9.1. Imagem do foto-reator UVA-Vis utilizado.....	98
Figura 9.2. Espectro de emissão das lâmpadas utilizadas no foto-reator.	98
Figura 9.3. Resultados dos ensaios fotocatalíticos com luz UVA-Vis {catalisadores (a) sem pelotização e (b) com pelotização; [CBZ]=5mg/L; [cat]=1g/L; t=240min}.	101
Figura 9.4. Resultados dos ensaios fotocatalíticos com luz UVA-Vis {catalisador de melhor desempenho, com variação de dosagem; [CBZ]=5mg/L; t=240min}.....	103
Figura 9.5. Resultados dos ensaios fotocatalíticos com luz UVA-Vis {catalisador de melhor desempenho, diferentes ciclos de reuso; [CBZ]=5mg/L; [cat]=1g/L; t=240min}.	104
Figura 9.6. Resultados dos ensaios fotocatalíticos com luz UVA-Vis {catalisador de melhor desempenho, com e sem sequestrantes; [CBZ]=5mg/L; [cat]=1g/L; t=240min}.	105
Figura 10.1. Imagem do simulador solar utilizado.....	110
Figura 10.2. Espectro de irradiância da lâmpada do simulador solar.	110
Figura 10.3. Imagens do foto-reator <i>RPR</i> em operação.	113
Figura 10.4. Imagens das pastilhas (a) e das pelotas antes e depois da calcinação (b), bem como dos moldes utilizados para produção de cada <i>pellet</i>	116
Figura 10.5. Resultados dos ensaios fotocatalíticos com luz UVA-Vis {catalisador original e replicado; [CBZ]=5mg/L; [cat]=1g/L; t=240min}.	118
Figura 10.6. Resultados dos ensaios fotocatalíticos no reator solar <i>RPR</i> {catalisador replicado, diferentes ciclos de reuso; [CBZ]=5mg/L; [cat]=1g/L; t=240min}.	120
Figura 10.7. Gráfico de radiação solar acumulada <i>versus</i> tempo de exposição e dados de radiação global média (R_G) para cada dia de experimento no reator <i>RPR</i>	121
Figura 11.1. Padrões de DRX para as Amostras 1, 2 e 3.	127
Figura 11.2. Análises de MEV/ <i>EDS</i> para (a) Amostra 1, (b) Amostra 2, (c) Amostra 3 e (d) Amostra 4.	129
Figura 11.3. Mapa químico de <i>EDS</i> sobreposto às imagens de MEV nas Amostras 1, 2 e 3 para os elementos (a) nióbio, (b) oxigênio. (c) ferro, (d) alumínio, (e) sódio.	130
Figura 11.4. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 (a) e distribuição de poros (b) para Amostras 1, 2 e 4.	132
Figura 11.5. Espectro DRS UV-Vis (Kubelka Munk) para as Amostras 1, 2 e 3 e espectros de irradiância.	133

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Processo básico de cinco etapas comum à catálise heterogênea e à fotocatalise heterogênea.	4
Tabela 3.2. Principais técnicas de caracterização de fotocatalisadores à base de ferro e nióbio.	13
Tabela 3.3. Levantamento de estudos da degradação de carbendazim por fotocatalise.	22
Tabela 4.1. Resumo de dados sobre a síntese de catalisadores de ferro e nióbio por co-precipitação.	29
Tabela 4.2. Resumo das rotas de síntese e parâmetros operacionais.	31
Tabela 5.1. Composição detalhada das amostras cristalinas.	44
Tabela 5.2. Propriedades texturais dos fotocatalisadores.	51
Tabela 5.3. Valores de <i>bandgap</i> para os fotocatalisadores.	56
Tabela 6.1. Configurações de utilização do foto-reator.	61
Tabela 6.2. Relação de membranas utilizadas no teste de filtração com azul de metileno.	64
Tabela 6.3. Resultados de pH, capacidade adsorptiva e eficiência de adsorção.	69
Tabela 6.4. Resultados de eficiência fotocatalítica.	70
Tabela 7.1. Resultados do experimento fotocatalítico solar.	82
Tabela 7.2. Correlações entre aspectos da síntese, caracterização e impactos sobre as propriedades e desempenho dos fotocatalisadores.	87
Tabela 8.1. Resultados do teste de pelotização.	93
Tabela 9.1. Dados de pH reacional, eficiência de adsorção (E_{ADS}) e eficiência fotocatalítica (E_{FTC}) {catalisadores C1, C4-B, C5-A, R1 e R2-A, com e sem pelotização; [CBZ]=5mg/L; [cat]=1g/L; t=240min}.	101
Tabela 9.2. Dados de pH reacional, eficiência de adsorção (E_{ADS}) e eficiência fotocatalítica (E_{FTC}) {catalisador de melhor desempenho, com variação de dosagem; [CBZ]=5mg/L; t=240min}.	103
Tabela 9.3. Constantes de velocidade aparente (k' , k'_{EDTA} e k'_{DMSO}) estimadas para cada ensaio e respectivos coeficientes de determinação (R^2) do ajuste dos dados experimentais ao modelo cinético.	106
Tabela 10.1. Resultados do teste de repetibilidade da produção do fotocatalisador.	116
Tabela 10.2. Dados de pH reacional, eficiência de adsorção (E_{ADS}) e eficiência fotocatalítica (E_{FTC}) {catalisador original e replicado, reator UVA-Vis; [CBZ]=5mg/L; [cat]=1g/L; t=240min}.	117
Tabela 10.3. Dados de pH reacional, eficiência de fotólise (E_{FTL}) e eficiência fotocatalítica (E_{FTC}) {catalisador replicado, simulador solar; [CBZ]=5mg/L; [cat]=1g/L; t=240min}.	119
Tabela 10.4. Memória de cálculo do rendimento fotocatalítico no espaço-tempo ($PSTY$) para os diferentes reatores utilizados.	122
Tabela 11.1. Distribuição mássica percentual (semi-quantitativa) dos elementos nas Amostras 2, 3 e 4.	129
Tabela 11.2. Propriedades texturais das Amostras 1, 2 e 4.	131
Tabela 11.3. Valores de pH_{pcz} das Amostras 1 e 2 e pH reacional para diferentes condições.	135
Tabela A.1. ANOVA para validação do modelo.	153

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 3.1.....	5
Equação 3.2.....	5
Equação 3.3.....	6
Equação 3.4.....	6
Equação 3.5.....	6
Equação 3.6.....	6
Equação 3.7.....	18
Equação 3.8.....	18
Equação 3.9.....	18
Equação 3.10.....	23
Equação 3.11.....	23
Equação 3.12.....	26
Equação 5.1.....	40
Equação 5.2.....	41
Equação 5.3.....	41
Equação 5.4.....	43
Equação 6.1.....	65
Equação 6.2.....	65
Equação 6.3.....	65
Equação 7.1.....	79
Equação 7.2.....	80
Equação 7.3.....	81
Equação 8.1.....	92
Equação 8.2.....	92
Equação 8.3.....	92
Equação 9.1.....	102
Equação 10.1.....	116
Equação 10.2.....	116
Equação 10.3.....	118
Equação 10.4.....	118

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

POA	Processos Oxidativos Avançados
CEC	contaminantes de preocupação emergente
AM	azul de metileno
CBZ	carbendazim
PVDF	difluoreto de polivinilideno
CMC	carboximetilcelulose de sódio
DMSO	dimetilsulfóxido
EDTA	ácido etilenodiamino tetra-acético
HO•	radicais hidroxila
h^+_{BV}	lacunas fotogeradas
BC	banda de condução
BV	banda de valência
e^-/h^+	elétron/lacuna
λ	comprimento de onda
λ_{max}	comprimento de onda de máxima emissão da lâmpada
UV	radiação ultravioleta ($\lambda = 100-400$ nm)
UV-Vis	radiação ultravioleta-visível ($\lambda = 100-800$ nm)
UVA	radiação UVA ($\lambda = 315-400$ nm)
UVA+	radiação UVA-Vis ($\lambda > 315$ nm)
UVA-Vis	radiação UVA-Vis ($\lambda_{max} = 365$ nm)
UVB	radiação UVB ($\lambda = 280-315$ nm)
UVC	radiação UVC ($\lambda = 100-280$ nm)
UVC+	radiação UVC-Vis ($\lambda > 254$ nm)
IR, NIR	radiação infravermelha ($\lambda > 800$ nm)
R_G	radiação global média
GHI	irradiância global horizontal
DNI	irradiância direta normal
DHI	irradiância difusa horizontal
LED	diodos emissores de luz
ETE	estação de tratamento de esgotos
ETEI	estação de tratamento de efluentes industriais
RPR	<i>raceway pond reactor</i>
q_t	capacidade adsortiva
E_{ADS}	eficiência de adsorção
E_{FTL}	eficiência de fotólise
E_{FTL}^*	eficiência da fotólise solar
E_{FTC}	eficiência fotocatalítica
E_{SOL}	eficiência fotocatalítica solar
E_{REL}	eficiência relativa entre os processos de fotocatalise solar e fotólise solar

<i>PSTY</i>	<i>Photocatalytic Space-Time Yield</i> (rendimento fotocatalítico no espaço-tempo)
<i>STY</i>	<i>Space-Time Yield</i>
<i>LP</i>	<i>Light Power</i>
<i>DRX</i>	difratometria de raios-X
<i>PDF</i>	<i>powder diffraction file</i>
<i>MEV</i>	microscopia eletrônica de varredura
<i>EDS</i>	espectroscopia por energia dispersiva de raios-X
<i>DRS</i>	espectroscopia de refletância difusa na região UV-Vis
<i>F(R)</i>	função Kubelka-Munk
E_g	energia de <i>bandgap</i>
<i>BET</i>	método Brunauer-Emmet-Teller
<i>BJH</i>	fórmula de Barrett-Joyner-Halenda
S_{BET}	área específica calculada pelo método BET
V_{TP}	volume total de poros
D_p	diâmetro médio de poro
<i>PZ</i>	potencial zeta
pH_{pcz}	ponto de carga zero
pK_a	constante de dissociação ácida
K_{ow}	coeficiente de partição octanol-água
K_{oc}	coeficiente de sorção normalizado para carbono orgânico
k'	constante de velocidade aparente
x_1	massa média das pastilhas após pelletização
x_1	massa média das pastilhas após teste de resistência
\emptyset	diâmetro
<i>ANOVA</i>	análise de variância
α	nível de significância
R^2	coeficiente de determinação

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Entre as tecnologias baseadas em sustentabilidade ambiental, as tecnologias em desenvolvimento e aquelas atualmente empregadas para tratamento de água e efluentes existem algumas lacunas, científicas e tecnológicas. Dentre as técnicas avançadas de tratamento disponíveis, a fotocatalise é considerada bastante promissora, uma vez que materiais de baixo custo podem ser utilizados e reutilizados com elevada eficiência, permitindo a mineralização completa de compostos orgânicos recalcitrantes em condições ambientes de temperatura e pressão.

O interesse por processos fotoquímicos baseados em semicondutores tornou-se notável a partir do início dos anos 1970, desde que Fujishima & Honda (1972) reportaram pela primeira vez as reações redox induzidas pela radiação ultravioleta sobre o – ainda hoje mais popular fotocatalisador – dióxido de titânio (TiO_2). Desde então, observou-se uma grande evolução na fotocatalise, com a exploração de novos fotocatalisadores, o desenvolvimento de diversas técnicas de caracterização e aplicação dos materiais, o que permitiu um conhecimento mais aprofundado de suas propriedades, intrinsecamente relacionadas a sua atividade fotocatalítica.

Um dos aspectos interessantes da fotocatalise é a possibilidade de utilização da luz solar para ativação do semicondutor. O Brasil recebe um alto índice de radiação solar diária e apesar das diferentes características climáticas, a média anual de irradiação é bastante uniforme no território brasileiro. Em qualquer região brasileira, a média anual da irradiância global diária é muito maior do que a da maioria dos países europeus, como Alemanha, França e Espanha, onde os esforços para aproveitamento dos recursos solares já são realidade e bastante difundidos.

Este trabalho propõe o desenvolvimento de fotocatalisadores para aplicação em tratamento de água e efluentes, utilizando luz solar como fonte sustentável de energia, visando a um processo economicamente competitivo e ambientalmente amigável. Os fotocatalisadores propostos são sintetizados à base de ferro e nióbio, dois metais abundantes no Brasil, cuja combinação é ainda pouco explorada na literatura. Além disso, busca-se o melhoramento dos materiais para aplicação prática com contaminantes. Este trabalho vem dar continuidade a estudos já realizados no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG, visto que o GruPOA – Grupo de Estudos sobre Processos Oxidativos Avançados – tem trabalhado com processos solares (MARCELINO *et al.*, 2014; STARLING *et al.*, 2017), uso de Fe e Nb em catalisadores (BRITES-NÓBREGA, *et al.*, 2013; BRITES-NÓBREGA *et al.*, 2014) e degradação de compostos de preocupação emergente (COSTA *et al.*, 2018; STARLING *et al.*, 2018).

Esta tese é composta por duas partes experimentais: **Parte I** - *Síntese e caracterização dos fotocatalisadores e avaliação da atividade fotocatalítica sob luz UV-Vis artificial e luz solar natural com um composto modelo* (azul de metileno); e **Parte II** - *Melhoramento dos fotocatalisadores e avaliação da remoção de um contaminante de preocupação emergente* (carbendazim) em escala de laboratório e semi-piloto.

Deste modo, o presente trabalho está organizado em 13 capítulos, dependentes entre si, que abordam os seguintes tópicos:

- O Capítulo 1 é composto de uma breve introdução ao tema, incluindo a contextualização e justificativa do trabalho, bem como a forma de apresentação da tese.
- O Capítulo 2 apresenta os objetivos, geral e específicos, do trabalho.
- O Capítulo 3 apresenta a revisão da literatura, que trata de fundamentos teóricos e assuntos relevantes ao escopo do trabalho e à compreensão dos capítulos seguintes.
- Os Capítulos 4 a 7 compõem a **Parte I**, estando subdivididos em *Introdução, Material e Métodos, Resultados e Discussão, Conclusões*, e se referem a diferentes fases experimentais: o Capítulo 4 trata da síntese dos fotocatalisadores; o Capítulo 5 trata de sua caracterização; o Capítulo 6 aborda testes em laboratório utilizando luz artificial; e o Capítulo 7 aborda os testes com luz solar, para o composto modelo azul de metileno.
- Os Capítulos 8 a 11 compõem a **Parte II** e estão igualmente subdivididos em *Introdução, Material e Métodos, Resultados e Discussão, Conclusões*, referindo-se às seguintes fases experimentais: o Capítulo 8 trata da pelletização dos fotocatalisadores; o Capítulo 9 trata de sua aplicação em ensaios de bancada com o contaminante de preocupação emergente carbendazim; o Capítulo 10 aborda a repetibilidade de sua produção e sua utilização em escala semi-piloto; e o Capítulo 11 aborda a comparação entre as propriedades obtidas para os materiais.
- O Capítulo 12 apresenta as considerações finais do trabalho, bem como perspectivas e sugestões para trabalhos futuros.
- As referências bibliográficas são apresentadas no Capítulo 13.
- O *Apêndice A* refere-se ao material suplementar dos Capítulos 6 e 7.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O trabalho tem como objetivo geral o desenvolvimento e melhoramento de fotocatalisadores à base de ferro e nióbio, para degradação de compostos orgânicos recalcitrantes em meio aquoso, utilizando radiação solar.

2.2 Objetivos específicos

- Desenvolver e comparar diferentes rotas de síntese dos fotocatalisadores a partir do método de co-precipitação, com variação de etapas e parâmetros operacionais;
- Avaliar a composição e as propriedades morfológicas, texturais e ópticas dos materiais produzidos;
- Investigar a degradação fotocatalítica de um composto modelo (azul de metileno – AM), decorrente da utilização dos fotocatalisadores sintetizados, sob radiação UV-Vis artificial;
- Investigar a degradação fotocatalítica de um composto modelo (azul de metileno – AM), decorrente da utilização dos fotocatalisadores sintetizados, sob radiação solar natural;
- Pelotizar parte dos catalisadores produzidos visando a seu melhoramento, aplicação e recuperação;
- Investigar a degradação fotocatalítica de um contaminante de preocupação emergente (carbendazim – CBZ), decorrente da utilização dos fotocatalisadores pelotizados e não pelotizados, em escala de laboratório;
- Verificar a repetibilidade da rota que produziu o fotocatalisador com melhor desempenho e testar sua eficiência em escala semi-piloto;
- Comparar a composição e as características morfológicas, texturais, ópticas e eletrostáticas dos novos fotocatalisadores produzidos, correlacionando o efeito das propriedades e a eficiência.

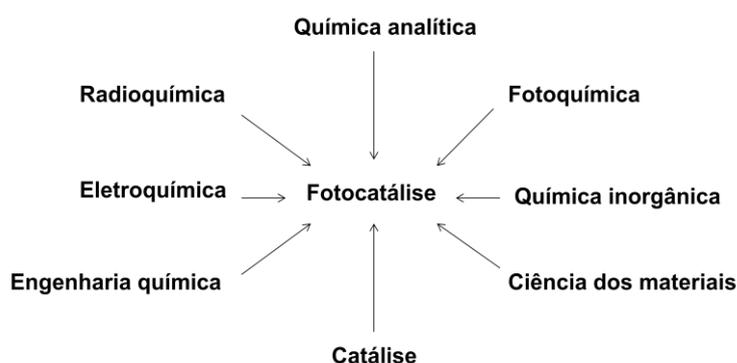
3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Fotocatálise heterogênea

3.1.1 Fundamentos de fotocatalise

A fotocatalise heterogênea é um Processo Oxidativo Avançado (POA) que, de acordo com Herrmann (2010), inicialmente, teve origem em diferentes laboratórios de catálise na Europa, a partir da década de 1960 (DOERFLER & HAUFFE, 1964a, 1964b), recebendo desde então valiosas contribuições interdisciplinares de outras áreas relacionadas à Química ao longo de seu desenvolvimento, como ilustrado pela **Figura 3.1**.

Figura 3.1. Contribuições interdisciplinares para o desenvolvimento da fotocatalise.



Adaptado de Herrmann, 2010.

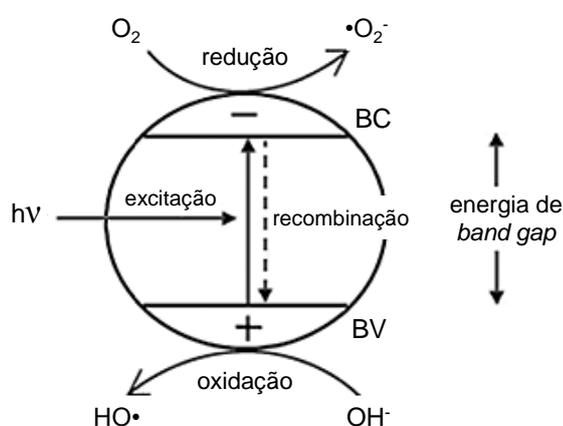
Como na catálise heterogênea, a fotocatalise heterogênea segue o processo básico de cinco etapas fundamentais da engenharia química, apresentado na **Tabela 3.1** (FOGLER, 1974). A única diferença em relação ao processo fotocatalítico reside na etapa 3. Ao invés da ativação térmica, a fotocatalise implica a ativação do sólido por fótons. Como consequência, o passo 3 inclui (i) a absorção de fótons pelo sólido, (ii) a geração de elétrons e lacunas e (iii) as subsequentes reações de transferência de elétrons. Portanto, a fotocatalise é um processo diferente de uma mera reação fotoquímica na fase adsorvida, pois se baseia na dupla aptidão do catalisador para simultaneamente adsorver reagentes e absorver fótons.

Tabela 3.1. Processo básico de cinco etapas comum à catálise heterogênea e à fotocatalise heterogênea

1. Difusão (transferência de massa) dos reagentes na fase fluida
2. Adsorção dos reagentes na superfície do catalisador
3. Reação na fase adsorvida i) Absorção de fótons pelo sólido ii) Geração de elétrons e lacunas foto-induzidos iii) Reações de transferência de elétrons (formação de radical, reações de superfície)
4. Dessorção dos produtos finais
5. Remoção dos produtos finais na fase fluida

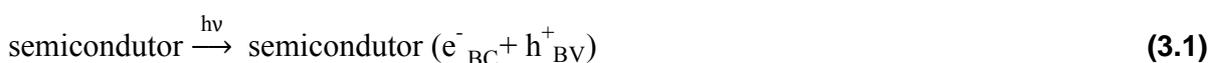
A fotocatalise heterogênea utiliza semicondutores como catalisadores de reações redox. Um semicondutor possui bandas de valência preenchidas por elétrons e bandas de condução vazias, e a diferença de energia entre elas é chamada de *bandgap*. Quando irradiados por luz com energia ($h\nu$) igual ou superior à do *bandgap*, elétrons excitados migram da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), e as cargas geradas, ou seja, o par elétron/lacuna (e^-/h^+), transportadas para a superfície do catalisador, participam das reações redox catalíticas, reagindo com aceptores e doadores de elétrons (SERPONE & PELIZZETTI, 1989; MARSCHALL & WANG, 2014; LOPES *et al.*, 2015). A **Figura 3.2** mostra uma representação do esquema energético de um semicondutor.

Figura 3.2. Esquema energético representativo de um semicondutor e geração de $\text{HO}\cdot$ e $\cdot\text{O}_2^-$.



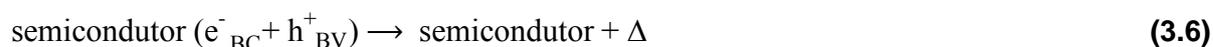
Adaptado de Pascoal *et al.*, 2007.

Na banda de valência são formadas as lacunas, com potencial de redução suficiente para que ocorra a oxidação de espécies químicas. Essas espécies podem ser moléculas de água ou grupos ligados à superfície do sólido, cuja oxidação leva à formação de radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$), ou ainda moléculas orgânicas presentes na fase líquida. O oxigênio molecular adsorvido na superfície do sólido é reduzido a radical superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$), precursor da formação do radical hidroxila, podendo ocorrer também a redução de poluentes orgânicos ou inorgânicos presentes na fase líquida. O mecanismo de degradação, portanto, não se dá exclusivamente através do radical hidroxila, mas também através de outras espécies radicalares derivadas de oxigênio ($\cdot\text{O}_2^-$, $\text{HO}_2\cdot$) formadas pela captura de elétrons fotogerados, conforme **Equação 3.1** a **Equação 3.5** (YASMINA *et al.*, 2014; ZSILÁK *et al.*, 2014).





Pode haver a recombinação do par elétron/lacuna no caso de ausência de espécies que possam sequestrar os elétrons, o que é indesejável na fotocatalise. Conforme Montagner *et al.* (2005), a eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna, o qual resulta na liberação de calor (**Equação 3.6**).



A degradação de compostos orgânicos por fotocatalise heterogênea pode, portanto, ocorrer por mecanismo direto ou indireto. No mecanismo direto, o contaminante adsorvido na superfície do catalisador é oxidado nas lacunas, enquanto na oxidação indireta o par elétron/lacuna age na formação de radicais responsáveis pela oxidação do contaminante (HENDERSON, 2011). Outro mecanismo possível é o de fotossensitização, onde a excitação da molécula orgânica pela absorção da luz pode causar a injeção de um elétron na banda de condução do catalisador, seguida da migração do elétron para a superfície do sólido e sua captura por espéciesceptoras de elétrons, tais como oxigênio molecular, e reações radicalares subsequentes. Na fotossensitização a eficiência da transferência de elétrons deve ser elevada, o que exige uma forte interação adsorvato-adsorvente (CHEN *et al.*, 2010; NUSSBAUM *et al.*, 2014).

De modo geral, as reações fotocatalíticas têm sucesso quando moléculas orgânicas estão em contato direto com a superfície do catalisador, sob irradiação. A atividade fotocatalítica de um fotocatalisador frente a uma reação específica depende de suas propriedades intrínsecas e de condições externas (ZHANG *et al.*, 2009). As propriedades intrínsecas incluem principalmente a morfologia, o tamanho de partícula, o grau de agregação, a área específica, a cristalinidade e a estrutura eletrônica do fotocatalisador, enquanto as condições externas estão relacionadas às condições operacionais das reações fotocatalíticas, tais como pH e temperatura de reação, bem como as concentrações do contaminante e do fotocatalisador (PANG *et al.*, 2016).

Materiais utilizados como fotocatalisadores devem ter, além de propriedades intrínsecas adequadas, alguns atributos que viabilizem sua utilização prática, tais como ser biológica e quimicamente inertes, insolúveis em água, estáveis na presença de luz e não tóxicos. Ademais, é importante que o material tenha baixo custo e que possa ser reutilizado em vários ciclos catalíticos sem perda significativa de sua atividade (MUKHERJEE & RAY, 1999). É também desejável que as reações fotocatalíticas ocorram sob radiação eletromagnética visível, o que possibilita o uso de luz solar como fonte sustentável de energia, tornando o processo economicamente competitivo (KABIR *et al.*, 2006, LIM *et al.*, 2009).

3.1.2 Fotocatalisadores clássicos

Alguns semicondutores puros já têm uso difundido e/ou propriedades bem estabelecidas na fotocatalise. O dióxido de titânio (TiO_2) é o fotocatalisador clássico mais conhecido e utilizado, devido à sua elevada fotoatividade sob luz UV, alta estabilidade química e térmica, baixa toxicidade e custo relativamente baixo. Numa revisão sobre materiais fotocatalíticos para remediação ambiental, Di Paola e colaboradores (2012) verificaram que cerca de 75% dos artigos publicados nos 3 anos antecedentes eram referentes a materiais à base de TiO_2 .

Devido a algumas desvantagens do uso de TiO_2 puro – em particular a baixa absorção de fótons na região visível, o que permite utilizar apenas 4-6% do espectro solar (PANG *et al.*, 2016) e a elevada taxa de recombinação do par elétron/lacuna – a comunidade científica vem trabalhando para obter TiO_2 com atividade sob luz visível utilizando várias estratégias, como por exemplo a modificação de superfície por sensibilizadores, acoplamento com outros semicondutores, dopagem com espécies metálicas ou não metálicas.

Tais esforços, no entanto, proporcionam apenas modestas melhorias na sua fotoatividade, uma vez que o aumento da absorção da luz visível não está diretamente relacionado à taxa de reação, e as impurezas adicionadas frequentemente funcionam como centros de recombinação para os pares fotogerados de elétron/lacuna.

Conseqüentemente, nos últimos anos uma quantidade crescente de trabalhos tem abordado a busca de materiais alternativos ao TiO_2 , os chamados “*non-TiO₂-based photocatalysts*” (DONG *et al.*, 2016), dentre os quais se tem explorado óxidos binários (ZnO , WO_3 , Nb_2O_5 , Fe_2O_3), sulfetos binários (CdS , ZnS), óxidos mistos (ZnFe_2O_4 , BiFeO_3 , BiNbO_4 , $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$, $\text{CsBi}_2\text{Nb}_5\text{O}_{16}$) e suas variações, dopadas ou acopladas, entre outros (DI PAOLA *et al.*, 2012).

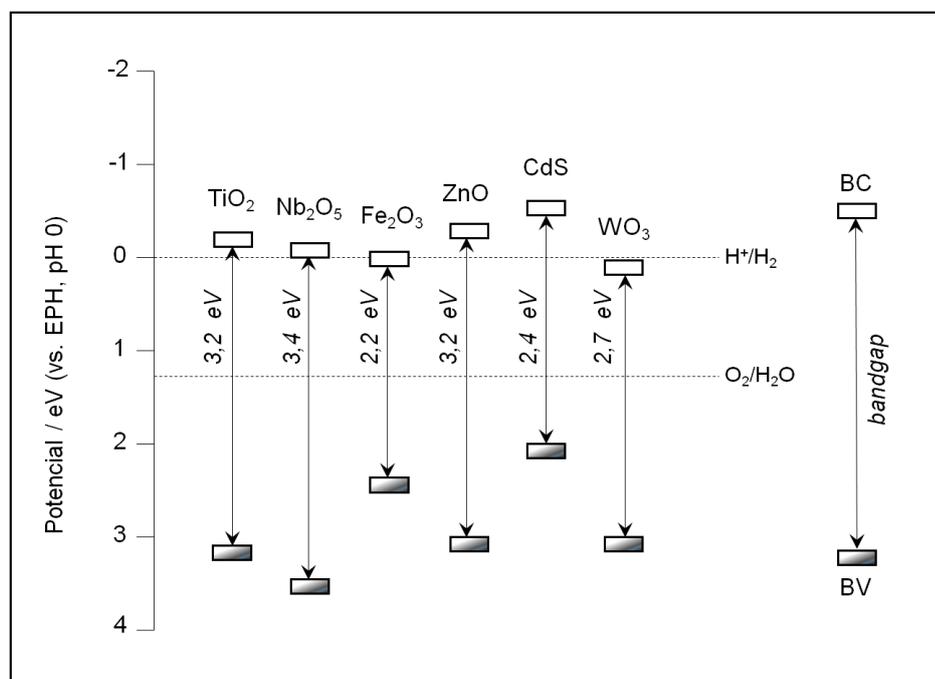
3.1.3 Óxidos de ferro

Os óxidos de ferro se apresentam como uma opção interessante na fotocatalise. A fase hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é foto estável e apresenta atividade na região espectral até $\lambda = 600$ nm, com *bandgap* de 2,2 eV (**Figura 3.3**).

Devido ao seu *bandgap* adequado para luz visível, implicando absorção a comprimentos de onda mais longos e sua maior estabilidade durante a irradiação, óxidos de ferro podem absorver e utilizar cerca de até 40% do espectro solar incidente. Eles também têm as vantagens de facilidade na preparação em alta pureza, elevada estabilidade química em uma ampla faixa de pH, elevada estabilidade contra a corrosão e baixa toxicidade, bem como a sua abundância na terra e baixo custo (AROUTIOUNIAN *et al.*, 2006).

No entanto, a elevada taxa de recombinação de cargas em óxidos de ferro reduz sua atividade e eficiência de degradação e limita o seu desempenho fotocatalítico (LI *et al.*, 2014). Vários estudos têm tentado melhorar suas propriedades fotoelétricas, tais como controlar a morfologia e tamanho das partículas (PENG *et al.*, 2010). Outro método inclui heterojunções, com a inserção de outros óxidos ou metais fotoativos, conferindo simultaneamente elevada atividade fotocatalítica e a possibilidade de utilização da radiação solar.

Figura 3.3. Comparação entre as bandas energéticas e valores de *bandgap* de alguns semicondutores.



Adaptado de ZHUIYKOV, 2014.

3.1.4 Óxidos de nióbio

Materiais contendo nióbio ganharam destaque nas últimas décadas devido às suas especiais aplicações nas indústrias de alta tecnologia. Recentemente, vêm ganhando espaço também nas pesquisas em catálise heterogênea, com um crescente interesse na aplicação desses materiais, em especial os óxidos de nióbio, como fase ativa ou suporte de catalisadores.

Catalisadores à base de nióbio são eficazes e utilizados em numerosas reações, incluindo a oxidação seletiva, hidrogenação e desidrogenação, hidratação e desidratação, fotoquímica, eletroquímica, polimerização e controle de poluição (OLIVEIRA *et al.*, 2007b).

O uso de óxidos de nióbio como semicondutores na fotocatalise heterogênea é recente. A aplicação de óxidos de nióbio para a fotodegradação de contaminantes ainda é raramente relatada na literatura (DI PAOLA *et al.*, 2012; LOPES *et al.*, 2015), com número crescente de publicações.

O pentóxido de nióbio, Nb_2O_5 , é um semicondutor de grande importância do ponto de vista tecnológico. Suas notáveis propriedades químicas e físicas fazem dele um material promissor para aplicação como adsorvente e em aplicações fotocatalíticas, utilizados como fase ativa ou como suporte. Apresenta, ainda, elevada área específica, fotoestabilidade e baixa toxicidade.

O Nb_2O_5 apresenta *bandgap* de 3,4 eV, com larga absorção de energia na região ultravioleta. Sua banda de valência possui potencial de redução suficiente para oxidar as espécies e gerar os radicais hidroxila. Suas propriedades ópticas são comparáveis às do fotocatalisador mais estudado e empregado, TiO_2 , uma vez que possuem valores de *bandgap* semelhantes e posições das bandas de condução e valência parecidas, em relação ao potencial de oxirredução da água (**Figura 3.3**).

Prado *et al.* (2008) verificaram em teste com corante que, embora Nb_2O_5 tenha apresentado menor eficiência de degradação que TiO_2 e ZnO , Nb_2O_5 manteve 85% da degradação do corante após 10 ciclos de reação, enquanto a reutilização dos demais óxidos não foi eficaz, por sua difícil recuperação.

3.2 Novos fotocatalisadores

Pesquisas atuais na área de fotocatalise têm como um dos objetivos principais ampliar o espectro de absorção de luz do catalisador na região visível, permitindo o aproveitamento da luz solar. Especialmente visando a processos em larga escala, deve-se considerar o emprego da luz solar. Uma vez que a região visível corresponde a cerca de 45% da energia no espectro solar (YU *et al.*, 2015; SHAHAM-WALDMANN & PAZ, 2016), o desenvolvimento de fotocatalisadores que utilizam não só a luz UV, mas também a luz visível, permitem o uso mais eficiente da radiação solar como fonte de energia sustentável, tornando os processos mais economicamente competitivos (LIM *et al.*, 2009).

Há ainda que se considerar, na fotocatalise, os efeitos sinérgicos proporcionados pela luz infravermelha (*near-infrared* – NIR), que corresponde a 50% da energia da luz solar. Embora ainda sejam raros os estudos demonstrando o uso de luz NIR para aplicações fotocatalíticas, devido a sua baixa energia fotônica e ao seu efeito térmico, recentemente cientistas alcançaram avanços neste campo, abrindo caminho para a utilização plena da luz solar (SANG *et al.*, 2015).

Fotocatalisadores baseados em compósitos ou em óxidos mistos têm sido desenvolvidos para aumentar a absorção da luz visível de fotocatalisadores clássicos, uma vez que sua manipulação pode ocasionar a redução do *bandgap* (PANG *et al.*, 2016). Em fotocatalisadores compósitos, ou acoplados, há uma segregação de fases, com coexistência de dois sistemas semicondutores (ex.: CdS/TiO₂). Já os óxidos mistos, formam uma única fase composta de oxigênio e os metais originários dos precursores (ex.: BiVO₄).

A dopagem, em contrapartida, consiste na adição, via substituição isomórfica, de pequenas quantidades de outros elementos, metálicos ou não metálicos, à matriz do semicondutor (ex.: Co-TiO₂, N-ZnO). A adição de metais tem como objetivo o incremento da eficiência de separação do par elétron/lacuna (ZHANG & FANG, 2010). O desempenho fotocatalítico pode ser maior se a separação de cargas na superfície do catalisador é melhorada e o processo de recombinação das espécies carregadas é inibido, o que pode ser obtido com a dopagem do semicondutor. (WU *et al.*, 2011; QAMAR *et al.*, 2014; LARUMBE *et al.*, 2015).

Compósitos, óxidos mistos ou semicondutores dopados são formas de heterojunções, que vêm sendo largamente exploradas no desenvolvimento de novos fotocatalisadores, uma vez que permitem a combinação das propriedades de diferentes materiais, muitas vezes eliminando as desvantagens do uso individual de cada fotocatalisador.

Considerando as características dos materiais e desafios atuais visando o melhoramento de suas propriedades e desempenho, a combinação de óxidos de ferro e nióbio parece, portanto, uma alternativa promissora para aplicação em fotocatalise.

3.3 Panorama do ferro e do nióbio no Brasil e no mundo

Busca-se utilizar, na fotocatalise, materiais que sejam abundantes na natureza e de baixo custo. Por sua ampla extensão territorial, de variadas formações geológicas, o Brasil possui grande quantidade de recursos minerais, especialmente de metais. Os minerais metálicos representam aproximadamente 4% do território brasileiro (SOUZA, 2010).

O ferro é o elemento mais abundante da Terra, compondo 35% da massa total do planeta (COEY, 1980). Dentre os países com as maiores reservas minerais de ferro, o Brasil aparece em segundo lugar, detendo 20% das reservas mundiais. Além disso, ocupa também o segundo lugar na produção mundial de minério de ferro (19%) por ser o país com o menor custo médio de mineração e produzir diferentes tipos de minérios que apresentam teores elevados de ferro, o que insere o Brasil entre os maiores e mais competitivos produtores mundiais. Considerando a capacidade de produção anual das principais empresas mineradoras do mundo, a maior produção é de uma empresa brasileira. No tocante à exportação, a participação do Brasil no mercado mundial foi de 28% em 2012, o que representa 93% das exportações do setor de mineração do país. Os principais importadores são China, Japão, Alemanha, França e Coreia. (CARVALHO *et al.*, 2014).

Em relação ao nióbio, o Brasil possui as maiores reservas mundiais de minérios de nióbio (98%) e atualmente produz cerca de 93% da oferta mundial do metal. Devido ao crescente interesse em sua aplicação em muitos campos tecnológicos, quase 30% do óxido de nióbio brasileiro é exportado para os países do NAFTA (Canadá, México e Estados Unidos), da União Europeia e do continente asiático (PEREIRA-JR, 2015). Na balança comercial mineral brasileira, as exportações de minerais contendo nióbio ficam atrás somente dos minérios de ferro e de ouro. Desde 2010, o Ministério de Minas e Energia recomenda ampliar e disseminar a utilização do nióbio no país pelas indústrias siderúrgica e metalúrgica, além de fomentar, por meio da pesquisa, o desenvolvimento de novos produtos e compostos para uso em diversos setores, incluindo tecnologias avançadas (LIMA, 2010).

Perante o exposto, justifica-se a exploração de novos fotocatalisadores à base de ferro e nióbio, cuja combinação é ainda pouco estudada, uma vez que ambos são abundantes em nosso país, sendo também considerados de baixo custo.

3.4 Catalisadores de ferro e nióbio: síntese, caracterização e aplicação

Na síntese de catalisadores de ferro e nióbio, dentre os diferentes métodos mais utilizados, destacam-se os métodos de co-precipitação (PARK *et al.*, 2004; OLIVEIRA *et al.*, 2007a; SILVA *et al.*, 2009; OLIVEIRA *et al.*, 2009; REZENDE *et al.*, 2012; POURAN *et al.*, 2015), hidrotérmico (BABU *et al.*, 2014), impregnação úmida (MARQUES *et al.*, 2016) ou a umidade incipiente (CAGNOLI *et al.*, 2007), reação em fase sólida (AROUTIOUNIAN *et al.*, 2006) e tratamento térmico (SILVA *et al.*, 2016).

A co-precipitação é um dos métodos de síntese mais utilizados, por ser um processo de baixo custo e de fácil aplicação, uma vez que não requer aparelhos ou materiais sofisticados nem condições de operação extremas, além de permitir um bom controle das condições de operação (SCHWARZ *et al.*, 1995). A co-precipitação possibilita a precipitação do fotocatalisador na presença de outras espécies (metais, óxidos, etc.), que podem ser incorporadas na estrutura cristalina do semicondutor, num processo de dopagem, na formação de compósitos ou ainda de óxidos mistos. É, portanto, um método considerado versátil, pois pode ser empregado para produção de diferentes materiais, numa ampla gama de composições (KUNG & KO, 1996).

Embora um processo de precipitação possa ser induzido de várias maneiras para a obtenção de nanopartículas, a formação de produtos insolúveis por meio de reações químicas é o método mais comum. As reações de precipitação para a síntese de óxidos inorgânicos podem ser geralmente divididas em duas categorias: precipitação direta do óxido e a precipitação de precursor (geralmente um sal ou o hidróxido do metal) que necessita de uma etapa posterior de tratamento térmico para cristalização. A aplicação desta metodologia na síntese de fotocatalisadores possibilita a obtenção de materiais com fase e morfologia controladas pelas características do sistema, como o agente precipitante e a temperatura de calcinação utilizados (LOPES *et al.*, 2015).

Desde que a síntese de fotocatalisadores passou a ser estudada mais amplamente, já é consensual entre a comunidade científica que as propriedades dos catalisadores dependem intimamente do seu método de preparação.

A dispersão e distribuição de tamanho dos cristalitos, sua distribuição espacial no suporte ou semicondutor de base, a homogeneidade dos componentes em um catalisador multi-componente, sua porosidade, área específica e distribuição de tamanho dos poros são todas funções diretas dos precursores utilizados, da temperatura e atmosfera de tratamento térmico, bem como de outras variáveis de síntese, como pH das soluções de preparação e utilização de meio aquoso ou orgânico (KUNG & KO, 1996). O método de síntese e as condições do processo são, portanto, críticos para a definição das características dos fotocatalisadores (GHORAI, 2015).

A avaliação de tais características é geralmente realizada por meio de multitécnicas capazes de oferecer um grupo de resultados que, analisados conjuntamente, fornecem informações sobre a composição e propriedades estruturais, morfológicas, texturais, ópticas e eletrostáticas dos materiais produzidos.

A **Tabela 3.2** apresenta um levantamento de algumas das técnicas de caracterização mais utilizadas e adequadas para determinação das propriedades dos fotocatalisadores à base de ferro e nióbio: difratometria de raios-X (DRX), espectroscopia Mössbauer, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDS), espectroscopia de refletância difusa na região UV-Vis (DRS), análise textural por isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio a 77 K e método Brunauer-Emmet-Teller (BET), e potencial zeta (PZ).

Tabela 3.2. Principais técnicas de caracterização de fotocatalisadores à base de ferro e nióbio.

Técnica	Cagnoli <i>et al.</i> , 2007	Oliveira <i>et al.</i> , 2007a	Silva <i>et al.</i> , 2009	Rezende <i>et al.</i> , 2012	Babu <i>et al.</i> , 2014	Silva <i>et al.</i> , 2016	Marques <i>et al.</i> , 2016
DRX	X	X		X	X	X	X
Mössbauer	X	X	X	X		X	
MEV		X		X	X	X	X
EDS			X	X	X		
DRS					X	X	
BET	X	X	X			X	X
PZ						X	

As inferências sobre os efeitos das propriedades dos materiais em seu desempenho fotocatalítico devem ser confirmadas por testes práticos, o que possibilita finalmente estabelecer uma correlação entre a síntese, características e aplicabilidade dos fotocatalisadores.

Em relação à aplicação dos materiais, embora a quantidade de estudos que utiliza a combinação Fe/Nb na síntese de fotocatalisadores para tratamento de água e efluentes ainda seja incipiente, dentre os estudos disponíveis, destacam-se o uso dos fotocatalisadores para remoção de corantes (OLIVEIRA *et al.*, 2007a; SILVA *et al.*, 2009; REZENDE *et al.*, 2012; SILVA *et al.*, 2017), solventes (OLIVEIRA *et al.*, 2009) e águas residuárias da indústria de papel e celulose (MARQUES *et al.*, 2016).

A maioria dos estudos considera apenas o uso de radiação UV nos testes de degradação (SILVA *et al.*, 2009; REZENDE *et al.*, 2012; SILVA *et al.*, 2017). Hashemzadeh e colaboradores (2014) e Marques e colaboradores (2016) utilizaram também radiação visível, além da ultravioleta. Babu e colaboradores (2014) ainda avaliaram a atividade dos fotocatalisadores sob radiação solar artificial. Contudo, não foram encontrados registros de estudos que tenham empregado luz solar natural na averiguação do desempenho dos fotocatalisadores de ferro e nióbio.

3.4.1 Recuperação dos fotocatalisadores

Os fotocatalisadores normalmente apresentam tamanho de partícula na escala de nanômetros. Após sua utilização em processos heterogêneos, o isolamento do material exige uma etapa extra de separação das nanopartículas sólidas misturadas à matriz aquosa tratada, o que pode inviabilizar seu uso em escala real (KARCHES *et al.*, 2002; VIMONSES *et al.*, 2010; ANOTAI *et al.*, 2011).

Uma alternativa para facilitar sua recuperação é a produção de fotocatalisadores suportados, com a imobilização do catalisador, durante sua síntese, num suporte inerte ou funcionalizado (esferas de vidro, fibras metálicas, malhas de aço ou de fibra de vidro, polímeros e materiais cerâmicos, tais como alumina, sílica e zeólita) (KARCHES *et al.*, 2002; RATOVA, 2013; BRITES-NÓBREGA *et al.*, 2013; BRITES-NÓBREGA, 2015). Isso pode possibilitar a reutilização do material em contínuo, sem necessidade de separação de partículas em suspensão. No entanto, o uso de sistemas suportados pode, em alguns casos, resultar numa redução considerável da eficiência fotocatalítica, na ordem de 60 a 70%, ainda que a eficiência global do tratamento possa ser aumentada devido à adsorção proporcionada pelo suporte (MOREIRA, 2015).

O revestimento de superfícies por recobrimento fotocatalítico utilizando filmes ou tintas especiais também vem sendo explorado como forma de aplicação de fotocatalisadores (MILLS *et al.*, 2014). As tintas fotocatalíticas podem ser preparadas em base acrílica, látex, mineral ou vinílica. Entretanto, esta aplicação ainda está sob investigação, devido à possibilidade de ocorrer auto-decomposição das tintas de base polimérica orgânica (TRYBA *et al.*, 2015) e devido ao longo tempo de irradiação a que ficam expostas. Alguns trabalhos demonstram que, sob irradiação UV, os ligantes orgânicos das tintas podem sofrer auto-degradação, produzindo compostos estáveis que não sofrem mineralização posterior (AUVINEN & WIRTANEN, 2008). Assim, a maior parte dos constituintes orgânicos das tintas são parcialmente oxidados e, após longos tempos de irradiação, as nanopartículas de fotocatalisador são perdidas da superfície. Consequentemente, as tintas apresentam baixa durabilidade quando aplicadas em condições reais de uso.

A pelotização é um processo de compressão ou moldagem das partículas ultrafinas de um material na forma de um *pellet* ou pelota, aglomerado esférico de tamanho na faixa de milímetros, sendo também uma opção para facilitar a aplicação e recuperação de fotocatalisadores. As etapas envolvidas no processo de pelotização podem, de forma genérica, ser agrupadas em três estágios: preparação da matéria-prima e aditivos, formação das pelotas cruas e processamento térmico.

O principal aditivo utilizado na pelotização é o agente aglomerante, que visa a formação de pelotas cruas com resistência física suficiente para resistir ao tratamento e evitar a ocorrência de choque térmico na calcinação. Os aglomerantes podem ser inorgânicos (bentonita, cal hidratada, boehmita) ou orgânicos (carboximetilcelulose, hidroxietilcelulose, poliacrilamida). No tratamento de minérios, o polímero aniônico carboximetilcelulose de sódio, CMC – $[C_8H_{15}NaO_8]_n$ – é um aglomerante orgânico muito utilizado, inclusive na pelotização de minério de ferro, pela vantagem de não incorporar contaminantes às pelotas, devido a sua decomposição durante o processamento térmico (MORAES & KAWATRA, 2011).

Outra alternativa a explorar é o estudo e desenvolvimento de partículas com propriedades magnéticas, que permitam igualmente sua aplicação em tratamento contínuo, com uso de um sistema simples de retenção eletromagnética capaz de recuperar os fotocatalisadores após o processo fotocatalítico. Fotocatalisadores magnéticos têm sido estudados e a presença de ferro em sua composição mostrou-se relevante (WANG *et al.*, 2010; KONG *et al.*, 2011; PANG *et al.*, 2016).

3.5 Azul de metileno como composto modelo na fotocatalise

Entre os muitos compostos utilizados para avaliar a atividade fotocatalítica de catalisadores, destacam-se os corantes orgânicos. Corantes são geralmente classificados em categorias, de acordo com seus cromóforos. O azul de metileno (AM), $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$, é um corante básico, catiônico, hidrofílico, de baixo peso molecular e que apresenta em sua composição a estrutura da fenotiazina (**Figura 3.4**). Este cromóforo, formado por um anel aromático tricíclico planar, contribui para sua difícil decomposição, fazendo com que o AM seja frequentemente utilizado como composto modelo em testes de degradação de contaminantes.

Figura 3.4. Representação da molécula de azul de metileno e seu cromóforo, a estrutura fenotiazina (destaque em azul).



Embora já não mais em larga escala, ainda hoje o azul de metileno é utilizado como corante na indústria têxtil, de couro e de papel, sendo razoável, portanto, a sua escolha como contaminante modelo, em estudos de tratamento de água e efluentes.

Um levantamento da estimativa do número de publicações sobre degradação fotocatalítica sob luz UV e sob luz visível, incluindo 250 corantes diferentes, foi realizado por Rochkind e colaboradores (2014) e demonstrou que, dentre mais de 48.000 trabalhos publicados, os compostos mais estudados consistiam nos corantes da categoria das tiazinas, com predominância do azul de metileno (37% da categoria). Para todas as categorias de corantes, foi verificado um maior número de manuscritos sobre fotocatalise utilizando luz visível, em comparação a luz UV, sendo que no grupo das tiazinas, esta proporção apresentou-se como sendo quase o dobro.

Os testes com corantes têm um grande mérito por sua simplicidade e rapidez, o que facilita a análise cinética da reação de degradação. Geralmente, a degradação de corantes por processos fotocatalíticos é avaliada em função do tempo de irradiação, pelo acompanhamento de sua descoloração e monitoramento espectrofotométrico de sua absorbância em comprimento(s) de onda específico(s). O espectro de absorbância no UV-Vis do AM é constituído principalmente por quatro picos, a $\lambda = 246, 292, 616$ e 664 nm.

Os picos de absorvência a $\lambda = 246$ nm e $\lambda = 292$ nm estão relacionados aos anéis aromáticos, enquanto os picos de absorvência entre $\lambda = 600$ nm e $\lambda = 700$ nm podem ser atribuídos ao cromóforo (SOLTANI & ENTEZARI, 2013; DUAN *et al.*, 2014). A observação de deslocamento, distorção ou convolução das bandas de absorvência pode indicar a formação de produtos intermediários de decomposição, enquanto a verificação de diminuição das intensidades de pico nos comprimentos de onda característicos, sem aparecimento de novas bandas, sugere sua degradação (LIANG *et al.*, 2012).

O uso de azul de metileno como composto modelo ainda facilita a comparação entre estudos, especialmente após a publicação da ISO 10678:2010. A norma, orientada para materiais cerâmicos, especifica um método para a determinação da atividade fotocatalítica de superfícies por degradação da molécula de corante azul de metileno em solução aquosa usando radiação ultravioleta artificial e caracteriza a capacidade de degradação de moléculas orgânicas dissolvidas, por superfícies fotoativas, sob radiação ultravioleta.

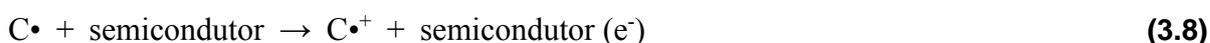
No entanto, apesar de suas vantagens, a utilização de corantes está sujeita a algumas ressalvas que podem torná-la inadequada para avaliação da atividade fotocatalítica, especialmente sob luz visível. Um dos primeiros estudos apontando a inadequação do uso de corantes como moléculas modelo para fotocatalise com semicondutores foi apresentado por Yan e colaboradores (2006) e discutiu especificamente o caso do azul de metileno. Shaham-Waldmann & Paz (2016) afirmam que, fundamentalmente, a utilização de qualquer composto modelo como instrumento para verificação da eficácia de um novo fotocatalisador requer a premissa de que a cinética de degradação seja – na medida do possível – generalizável, de tal forma que os estudos comparativos realizados com o fotocatalisador em questão sejam – pelo menos parcialmente – relevantes também para a degradação de outros contaminantes.

Bae e colaboradores (2014) demonstraram que as atividades fotocatalíticas determinadas por testes com corantes foram altamente específicas para o tipo de corante e fotocatalisador utilizados e sugerem que os resultados de atividade obtidos para uma combinação específica de corante e fotocatalisador não devem ser generalizados. Os pesquisadores também demonstraram que as atividades determinadas pelo teste com corantes dependem não só da atividade fotocatalítica intrínseca, mas também de outros parâmetros e fenômenos que estão relacionados com várias interações entre o corante e o fotocatalisador, tais como a sobreposição espectral de absorção na região visível, a interação (atração/repulsão) eletrostática, a sensibilização do corante pelas partículas do catalisador, e as propriedades dos intermediários de degradação de corantes.

A foto-mineralização completa do AM por fotocatalise a partir de um semicondutor é resumida pela seguinte reação (MILLS *et al.*, 2012), **Equação 3.7**:



Contudo, é importante notar que quando se utiliza um sistema de teste com corante para avaliar a atividade de um semicondutor, a foto-descoloração pode também ocorrer através de um processo de fotossensitização, em que o estado eletronicamente excitado do corante, C^\bullet , injeta um elétron na banda de condução do semicondutor para produzir um radical corante oxidado, $\text{C}^{\bullet+}$, que é instável e capaz de se decompor posteriormente em produtos incolores, conforme **Equação 3.8** e **Equação 3.9**:



O elétron injetado pode também promover este processo através da sua subsequente reação com O_2 para produzir uma série de diferentes espécies oxidantes, tais como peróxido de hidrogênio.

Não surpreendentemente, para que as reações da **Equação 3.8** e da **Equação 3.9** ocorram eficientemente, o corante deve estar adsorvido na superfície do semicondutor (MILLS *et al.*, 2012).

Desta discussão também se segue, conforme enfatizado pela própria ISO 10.678:2010, que o teste não deve ser adaptado para avaliar a atividade de fotocatalisadores que absorvam luz visível, utilizando uma fonte de luz visível em vez da fonte de luz UV recomendada, uma vez que a sensitização do corante poderia ter uma contribuição significativa (não-fotocatalítica) sobre a descoloração observada. A norma é apropriada, todavia, para avaliar a atividade de fotocatalisadores com absorção de luz solar, usando luz UVA.

Na prática, a maioria dos manuscritos que utilizam corantes como compostos modelo não relatam que a degradação medida sob luz visível poderia ser devida à fotossensitização, ao invés da fotocatalise. Em muitos casos, mesmo quando a sensitização é mencionada como sendo o mecanismo governante, a (ir)relevância da comparação com outros contaminantes é raramente mencionada (SHAHAM-WALDMANN & PAZ, 2016).

Perante o exposto, entende-se que o azul de metileno pode ser utilizado como composto modelo em testes fotocatalíticos, desde que tomadas as devidas precauções quando da discussão de resultados e generalizações a respeito da atividade fotocatalítica de novos materiais.

3.6 Contaminantes de preocupação emergente

Compostos orgânicos recalcitrantes são substâncias de difícil degradação, que apresentam alta estabilidade química, além de taxa de biodegradação muito lenta. Alguns desses compostos podem ser encontrados no ambiente aquático na forma de micropoluentes, na ordem de µg/L ou ng/L, em concentrações não perigosas ou tóxicas. No entanto, tornam-se críticos em consequência de sua persistência, do fenômeno da bioacumulação ou diante da toxicidade sinérgica.

Tais compostos ganharam o título de “contaminantes de preocupação emergente” (*contaminants of emerging concern – CEC*), devido à atenção crescente que têm gerado na área ambiental e de saúde pública. São assim referidos pela comunidade científica e na legislação internacional, e englobam uma classe dessas substâncias que podem produzir efeitos adversos aos organismos expostos, mesmo em concentrações muito baixas.

A bibliografia sobre a ocorrência dos contaminantes de preocupação emergente em ambientes aquáticos é vasta e demonstra a atenção dedicada, a partir dos anos 1970, a este grupo de compostos, que inclui fármacos de diversas classes, produtos de limpeza e higiene pessoal, substâncias aplicadas na produção de plásticos e resinas, agrotóxicos, hormônios e seus subprodutos, entre outros compostos (AQUINO *et al.*, 2013).

Estes compostos químicos sintéticos são utilizados em uma grande variedade de produtos de uso doméstico, industrial e agrícola, e chegam às águas superficiais por lançamento de águas residuárias ou carreamento. Segundo Halling-Sorensen e colaboradores (1998), as possíveis rotas para os micropoluentes orgânicos nas estações de tratamento de águas residuárias são: (a) a substância é mineralizada a dióxido de carbono e água; (b) a substância lipofílica é pouco ou lentamente degradável, assim parte da substância é retida no lodo; (c) a substância é metabolizada a uma forma hidrofílica, mas ainda persistente, atingindo o ambiente aquático. Desse modo, o efluente resultante de ETEs e ETEIs é a fonte mais comum de micropoluentes, e também o principal meio de sua transferência para águas superficiais e água potável, uma vez que também as estações convencionais de produção de água para consumo humano não são projetadas para a remoção eficiente destes contaminantes (BERNABEU *et al.*, 2011; JIANG *et al.*, 2013; MAILLER *et al.*, 2015).

Em levantamento bibliográfico recente, Starling e colaboradores (2018) demonstraram que na literatura os *CEC* têm sido associados a feminização e alterações comportamentais em peixes; masculinização em moluscos; distúrbios neurológicos, reprodutivos e imunológicos em animais; desenvolvimento de genes resistentes a antibióticos em bactérias; obesidade, doenças cardíacas, diabetes e câncer em humanos; redução da diversidade de microinvertebrados em rios; e extinção de aves, dentre outros efeitos ecotoxicológicos. Além disso, os compostos hidrofóbicos tendem a bioacumular nos tecidos de espécies aquáticas, entrando assim na cadeia alimentar terrestre, expondo os seres humanos a altas concentrações enquanto consumidores.

Nas últimas décadas, como consequência de todas as descobertas recentes sobre os *CEC*, os órgãos ambientais em nações desenvolvidas têm implementado diretrizes legais atualizadas para promover melhor controle e/ou prevenir a incorporação de *CEC* no solo, águas superficiais e subterrâneas, promovendo assim a manutenção da qualidade da água e a proteção dos recursos e ecossistemas. No entanto, os regulamentos ambientais estão atualmente limitados aos países desenvolvidos (STARLING *et al.*, 2018).

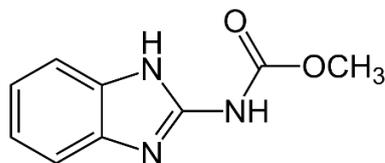
No Brasil (2011), apenas alguns compostos, entre os quais uma parcela de agrotóxicos, devem ser monitorados para fins de padrões de qualidade de água potável e segurança da saúde humana. Entretanto, ainda não existem requisitos legais em relação ao controle dos *CEC* no lançamento de efluentes.

3.6.1 Carbendazim

O carbendazim (CBZ), $C_9H_9N_3O_2$, é um fungicida utilizado para o controle de doenças causadas por diferentes gêneros de fungos (IUPAC, 2018). Além de ser o principal componente ativo de diversos produtos, também é subproduto de outros fungicidas, como o benomil e o tiofanato metílico.

O uso de carbendazim, cuja molécula é representada pela **Figura 3.5**, já é proibido em vários países (IUPAC, 2018), devido a impactos ambientais e de saúde relacionados à sua presença, tais como distúrbios reprodutivos, toxicidade e mutagenicidade. No entanto, na prática ainda é amplamente utilizado, particularmente no Brasil e em outros países em desenvolvimento. Em território nacional, seu uso é aprovado para as culturas de algodão, arroz, feijão, milho, soja, trigo, maçã e citros, sendo também utilizado como preservante de madeira (ANVISA, 2018).

Figura 3.5. Representação da molécula de carbendazim.



O anel benzimidazólico deste composto tem característica recalcitrante e sua degradação é lenta. Em consequência, ele pode persistir por um longo tempo no ambiente. Segundo Costa (2017), o consumo intenso deste fungicida associado à sua persistência no meio ambiente, que está diretamente relacionado à sua estabilidade sob hidrólise, fotólise e outros processos, pode explicar sua frequente ocorrência, mundialmente.

Em estudo que investigou a remoção de vários contaminantes de preocupação emergente pelo processo de lodos ativados convencional em uma ETE na Suíça, o carbendazim teve a menor taxa de remoção dentre todos os compostos monitorados e taxa de sorção muito baixa no lodo (KUPPER *et al.*, 2006).

Embora o CBZ apresente uma baixa solubilidade em água, que varia de acordo com o pH e a temperatura da solução (8 mg/L, em pH = 7 a 20°C), o carbendazim não é hidrofóbico (log K_{ow} = 1,48), nem apresenta grande afinidade com partículas sólidas (K_{oc} = 223 mL/g), o que explica sua baixa remoção por lodos ativados (IUPAC, 2018; COSTA, 2017).

De acordo com levantamento realizado por Costa e colaboradores (2018), o carbendazim já foi detectado, ainda que em concentrações muito baixas (entre 0,003 e 156 µg/L), em águas superficiais (RABIET *et al.* 2010; RIBEIRO *et al.*, 2013), águas subterrâneas (LOEWY *et al.*, 1999; DUJAKOVIC *et al.*, 2010), esgotos domésticos (BURKHARDT *et al.*, 2007), água do mar (LOOS *et al.*, 2013), e em água potável (MONTAGNER *et al.*, 2014).

No Brasil (2011), o único instrumento legal vigente que preconiza sobre o carbendazim é a Portaria nº 2.914 do Ministério da Saúde, que dispõe em seu anexo VII – tabela de padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde – o valor máximo permitido de 120 µg/L para o grupo carbendazim + benomil, fungicida que tem como principal metabólito o CBZ.

Este composto já tem sido alvo de pesquisas no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG pelo GruPOA – Grupo de Estudos sobre Processos Oxidativos Avançados (COSTA, 2017; STARLING, 2018; MARCELINO, 2018), representando um contaminante de preocupação emergente passível de estudo.

Sua escolha para aplicação de processos avançados de tratamento de água e efluentes é, portanto, relevante e justificada, principalmente considerando-se o histórico de nosso país, em que as políticas ainda são voltadas para o aumento da produção agroindustrial, muitas vezes em detrimento ao meio ambiente e à saúde pública.

A literatura que faz referência à degradação do carbendazim utilizando processos fotocatalíticos engloba um número ainda incipiente de trabalhos, alguns dos quais sintetizados na **Tabela 3.3**.

Tabela 3.3. Levantamento de estudos da degradação de carbendazim por fotocatalise.

Fotocatalisador	Tipo de radiação	Condições operacionais	Remoção de CBZ	Referência
TiO ₂	UV	[CBZ] = 10 mg/L [cat] = 0,07 g/L pH = 6,73 T = 25°C t = 75 min de irradiação	>90%	Saien & Khezrianjoo, 2008
TiO ₂	UV / solar	[CBZ] = 10 mg/L [cat] = 1 g/L pH = 6,3 t = 60 min de irradiação intensidade = 30 W/m ²	85% (UV) / 80% (solar)	Kaur <i>et al.</i> , 2014
Fe-TiO ₂ (2% p/p)	Solar	[CBZ] = 8 mg/L [cat] = 1 g/L pH = 6,3 T = 25°C t = 60 min de irradiação intensidade = 600 W/m ²	98%	Kaur <i>et al.</i> , 2016
Au-TiO ₂ (2% p/p)	UV / visível	[CBZ] = 16 mg/L [cat] = 0,7 g/L t = 240 min de irradiação (UV) t = 150 min de irradiação (visível)	98% (UV / visível)	Sharma <i>et al.</i> , 2016
ZnO-MoS ₂ -RGO (1% p/p)	Solar	[CBZ] = 16 mg/L [cat] = 0,2 g/L t = 60 min de irradiação	97%	Kumar <i>et al.</i> , 2016
Bi ₂ S ₃ /BiFeO ₃ (10% p/p)	Visível	[CBZ] = 10 mg/L [cat] = 0,5 g/L t = 120 min de irradiação intensidade = 276 W/m ²	96%	Bhoi <i>et al.</i> , 2018

Como pode ser notado pela **Tabela 3.3**, a maior parte dos estudos se baseia na utilização de TiO₂ (puro ou dopado) e apenas recentemente novos materiais não baseados em TiO₂ passaram a ser explorados, a partir de heterojunções baseadas em dopagem ou formação de compósitos. Observam-se para os processos conduzidos tanto com luz UV, visível ou solar, remoções elevadas de carbendazim, acima de 80%, o que corrobora a motivação do presente trabalho.

3.7 Cinética e reatores fotocatalíticos

Em geral, de acordo com um grande número de investigações, a dependência entre a taxa de degradação fotocatalítica e a concentração de compostos orgânicos é bem descrita pelo modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, dado pela **Equação 3.10** (FOGLER, 1974; PANCHENKOV & LEBEDEV, 1976; HERRMANN, 2010):

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{k K_A C_A}{1 + K_A C_A} \quad (3.10)$$

em que: k é a constante de velocidade da reação química; K_A é a constante de adsorção do composto A no equilíbrio; C_A é a concentração do composto A em qualquer tempo, t .

Para baixas concentrações, o produto da constante de adsorção K_A pela concentração do composto C_A é muito menor que 1 ($K_A C_A \ll 1$) e a superfície do catalisador encontra-se insaturada. A velocidade da reação, portanto, depende diretamente da concentração do composto, seguindo um modelo cinético de primeira ordem e pode ser reduzida para a **Equação 3.11**, em que o produto da constante de velocidade da reação k pelo coeficiente de adsorção K_A resulta na constante de velocidade aparente de reação de pseudo-primeira ordem, k' :

$$\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right) = (k K_A) t = k' t \quad (3.11)$$

O gráfico de $\ln(C_{A0}/C_A)$ *versus* tempo fornece uma linha reta que demonstra a adequação dos dados experimentais ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem se o coeficiente de determinação indicar ajuste no teste de regressão linear ($R^2 \approx 1$) e cuja inclinação (coeficiente angular) é igual à constante de velocidade aparente de reação de pseudo-primeira ordem, k' .

Devido ao caráter das reações fotocatalíticas heterogêneas, os principais parâmetros que regem a lei cinética englobam concentração inicial do composto, carga do catalisador, comprimento de onda e intensidade da luz, geometria do foto-reator, pH da solução e temperatura (PANCHENKOV & LEBEDEV, 1976; HERRMANN, 2010). Os tipos de reatores disponíveis para a condução da reação fotocatalítica estão diretamente relacionados a tais parâmetros cinéticos, uma vez que suas configurações podem influenciar (positiva ou negativamente) os processos que envolvem transferência de massa e calor, a distribuição de fótons, a recuperação e reutilização de fotocatalisadores, entre outros aspectos.

Há incontáveis variações na configuração de reatores fotocatalíticos. Em experimentos laboratoriais, a utilização de reatores em batelada – descontínuos – de mistura completa é a opção mais utilizada (DIJKSTRA *et al.*, 2001). Os sistemas podem ser abertos ou fechados, com ou sem recirculação de solução, e podem ou não contemplar dispositivos de controle de temperatura, como banhos de refrigeração. Os sistemas abertos têm como vantagem a dissipação de calor, evitando superaquecimento do meio reacional, e a entrada de oxigênio no sistema, o que pode ser favorável para as reações fotocatalíticas; por outro lado, podem ser susceptíveis à evaporação de solventes, causando alterações consideráveis na concentração do(s) composto(s) e na carga do catalisador, o que é indesejável para o controle do processo.

A configuração quanto à disposição do catalisador no reator também é um fator crucial no desenvolvimento de processos viáveis. O catalisador pode estar em suspensão no meio ou imobilizado. A configuração com o catalisador em suspensão tem se mostrado mais eficiente em relação aos sistemas com o catalisador imobilizado, devido à elevada superfície de contato que aumenta a área a ser irradiada por unidade de volume de catalisador. É um dos sistemas mais utilizados para experimentos laboratoriais, principalmente para a obtenção de dados cinéticos (SAWAGE *et al.*, 2003). No entanto, existe uma grande desvantagem que está relacionada à necessidade de uma etapa adicional de separação do catalisador ao final do processo, dificultada pelo tamanho das partículas, o que pode aumentar a complexidade do processo global, diminuindo sua viabilidade econômica e as oportunidades de aumento de escala.

Para evitar a etapa de separação é interessante a utilização de catalisadores imobilizados ou na forma de *pellets*, que podem ser aplicados tanto em reatores de leito fixo ou fluidizado. Os catalisadores imobilizados ou pelletizados apresentam também a vantagem de não causar turbidez no meio reacional, o que favorece o aproveitamento dos fótons. No entanto, as taxas de reação podem se tornar restritas devido à limitação de transferência de massa e à baixa razão entre a área superficial irradiada e o volume do catalisador. Além disso, alguns cuidados devem ser tomados visando garantir uma velocidade adequada da solução dentro do reator, de modo que o tempo de residência seja ótimo e o mesmo para todas as moléculas do composto alvo (FOGLER, 1974).

Os reatores podem ainda ser classificados pelo tipo de radiação utilizada e pela posição da fonte de luz. Reatores que empregam luz artificial podem utilizar radiação UV ou visível provida por lâmpadas, enquanto os chamados reatores solares utilizam luz solar natural como fonte luminosa. Há ainda os simuladores solares, que utilizam lâmpadas com emissão na faixa compatível com o espectro da luz solar, que engloba tanto uma parte da faixa UV como a visível. Quanto à posição da fonte luminosa, os reatores podem ser iluminados por radiação externa, ou as lâmpadas podem estar localizadas dentro do reator, submersas no meio racional.

Para aplicação em larga escala, os reatores do tipo carrossel ou *RPR – Raceway Pond Reactor* – são uma evolução dos tradicionais valos de oxidação. Têm estrutura simples e são utilizados na área de cultivo de microalgas para produção de biodiesel ou para tratamento biológico avançado de efluentes (HWANG *et al.*, 2016). Nos últimos anos vêm sendo explorados também para fins fotocatalíticos com uso de luz solar (CARRA *et al.*, 2014), especialmente para degradação de micropoluentes – em baixas concentrações – e são uma opção interessante pela larga possibilidade de adaptação de sistemas já existentes a reatores fotocatalíticos.

Devido ao grande número de variáveis envolvidas no processo de fotocatalise heterogênea, a comparação entre diferentes tipos de reatores fotocatalíticos é uma matéria complexa, pela dificuldade de se ponderar os efeitos de parâmetros intrínsecos à reação e da eficiência de utilização de luz, dentre outros aspectos dependentes de suas configurações, sobre seus rendimentos.

Portanto, para avaliar o desempenho de diferentes reatores, é necessária uma ferramenta robusta que seja utilizada como referência. De acordo com Leblebici e colaboradores (2015), duas referências têm sido amplamente utilizadas na literatura.

A primeira é a constante de velocidade aparente da lei cinética da reação, k' , que fornece uma noção direta da taxa de conversão, o que é bastante útil quando se compara reatores diferentes. Como já discutido, a intensidade da luz e a carga do catalisador são alguns dos parâmetros embutidos nesta referência. No entanto, por ser dependente do volume, a taxa de conversão por si só não fornece informações sobre o rendimento dos reatores (LEBLEBICI *et al.*, 2015).

A segunda referência muito utilizada é a eficiência fotônica, também conhecida como rendimento quântico (**Equação 3.12**), que expressa a eficiência de utilização da luz do reator (LEBLEBICI *et al.*, 2015).

$$\varepsilon = z \frac{R}{\Phi} \times 100 \quad (3.12)$$

em que: ε é a eficiência fotônica (adimensional); R é a taxa de reação (mol/L.s); z é a quantidade de elétrons transferidos por molécula a ser degradada; Φ é o fluxo de fótons (mol/L.s).

No entanto, nem ε nem k' fornecem informações sobre a produtividade do reator. Desse modo, Leblebici e colaboradores (2015) propuseram um cálculo como referência, denominado “rendimento fotocatalítico no espaço-tempo” (*Photocatalytic Space-Time Yield – PSTY*), que consiste no estabelecimento e padronização de parâmetros mensuráveis e correlacionáveis, de forma a possibilitar a comparação entre reatores fotocatalíticos de diferentes configurações, o qual foi considerado apropriado para este trabalho e é detalhado, oportunamente, no Capítulo 10.

Parte I

Síntese e caracterização dos fotocatalisadores e avaliação da atividade fotocatalítica sob luz UV-Vis artificial e luz solar natural com um composto modelo

4 SÍNTESE DOS FOTOCATALISADORES

4.1 Introdução

Uma vez que as propriedades dos catalisadores estão profundamente relacionadas a seu método de preparação (KUNG & KO, 1996), a técnica selecionada para síntese e as condições operacionais tornam-se fatores críticos na definição das características dos fotocatalisadores (GHORAI, 2015).

Por envolver baixos custos, fácil aplicação e permitir um bom controle das condições de operação (SCHWARZ *et al.*, 1995), a co-precipitação é o método mais comumente utilizado para sintetizar óxidos de ferro. A técnica baseia-se na precipitação de soluções aquosas de sais ferrosos (Fe^{2+}) e/ou férricos (Fe^{3+}) utilizando um álcali tal qual hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de amônio (NH_4OH). O tamanho, a forma e a composição das partículas de óxido de ferro dependem dos tipos de sais utilizados como precursores (cloretos, sulfatos, nitratos, etc.), da relação $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, da temperatura de reação, do valor de pH, da força iônica do meio reacional, entre outros parâmetros. De acordo com a termodinâmica desta reação, espera-se que ocorra uma precipitação completa dos óxidos entre pH 9 e 14 (PANG *et al.*, 2016).

O método é também frequentemente aplicado para produção de óxidos de nióbio, utilizando os precursores apropriados, que podem ser óxidos ou sais de nióbio e, geralmente, os mesmos agentes precipitantes (NaOH e NH_4OH), sendo que entre pH 6,5 e 14 já é possível obter precipitados à base de nióbio (JEHNG & WACHS, 1991). No entanto, é relatada dificuldade de evitar a nucleação das partículas e seu subsequente crescimento durante a reação. Conseqüentemente, as partículas obtidas por este método podem ser relativamente grandes, irregulares na morfologia, polidispersas, com ampla distribuição de tamanho e pouca cristalinidade (PANG *et al.*, 2016).

Outras etapas do processo de síntese são cruciais para estabelecer o tipo de material a ser obtido. Além da preparação dos precursores e da reação em si, as principais etapas de uma rota de síntese incluem operações de espessamento, lavagem, secagem, pulverização e calcinação, embora haja na literatura detalhamento insuficiente sobre as condições operacionais e pouco seja discutido sobre a influência de cada etapa no produto final.

Tratando-se da síntese de catalisadores à base de Fe/Nb, a maioria dos estudos utiliza o método de co-precipitação, com variação de precursores, etapas e parâmetros (**Tabela 4.1**).

Tabela 4.1. Resumo de dados sobre a síntese de catalisadores de ferro e nióbio por co-precipitação.

Catalisador	Precursos e razão Fe/Nb	Etapas e parâmetros operacionais	Referência
Catalisadores de óxidos mistos de nióbio e ferro	NbCl ₅ e Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O Nb/Fe = 1:0, 5:1, 3:1, 1:1, 1:2, 1:5, 0:1 (razão atômica)	Reação: agitação, temp. ambiente, 2h Agente precipitante: NH ₄ OH (pH 6–7) Espessamento: filtração Secagem: 110°C, 12 h Calcinação: 450–800°C, 2 h, atm. Ar	Park <i>et al.</i> , 2004
Compósitos de nióbia e óxido de ferro	Nb ₂ O ₅ , FeCl ₃ e FeSO ₄ Nb/Fe = 1:1, 1:5 (razão mássica)	Reação: 70°C Agente precipitante: NaOH Lavagem: água destilada até pH neutro Secagem: 105°C, 3 h	Oliveira <i>et al.</i> , 2007 ^a
Hematitas contendo nióbio (Fe _{2-x} Nb _x O ₃)	NH ₄ [NbO(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O)](H ₂ O) _n e Fe(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O %Nb = 0,00, 1,49, 5,00, 9,24	Agente precipitante: NaOH Lavagem: água até pH 7 Secagem: 100°C, 12 h Calcinação: 500°C, 3 h, atm. O ₂	Silva <i>et al.</i> , 2009 Oliveira <i>et al.</i> , 2009
Compósitos de nióbia e ferro (Nb ₂ O ₅ /Fe(III))	NH ₄ [NbO(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O)](H ₂ O) _n e Fe(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O %Fe (p/p) = 2,5, 5, 10	Agente precipitante: NaOH Lavagem: água até pH 7 Secagem: 100°C, 12 h Calcinação: 500°C, 3 h, atm. O ₂	Rezende <i>et al.</i> , 2012
Magnetitas substituídas com nióbio (Fe _{3-x} Nb _x O ₄)	C ₄ H ₈ N ₂ NbO ₁₁ e FeCl ₂ ·4H ₂ O x = 0,025, 0,05, 0,1, 0,2	Reação: agitação, 90°C, 2h Agente precipitante: NaOH. Espessamento e lavagem: centrifugação (3500 rpm, 5 min); água deionizada fervente (3-4 vezes) Secagem: estufa a vácuo, 100°C, 24 h Pulverização: trituração e peneiramento	Pouran <i>et al.</i> , 2015

Porém, não há consenso sobre uma rota mais apropriada para obter materiais eficientes e os dados disponíveis são incipientes para promover sua reprodutibilidade. Outra lacuna refere-se à comparação entre as rotas propostas, uma vez que a variedade de condições, equipamentos e testes utilizados em diferentes estudos não permitem seu confronto ou a indicação de uma melhor rota.

No desenvolvimento de processos de síntese de fotocatalisadores, deve-se contar, ainda, com a possibilidade de recuperação do material, a fim de permitir sua reutilização e viabilizar sua aplicação. Os principais desafios atuais no estudo da produção de fotocatalisadores à base de ferro e nióbio são, portanto: i) a comparação entre diferentes rotas e seus efeitos nas propriedades e na atividade fotocatalítica dos catalisadores e ii) a padronização de uma rota de síntese reprodutível, que possa ser aplicada como tecnologia em escala industrial.

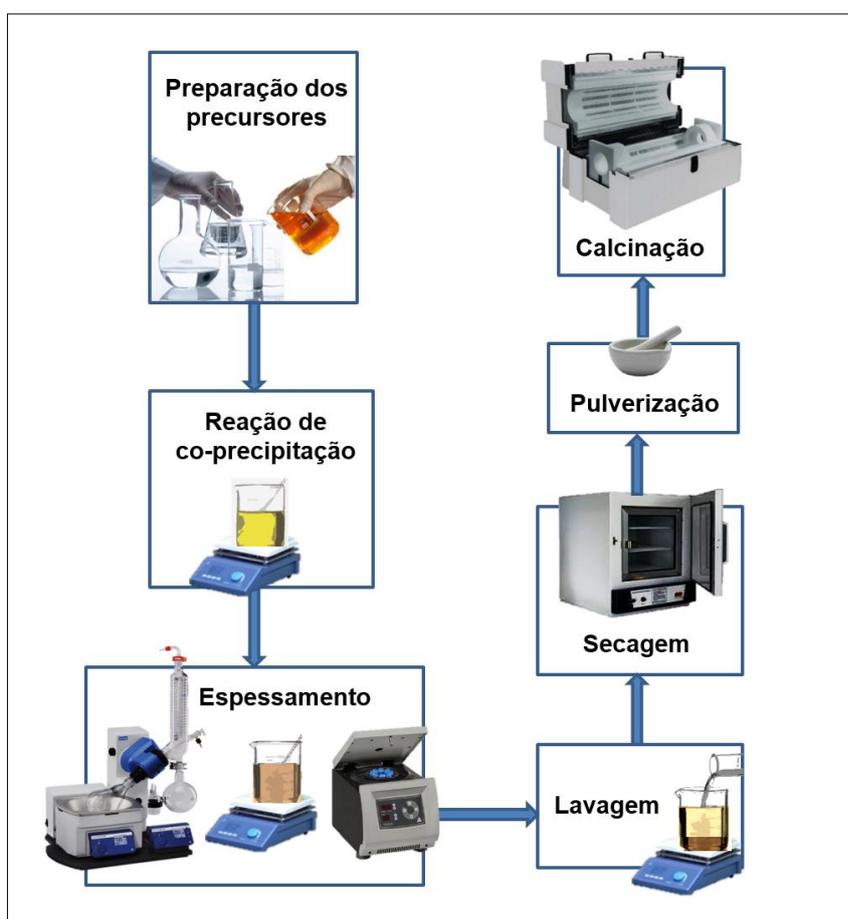
4.2 Objetivos

- Desenvolver e comparar diferentes rotas de síntese dos fotocatalisadores à base de Fe/Nb, a partir do método de co-precipitação, com variação de etapas e parâmetros operacionais;
- Estudar formas de aplicação do material para sua recuperação e utilização em larga escala.

4.3 Material e Métodos

Os fotocatalisadores foram preparados a partir de 10 rotas de síntese, envolvendo as seguintes etapas, ilustradas pela **Figura 4.1: preparação dos precursores** utilizando diferentes razões mássicas de ferro e óxido de nióbio [% Fe/Nb₂O₅ (p/p)]; **reação de co-precipitação** sob agitação e aquecimento, em diferentes faixas de pH, com variação de agentes precipitantes, temperatura e tempo de envelhecimento; **espessamento** por meio de diferentes operações unitárias e **lavagem** até pH neutro; **secagem** a temperaturas variadas e **pulverização**; e tratamento térmico por **calcinação** empregando diferentes regimes e programas de aquecimento.

Figura 4.1. Fluxograma com as principais etapas das rotas de síntese.



A seguir, a metodologia, materiais e equipamentos utilizados em cada etapa são detalhados. Todos os procedimentos aqui descritos foram realizados nos laboratórios do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG. Um quadro resumo com a discriminação dos parâmetros operacionais empregados nas 10 rotas para produção de cada amostra é apresentado na **Tabela 4.2**.

Tabela 4.2. Resumo das rotas de síntese e parâmetros operacionais.

Etapas / Parâmetros	C1	C2	C3	C4-A	C4-B	C5-A	C5-B	R1	R2 (A/B)*
Preparação dos precursores									
% Fe/Nb ₂ O ₅ (p/p)	15%	15%	15%	15%	25%	10%	10%	15%	15%
Reação de co-precipitação									
Agente precipitante	NaOH	NaOH	NH ₄ OH	NH ₄ OH	NH ₄ OH	NH ₄ OH	NH ₄ OH	NaOH	NaOH
pH	8-9	8-9	8-9	8-9	8-9	8-9	8-9	7	9
Temperatura	60°C	60°C	60°C	70°C	70°C	60°C	60°C	60°C	60°C
Tempo de envelhecimento	1 h	1 h	1 h	1 h	1 h	1 h	1 h	24 h	24 h
Espessamento									
Equipamento	Rota- evaporador	Rota- evaporador	Agitador c/ aquecimento	Centrífuga	Centrífuga	Centrífuga	Centrífuga	Centrífuga	Agitador c/ aquecimento
Temperatura	90°C	90°C	90°C	-	-	-	-	-	90°C
Lavagem									
Presença/Ausência	A	A	P	P	P	P	P	P	P
Secagem									
Equipamento	Estufa	Estufa	Estufa	Estufa	Estufa	Estufa	Estufa	Estufa	Câmara de exaustão
Temperatura	100°C	100°C	70°C	80°C	80°C	60°C	60°C	70°C	70°C
Calcinação									
Regime de aquecimento	Temperatura constante	Temperatura constante	Aquecimento gradual	Aquecimento gradual	Aquecimento gradual	Aquecimento gradual	Aquecimento gradual	Aquecimento gradual	Aquecimento gradual
Programa de aquecimento	500°C, 3h	600°C, 3h	5°C/min até 500°C, 2h	5°C/min até 500°C, 3h	5°C/min até 500°C, 3h	5°C/min até 500°C, 3h	5°C/min até 200°C, 1h 10°C/min até 500°C, 3h	10°C/min até 100°C, 2h 10°C/min até 700°C, 1h	10°C/min até 100°C, 2h 10°C/min até 700°C, 1h
Tempo total	3 h	3 h	3 h 35'	4 h 35'	4 h 35'	4 h 35'	4 h 5'	4 h 8'	4 h 8'
Esquema de temperature									

*R2 (A/B) – A rota R2 gerou duas amostras (R2-A e R2-B), referentes às porções de precipitado e sobrenadante, respectivamente.

**UV – Na rota R2 foi incluída uma pré-etapa para irradiação da mistura de precursores com luz ultravioleta, anteriormente à adição do agente precipitante.

4.3.1 Preparação dos precursores

A solução de oxalato de nióbio foi preparada a partir da dissolução de óxido de nióbio hidratado $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (HY-340, 76,2% de pureza), fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração – CBMM, em solução aquosa 0,5 mol/L de ácido oxálico dihidratado $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Synth, P.A.), permanecendo por pelo menos 24 h em agitação, à temperatura de 70°C, até que se obtivesse uma solução translúcida e livre de cristais.

A solução aquosa de nitrato de ferro foi preparada dissolvendo-se nitrato férrico nona-hidratado $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Synth, P.A.) em água produzida por ultrapurificador Master System (Gehaka), em quantidade suficiente para sua solubilização.

As substâncias foram pesadas em balança analítica (Shimadzu AY220) e as soluções precursoras foram empregadas em proporções estequiométricas adequadas para produção de 20 g de fotocatalisadores à base de óxido de nióbio com 10%, 15% e 25% de ferro (p/p), conforme **Tabela 4.2**.

4.3.2 Reação de co-precipitação

Para conduzir a co-precipitação, os precursores oxalato de nióbio e nitrato férrico, preparados em meio aquoso na etapa anterior, foram misturados em um béquer com capacidade para 2 L.

Dois álcalis foram empregados como agentes precipitantes, em quantidades suficientes para elevar o pH do meio reacional aos níveis pré-estipulados de 7,0 a 9,0 – solução 10 mol/L de hidróxido de sódio, NaOH (Sulfal Química Ltda.), ou hidróxido de amônio, NH_4OH (Synth, 27% P.A.). Os agentes precipitantes foram aplicados gota a gota, com monitoramento de pH por equipamento portátil (Etekcitec ATC).

A reação foi conduzida sob agitação e aquecimento a 60-70°C. Após a formação de flocos, obteve-se um sólido sedimentável que permaneceu suspenso enquanto durou a agitação. O tempo de envelhecimento variou entre 1 e 24 h, com agitação e aquecimento mantidos.

Na rota R2, a mistura de precursores foi pré-irradiada com luz ultravioleta (lâmpada de vapor de mercúrio, 80 W, Kian 4646, revestida com vidro de alta transmitância UV, Schott 8405) durante 60 min, antes da adição do agente precipitante.

Todos os parâmetros operacionais variáveis nesta etapa estão especificados na **Tabela 4.2**.

4.3.3 Espessamento e lavagem

Três alternativas foram testadas para o espessamento do material produzido:

- i. No primeiro caso, as amostras foram introduzidas em um rota- evaporador a vácuo (Ika RV10), operado por 24 h, com temperatura de banho de aquecimento de 90°C, velocidade de rotação de 20 rpm e pressão de vácuo de 600 mmHg. Neste caso, para avaliar a importância da etapa de lavagem, as amostras não foram lavadas, seguindo diretamente para a etapa de secagem;
- ii. No segundo caso, após reação de co-precipitação, as amostras permaneceram sob agitação e aquecimento numa câmara de exaustão (capela) durante 12 h. Utilizou-se um agitador magnético com aquecedor acoplado (Fisatom 752A), com temperatura ajustada a 90°C e velocidade de rotação a um nível que permitisse a agitação completa do sistema;
- iii. O terceiro conjunto de amostras foi centrifugado em aparelho Heraeus Megafuge 2.0R a 4000 rpm durante 20 min com subsequente descarte do sobrenadante. Após transferência quantitativa do precipitado para um béquer, adicionou-se água ultrapura até 1,0 L. O sistema permaneceu sob agitação durante 24 h a temperatura ambiente na câmara de exaustão. Em seguida, a amostra foi novamente centrifugada e o processo de lavagem foi repetido até que o sobrenadante atingisse pH neutro, com seu subsequente descarte.

A etapa de lavagem foi aplicada também às amostras espessadas conforme descrito no item (ii). Para a amostra R2, o sobrenadante apresentou uma grande quantidade de sólido coloidal e finamente particulado, não sedimentável mesmo mediante a centrifugação. Por este motivo, a porção sobrenadante (R2-B) não foi descartada, seguindo as etapas sequenciais da rota da mesma maneira que a porção precipitada (R2-A), após espessamento e secagem por agitação e aquecimento em câmara de exaustão.

A **Tabela 4.2** apresenta detalhes operacionais sobre as etapas de espessamento e lavagem.

4.3.4 Secagem e pulverização

As amostras obtidas da etapa anterior foram secas em estufa (Quimis Q317M), a temperaturas variando de 60 a 100°C (**Tabela 4.2**). Após seu resfriamento completo em dessecador, utilizou-se almofariz e pistilo de porcelana para cominuição das amostras em pó fino.

4.3.5 Calcinação

As amostras pulverizadas foram submetidas a tratamento térmico por calcinação sob atmosfera oxidante (ambiente) com variação de programa e taxa de aquecimento, temperatura e tempo. Foi utilizado um forno tubular horizontal com tubo de quartzo (Thermo Scientific Lindberg BlueM) programado para regime de temperatura constante (sem rampa de aquecimento e sem patamar intermediário de temperatura) ou de aquecimento gradual (com rampa de aquecimento a taxa de 5°C/min ou 10°C/min), com presença ou ausência de um patamar intermédio de temperatura constante, conforme detalhado na **Tabela 4.2**.

4.3.6 Teste de pelotização

A rota C1 contou ainda com experimento de pelotização, no intuito de investigar a recuperação e a aplicação do fotocatalisador em larga escala. O teste foi conduzido com parte da amostra, anteriormente à calcinação. Após pelotização, a amostra seguiu para calcinação nas mesmas condições aplicadas a C1 e foi denominada P1.

Foi utilizado como agente aglomerante o polímero aniônico comercial carboximetilcelulose de sódio – CMC, $[C_8H_{15}NaO_8]_n$ (Sulfal Química Ltda., grau técnico), em solução aquosa na concentração de 10 g/L. O processo de pelotização baseia-se na aspersão do agente aglomerante, em meio aquoso, sobre a amostra seca, com auxílio de uma peneira para controle da granulometria e um raspador. Um disco giratório promove o revolvimento e rolamento das partículas permitindo a aglomeração e formação de pelotas. O misturamento se dá até que as pelotas atinjam o tamanho desejado. Neste estudo, pelotas de 2 ± 1 mm de diâmetro foram consideradas satisfatórias, por permitirem uma separação facilitada do fotocatalisador do meio reacional após sua utilização.

4.4 Resultados e discussão

As operações e os processos utilizados na síntese dos fotocatalisadores produzidos, em todas as rotas abordadas neste trabalho, foram baseados nas técnicas usualmente empregadas na produção de catalisadores de Fe/Nb, pelo método de co-precipitação (**Tabela 4.1**). Uma inovação apresentada neste trabalho foi a irradiação da amostra R2 com luz ultravioleta, numa tentativa de aperfeiçoar o processo, com base nas observações registradas nas fases de preparação dos precursores e reação de co-precipitação, conforme descrito a seguir.

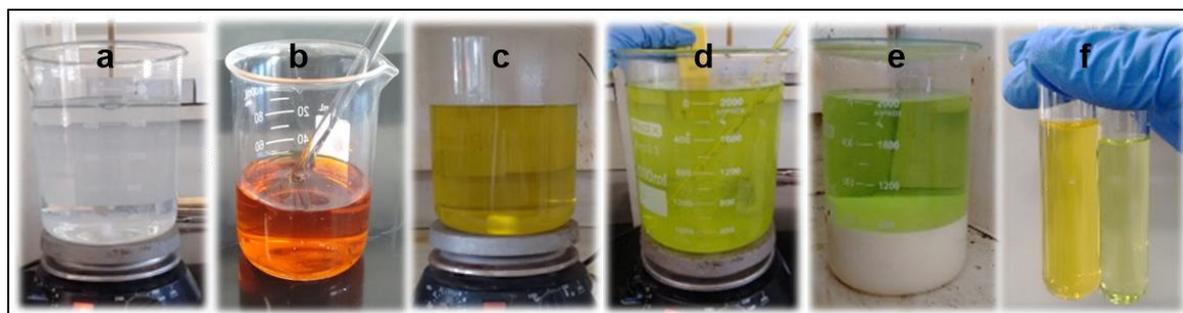
A preparação dos precursores forneceu uma solução transparente e incolor para o composto de nióbio (**Figura 4.2a**) e uma solução de coloração alaranjada forte e translúcida para o composto de ferro (**Figura 4.2b**), que ao serem misturadas, sob agitação e aquecimento, propiciaram a formação do íon ferrioxalato $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, de tonalidade amarela esverdeada (**Figura 4.2c**).

A incorporação de uma pré-etapa de irradiação dos precursores, anterior à reação de co-precipitação, foi proposta devido à observação da formação do complexo ferrioxalato de sódio $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ à medida que o agente precipitante utilizado nas rotas C1, C2 e R1 (NaOH) era gotejado no meio reacional (**Figura 4.2d**).

A formação deste complexo gera uma solução translúcida de coloração verde intensa, derivada da cor característica do ferrioxalato de sódio, muito solúvel em água quente e relativamente inerte. Uma vez que o ferro esteja complexado, o processo de co-precipitação é prejudicado, já que o nióbio pode precipitar sozinho (**Figura 4.2e**).

Em solução, o complexo ferrioxalato é decomposto pela luz (HATCHARD & PARKER, 1956; MUROV *et al.*, 1993), mudando de cor para uma tonalidade de amarelo opaco (**Figura 4.2f**). Por conseguinte, para tornar o ferro mais disponível para participar na reação de co-precipitação, a solução de precursores oxalato de nióbio + nitrato férrico foi irradiada com luz ultravioleta antes da adição do agente precipitante.

Figura 4.2. Aspecto visual das soluções precursoras e do meio reacional na etapa de co-precipitação: oxalato de nióbio (a), nitrato férrico (b), mistura dos precursores e formação do íon ferrioxalato (c), adição do agente precipitante e formação do complexo ferrioxalato de sódio (d), precipitação do nióbio e ferro complexado em solução (e), decomposição do complexo após irradiação com luz UV (f).



Outra alternativa no sentido de evitar a formação do complexo ferrioxalato de sódio foi a utilização do hidróxido de amônio como agente precipitante, que foi empregado nas rotas C3, C4-A, C4-B, C5-A e C5-B. No entanto, a caracterização e os testes fotocatalíticos – Capítulos 5, 6 e 7 – mostraram qualidade inferior e eficiência reduzida destes catalisadores, o que motivou a retomada da utilização do hidróxido de sódio e a opção de irradiação da amostra.

Devido ao meio fortemente ácido da mistura de precursores ($\text{pH} \approx 1$), na reação de coprecipitação foi necessária quantidade elevada dos agentes precipitantes para elevar o pH do meio reacional até os níveis pré-estabelecidos em cada rota. A partir de $\text{pH} \approx 5$, foi observado o início da formação dos primeiros flocos, que se tornou mais intensa com o aumento do pH, até se obter um sólido sedimentável de aparência homogênea que turvou completamente a solução, conferindo-lhe um aspecto leitoso (**Figura 4.3a**). Quanto mais se elevou o pH, mais os sólidos adquiriram um tom de ferrugem, indicando a precipitação de ferro. Os sólidos permaneceram suspensos durante toda agitação.

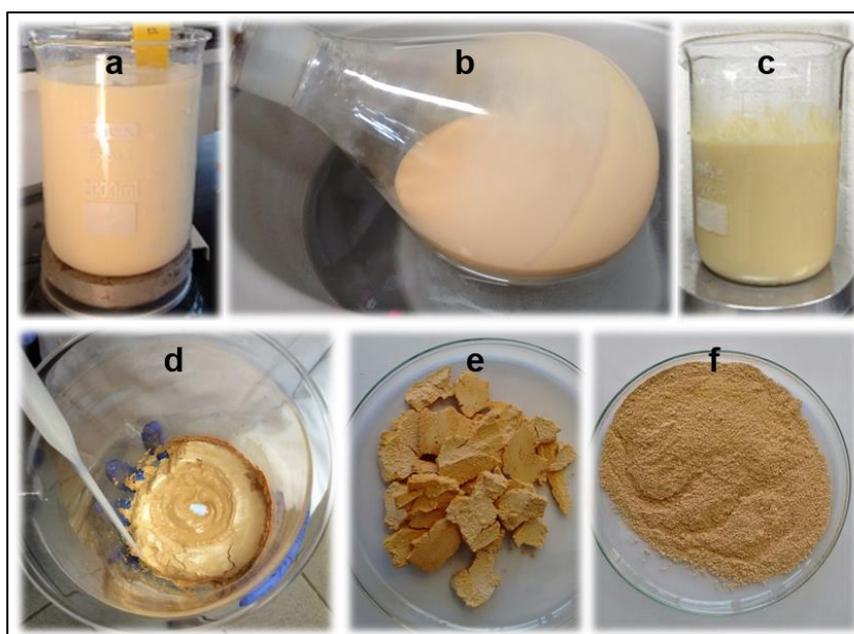
Na etapa de espessamento (**Figura 4.3b**), considerando-se o dispêndio de tempo e o consumo da água de recirculação, o rota-evaporador utilizado nas rotas C1 e C2 mostrou-se menos eficiente, uma vez que proporcionou uma operação muito lenta, se comparado aos sistemas que foram mantidos em capela de exaustão sob agitação magnética e aquecimento (C3 e R2). No entanto, o rota-evaporador permite uma condução mais controlada do processo, uma vez que o sistema é fechado e os parâmetros rotação, temperatura do banho e pressão são programados.

Cabe ressaltar que a etapa de lavagem da amostra R2 deu origem a duas fases distintas, referentes às porções de precipitado e sobrenadante, que geraram as amostras finais R2-A e R2-B. Ambas as amostras apresentaram nióbio e ferro na sua composição, mas a fase precipitada (R2-A) mostrou-se mais homogênea, enquanto a amostra derivada do sobrenadante (R2-B) apresentou caráter heterogêneo, como pode ser comprovado pela caracterização apresentada no Capítulo 5.

Nas rotas em que a etapa de espessamento ocorreu simultaneamente à lavagem (C4-A, C4-B, C5-A, C5-B e R1), com uso da centrífuga, observou-se maior economia e facilidade no processo, embora a operação de evaporação tenha se mostrado relevante para a obtenção de catalisadores de melhor qualidade. O aspecto visual das amostras durante a lavagem e após o espessamento pode ser observado na **Figura 4.3c** e na **Figura 4.3d**, respectivamente.

Nas amostras C1 e C2, que não foram lavadas, observou-se após secagem um rendimento quase 6 vezes maior do que a massa calculada, indicando a possível presença de sódio em excesso nos compostos obtidos, proveniente do agente precipitante utilizado, e de produtos da precipitação, bem como de eventuais precursores não reagidos. As variações de temperatura de secagem aplicadas não manifestaram influência no processo. O aspecto das amostras após secagem e pulverização é apresentado na **Figura 4.3e** e na **Figura 4.3f**, respectivamente.

Figura 4.3. Aspecto visual das amostras após formação do precipitado (a), durante espessamento (b) e lavagem (c), após espessamento (d), após secagem (e) e após pulverização (f).



Após calcinação, todas as amostras adquiriram coloração mais intensa, devido à formação de óxidos férricos. Os fotocatalisadores sintetizados apresentaram diferentes aspectos entre si quanto à cor, variando de amarelo pálido (R1) a castanho avermelhado (C4-B), conforme **Figura 4.4**. Esta característica é dependente não apenas da proporção de ferro utilizada em cada preparação, mas também foi influenciada por outras condições aplicadas nas rotas de síntese, como o pH de reação, o tempo de envelhecimento e a temperatura de calcinação, fatores responsáveis pela formação de diferentes fases de ferro. Uma discussão mais aprofundada sobre as fases de ferro formadas em cada catalisador é apresentada no Capítulo 5, confirmando as observações visuais.

No teste de pelletização com CMC, foram produzidas pelotas de aproximadamente 3 mm, já prevenindo a retração devido à perda de água. As pelotas da amostra P1 mostraram-se firmes o bastante para resistir ao tratamento térmico e tornaram-se mais rígidas após a etapa de calcinação (**Figura 4.5**).

Figura 4.4. Aspecto visual dos fotocatalisadores sintetizados à base de ferro e nióbio.

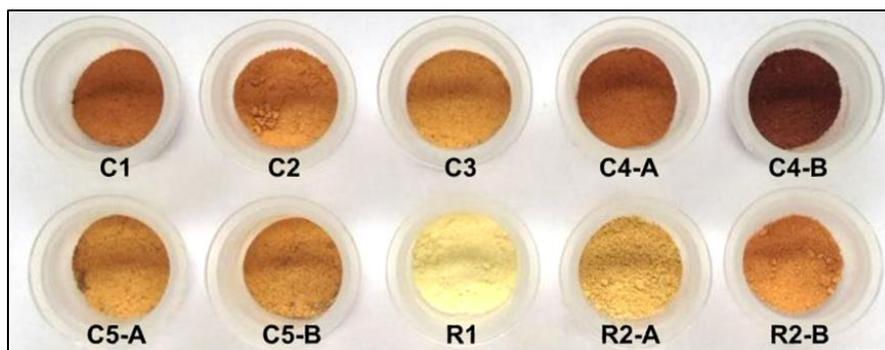


Figura 4.5. Aspecto visual dos fotocatalisadores pelletizados (P1) após calcinação.



4.5 Conclusões

- Na fase experimental de síntese dos fotocatalisadores, 10 diferentes rotas foram desenvolvidas, tomando como base a literatura disponível. Durante os processos de síntese, a variação dos parâmetros e condições operacionais em cada rota e as observações práticas levaram a modificações inovadoras no método convencional de co-precipitação. A principal e mais importante inovação foi a inclusão de uma etapa de irradiação dos precursores com luz UV, na intenção de otimizar a precipitação conjunta de ferro e nióbio, na rota R2. Em consequência, tal rota gerou a obtenção de duas amostras distintas, R2-A e R2-B.
- Razão Fe/Nb₂O₅, agente precipitante, pH de reação, operação utilizada no espessamento, presença/ausência da etapa de lavagem e condições operacionais de calcinação aparentemente foram os parâmetros considerados mais decisivos na obtenção de fotocatalisadores com diferentes qualidades, o que deve ser confirmado com os testes de caracterização (Capítulo 5).
- O teste de pelletização a princípio mostrou-se válido, a depender de testes práticos com o fotocatalisador.

5 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

5.1 Introdução

5.1.1 Composição e propriedades morfológicas

A identificação das estruturas e da morfologia dos fotocatalisadores deve ser uma das primeiras investigações a serem realizadas durante a caracterização de novos materiais, pois permitem conhecer sua composição, forma e distribuição, confirmando ou refutando a formação dos compostos esperados, de acordo com os processos de síntese utilizados. Algumas técnicas são consideradas essenciais, por fornecerem informações elementares e dados de fácil interpretação (MOREIRA, 2015).

- **Difratometria de raios-X (DRX)**: A difração de raios-X é o fenômeno de espalhamento da radiação eletromagnética, provocada pela interação entre o feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material. A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados. Os efeitos causados pelo material sobre o feixe de radiação permitem determinar experimentalmente a estrutura cristalina dos fotocatalisadores, através da comparação entre os difratogramas das amostras e padrões já conhecidos de estruturas catalogadas.
- **Espectroscopia Mössbauer**: A técnica possibilita determinar informações estruturais, geométricas e do estado de oxidação dos sítios de ferro nos materiais. Consiste na incidência, diretamente no núcleo atômico, de energia capaz de excitar os elétrons para que ocorra a transição entre os *spins* nucleares do elemento químico. Por ser um método sensível à mudança de valência, é frequentemente empregado para obter o estado de oxidação e distinguir ou confirmar as diferentes fases de ferro identificadas pelas análises de DRX.
- **Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDS)**: A técnica conjunta tem o objetivo de fornecer informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos dos fotocatalisadores. Permite observar microestruturas e microconstituintes presentes na superfície da amostra, bem como a topografia de sua superfície, sua composição e cristalografia, visando a exploração e controle de qualidade. As informações sobre os elementos presentes podem ser qualitativas, quantitativas ou semi-quantitativas, através de análise química pontual na região de incidência do feixe de elétrons.

5.1.2 Propriedades texturais

Na caracterização textural e identificação das estruturas porosas de fotocatalisadores, três parâmetros principais são observados: área específica, porosidade e distribuição de tamanho dos poros. A técnica mais comumente empregada é a fisissorção de N₂ a 77 K, juntamente com o método BET (CIOLA, 1981).

- **Fisissorção de N₂ a 77 K / BET**: Método de adsorção gasosa, baseado na determinação da quantidade de gás inerte (N₂) requerida para formar uma camada monomolecular sobre a superfície do catalisador, a uma temperatura constante (77 K). As medições são conduzidas com o catalisador enclausurado numa câmara submetida a um banho de nitrogênio líquido, onde se admite a entrada de quantidades conhecidas de nitrogênio gasoso. A técnica fornece como resposta isotermas de adsorção-dessorção, cujo formato permite determinar o tipo e o tamanho de poros da amostra. O tipo e o tamanho de poros de um catalisador são parâmetros importantes para a compreensão do processo de difusão através dos catalisadores, uma vez que influenciam na seletividade de reações catalíticas. O tamanho médio e a distribuição de poros podem ser estimados utilizando a fórmula de Barrett-Joyner-Halenda (BJH), a partir da curva de dessorção das isotermas. Vários modelos são propostos na literatura para determinar o volume de gás adsorvido em função da pressão relativa. O método de Brunauer-Emmet-Teller (BET) é um modelo que possibilita a medida da área específica dos catalisadores, pela determinação do volume de gás adsorvido na monocamada a partir das isotermas de adsorção-dessorção.

5.1.3 Propriedades ópticas

A determinação das propriedades ópticas dos materiais geralmente é tomada como ponto de partida para uma avaliação primária sobre a possibilidade de aplicação de catalisadores em fotocatalise solar. O método descrito a seguir é utilizado para determinar o potencial energético ou energia de *bandgap* e a faixa de comprimento de onda na qual a absorção da energia luminosa é máxima e, portanto, suficiente para ativar os fotocatalisadores (HECHT, 1976).

- **Espectroscopia de refletância difusa na região UV-Vis (DRS)**: A técnica fornece o espectro da refletância difusa da amostra ao longo da varredura, que pode ser convertida na função Kubelka-Munk, F(R), **Equação 5.1**.

$$F(R) = (1 - R)^2 / (2 \times R) \quad (5.1)$$

em que: R é a refletância difusa da amostra.

A função Kubelka-Munk é linearmente proporcional ao coeficiente de absorção, na seguinte expressão proposta por Tauc, Davis e Mott, **Equação 5.2**.

$$(\alpha \times hv)^{1/n} = A \times (hv - E_g) \quad (5.2)$$

em que: h é a constante de Planck; v é a frequência de vibração; α é o coeficiente de absorção; A é uma constante proporcional; E_g é o *bandgap*; n é a natureza da transição eletrônica da amostra (n = 1/2, para transição permitida direta; n = 2, para transição permitida indireta; n = 3/2, para transição proibida direta; n = 3, para transição proibida indireta).

Desse modo, pode-se substituir α por F(R), e o formalismo de Tauc torna-se (**Equação 5.3**):

$$(F(R) \times hv)^{1/n} = A \times (hv - E_g) \quad (5.3)$$

Tauc *plot* é a representação gráfica de $(F(R) \times hv)^{1/n}$ *versus* a energia de fótons hv (eV). Para a determinação do *bandgap*, uma linha deve ser traçada tangente ao ponto de inflexão da curva. O valor hv no ponto de interseção entre a linha tangente e o eixo horizontal é o valor do *bandgap*, E_g .

5.2 Objetivos

- Avaliar a composição e as propriedades morfológicas, texturais e ópticas dos materiais produzidos;
- Correlacionar as características de cada material produzido com as rotas de síntese utilizadas.

5.3 Material e Métodos

5.3.1 Determinação da composição e morfologia das amostras

Para identificação da composição e estrutura cristalina dos fotocatalisadores, foram realizadas análises de difração de raios-X (DRX), utilizando difratômetro PANalytical Empyrean com radiação Cu K α [$\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, 40 kV, 40 mA, intervalo angular = 3,03°–89,9° (2 θ), varredura = 0,06°, tempo de aquisição = 1 s]. Os padrões obtidos foram comparados com os picos principais das estruturas contidas na base de dados *Powder Diffraction File (PDF)* publicada pelo ICDD – *International Centre for Diffraction Data* – através dos softwares PCPDFWIN v. 2.2 (2001) e HighScore Plus v.4.0 (2013). As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG.

Especificamente para a caracterização da fase cristalina de ferro, foram realizadas análises de espectroscopia Mössbauer. Os espectros foram coletados a 298 K com fonte $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ na faixa de ± 10 mm/s em 1024 canais. O $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ foi utilizado como padrão de calibração. Os dados foram ajustados com linhas Lorentzianas no *software* WinNormos-for-Igor. As análises foram realizadas no Departamento de Química da UFMG.

Para identificação da morfologia e determinação dos elementos presentes nos fotocatalisadores, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando microscópio eletrônico FEI Quanta 3D FEG equipado com detector de energia dispersiva de raios-X (EDS) [tempo de aquisição = 1 min, 15 kV, 2 nA]. As amostras foram preparadas em *stubs* de alumínio com fita dupla face de carbono e revestidas com carbono. A preparação das amostras e as análises foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG.

5.3.2 Determinação das propriedades texturais das amostras

As propriedades texturais dos fotocatalisadores (área específica, volume total dos poros e diâmetro médio dos poros) foram determinadas por fisissorção de N_2 a 77 K utilizando o equipamento Quantachrome Autosorb iQ2. As amostras foram previamente degaseificadas a 200°C durante 5 h. A área específica foi obtida utilizando o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). O tamanho médio e a distribuição de poros foram estimados utilizando a fórmula de Barrett-Joyner-Halenda (BJH), a partir da curva de dessorção das isotermas a uma pressão relativa $P/P_0 > 0,35$. A avaliação do tipo de isotermas de adsorção-dessorção de N_2 , bem como do tipo de histerese, serviu também para prever a forma dos poros e os possíveis mecanismos de adsorção dos catalisadores. As análises foram realizadas no Departamento de Química da UFMG.

5.3.3 Determinação das propriedades ópticas das amostras

Para estimar as faixas de absorção energética e as energias de *bandgap* dos fotocatalisadores, foram realizadas análises de espectroscopia de refletância difusa (DRS) na região UV-Vis, utilizando espectrofotômetro UV-2600 equipado com acessório de refletância difusa ISR-2600Plus (Shimadzu). BaSO_4 foi empregado como padrão de refletância. Os espectros foram registrados na faixa de $\lambda = 200$ a $\lambda = 800$ nm e convertidos em termos da função Kubelka-Munk, para identificação da região de absorção de energia dos fotocatalisadores. O formalismo de Tauc foi aplicado para estimar os valores de *bandgap* dos fotocatalisadores. As análises foram realizadas no Departamento de Química da UFMG.

5.4 Resultados e discussão

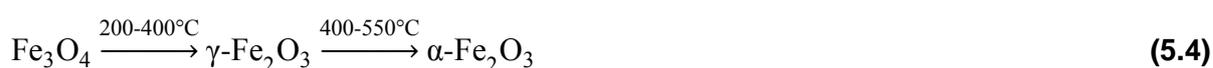
5.4.1 Composição e morfologia dos fotocatalisadores

5.4.1.1 DRX

Entre os 10 fotocatalisadores produzidos, cinco amostras apresentaram cristalinidade (C1, C2, R1, R2-A, R2-B - **Figura 5.1a**) e as outras cinco (C3, C4-A, C4-B, C5-A, C5- B - **Figura 5.1b**) mostraram baixa relação sinal/ruído, caracterizando material amorfo. Os padrões de DRX das amostras cristalinas mostram a formação de diferentes fases cristalinas como óxidos de ferro ou nióbio e óxidos mistos de ferro e nióbio. Uma vez que para todos estes fotocatalisadores a síntese foi realizada com hidróxido de sódio como agente precipitante, a formação de óxidos de sódio e nióbio e outros compostos de sódio também foi observada, mesmo nas amostras lavadas.

Os picos principais de cada grupo de compostos estão assinalados na **Figura 5.1a**. As informações detalhadas sobre as fases cristalinas identificadas pelas análises de DRX são apresentadas na **Tabela 5.1**. Os óxidos mistos de ferro e nióbio – columbita (FeNb_2O_6) e $\text{Fe}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ – merecem especial ênfase, uma vez que foram identificados em todas as amostras cristalinas.

De acordo com a premissa de que todas as amostras tenham sido calcinadas a temperaturas iguais ou superiores a 500°C , e considerando que as transições de fase térmica ocorram conforme a **Equação 5.4** (LEPP, 1957), deveria-se esperar a presença de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) em todas as amostras. No entanto, os resultados mostram que houve preferência na formação de óxidos mistos de ferro e nióbio.



A formação de óxidos binários de ferro – hematita e/ou magnetita – foi observada apenas nas amostras C1, C2 e R2-B. Embora a análise de difração de raios-X seja uma técnica convencional para a caracterização de materiais e os picos dos óxidos de ferro estejam bem caracterizados na literatura, a interpretação destes sinais torna-se perturbada quando mais de uma fase coexiste na amostra. Assim, a presença das espécies magnetita (Fe_3O_4) ou maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) não pôde ser diferenciada por esta técnica, uma vez que ambas apresentam um padrão cristalográfico semelhante (LEPP, 1957). A presença de maghemita foi, contudo, confirmada pela espectroscopia Mössbauer (dados não apresentados).

O óxido de nióbio cristalino foi identificado como NbO₂. Ainda que Nb₂O₅ não tenha sido determinado, ambas as estruturas podem estar coexistindo, considerando que NbO₂ só existe quando a razão O/Nb é mantida bastante próxima de 2. Quando esta razão é aumentada, o material eventualmente apresenta alguma fase de Nb₂O₅ (JACOB *et al.*, 2010). O pressuposto é consistente com a literatura, já que o óxido de nióbio hidratado Nb₂O₅.nH₂O (BRANDÃO *et al.*, 2009) ou mesmo a nióbia pura Nb₂O₅ (OLIVEIRA *et al.*, 2007b) podem apresentar um perfil amorfo, permanecendo, portanto, oculto no difratograma. Outros pesquisadores também obtiveram fase amorfa para Nb₂O₅ por calcinação a 400-500°C (CASTRO *et al.*, 2016) e estruturas amorfas quando nióbia foi modificada com metais (REZENDE *et al.*, 2012; MARQUES *et al.*, 2016).

Pelo mesmo raciocínio, os fotocatalisadores que apresentaram padrões de DRX característicos de material amorfo (**Figura 5.1b**), podem ser compostos por uma fase amorfa de nióbio em associação com uma fase amorfa de ferro, o que explicaria o fato de os compostos de nióbio e ferro não terem sido identificados nos difratogramas de C3, C4-A, C4-B, C5-A e C5-B.

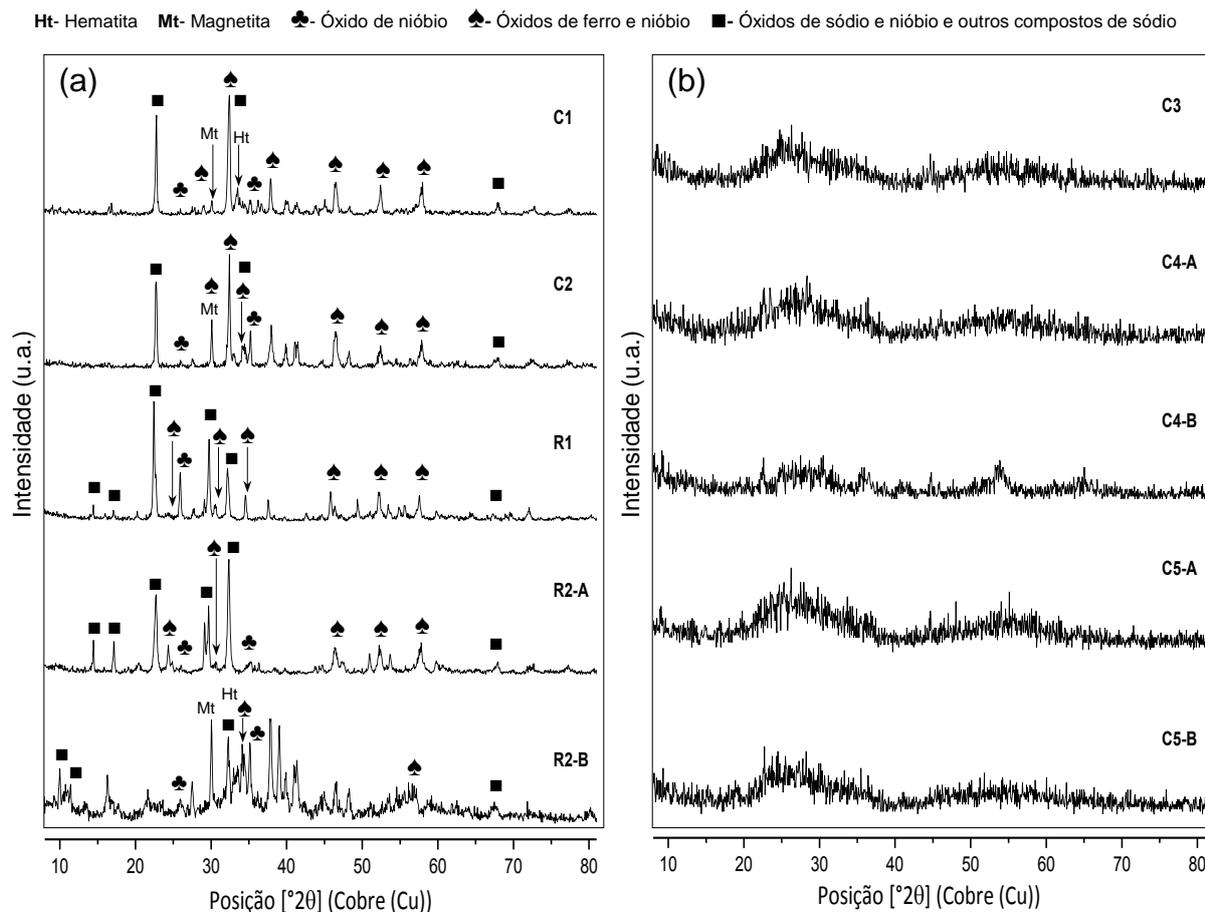
Outra questão a destacar é que as condições de cristalização da estrutura do óxido de nióbio estão geralmente relacionadas aos precursores, métodos de síntese e condições de tratamento térmico empregados (RABA *et al.*, 2016). Observando-se as diferenças entre as rotas de síntese aplicadas, conclui-se que a utilização de NaOH como agente precipitante claramente favoreceu a cristalização das amostras, enquanto a utilização de NH₄OH gerou amostras amorfas.

Tabela 5.1. Composição detalhada das amostras cristalinas.

Fase cristalina	Composto	PDF *	C1	C2	R1	R2-A	R2-B
Óxidos de ferro	Fe ₂ O ₃ (Hematita)	86-2368	X				X
	Fe ₃ O ₄ (Magnetita)	89-0950	X	X			X
Óxido de nióbio	NbO ₂	76-1095	X	X	X	X	X
Óxidos de ferro e nióbio	FeNb ₂ O ₆ (Columbita)	73-1707 / 84-1020	X	X	X	X	X
	Fe ₄ Nb ₂ O ₉	34-0433	X	X	X	X	X
Óxidos de sódio e nióbio	NaNbO ₃ (Lueshita)	77-0873	X	X		X	
	Na ₅ NbO ₅	73-2262			X	X	
	Na ₂ Nb ₄ O ₁₁	72-1694			X	X	
	Na ₂ Nb ₂₀ O ₅₁	13-0328			X		
	Na ₈ Nb ₆ O ₁₉ .13H ₂ O	14-0370					X
	Na ₇ (H ₃ O)Nb ₆ O ₁₉ (H ₂ O) ₁₄	77-0059					X
Carbonato de sódio hidratado	Na ₂ CO ₃ .H ₂ O (Termonatrita)	08-0448	X	X	X	X	X

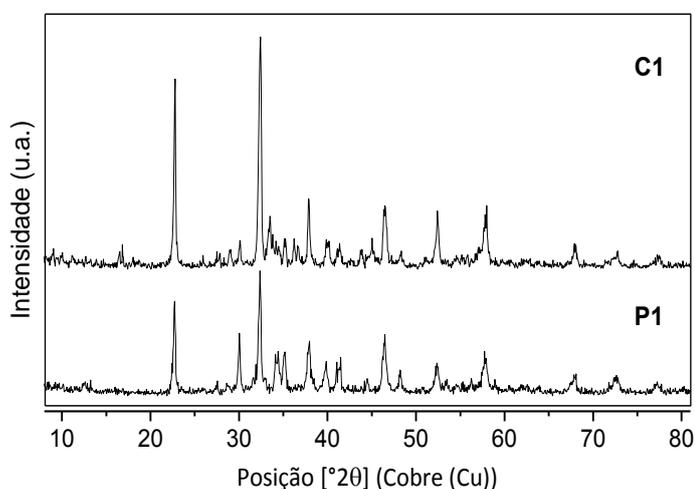
*PDF – Powder Diffraction File de referência (JCPDS).

Figura 5.1. Padrões de DRX das amostras cristalinas (a) e amorfas (b).



Em relação à amostra pelotizada P1, o difratograma apresentou exatamente os mesmos picos identificados para a amostra original, C1, com diferença apenas na intensidade dos picos (**Figura 5.2**). Isso demonstra que a adição do agente aglomerante CMC não alterou a composição e a estrutura cristalina do fotocatalisador, mantendo suas características, conforme desejado.

Figura 5.2. Padrões de DRX das amostras C1 e P1.



5.4.1.2 MEV / EDS

As análises de MEV/EDS (**Figura 5.3** e **Figura 5.4**) endossam as hipóteses propostas no item anterior. As imagens de MEV das amostras C1, C2, C3, R1 e R2-A revelam compostos constituídos por aglomerados homogêneos de partículas, com morfologia arredondada, poros grandes e espaçamento entre aglomerados. Aglomerados com esta forma são semelhantes aos exibidos para óxidos de nióbio (LIN *et al.*, 2011; RABA *et al.*, 2016). Por outro lado, as imagens de MEV das amostras C4-A e C4-B mostram um material que contém aglomerados menores, mais agregados e mais compactados do que os primeiros, indicando pela morfologia uma alteração da constituição. C5-A e C5-B apresentam aglomerados impregnados sobre uma fase distinta formada por material denso com superfície plana e rugosidade paralela. Já para a amostra R2-B, pode ser observada uma morfologia não padronizada. As imagens de MEV mostram um material heterogêneo, composto por pelo menos três morfologias diferentes. Além dos mesmos aglomerados arredondados encontrados em todas as outras amostras, cristais semelhantes a agulhas, relacionados a compostos de sódio (GUO *et al.*, 2010; YAMAZOE *et al.*, 2010) e as formas bem cristalizadas de hematita (CHUNG *et al.*, 2014) foram claramente detectados nos detalhes destacados a partir das imagens.

Análises de EDS também são mostradas na **Figura 5.3** e na **Figura 5.4** e corroboram a presença dos compostos presumidos por análises de DRX. Com exceção da amostra R2-B, todas as amostras se mostraram muito homogêneas, com baixa variabilidade de composição, de acordo com as análises de EDS realizadas em vários pontos de cada amostra (dados não apresentados).

Fazendo referência à etapa de lavagem nas rotas de síntese, deve-se ressaltar a presença de sódio em todas as amostras em que se utilizou NaOH como agente precipitante, mesmo naquelas que foram lavadas, embora tenha sido encontrado minoritariamente em R1 e R2-A. A amostra R2-B, sendo um material derivado da porção sobrenadante durante a síntese de R2, permaneceu com excesso de sódio, o que explica a notável formação de cristais contendo sódio.

Com relação à presença de ferro, o elemento aparece quase insignificamente na amostra R1, já que a pH 7, a maior parte do ferro ainda estava complexada em solução como ferrioxalato e não precipitou com o nióbio. Para a amostra R2-B, a presença de ferro não é manifestada, uma vez que a análise de EDS apresentada corresponde aos cristais. Comparando os espectros dos fotocatalisadores, a amostra C4-B apresentou o pico mais pronunciado de ferro, conforme previsto por sua síntese, que utilizava maior razão Fe/Nb₂O₅ e também por seu aspecto visual.

Figura 5.3. Análises de MEV/EDS das amostras C1, C2, C3, C4-A, C4-B.

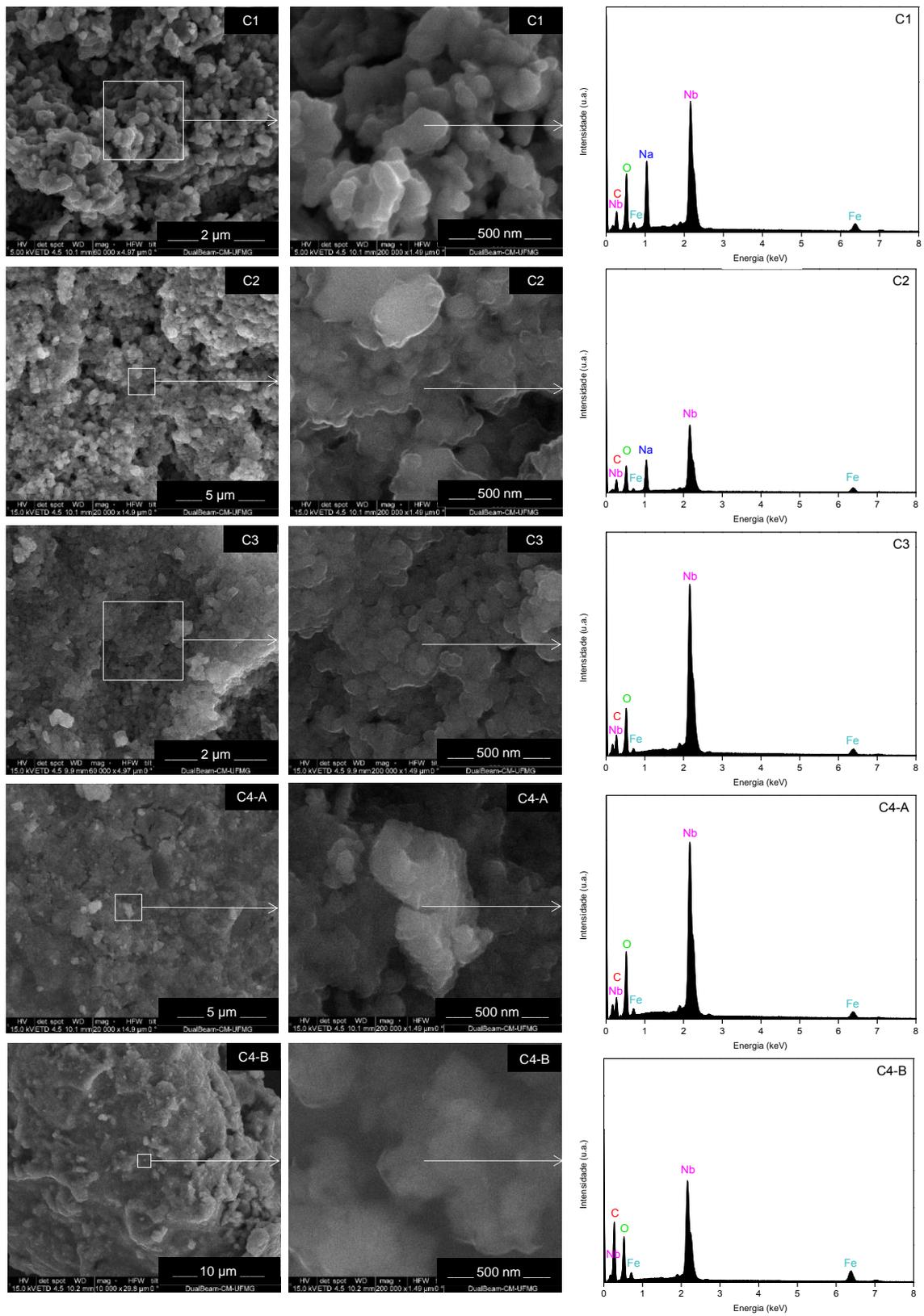
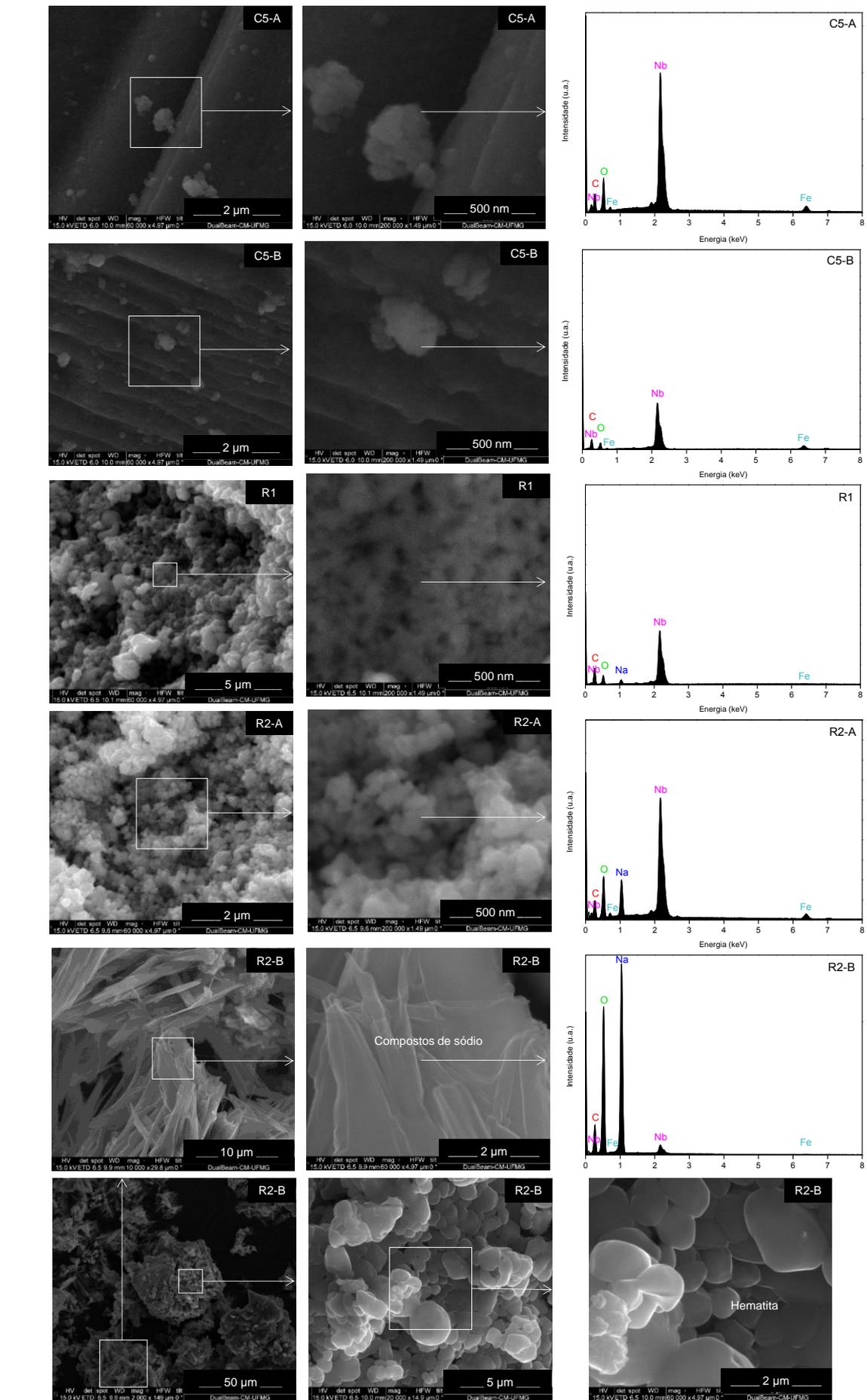


Figura 5.4. Análises de MEV/EDS das amostras C5-A, C5-B, R1, R2-A, R2-B.



5.4.2 Propriedades texturais dos fotocatalisadores

5.4.2.1 Fisissorção de N₂ a 77 K / BET

As análises texturais (**Tabela 5.2** e **Figura 5.5**) mostraram que o diâmetro médio dos poros (D_P) e as curvas de distribuição de poros são consistentes com as imagens obtidas por MEV, uma vez que nas amostras densas (C5-A e C5-B) ou em que os aglomerados são compactados e mais agregados (C4-A e C4-B), observou-se poros de tamanho mais restrito. Já os materiais que são visualmente mais granuloso, de acordo com as imagens de MEV, apresentaram maior tamanho de poro (C1, C2, C3, R1 e R2-A).

É possível associar inversamente o tamanho dos poros com a temperatura e o tempo total de calcinação das amostras, revelando a influência da exposição térmica sobre o tamanho, aglomeração e morfologia das partículas. De fato, a redução do tamanho dos poros em função do aumento da temperatura é esperada, devido à formação de cristalitos de Nb₂O₅ maiores, sob altas temperaturas de calcinação (RABA *et al.*, 2016). De acordo com os dados texturais, todos os materiais apresentam diâmetro médio de poro na faixa mesoporosa (20–500 Å), com exceção de C1, que se encaixa na faixa macroporosa (>500 Å).

Quanto à área específica (S_{BET}) e ao volume total dos poros (V_{TP}), exibidos na **Tabela 5.2**, os valores mais altos foram encontrados para as amostras C5-A e C5-B. A área específica obtida pelo método BET para a amostra C1 é praticamente desprezível. No entanto, é válido mencionar que a técnica de adsorção de gás só detecta a presença de micro e mesoporos. Desse modo, a presença de macroporos não é contabilizada no cálculo da área específica pelo método BET. Como resultado, pode-se concluir que a amostra C1 é formada por uma quantidade maior de macroporos e menor quantidade de meso e microporos.

O mesmo pode ser observado pelas curvas de distribuição de poros (**Figura 5.5**) para as amostras R1, R2-A e R2-B, nas quais existe uma grande acumulação de poros na faixa de tamanhos maiores. Deve-se notar que a capacidade de adsorção de um dado composto por um fotocatalisador depende não apenas da sua área específica, mas também da área entre partículas, do tipo de grupos funcionais na superfície, da morfologia superficial, do tamanho das partículas e da tendência do composto a se desorver da superfície (SHAHAM-WALDMANN & PAZ, 2016).

Figura 5.5. Distribuição de poros dos fotocatalisadores.

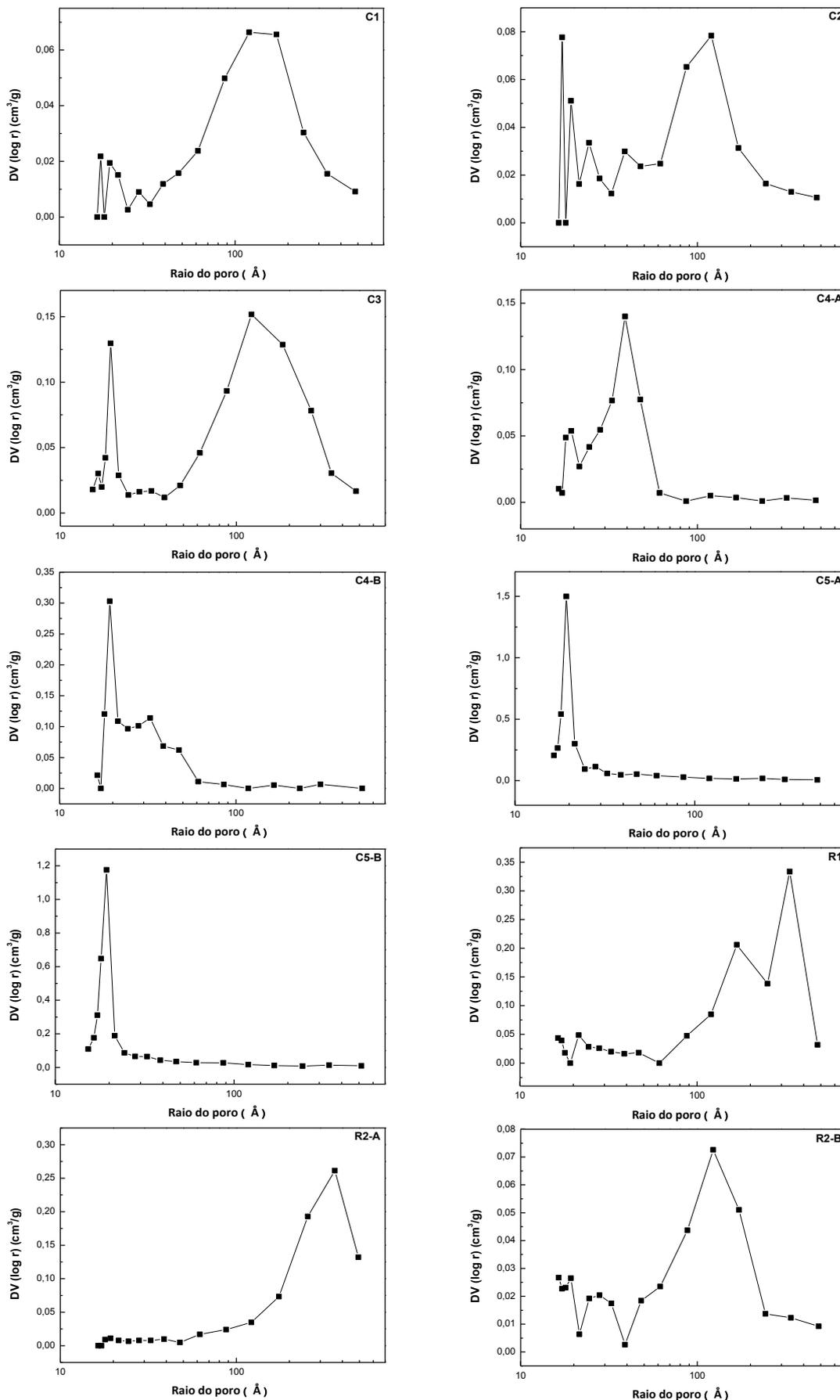


Tabela 5.2. Propriedades texturais dos fotocatalisadores.

Amostra	S _{BET} (m ² /g)	V _{TP} (cm ³ /g)	D _P (Å)	Amostra	S _{BET} (m ² /g)	V _{TP} (cm ³ /g)	D _P (Å)
C1	3	0,04	511	C5-A	94	0,14	60
C2	11	0,05	171	C5-B	83	0,12	59
C3	16	0,10	234	R1	15	0,12	151
C4-A	15	0,04	92	R2-A	15	0,12	154
C4-B	25	0,05	79	R2-B	8	0,04	89

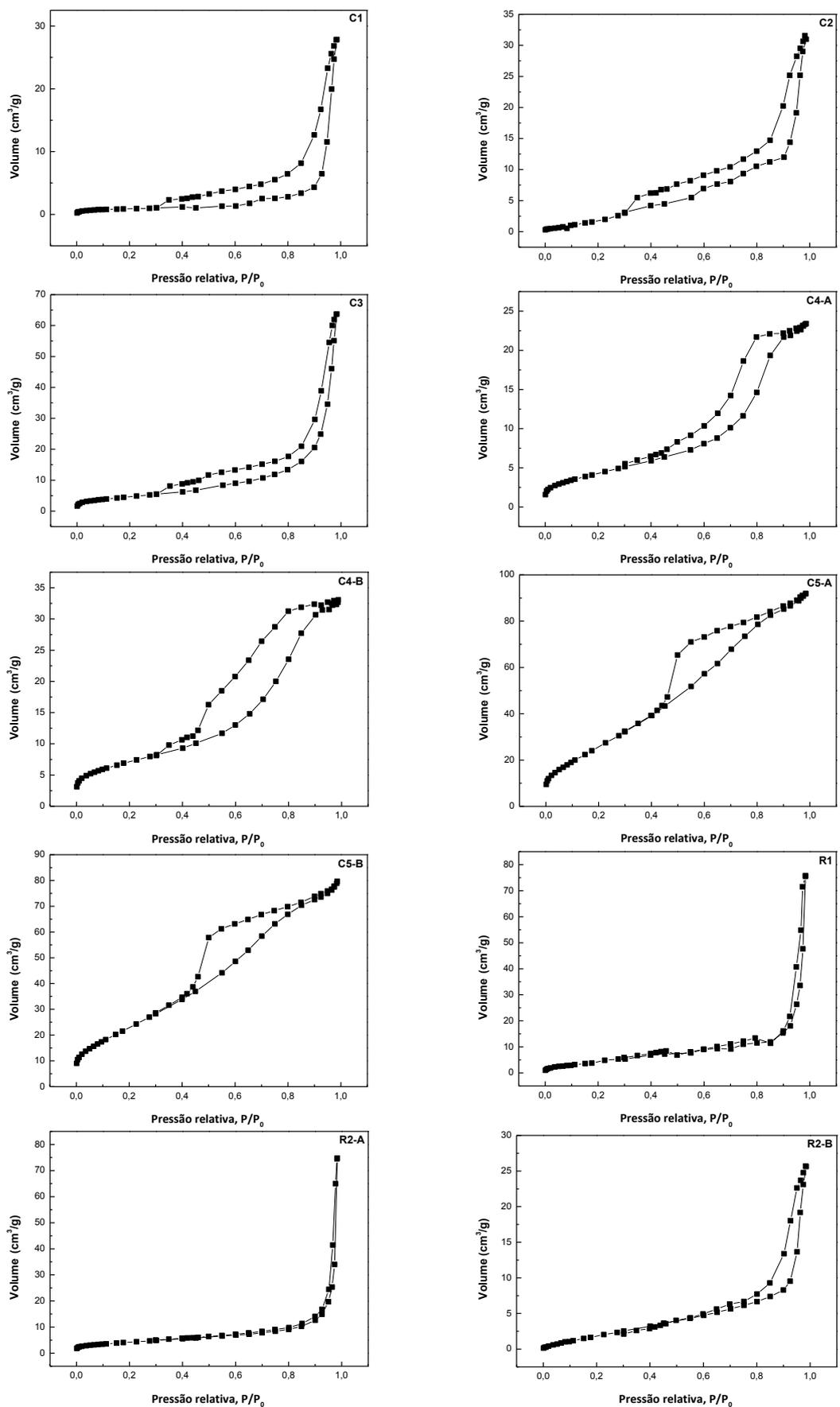
S_{BET} – área específica (método BET); V_{TP} – volume total de poros; D_P – diâmetro médio de poro.

As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ obtidas para cada fotocatalisador (**Figura 5.6**) apresentaram diferentes classificações de acordo com a IUPAC. As amostras C1, C2, C3 e R2-B apresentam isotermas do tipo V, relacionadas com sólidos mesoporosos nos quais a adsorção ocorre através de multicamadas, seguida por condensação capilar. A histerese observada para estas amostras é uma curva do tipo H3, que descreve materiais compostos de agregados não rígidos (LOWELL *et al.*, 2004).

Para as amostras C4-A, C4-B, C5-A e C5-B, as isotermas são classificadas como tipo IV, categoria atribuída à adsorção multicamadas de sólidos mesoporosos (KRUK & JARONIEC, 2011). C4-A e C4-B apresentam histerese H1, frequentemente associada a materiais porosos que consistem de canais de poros cilíndricos bem definidos ou aglomerados de esferas praticamente uniformes e compactadas. As amostras C5-A e C5-B exibem uma histerese que pode ser classificada como tipo H2, muito comum em óxidos inorgânicos porosos, sendo atribuída a efeitos de conectividade dos poros, poros desordenados ou bloqueados, que ocorrem quando as aberturas dos poros são muito menores que o próprio poro (LOWELL *et al.*, 2004).

Finalmente, R1 e R2-A apresentam isotermas de tipo III, nas quais os ramos de adsorção e dessorção coincidem (sem histerese). A isoterma do tipo III é convexa ao longo de toda a faixa de pressão relativa. Esse comportamento pode ser observado quando as interações laterais entre moléculas adsorvidas são fortes em comparação com as interações entre a superfície adsorvente e o adsorvato (KRUK & JARONIEC, 2011).

Figura 5.6. Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ dos fotocatalisadores.



5.4.3 Propriedades ópticas dos fotocatalisadores

5.4.3.1 *DRS*

De acordo com os espectros de *DRS* na região UV-Vis, representados na **Figura 5.7** pela função Kubelka-Munk, $F(R)$, todas as amostras, com exceção apenas de C2, apresentam absorção em alguma faixa na região visível, o que permite inferir sobre o forte potencial de aplicação dos materiais produzidos como fotocatalisadores solares. No caso da amostra C2, foi verificada absorção na região ultravioleta.

Uma vez que a estimativa dos valores de *bandgap* depende da natureza da transição eletrônica do material (direta ou indireta) e considerando que o tipo de transição muitas vezes é desconhecido para novos materiais, as energias de *bandgap* calculadas podem apresentar valores incertos. As curvas utilizadas para a determinação dos valores de *bandgap*, obtidas para o caso de transição direta pela aplicação do formalismo de Tauc, que relaciona $(F(R) \times hv)^2$ versus energia de fótons hv (**Figura 5.8**), proporcionaram um melhor ajuste dos dados de absorbância, em comparação à transição indireta.

As curvas sugerem que a maior parte das amostras apresenta um comportamento de semicondutor multi *gap*, como já observado para outros fotocatalisadores contendo ferro e nióbio (BABU *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2017). Tal proposição é plausível, considerando que foram verificadas mais de uma fase na composição dos materiais sintetizados, característica que não pode ser negligenciada ao se analisar as propriedades ópticas (SHAHAM-WALDMANN & PAZ, 2016).

Somente as amostras C1 e C2 apresentaram curvas bem definidas, que sugerem um perfil de semicondutores com único *bandgap* (*single bandgap semiconductors – SGS*). Para ambas as amostras, foram determinados valores de *gap* na faixa de radiação ultravioleta (**Tabela 5.3**). As demais amostras apresentaram-se como sistemas semicondutores multi *gap* (*multi-gap semiconducting systems – MGS*), já que pelo menos duas bandas de absorção sobrepostas foram observadas em cada espectro da **Figura 5.7**, com picos variando entre $\lambda = 200$ e $\lambda = 500$ nm, e diferentes pares de *bandgaps* foram revelados em cada curva da **Figura 5.8**.

Para as amostras R1, R2-A e R2-B, todos os valores de multi *gap* encontrados correspondem à faixa visível do espectro solar. Para as amostras C3, C4-A, C4-B, C5-A e C5-B, além dos valores de *bandgap* na faixa UV ou visível, foram observadas sub-bandas (*sub-bandgaps*), que correspondem à região de radiação infravermelha (IR). Os principais valores de energias de *bandgap* (E_g) determinados para cada fotocatalisador são apresentados na **Tabela 5.3**.

Figura 5.7. Espectro *DRS* UV-Vis (Kubelka-Munk) para os fotocatalisadores.

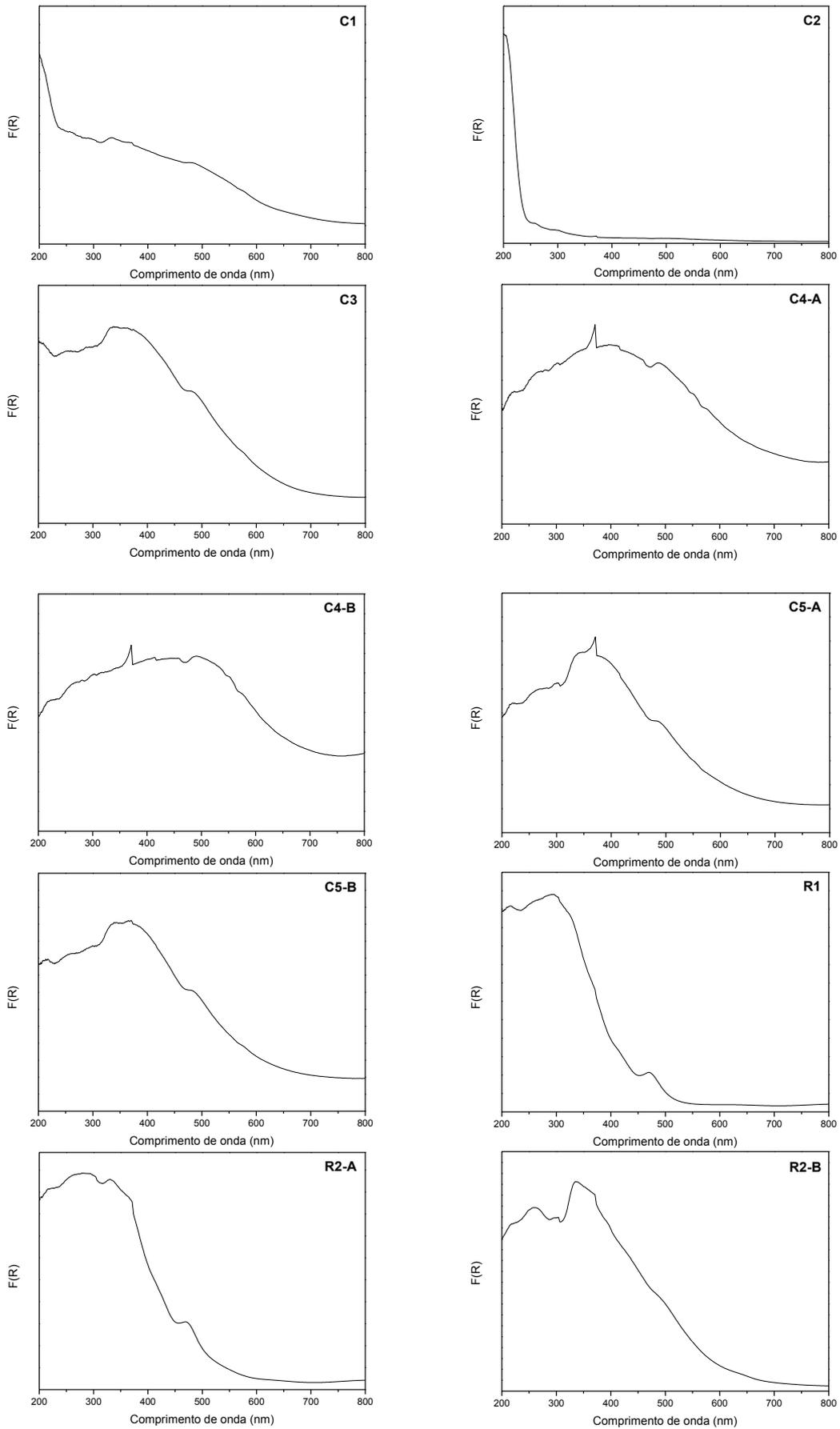


Figura 5.8. $(F(R) \cdot hv)^2$ versus hv (Tauc plot) para os fotocatalisadores.

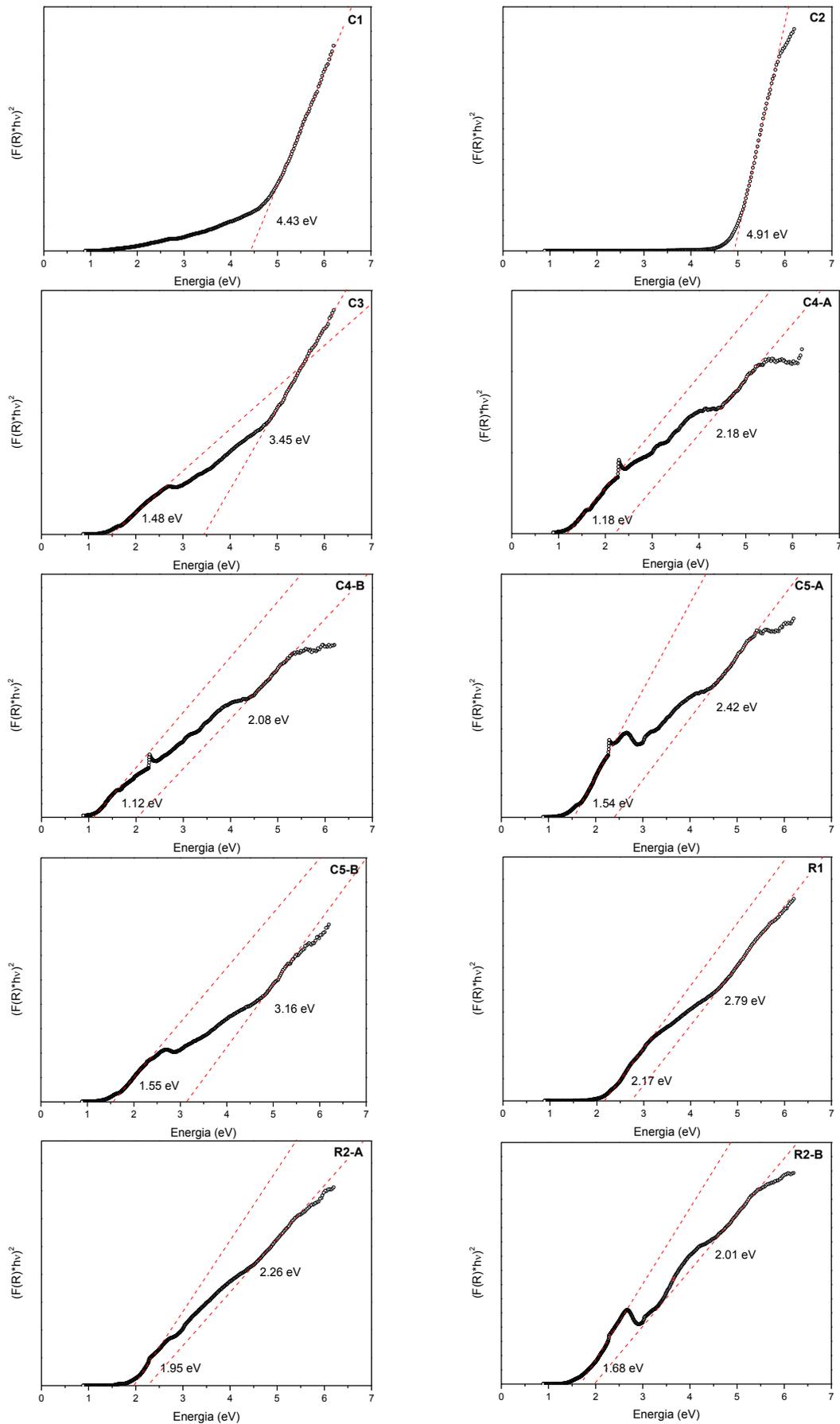


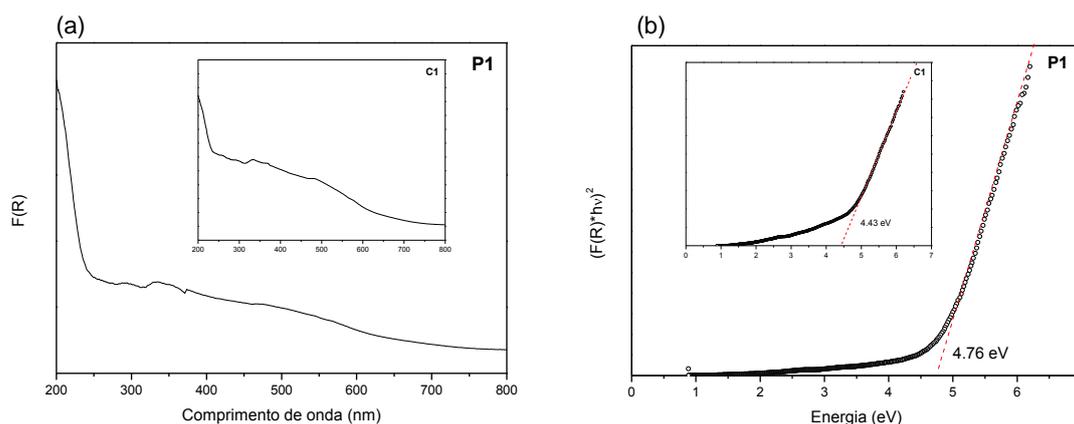
Tabela 5.3. Valores de *bandgap* para os fotocatalisadores.

Amostra	E_g^* (eV)	Região de ativação	Amostra	E_g^* (eV)	Região de ativação
C1	4,43	UV (280 nm)	C5-A	2,42	Visível (512 nm)
C2	4,91	UV (253 nm)	C5-B	3,16	UV (393 nm)
C3	3,45	UV (360 nm)	R1	2,17 2,79	Visível (571 nm)
C4-A	2,18	Visível (570 nm)	R2-A	1,95 2,26	Visível (548 nm)
C4-B	2,08	Visível (596 nm)	R2-B	1,68 2,01	Visível (618 nm)

* E_g – energia de *bandgap*

Comparando os resultados da amostra C1 e da amostra pelotizada P1, que têm como única diferença a aglomeração de P1, os resultados mostram que a utilização de CMC não alterou a região de absorção energética do fotocatalisador e provocou um aumento irrelevante do *bandgap* do material (**Figura 5.9**).

Figura 5.9. Kubelka-Munk (a) e Tauc *plot* (b) para a amostra pelotizada P1 e sua correspondente C1 (no destaque).



Embora a abordagem de sistemas semicondutores multi *gap* (*MGS*) seja uma alternativa razoável, que corrobora com a observação de mais de uma fase cristalina na composição dos materiais sintetizados, cabe a ressalva de que, conforme Tauc (1966) e Wooten (1972), a aplicação do formalismo de Tauc é, a rigor, apropriada para substâncias puras ou ligas. Sob esta premissa, e pelo aspecto das curvas apresentadas na **Figura 5.8**, pode-se inferir que apenas os fotocatalisadores C1 e C2, que apresentaram curvas típicas, tenham formado fases ativas compostas de interações Fe-Nb.

Cabe, ainda, considerar que para o caso dos materiais sintetizados, a simples avaliação dos espectros de *DRS* na região UV-Vis, representados na **Figura 5.7** pela função Kubelka-Munk, $F(R)$, seja mais adequada para estimar a faixa de absorção dos fotocatalisadores.

5.5 Conclusões

- As análises de DRX indicaram a formação de óxidos mistos (FeNb_2O_6 e $\text{Fe}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$) em todas as amostras cristalinas e a coexistência de óxidos de nióbio e óxidos de ferro, nas amostras C1, C2 e R2-B, cujas fases de ferro foram confirmadas por espectroscopia Mössbauer (hematita e maghemita). Foi demonstrado que a cristalinidade dos fotocatalisadores está relacionada ao agente precipitante utilizado. NaOH foi responsável pela formação de amostras cristalinas, enquanto NH_4OH gerou amostras amorfas.
- Nas imagens de MEV foi possível identificar diferentes morfologias nos fotocatalisadores que, em conjunto com os resultados de EDS, confirmaram as hipóteses sugeridas pelas análises de DRX. Cada amostra apresentou homogeneidade em sua composição química, com exceção de R2-B. A presença de sódio foi verificada mesmo nas amostras que passaram por etapa de lavagem. Diferentes proporções de ferro nas amostras foram detectadas conforme previsto pelas razões de $\text{Fe}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ utilizadas.
- As propriedades texturais (porosidade, tamanho de grãos e distribuição de tamanho dos poros) mostraram-se coerentes com as imagens de MEV e indicaram relação com as condições do tratamento térmico. Foi observada maior presença de macroporos nas amostras C1, R1, R2-A e R2-B. As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 indicaram grande variação entre os catalisadores, no que diz respeito ao formato dos poros.
- As análises de DRS sugeriram forte potencial de utilização dos fotocatalisadores sob radiação solar. Os resultados indicaram que a maior parte das amostras consiste de sistemas semicondutores multi *gap*, com mais de uma faixa de absorção de energia, sendo que para as amostras R1, R2-A e R2-B, todos os valores de *bandgap* correspondem à faixa visível do espectro solar. As amostras C1 e C2 apresentaram *gap* único, na faixa de radiação UV.
- Pela comparação dos resultados de caracterização de C1 e P1, verificou-se que a adição do agente aglomerante CMC não alterou a composição e a estrutura cristalina do fotocatalisador, nem sua banda de absorção, mantendo suas propriedades originais.

6 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA COM LUZ ARTIFICIAL

6.1 Introdução

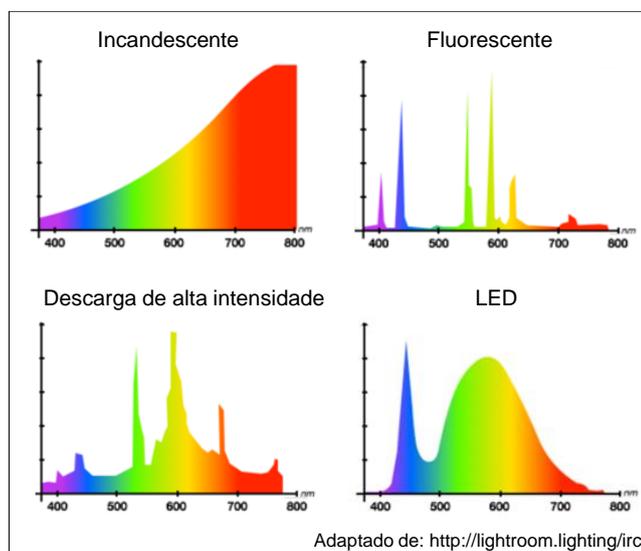
6.1.1 Fontes de luz artificial

Dentre os tipos de fontes de luz artificial disponíveis, têm-se as lâmpadas incandescentes e halógenas (ex.: tungstênio), lâmpadas fluorescentes, lâmpadas de descarga (ex.: xenônio), lâmpadas de descarga de alta intensidade (ex.: vapor de mercúrio, vapor de sódio) e diodos emissores de luz (*light emitting diodes* – *LED*), entre outras.

Em fotocatalise, as fontes de luz ultravioleta convencionais são principalmente as lâmpadas de vapor de mercúrio, seja de baixa, média ou alta pressão. Recentemente, têm-se estudado o uso de *LED* como uma alternativa às lâmpadas convencionais, por serem econômicas, e por permitirem a emissão de radiação em diferentes comprimentos de onda (IR, visível ou UV) com base na composição e condição dos materiais constituintes (JO & TAYADE, 2014). Como fontes de luz visível, algumas alternativas são as lâmpadas de tungstênio, xenônio, vapor de mercúrio e, novamente, *LED* (DAVIDSON & SPRING, 2015).

É imprescindível o conhecimento do espectro eletromagnético da lâmpada que se pretende utilizar, para a decisão quanto a sua adequação e para avaliação de seu efeito sobre a reação fotocatalítica. A **Figura 6.1** ilustra alguns exemplos de espectros, de acordo com a natureza da fonte luminosa. Geralmente os espectros apresentam a intensidade luminosa em função do comprimento de onda, λ (nm).

Figura 6.1. Exemplos de espectros eletromagnéticos para diferentes lâmpadas.



6.1.2 Fotólise

As reações químicas que ocorrem através da absorção de radiação eletromagnética são chamadas reações fotoquímicas. Existem diversos tipos de processos fotoquímicos, entre os quais a fotólise, que é a dissociação de moléculas orgânicas complexas por efeito da radiação eletromagnética. (MCQUARRIE & SIMON, 1997)

A absorção de fótons por um composto torna-o instável, originando sua subsequente decomposição (LAM *et al.*, 2005). Durante a fotólise, a radiação absorvida é usada para produzir estados eletronicamente excitados das espécies fotossensíveis, iniciando processos de desativação ou formação de subprodutos (OPPENLÄNDER, 2003).

Em corantes, dependendo da fonte e intensidade de radiação, o processo de fotólise pode induzir significativas mudanças na estrutura da molécula, ocasionando sua descoloração, que pode ser mensurada pela sua absorbância, através da técnica de espectrofotometria UV-Vis.

6.1.3 Adsorção

A capacidade adsorptiva de um adsorvente depende das propriedades físico-químicas de sua superfície. As propriedades físicas estão relacionadas à área específica e a sua estrutura porosa, enquanto as propriedades químicas se referem à capacidade de interações químicas na superfície do adsorvente (ROUQUEROL *et al.*, 1999).

Uma vez que a adsorção é um fenômeno de superfície, é interessante que os adsorventes apresentem área específica elevada 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.

Na fotocatalise heterogênea as principais variáveis que influenciam a taxa de degradação são, além da área específica do catalisador, o pH e a temperatura da reação, e as concentrações do contaminante e do fotocatalisador. É fundamental, para que a reação ocorra, o contato entre o contaminante a ser degradado e os sítios ativos do catalisador. Contudo, ainda que a adsorção seja essencial para o processo fotocatalítico, o fenômeno não deve ser tão forte a ponto de bloquear os sítios ativos, o que impediria a reação (MELLAH *et al.*, 2006).

6.2 **Objetivos**

- Investigar a degradação fotocatalítica de um composto modelo (azul de metileno – AM), decorrente da utilização dos fotocatalisadores sintetizados, sob radiação UV-Vis artificial;
- Investigar o papel da fotólise na degradação do composto;
- Investigar o papel da adsorção no processo fotocatalítico;
- Correlacionar o desempenho dos fotocatalisadores com as características de cada material e as rotas de síntese utilizadas.

6.3 **Material e Métodos**

6.3.1 **Descrição dos testes**

Para investigação do desempenho fotocatalítico dos materiais sintetizados foram realizados testes individuais, pela fotodegradação do composto modelo (azul de metileno – AM) na presença de cada fotocatalisador, sob luz artificial aprovacionada por lâmpadas com emissão de radiação na região ultravioleta e visível.

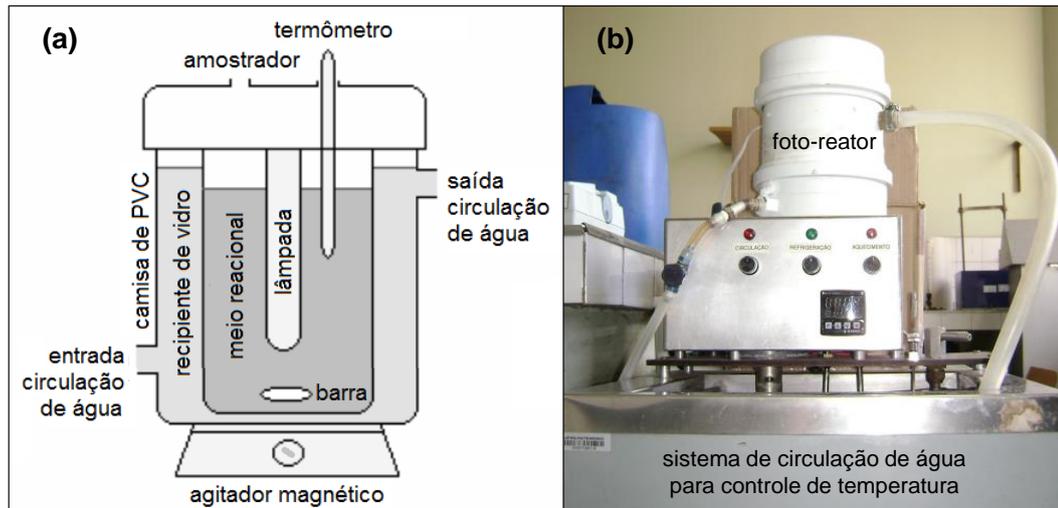
Os testes de fotodegradação foram precedidos por ensaios de adsorção (no escuro). Foram também realizados experimentos de fotólise (sem catalisador), a fim de avaliar o papel individual da irradiação na degradação do composto.

Os procedimentos descritos a seguir foram realizados nos laboratórios do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG.

6.3.1.1 Foto-reator e configurações operacionais

Em todos os testes, utilizou-se um foto-reator descontínuo composto de camisa de refrigeração em PVC, para controle da temperatura interna, provido de recipiente interno de vidro com capacidade de 1000 mL. O monitoramento da temperatura e a amostragem foram realizados através de aberturas apropriadas, localizadas no topo do reator. A temperatura interna foi mantida em torno de 25°C durante todo o tempo. A agitação do meio reacional é feita pela inserção de uma barra magnética no interior do recipiente e a utilização de agitador magnético (Fisatom 752) posicionado sob o reator, e ajustado de modo que a velocidade de agitação seja mantida constante e permita mistura completa (**Figura 6.2**).

Figura 6.2. Esquema de funcionamento (a) e imagem (b) do foto-reator utilizado.



Adaptado de Ribeiro, 2009.

Nos testes com luz artificial, utilizaram-se lâmpadas de vapor de mercúrio de alta pressão (Kian 4646, 80 W) revestidas com tubos de vidro borossilicato (Schott 8245) ou vidro Na-K-Ba-silicato de alta transmitância UV (Schott 8405).

O vidro borossilicato é capaz de transmitir radiação de comprimento de onda maior que, aproximadamente, $\lambda = 300$ nm, bloqueando totalmente a radiação UVC, a maior parte da UVB, e incluindo desde a região UVA e visível até o infravermelho. Já o vidro de alta transmitância UV, como o próprio nome implica, transmite a maior parte da radiação ultravioleta, a partir da UVC, uma vez que apresenta *cut-off* em $\lambda = 185$ nm, aproximadamente.

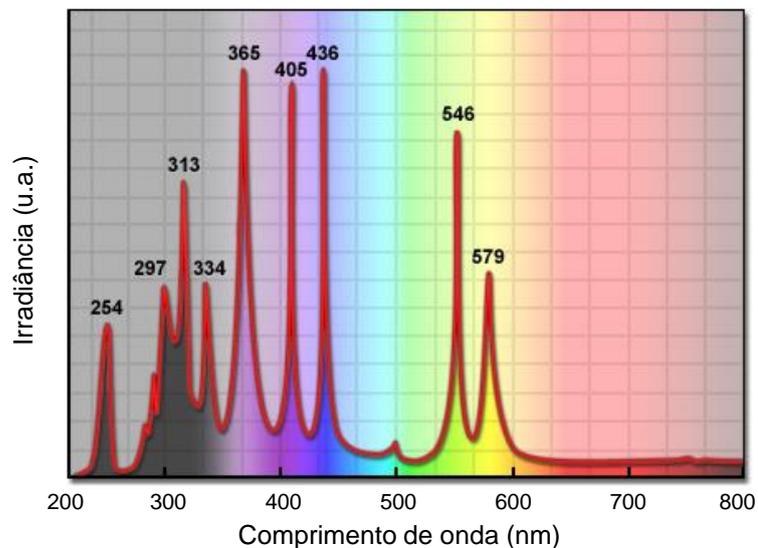
Considerando o espectro típico de lâmpadas de vapor de mercúrio de alta pressão (

Figura 6.3) e a transmitância óptica dos tubos de vidro utilizados como revestimento das lâmpadas, apresentada na **Figura 6.4** (dados fornecidos pelo fabricante), a faixa de radiação empregada nos experimentos, de acordo com a opção de configuração do reator, é apresentada na **Tabela 6.1**.

Tabela 6.1. Configurações de utilização do foto-reator.

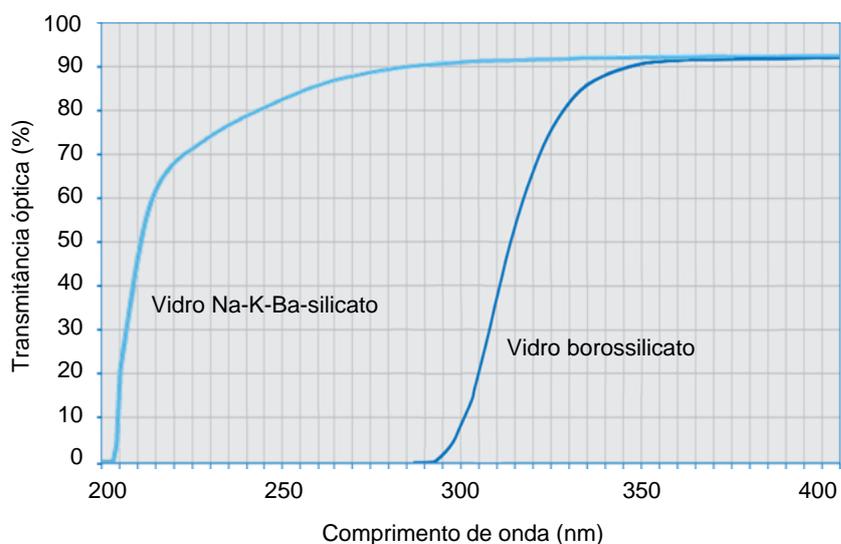
Tipo de revestimento da lâmpada	Faixa de radiação
Vidro Na-K-Ba-silicato	UVC+ ($\lambda > 254$ nm)
Vidro borossilicato	UVA+ ($\lambda > 315$ nm)

Figura 6.3. Espectro típico de lâmpadas de vapor de mercúrio de alta pressão.



Adaptado de Davidson, 2016.

Figura 6.4. Transmitância versus comprimento de onda para os tubos de vidro utilizados como revestimento das lâmpadas (dados do fabricante).



Adaptado de SCHOTT, 2013.

6.3.1.2 Concentração do composto modelo e dosagem do fotocatalisador

Em cada teste, foram utilizados 900 mL de solução aquosa 10 mg/L de azul de metileno (Synth, P.A.) e 1 g/L de cada fotocatalisador produzido (excluído nos experimentos de fotólise). Os valores de pH da solução inicial de azul de metileno e de cada solução de corante após adição dos fotocatalisadores foram registrados.

6.3.1.3 Ensaio de fotólise

Nos ensaios de fotólise, a solução de corante foi exposta às fontes luminosas nas duas configurações consideradas neste estudo (**Tabela 6.1**). Algumas lâmpadas de vapor de mercúrio podem levar até 15 minutos para atingir sua intensidade máxima de radiação. Portanto, de forma a garantir radiação estável, as lâmpadas foram ligadas cerca de 20 minutos antes do início dos ensaios, mantidas protegidas em recipiente fechado e imersas em água para evitar superaquecimento. Os sistemas foram mantidos por 120 minutos sob exposição luminosa.

6.3.1.4 Ensaio de adsorção

Foram realizados testes preliminares com cada fotocatalisador para determinação do equilíbrio de adsorção, com o intuito de definir o tempo pelo qual os catalisadores ficariam em contato com a solução de corante, previamente à exposição luminosa. O equilíbrio de adsorção ocorre quando a quantidade de solução adsorvida pelo adsorvente é igual à quantidade de solução desorvida. Neste ponto, a concentração da solução se mantém constante. Após observação, para todos os fotocatalisadores, que um tempo $t = 60$ minutos era suficiente para o alcance do equilíbrio, este tempo foi fixado, a fim de padronizar os ensaios fotocatalíticos.

6.3.1.5 Ensaio de fotocatalise

Seguido o tempo do ensaio de adsorção (60 minutos no escuro), os sistemas foram irradiados pela fonte luminosa previamente acesa, por mais 120 minutos. Os ensaios de fotocatalise tomaram como base o método descrito na norma ISO 10.678:2010, no qual azul de metileno é degradado numa solução aquosa que está em contato com uma superfície potencialmente fotocatalítica, através da irradiação do sistema com luz artificial que não seja capaz de induzir a fotólise direta do corante ($320 \leq \lambda \leq 400$ nm), e cujo resultado é a descoloração da solução.

6.3.1.6 Monitoramento

Para todos os testes, a amostragem foi realizada nos seguintes tempos:

- t_0 = corresponde à solução inicial de corante ($C_0 = 10$ mg/L);
- $t_{ADS} = 0, 1, 5, 10, 15, 30, 45$ e 60 minutos, nos ensaios de adsorção;
- $t_{FOT} = 0, 1, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90$ e 120 minutos, nos ensaios com fonte luminosa.

Foram coletados cerca de 5 mL em cada amostragem, de modo a não alterar significativamente o volume total no reator (diferença de volume inicial e final menor que 7%).

6.3.2 Separação dos fotocatalisadores

Nos tempos pré-definidos, as amostras foram coletadas e pré-filtradas com filtros de seringa descartáveis, para promover separação dos fotocatalisadores antes da determinação da quantidade de corante remanescente em solução. Esta medida foi necessária, uma vez que a presença do fotocatalisador em suspensão interfere nos resultados de cor.

Para definição do tipo de membrana a ser utilizada, foram testados seis diferentes materiais, conforme especificado na **Tabela 6.2**, com o objetivo de remover o fotocatalisador com o mínimo de impregnação de corante no filtro.

Tabela 6.2. Relação de membranas utilizadas no teste de filtração com azul de metileno.

Material	Molhabilidade	Porosidade	Fabricante
papel de filtro (faixa branca)	Hidrofílico	8 μm	Whatman
fibra de vidro	Hidrofílico	0,45 μm	Starlab
nitrate de cellulose	Hidrofílico	0,45 μm	Unifil
PTFE	Hidrofílico	0,45 μm	Simplepure
PVDF	Hidrofílico	0,45 μm	Chromafil
PVDF	Hidrofóbico	0,45 μm	FilterPro

PTFE – politetrafluoretileno; PVDF – difluoreto de polivinilideno.

O filtro selecionado – membrana hidrofóbica de PVDF (FilterPro, porosidade nominal = 0,45 μm , $\phi = 13 \text{ mm}$) – foi utilizado para todas as amostras, inclusive para a amostra da solução inicial de azul de metileno e para as amostras dos ensaios de fotólise (que não continham fotocatalisador), a fim de eliminar divergências entre os resultados. Conforme recomendação do fabricante, para cada amostra de até 5 mL, foi utilizado um novo filtro, descartado após o uso.

6.3.3 Determinação da remoção de azul de metileno e desempenho fotocatalítico

Para determinação do desempenho de cada fotocatalisador produzido, a solução inicial de corante e as soluções geradas após todos os experimentos realizados foram pré-filtradas e submetidas a espectrofotometria de absorção no UV-Vis, a fim de verificar a remoção de azul de metileno nas amostras. O espectrofotômetro Micronal AJX-3000PC foi utilizado para varredura do espectro, de $\lambda = 200$ a $\lambda = 900 \text{ nm}$.

O desempenho dos fotocatalisadores em cada processo (fotólise, adsorção e fotocatalise) foi avaliado pela comparação entre os perfis dos espectros, e em termos das concentrações de azul de metileno, calculadas a partir das medidas de absorbância no comprimento de onda $\lambda = 664 \text{ nm}$ e de curvas de calibração.

As curvas de calibração, compostas de 08 pontos (de 0 a 10 mg/L), foram preparadas a partir de solução mãe de 10 mg/L de corante azul de metileno, diluída nas concentrações de 1, 2, 3, 4, 5 e 7 mg/L. A leitura da absorbância das amostras (todas pré-filtradas), para cada ponto da curva, foi realizada na faixa de $\lambda = 664 \pm 5$ nm. As curvas de calibração foram obtidas pela representação gráfica da absorbância máxima em função da concentração para cada ponto, considerando que nesta faixa (até 10 mg/L) há uma relação linear entre a resposta instrumental e a concentração do corante e, portanto, ajuste à equação reduzida da reta, conforme a **Equação 6.1**.

$$A = \alpha \times C - \beta \quad (6.1)$$

em que: A é a absorbância; C é a concentração do corante azul de metileno (mg/L); α e β são os coeficientes angular e linear da reta, respectivamente. A validade do modelo e a significância estatística das curvas ajustadas foram testadas por meio de análise de variância (ANOVA), conforme metodologia descrita por Pimentel & Neto (1996).

A capacidade adsortiva no tempo q_t (mg/g) dos fotocatalisadores – que representa a quantidade de massa de corante (mg) adsorvido por massa de fotocatalisador (g), em um dado tempo t (min) – e a eficiência percentual de cada processo E (%) – seja fotólise, adsorção ou fotocatalise – foram calculadas pela **Equação 6.2** e **Equação 6.3**, respectivamente.

$$q_t = [V \times (C_0 - C_t)]/m \quad (6.2)$$

$$E = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100 \quad (6.3)$$

em que: V é o volume da solução de corante (L); C_0 é a concentração inicial do corante (mg/L); C_t é a concentração do corante ao longo do tempo (mg/L); m é a massa de fotocatalisador (g).

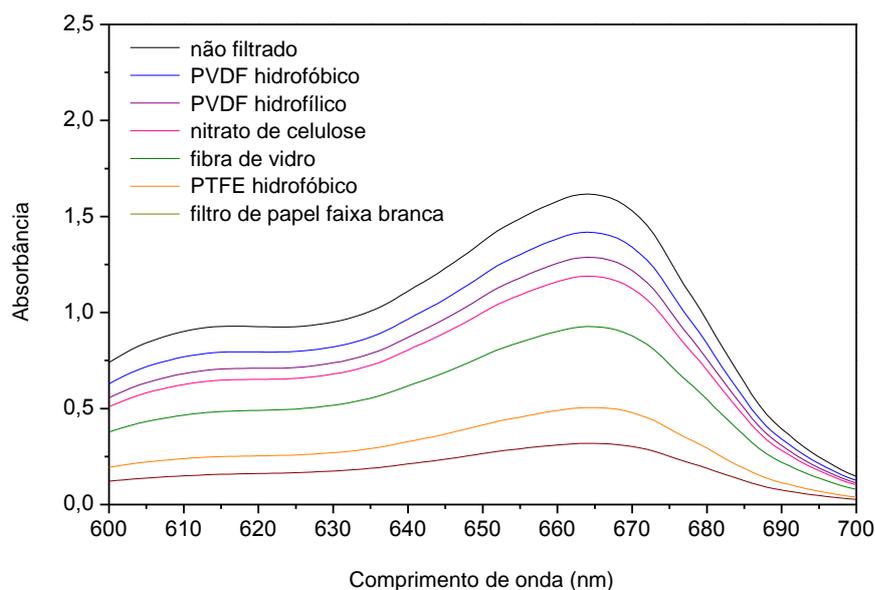
6.4 Resultados e discussão

6.4.1 Teste de filtração com azul de metileno

A **Figura 6.5** apresenta os resultados do teste de comparação entre diferentes membranas para definição do filtro que oferece menor afinidade para impregnação do corante. Os testes cobriram a varredura do espectro na faixa entre $\lambda = 600$ e $\lambda = 700$ nm, de forma a abranger o pico de maior absorbância ($\lambda = 664$ nm) e suas adjacências, uma vez que os picos localizados nesta faixa são atribuídos ao cromóforo do azul de metileno (SOLTANI & ENTEZARI, 2013).

O filtro que apresentou melhor adequação ao propósito, sendo portanto selecionado, foi o PVDF hidrofóbico (**Figura 6.5**), com diferença de 12% de absorbância no pico principal, em relação à amostra original (não filtrada). Para o segundo filtro com melhor resultado (PVDF hidrofílico), essa diferença foi de 20%. Já o filtro que proporcionou maior impregnação (papel – faixa branca), demonstrou diferença expressiva de 80% de absorbância em relação à solução original.

Figura 6.5. Teste comparativo de impregnação do corante AM em diferentes tipos de membranas.



6.4.2 Curvas de calibração

Uma série de curvas de calibração autênticas foi gerada durante os testes, a cada preparo de nova solução de azul de metileno. Essas curvas, suas equações de reta e coeficientes de determinação (R^2), bem como os resultados dos testes para validação do modelo e significância estatística, estão apresentados no **Apêndice A** e serviram de base para os cálculos de concentração de corante.

Nos testes estatísticos foi verificada significância da regressão e não foi verificada falta de ajuste, a um nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$), o que indica regressão e ajuste aceitáveis.

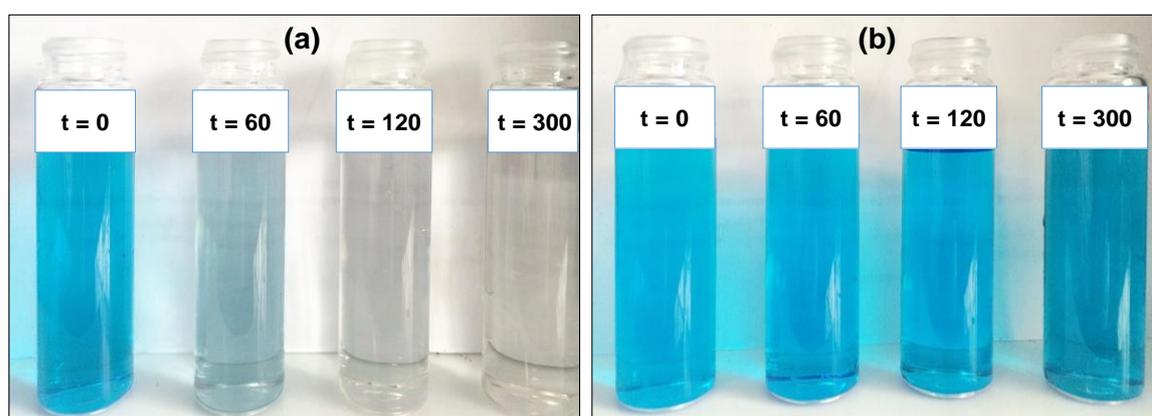
Os resultados da concentração final em termos da concentração inicial de azul de metileno (C/C_0) em função do tempo de reação, eficiência percentual (E) e capacidade de adsorção no tempo (q_t), apresentados nas próximas seções, basearam-se nas curvas de calibração do **Apêndice A**.

6.4.3 Ensaios de fotólise

Nos experimentos em ausência de catalisador, envolvendo apenas a solução de azul de metileno e a radiação provida pelas duas fontes de radiação utilizadas, foram verificadas claras diferenças visuais (**Figura 6.6**), comprovadas pelos resultados de fotólise do corante (**Figura 6.7**), dependendo do tipo de revestimento utilizado nas lâmpadas.

Pela **Figura 6.6a** observa-se descoloração praticamente total da solução de azul de metileno sob radiação UVC+ ($\lambda > 254$ nm), após 120 minutos de exposição luminosa. Após 300 minutos de exposição, a cor é virtualmente ausente. Já no caso da amostra irradiada com luz UVA+ ($\lambda > 315$ nm), ilustrada na **Figura 6.6b**, não se observa alteração aparente de cor.

Figura 6.6. Aspecto visual dos ensaios de fotólise do azul de metileno sob radiação UVC+ (a) e UVA+ (b) em função do tempo de exposição t (minutos).



Em termos de C/C_0 , o gráfico apresentado na **Figura 6.7a** mostra o decaimento da concentração de azul de metileno em função do tempo de exposição à fonte de radiação UVC+, com eficiência de fotólise $E_{FTL} = 82\%$, após 120 minutos. Para a amostra irradiada com luz UVA+ (**Figura 6.7b**), observa-se que a radiação nesta faixa proporcionou redução irrelevante da coloração original após o mesmo tempo de exposição ($E_{FTL} < 6\%$). Os espectros de absorvância do AM ao longo do experimento de fotólise (**Figura 6.8**) também evidenciam um claro decaimento das bandas de absorvância, apenas para a amostra irradiada com luz UVC+.

Figura 6.7. Resultados de fotólise do azul de metileno sob radiação UVC+ (a) e UVA+ (b) em função do tempo de exposição.

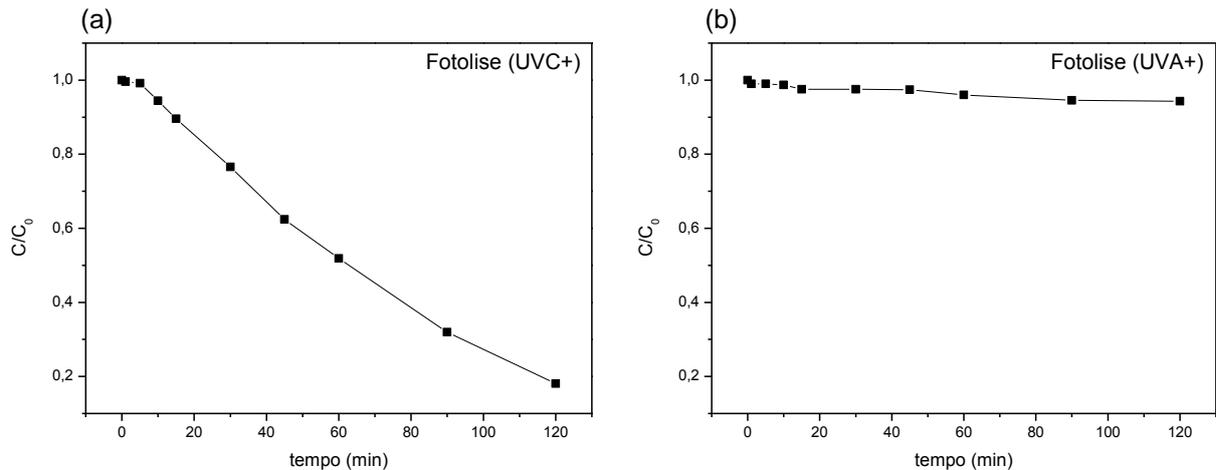
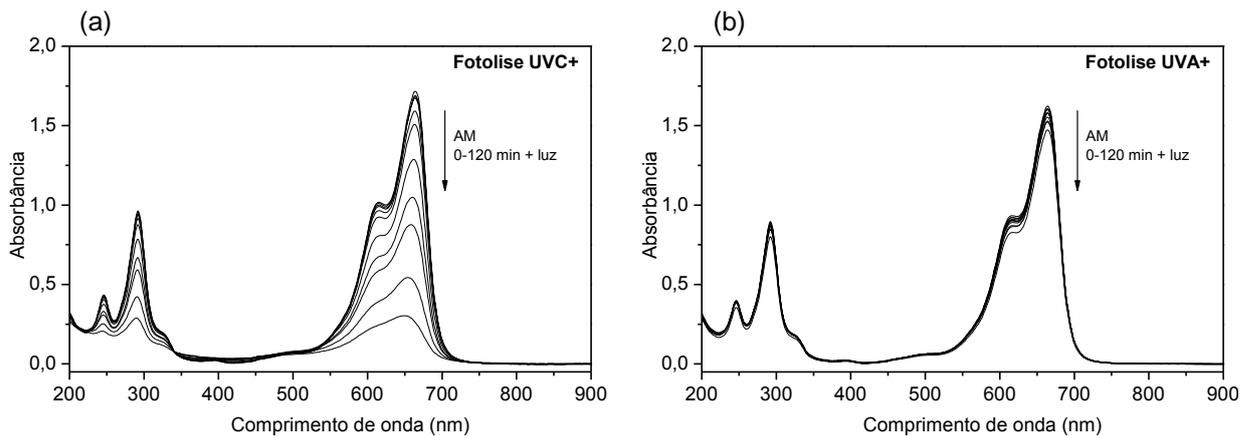


Figura 6.8. Espectros de absorvância do azul de metileno ao longo do experimento de fotólise sob radiação UVC+ (a) e UVA+ (b).



Tais resultados são compreensíveis e esperados, uma vez que a irradiação com luz artificial de comprimento de onda $\lambda < 320$ nm é capaz de induzir a fotólise direta do azul de metileno, não sendo indicada para avaliar a atividade fotocatalítica nos casos em que AM é empregado como composto modelo. (ISO, 2010).

Além disso, verificou-se que prolongando o tempo de exposição sob radiação UVC+ para 300 minutos, pode-se obter redução da concentração do composto modelo até cerca de 97%, o que não justificaria o uso de fotocatalisadores. Por essas observações, optou-se por realizar os testes fotocatalíticos apenas com a lâmpada revestida com vidro borossilicato, que emite radiação na faixa UVA+ ($\lambda > 315$ nm).

6.4.4 Ensaios de adsorção

A **Tabela 6.3** apresenta os resultados de pH do meio reacional, capacidade adsortiva dos fotocatalisadores após 60 minutos (q_{60}) e eficiência de adsorção (E_{ADS}) do processo.

Tabela 6.3. Resultados de pH, capacidade adsortiva e eficiência de adsorção.

Amostra	pH	q_{60} (mg/g)	E_{ADS} (%)	Amostra	pH	q_{60} (mg/g)	E_{ADS} (%)
C1	10,00	2,56	27	C5-A	5,18	1,11	11
C2	10,69	2,53	27	C5-B	5,28	1,40	14
C3	4,70	0,58	6	R1	5,57	2,92	29
C4-A	5,10	0,26	3	R2-A	6,36	2,80	28
C4-B	5,18	0,50	5	R2-B	10,51	3,16	35

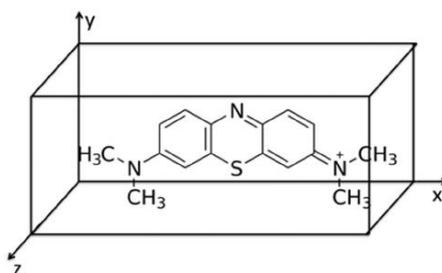
q_{60} – Capacidade adsortiva dos fotocatalisadores (após 60 min); E_{ADS} – Eficiência de adsorção.

As amostras com melhor desempenho no teste de adsorção foram C1, C2, R1, R2-A e R2-B. Os valores de pH apresentados na **Tabela 6.3** correspondem à condição natural da solução de AM na presença de cada fotocatalisador. A solução inicial de 10 mg/L de azul de metileno (sem fotocatalisador) apresentou pH = 5,01. Pelos dados observa-se que, embora a lavagem durante a síntese não tenha sido capaz de remover o excesso de sódio dos materiais produzidos, conforme discutido no Capítulo 5, trata-se de uma etapa importante, uma vez que causou variação significativa no pH dos fotocatalisadores. O valor do pH afeta a eficiência de adsorção devido a possíveis interações eletrostáticas entre o catalisador e o corante na solução, pois pode afetar a carga das partículas. Neste experimento, os melhores resultados foram obtidos nos sistemas com pH mais elevado, ainda que as amostras R1 e R2-A tenham apresentado boa adsorção em pH não alcalino.

Confrontando os resultados de adsorção com os dados de área específica (S_{BET}) apresentados no Capítulo 5, verifica-se que as amostras com maior capacidade adsortiva são as que apresentam menor área específica, o que contraria a correlação naturalmente esperada entre área e adsorção. Entretanto, vale retomar a discussão a respeito da predominância de macroporos nas amostras C1, C2, R1, R2-A e R2-B, o que pode explicar a maior adsorção desses fotocatalisadores.

Teoricamente, a molécula de corante azul de metileno tem tamanho que possibilitaria sua adsorção por todos os fotocatalisadores, considerando que uma boa aproximação para sua forma tridimensional, frequentemente usada em modelagem, seja um poliedro de faces retangulares, com as dimensões da molécula, que são $14,1 \times 6,3 \times 4 \text{ \AA}$ (CHÁVEZ-URBIOLA *et al.*, 2015), **Figura 6.9**.

Figura 6.9. Representação de um poliedro que contém a molécula de azul de metileno.



CHÁVEZ-URBIOLA *et al.*, 2015.

A aresta maior da molécula (14,1 Å) é compatível com o diâmetro médio dos poros (D_P) de todos os fotocatalisadores, uma vez que foram obtidos valores de D_P entre 59 e 511 Å (**Tabela 5.2**). Entretanto, os resultados práticos mostram que apenas a informação sobre área específica e diâmetro de poros não é suficiente para inferir sobre a capacidade de adsorção de um dado composto por um fotocatalisador.

As análises de caracterização textural devem, portanto, servir como indicativo, mas não devem ser tomadas de forma única e isolada na avaliação da aplicabilidade de fotocatalisadores, uma vez que sua capacidade adsorptiva depende não apenas de sua área específica e do tamanho das partículas, mas também da área entre partículas, do tipo de grupos funcionais na superfície, da morfologia do material e da tendência do composto a se desorver da superfície (SHAHAM-WALDMANN & PAZ, 2016), além de condições operacionais, tais como o pH do meio, conforme demonstrado nos experimentos.

6.4.5 Desempenho fotocatalítico

Na **Tabela 6.4** são relacionados os valores de eficiência fotocatalítica (E_{FTC}) obtidos nos ensaios com os fotocatalisadores. O cálculo da eficiência fotocatalítica considerou a concentração final (após 120 min de exposição à radiação UVA+) em relação à concentração da solução inicial de azul de metileno C_0 , ou seja, engloba também o ensaio de adsorção (60 min. no escuro) e a parcela de fotólise direta. Equivale, portanto, à eficiência global do processo durante 180 min.

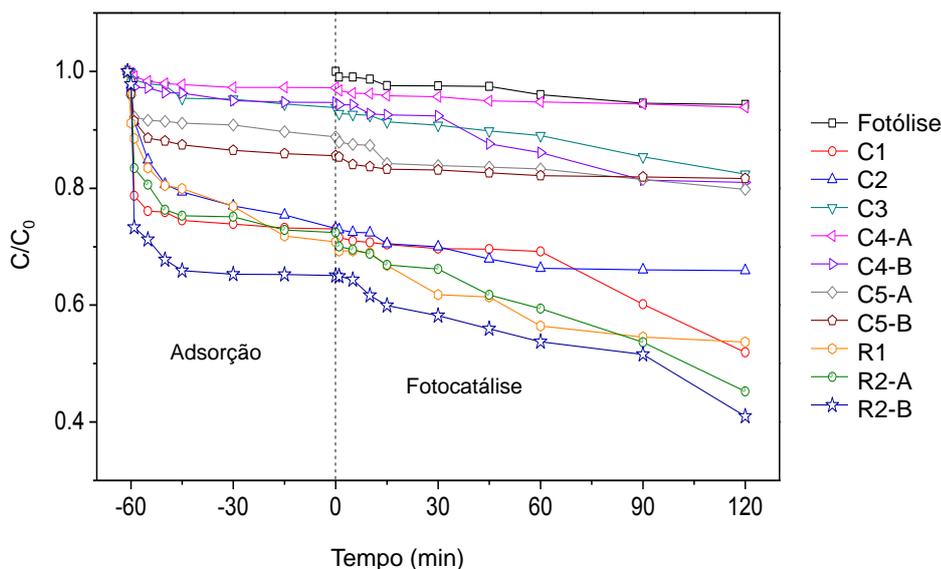
Tabela 6.4. Resultados de eficiência fotocatalítica.

Amostra	E_{FTC} (%)	Amostra	E_{FTC} (%)
C1	48	C5-A	20
C2	34	C5-B	18
C3	18	R1	46
C4-A	6	R2-A	55
C4-B	19	R2-B	59

E_{FTC} – Eficiência fotocatalítica.

O gráfico apresentado na **Figura 6.10** resume os principais resultados deste Capítulo mostrando, para cada fotocatalisador, o decaimento da concentração de azul de metileno em função do tempo do experimento de fotocatalise, desde o ensaio de adsorção até o término da exposição luminosa (total 180 minutos). O gráfico apresenta também, para fins de comparação, o resultado de fotólise direta obtido com a lâmpada de radiação UVA+.

Figura 6.10. Resultados dos ensaios fotocatalíticos com luz UVA+ (no período de adsorção não foi aplicada radiação).



Dentre os 10 fotocatalisadores testados, quatro se destacaram por apresentar eficiência fotocatalítica global $E_{FTC} > 46\%$ nos testes com azul de metileno e radiação UVA+. Os fotocatalisadores R2-A e R2-B, com eficiência global de 55% e 59%, respectivamente, foram obtidos através de uma rota inovadora, o que torna a melhoria proposta uma opção interessante. C1 e R1 apresentaram, respectivamente, eficiência $E_{FTC} = 48\%$ e 46%.

Foi observado que as amostras que apresentaram melhores resultados no ensaio fotocatalítico foram também as que mostraram maior eficiência de adsorção no escuro, evidenciando a importância da etapa de adsorção no processo de fotocatalise. Contudo, apenas o fenômeno de adsorção não foi suficiente para promover os melhores desempenhos fotocatalíticos. A amostra C2 apresentou eficiência fotocatalítica inferior a C1, apesar de exibirem a mesma eficiência de adsorção.

A comparação entre os resultados de caracterização de C1 e C2 também comprova que o simples aumento da temperatura de calcinação de 500°C para 600°C foi responsável pelas mudanças nas propriedades que influenciam o processo de fotocatalise.

Embora as duas amostras tenham apresentado semelhanças morfológicas pelas imagens de MEV, as diferenças estruturais apresentadas pelas análises de DRX e EDS e até mesmo a estreita diferença entre suas energias de *bandgap*, mostradas pelas análises de DRS, foram suficientes para conferir atividade bastante diferente aos dois fotocatalisadores.

Em relação às propriedades morfológicas e texturais dos fotocatalisadores de melhor desempenho (C1, R1, R2-A e R2-B), as quatro amostras apresentam em comum cristalinidade, aglomerados bem definidos e cristalitos maiores, baixa área específica e maior distribuição de poros na faixa macroporosa. Referente a suas propriedades ópticas, R1, R2-A e R2-B apresentaram multi *gap* com duas bandas na região visível. C1, embora tenha apresentado *bandgap* numa faixa da região ultravioleta (UVB) não abrangida pela lâmpada na configuração utilizada, apresentou atividade fotocatalítica relevante, indicando que alguma sub-banda de energia inferior pode não ter sido revelada pelo teste de caracterização.

Com base nos resultados obtidos, pode-se considerar os quatro fotocatalisadores de melhor desempenho como forte candidatos para aplicação em fotocatalise solar. É importante, entretanto que a formação de subprodutos de degradação seja investigada.

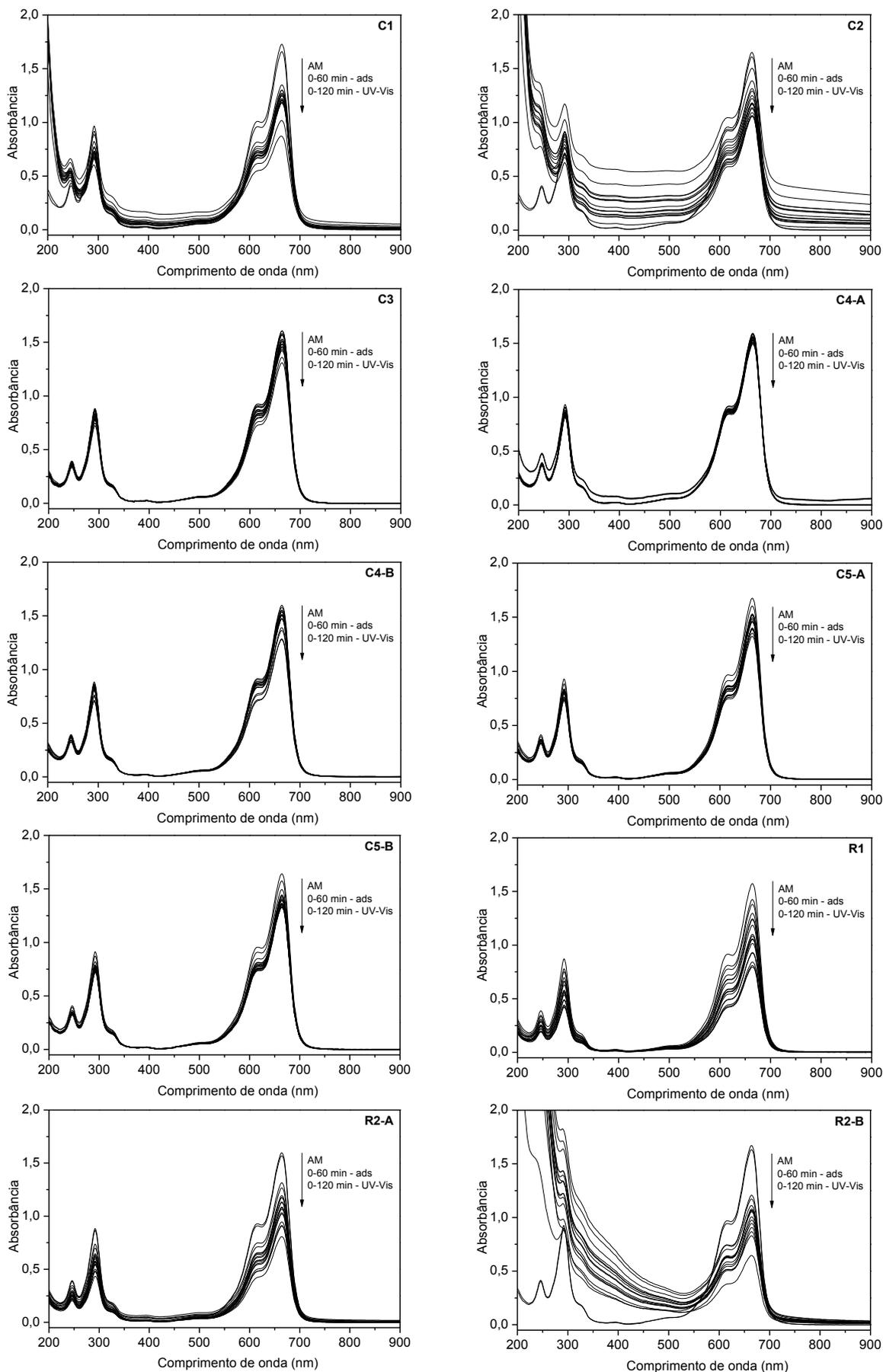
6.4.6 Avaliação dos espectros de absorbância

Os espectros de absorbância do azul de metileno obtidos com os dados gerados ao longo dos ensaios fotocatalíticos (**Figura 6.11**) apresentam indicações a respeito dos processos de degradação proporcionados por cada fotocatalisador.

Observa-se pelos espectros que na faixa de absorbância entre $\lambda = 600$ e $\lambda = 700$ nm (referente ao cromóforo) não há conversão da molécula do corante em compostos intermediários antes do processo de mineralização. A formação de compostos intermediários promove o deslocamento ou distorção da banda de absorbância do corante, de modo que a leitura da absorbância não corresponda somente ao corante, mas também aos intermediários de reação.

Por outro lado, as bandas de absorbância na faixa de $\lambda = 200$ a $\lambda = 300$ nm (relacionadas aos anéis aromáticos) sofreram uma grande distorção no caso das amostras C2 e R2-B. Especificamente no caso da amostra C1, foi observada uma pequena distorção no pico em $\lambda = 246$ nm. Tais distorções inferem a possível formação de intermediários de degradação dos anéis aromáticos. Para as demais amostras, não houve alteração considerável nas bandas entre $\lambda = 200$ e $\lambda = 300$ nm.

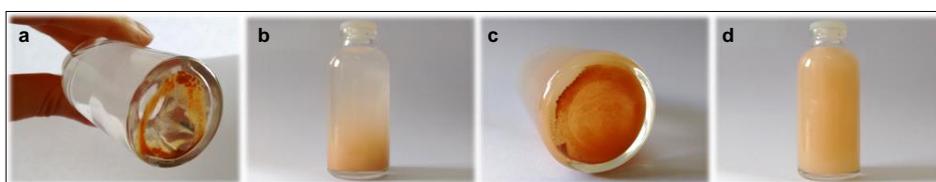
Figura 6.11. Espectros de absorvância do azul de metileno ao longo dos ensaios fotocatalíticos com luz UVA+.



6.4.7 Considerações sobre a amostra pelotizada

A amostra pelotizada P1, embora tenha apresentado resultados satisfatórios nas análises de caracterização, apresentando propriedades comparáveis às da amostra C1, não cumpriu sua função de permitir uma separação facilitada do fotocatalisador. Ao ser colocada em água, a amostra se dispersou imediatamente (**Figura 6.12a e Figura 6.12b**). Sob agitação, a amostra passou a se apresentar novamente como um material particulado fino, que ficou totalmente suspenso em água (**Figura 6.12c e Figura 6.12d**), sedimentando após repouso. Portanto, decidiu-se pela descontinuidade dos testes com P1, a julgar pela necessidade de adaptações no método ou da tentativa de outras alternativas, com vistas a recuperação dos fotocatalisadores.

Figura 6.12. Aspecto visual da amostra P1 dispersa em água.



6.5 Conclusões

- Nos testes com luz artificial, foi demonstrada a ocorrência de intensa fotólise direta do azul de metileno (82%) sob radiação UVC+ ($\lambda > 254$ nm) e de fotólise direta mínima (6%) sob radiação UVA+ ($\lambda > 315$ nm), após 120 min de reação, o que levou à decisão de aplicação apenas da lâmpada UVA+ nos testes fotocatalíticos.
- Nos testes de adsorção, os fotocatalisadores C1, C2, R1, R2-A e R2-B mostraram melhor desempenho em 60 min, com eficiências de 27% para C1 e C2 até 35% para R2-B. A etapa de lavagem das amostras durante a síntese mostrou-se importante por causar alteração no pH dos fotocatalisadores, cuja influência no processo de adsorção foi observada.
- As amostras com maior quantidade de macroporos e menor área específica (S_{BET}) mostraram melhor eficiência de adsorção. Foi demonstrado que a caracterização textural isoladamente não define a capacidade de adsorção de fotocatalisadores. A importância da etapa de adsorção no processo de fotocatalise foi evidenciada nos testes fotocatalíticos.
- C1, R1, R2-A e R2-B se destacaram como candidatos para aplicação em fotocatalise solar, por ter apresentado eficiência fotocatalítica global superior a 46% nos testes com azul de metileno e radiação UVA+. Os fotocatalisadores com maior eficiência, R2-A e R2-B (55% e 59%, respectivamente), foram obtidos pela rota inovadora com aplicação de irradiação UV.

- Em geral, os fotocatalisadores apresentaram forte correlação entre suas propriedades e desempenho fotocatalítico, sendo que cristalinidade, presença de aglomerados bem definidos e cristalitos maiores, além de multi *gap* na região visível, mostraram-se como características determinantes para seu bom desempenho.
- Os espectros de absorvância do azul de metileno sugerem, para todos os fotocatalisadores, a mineralização do cromóforo sem formação de subprodutos, enquanto, para os fotocatalisadores C1, C2 e R2-B, é possível que tenha ocorrido a formação de intermediários de degradação dos anéis aromáticos.
- A amostra pelotizada P1, embora tenha apresentado resultados satisfatórios nas análises de caracterização, apresentando propriedades comparáveis às da amostra C1, não cumpriu sua função de permitir uma separação facilitada do fotocatalisador, o que levou à decisão pela descontinuidade dos testes com esta amostra.

7 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA COM LUZ SOLAR

7.1 Introdução

7.1.1 Radiação solar como recurso para fotocatalise

A possibilidade de utilização mais eficiente da radiação solar como fonte sustentável, o que leva a processos mais economicamente competitivos, pode ser considerado um dos principais desafios para o desenvolvimento de novos fotocatalisadores. Para compreensão do recurso solar disponível e seu efeito sobre os processos fotocatalíticos, é fundamental revisar alguns conceitos sobre irradiância, espectro solar e distribuição de radiação.

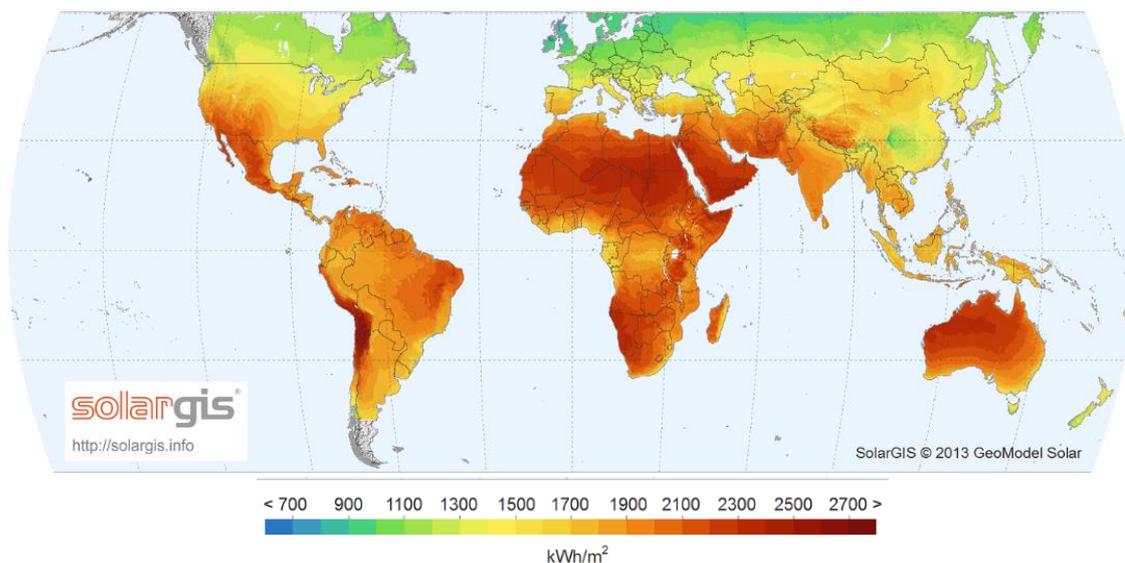
Conforme a radiação solar passa através da atmosfera terrestre, ela pode ser transmitida diretamente, absorvida ou dispersa. Na superfície terrestre, a irradiância solar tem as seguintes três principais componentes (MARTINS *et al.*, 2007):

- **Irradiância Direta Normal (DNI – Direct Normal Irradiance)**: Radiação solar incidente diretamente em uma superfície normal ao sol, excluindo-se a radiação solar difusa (DHI). Corresponde à fração da radiação solar que passa diretamente através da atmosfera até a superfície terrestre.
- **Irradiância Difusa Horizontal (DHI – Diffuse Horizontal Irradiance)**: Radiação solar dispersa e refletida incidente em uma superfície horizontal, excluindo-se a radiação solar direta (DNI). Corresponde à fração da radiação solar que é dispersa na atmosfera terrestre por moléculas de ar, vapor de água, aerossóis e nuvens. Também inclui a radiação solar refletida pelo entorno, de acordo com a topografia, cobertura do solo, edificações, etc.
- **Irradiância Global Horizontal (GHI: Global Horizontal Irradiance)**: Corresponde à soma das radiações solares direta (DNI) e difusa (DHI) do hemisfério incidente em uma superfície horizontal ($GHI = DNI + DHI$).

A medição da irradiância solar incidente é a forma mais segura de se caracterizar precisamente o recurso solar em um local ou região, desde que se utilize um instrumento adequado. A GHI é mais precisamente medida com um radiômetro ou piranômetro, cuja resposta pode cobrir toda a faixa de comprimento de onda do espectro solar, de aproximadamente $\lambda = 300$ a $\lambda = 2800$ nm. A **Figura 7.1** apresenta os dados médios anuais de irradiância global horizontal no mundo.

Apesar das diferentes características climáticas ao longo do território brasileiro, pode-se observar que a média anual de irradiação solar é bastante uniforme.

Figura 7.1 Média anual de *GHI* no mundo.



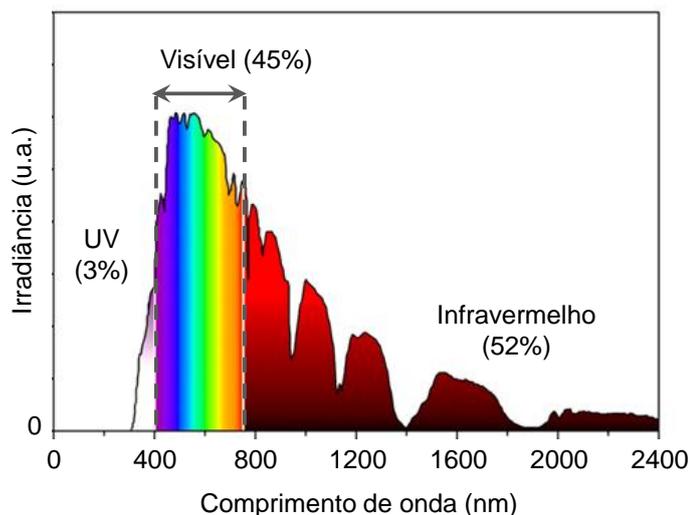
Adaptado de GEOSUN, 2013.

O Brasil possui um alto índice de *GHI* em relação aos países do hemisfério norte. A média anual da irradiância global horizontal diária em qualquer região brasileira (1500-2500 kWh/m²) é muito maior do que a da maioria dos países europeus, como a Alemanha (900-1250 kWh/m²), a França (900-1650 kWh/m²) e a Espanha (1200-1850 kWh/m²), onde os projetos para aproveitamento dos recursos solares são muito disseminados, alguns dos quais com grandes incentivos governamentais (MARTINS *et al.*, 2007).

A **Figura 7.2** apresenta o espectro solar e a distribuição percentual da radiação entre as faixas UV, Visível e IR. A radiação ultravioleta (UV) corresponde à menor parte do espectro eletromagnético emitido pelo sol. Enquanto os raios UVC ($\lambda = 100-280$ nm) são absorvidos pelo ozônio atmosférico, a maior parte da radiação na faixa UVA ($\lambda = 315-400$ nm) e cerca de 10% dos raios UVB ($\lambda = 280-315$ nm) atingem a superfície da Terra (WHO, 2016). Tudo isso equivale a aproximadamente 3% da irradiação solar.

A maior parte da radiação emitida pelo sol ($\approx 52\%$) é não ionizante e se concentra na região dos raios infravermelhos ($\lambda > 800$ nm), porção invisível do espectro. Os restantes 45% se concentram na região visível ($\lambda = 400-800$ nm) e são o alvo principal dos estudos de desenvolvimento de novos fotocatalisadores, embora a radiação UVA solar também possa ser eficientemente utilizada.

Figura 7.2. Espectro de irradiância solar na superfície terrestre.



Adaptado de Tada & Jin, 2016.

7.2 Objetivos

- Investigar a degradação fotocatalítica de um composto modelo (azul de metileno – AM), decorrente da utilização dos fotocatalisadores sintetizados, sob radiação solar natural;
- Correlacionar o desempenho dos fotocatalisadores com as características de cada material e as rotas de síntese utilizadas.
- Confrontar o desempenho dos fotocatalisadores sob luz solar com seu desempenho sob luz artificial.

7.3 Material e Métodos

7.3.1 Descrição dos testes

Para investigação do desempenho fotocatalítico solar dos materiais sintetizados foi realizado um teste conjunto, em que se avaliou simultaneamente a fotodegradação do composto modelo (azul de metileno – AM) na presença de cada fotocatalisador, empregado individualmente, sob luz solar natural.

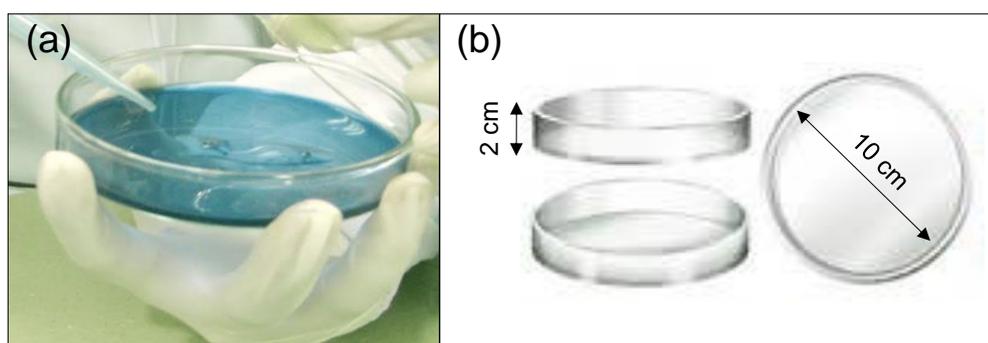
Ao mesmo tempo, foi também realizado ensaio de fotólise (sem catalisador), a fim de avaliar o papel individual da irradiação solar na degradação do composto.

Os procedimentos descritos a seguir foram realizados nos laboratórios do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental e dependências da Escola de Engenharia da UFMG.

7.3.1.1 Aparato experimental e condições operacionais

Os testes fotocatalíticos sob radiação solar natural basearam-se nos realizados em laboratório com luz artificial (Capítulo 6). Para que os ensaios pudessem ser realizados simultaneamente, 10 placas cilíndricas de vidro borossilicato (placa Petri, Prolab, $\phi = 10$ cm) foram utilizadas como reatores (**Figura 7.3**) e preenchidas com a solução do composto modelo mais os fotocatalisadores produzidos. Uma placa extra foi preenchida apenas com a solução, para o ensaio de fotólise.

Figura 7.3. Imagem (a) e dimensões (b) das placas utilizadas no experimento fotocatalítico solar.



As placas foram dispostas lado a lado sobre uma mesa localizada no terraço do prédio da Escola de Engenharia, posicionada de modo que não recebesse sombra durante o tempo de exposição.

A radiação acumulada foi medida usando radiômetro (CUV5, Kipp & Zonen) acoplado com *data logger* (METEON, Kipp & Zonen) para leitura, armazenamento e pós-processamento dos dados das medições de irradiância solar incidente, que permite quantificá-la de acordo com a **Equação 7.1** descrita por Malato *et al.* (2009).

$$Q_{R,n} = Q_{R,n-1} + \Delta t_n \times R_{G,n} \times (A_r/V_t) \quad (7.1)$$

em que, para uma amostra específica n : $Q_{R,n}$ é a quantidade de radiação acumulada por volume (W/L); Δt_n é o tempo de exposição (s); $R_{G,n}$ é a radiação global média (W/m²) medida durante o tempo Δt_n ; A_r é a área irradiada (m²); V_t é o volume total da amostra (L).

A radiação acumulada pode ainda ser expressa em termos de (kJ/L), por conversão simples de unidades (**Equação 7.2**), de forma a englobar o tempo de exposição.

$$E = P \times t / 1000 \quad (7.2)$$

em que: E é a energia (kJ); P é a potência (W); t é o tempo de exposição (s).

Os dados de irradiância foram coletados no momento e local da realização do experimento (data 11/10/2016, 11:30 h - 13:30 h; localização 19°52'10 S / 43°57'40 W, 815 m). A evaporação foi monitorada e considerada nos cálculos de desempenho fotocatalítico, pela aplicação de um fator de concentração.

7.3.1.2 Concentração do composto modelo e dosagem do fotocatalisador

Em cada teste, foram utilizados 40 mL de solução aquosa 10 mg/L de azul de metileno (Synth, P.A.) e 1 g/L de cada fotocatalisador produzido (excluso nos experimentos de fotólise). Os valores de pH da solução inicial de azul de metileno e de cada solução de corante após adição dos fotocatalisadores foram medidos previamente em laboratório, conforme dados apresentados no Capítulo 6.

7.3.1.3 Monitoramento

Para todos os testes, foram coletados cerca de 5 mL, para amostragem nos seguintes tempos:

- t_0 = corresponde à solução inicial de corante ($C_0 = 10$ mg/L);
- t_{FOT} = após 120 minutos de exposição solar.

7.3.2 Separação dos fotocatalisadores

As amostras coletadas foram pré-filtradas com filtros de seringa descartáveis, utilizando membranas hidrofóbicas de PVDF (FilterPro, porosidade nominal = 0,45 μ m, $\varnothing = 13$ mm), de modo a promover separação dos fotocatalisadores e evitando impregnação de corante no filtro. Foi realizada filtração para todas as amostras, inclusive para a amostra da solução inicial de azul de metileno e para a amostra do ensaio de fotólise (que não continham fotocatalisador), a fim de eliminar divergências entre os resultados. Conforme recomendação do fabricante, para cada amostra de até 5 mL, foi utilizado um novo filtro, descartado após o uso.

7.3.3 Determinação da remoção de azul de metileno e desempenho fotocatalítico

As amostras pré-filtradas foram submetidas a espectrofotometria de absorção no UV-Vis, utilizando espectrofotômetro Micronal AJX-3000PC para varredura do espectro, de $\lambda = 200$ a $\lambda = 900$ nm, a fim de verificar a remoção de azul de metileno.

O desempenho dos fotocatalisadores em cada processo solar (fotocatálise ou fotólise) foi avaliado pela comparação entre os perfis dos espectros, e em termos das concentrações de azul de metileno, calculadas a partir das medidas de absorvância no comprimento de onda $\lambda = 664$ nm e das curvas de calibração (**Apêndice A**).

A eficiência percentual de cada processo E (%) foi calculada pela **Equação 6.3**. A eficiência percentual relativa E_{REL} (%) entre os processos de fotocátálise solar e fotólise solar foi calculado através da **Equação 7.3**.

$$E_{REL} = \left[\frac{(C_0 - C_{SOL})}{(C_0 - C_{FTL*})} \right] \times 100 \quad (7.3)$$

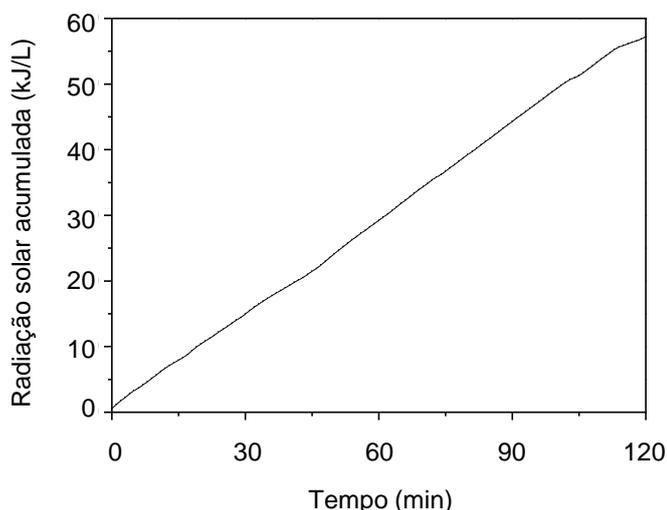
em que: C_0 é a concentração inicial do corante (mg/L); C_{SOL} é a concentração do corante após fotocátálise solar (mg/L); C_{FTL*} é a concentração do corante após fotólise solar (mg/L).

7.4 Resultados e discussão

7.4.1 Desempenho fotocatalítico

A **Figura 7.4** apresenta os dados da quantidade de radiação acumulada medida experimentalmente e convertida para kJ/L.

Figura 7.4. Gráfico de radiação solar acumulada *versus* tempo de exposição.



A **Tabela 7.1** apresenta os resultados do experimento fotocatalítico solar em termos de tempo de exposição, radiação solar acumulada, aspecto visual das amostras e eficiência percentual dos processos de fotocátálise solar e fotólise solar.

Tabela 7.1. Resultados do experimento fotocatalítico solar.

Tempo de exposição (min)	Radiação solar acumulada (kJ/L)	Fotólise AM	C1	C2	C3	C4-A	C4-B	C5-A	C5-B	R1	R2-A	R2-B
10	5,70											
60	29,27											
90	44,38											
120	57,31											
Eficiência	E_{SOL} (%)	77 *	94	86	85	81	83	87	85	93	95	93

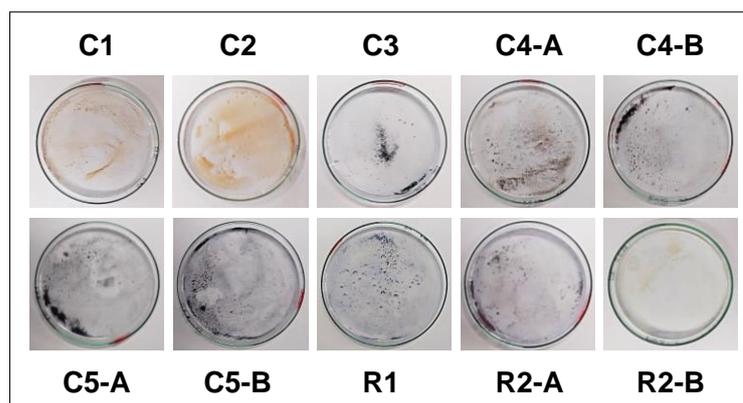
E_{SOL} – Eficiência da fotocatalise solar; (*) E_{FTL}* – Eficiência da fotólise solar.

Após 120 minutos de exposição, a fotólise solar por si só mostrou alta eficiência (E_{FTL}* = 77%) e todos os fotocatalisadores apresentaram eficiência fotocatalítica solar E_{SOL} > 81%. Os melhores resultados de eficiência fotocatalítica foram observados para C1, R1, R2-A e R2-B (94, 93, 95 e 93%, respectivamente). Vale ressaltar que tais experimentos foram conduzidos em pH mais elevado, considerando os valores de pH em condições naturais da solução de corante na presença de cada fotocatalisador (**Tabela 6.3**).

Visualmente, após filtração, as amostras tratadas com os fotocatalisadores C1, C2 e R2-B mostraram remoção virtual completa do corante em solução. Para estas amostras, não foi observada impregnação de azul de metileno nos catalisadores após a reação, o que indica a possibilidade de reutilização desses materiais (**Figura 7.5**). O caráter alcalino e a presença de óxidos de ferro em sua composição distinguem tais fotocatalisadores dos demais produzidos neste estudo e podem ser fatores determinantes de mecanismos diferenciados de degradação do corante.

Por outro lado, R1 e R2-A, que também demonstraram excelente desempenho, provavelmente apresentam comportamento análogo ao observado para os outros catalisadores (C3, C4-A, C4-B, C5-A e C5-B), uma vez que o pH no meio reacional e a aparência visual das amostras após o ensaio são semelhantes.

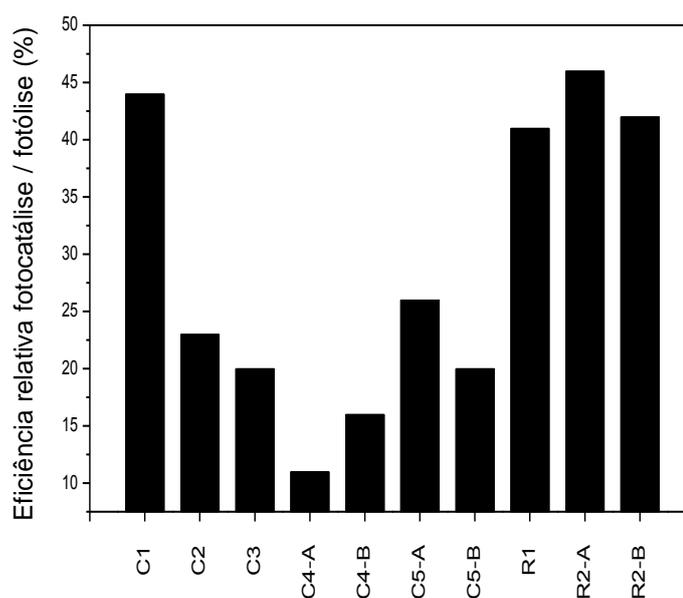
Figura 7.5. Aspecto visual dos fotocatalisadores após o experimento.



Se as eficiências dos processos solares – fotocátalise em relação a fotólise – são comparadas (E_{REL}), considerando 120 minutos de exposição (**Figura 7.6**), nota-se uma superioridade de até 46% para o processo fotocatalítico utilizando R2-A, seguido por C1, R2-B e R1 (44%, 42% e 41%, respectivamente). As menores eficiências relativas foram observadas para C4-A e C4-B, com fotocátalise apenas 11% e 16% mais eficiente que a fotólise.

Observou-se que as amostras cristalinas apresentaram atividade fotocatalítica superior às amorfas. No que se refere às propriedades ópticas, os catalisadores cujas sub-bandas apresentaram os valores mais baixos (incluindo a faixa de radiação IR) apresentaram desempenhos fotocatalíticos inferiores.

Figura 7.6. Eficiência percentual relativa (E_{REL}) entre fotocátalise e fotólise para cada amostra.



7.4.2 Avaliação dos espectros de absorvância

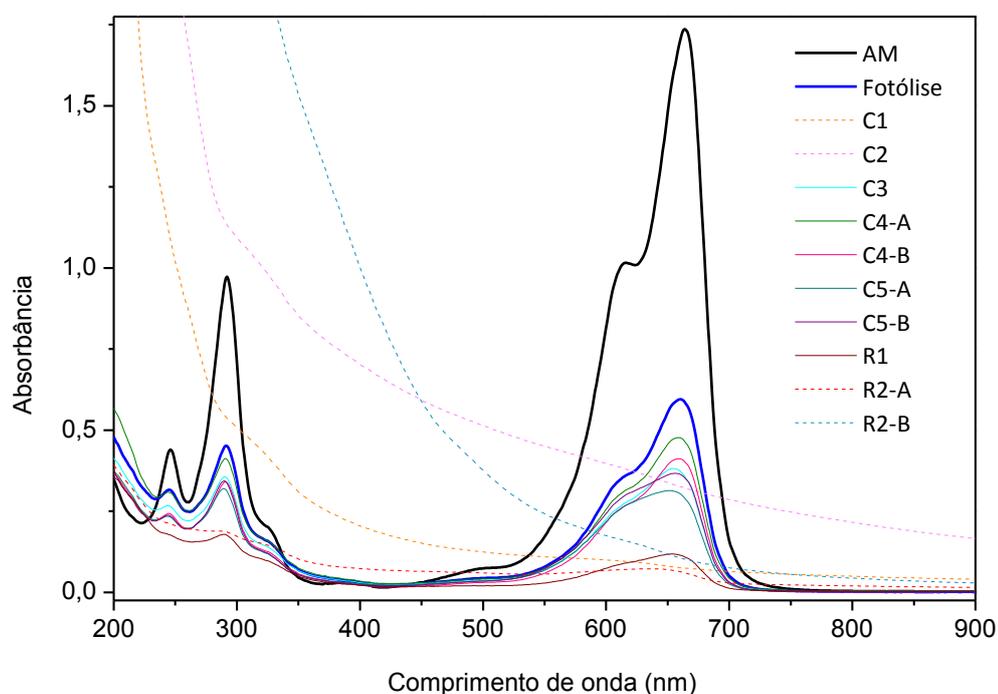
Foi realizada uma inspeção dos espectros de absorvância na região UV-Vis das amostras de corante tratadas com os fotocatalisadores (**Figura 7.7**).

Observa-se nos espectros das amostras de corante tratadas com C3, C4-A, C4-B, C5-A, C5-B e R1 que não há deslocamento ou distorção das bandas, sendo observada apenas diminuição das intensidades de pico nos comprimentos de onda característicos do azul de metileno ($\lambda = 246, 292, 616$ e 664 nm), sem aparecimento de novas bandas, o que pode ser atribuído à efetiva degradação do AM (LIANG *et al.*, 2012).

Para as outras amostras, em que C1, C2, R2-A e R2-B foi empregado, observou-se uma mudança no perfil do espectro, com curvas decrescentes sem picos, sugerindo a transformação do azul de metileno em novos compostos, subprodutos da degradação, com diferentes espectros de absorvância.

As amostras tratadas com R1 e R2-A apresentaram as curvas com o maior decaimento ao longo de todo o seu comprimento. R2-A foi também o fotocatalisador que proporcionou maior eficiência fotocatalítica solar (E_{SOL}) dentre todos os fotocatalisadores sintetizados.

Figura 7.7. Espectro de absorvância das amostras após 120 minutos de experimento solar.



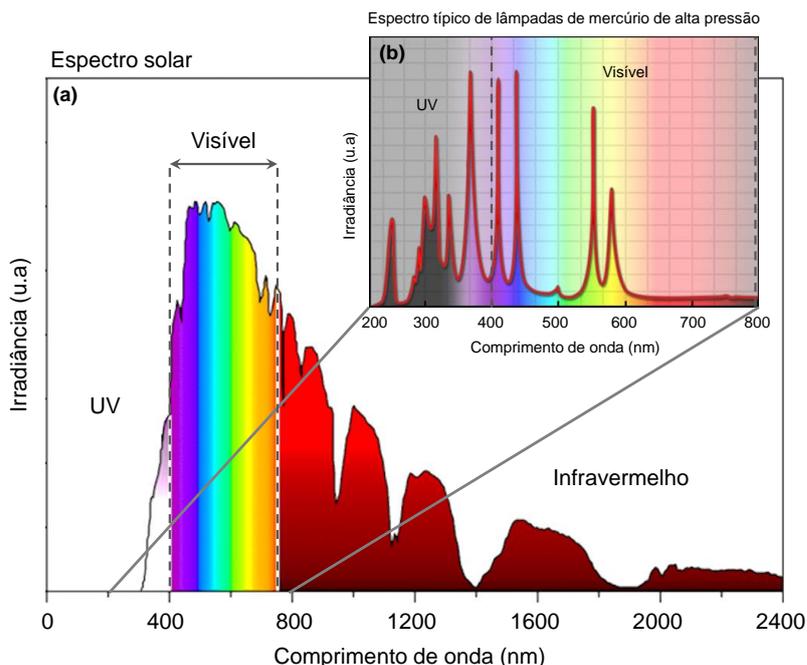
7.4.3 Considerações sobre fotossensitização, fotocatalise solar e fotólise solar

É importante ressaltar a possibilidade de sensitização do corante azul de metileno quando exposto a luz solar, considerando que sob radiação visível, uma parte significativa dos fótons incidentes são absorvidos pelas moléculas de corante, dando lugar a uma segunda via de degradação. Nos fenômenos de fotossensitização, a transferência de carga da molécula de corante excitada para a banda de condução do semiconductor resulta na formação de um radical catiônico instável no corante e, em paralelo, uma espécie ativa na superfície semicondutora que ataca a molécula de corante desestabilizada (SHAHAM-WALDMANN & PAZ, 2016). De acordo com esta premissa, a fotossensitização só ocorre quando o corante se encontra adsorvido na superfície do catalisador (KUO & HO, 2001).

Este mecanismo foi apontado como responsável pelo fato de a cinética de descoloração do azul de metileno sob luz solar ser mais rápida do que sob luz ultravioleta artificial, na presença de fotocatalisadores com absorção na região UV (KUO & HO, 2001). Entretanto, quando se comparam os resultados de laboratório utilizando luz UV-Vis com os resultados utilizando luz solar natural, percebe-se que mesmo as amostras tratadas com os fotocatalisadores de baixa eficiência de adsorção, e que apresentaram resultados incipientes nos ensaios fotocatalíticos de laboratório, foram capazes de reduzir consideravelmente a concentração de azul de metileno na solução, quando expostos a radiação solar.

Uma justificativa plausível para esta observação pode ser facilmente compreendida quando o espectro de intensidade de radiação solar incidente na superfície terrestre é comparado ao espectro de intensidade de radiação típico de uma lâmpada de mercúrio de alta pressão utilizada em laboratório. Observa-se, pela **Figura 7.8**, que se sobrepondo a faixa de comprimento de onda coincidente nas duas fontes luminosas ($\lambda = 200-800$ nm), o sol emite radiação contínua ao longo de todo o espectro, enquanto a lâmpada apresenta emissão discreta, com picos de intensidade bem definidos. A radiação solar é, portanto, capaz de alcançar níveis de energia não abrangidos pela luz artificial. Desse modo, considerando as largas bandas de absorção luminosa dos fotocatalisadores (**Figura 5.7**) e seu caráter multi *gap*, conclui-se que a radiação solar, por apresentar perfil contínuo, pode ser capaz de fornecer energia suficiente para que ocorram transições eletrônicas que não foram possibilitadas pela lâmpada nos ensaios de laboratório.

Figura 7.8. Comparação entre o espectro solar (a) e o espectro da lâmpada de luz artificial (b).



Outra observação sobre os efeitos das diferentes fontes luminosas diz respeito à fotólise. Conforme apresentado no Capítulo 6, o ensaio de fotólise do azul de metileno realizado em laboratório com lâmpada de vapor de mercúrio revestida com vidro de alta transmitância UV mostrou eficiência $E_{FTL} = 82\%$, após 120 minutos de exposição. Tal resultado é superior à eficiência de fotólise observada sob luz solar no mesmo tempo ($E_{FTL}^* = 77\%$). A justificativa, neste caso, se dá pelo fato de que a lâmpada nessa configuração permite a passagem de radiação da região UVC em diante, a partir de $\lambda = 254$ nm, enquanto os raios UVC emitidos pelo sol são absorvidos em sua totalidade pelo ozônio atmosférico e cerca de apenas 10% dos raios UVB atingem a superfície terrestre.

Comparando-se a fotólise solar com a obtida em laboratório utilizando-se a lâmpada revestida de vidro borossilicato, a mesma consideração já mencionada anteriormente, referente à emissão discreta de radiação pela lâmpada, pode explicar a enorme diferença entre as eficiências de fotólise solar ($E_{FTL}^* = 77\%$) e sob luz artificial ($E_{FTL} = 6\%$).

Há que se considerar, entretanto, que a alta eficiência fotocatalítica global verificada para todos os fotocatalisadores no processo solar (E_{SOL} entre 81% e 95%) diz respeito em grande parte à elevada fotólise solar ($E_{FTL}^* = 77\%$) ocorrendo em paralelo ao processo fotocatalítico, sem a qual provavelmente não se alcançaria desempenho tão satisfatório para os fotocatalisadores.

7.4.4 Correlação entre síntese, caracterização e desempenho dos fotocatalisadores

Após o fechamento desta *Parte I* do trabalho, foi possível estabelecer correlações entre as condições operacionais da síntese, os resultados de caracterização e os impactos sobre as propriedades e o desempenho obtido para cada um dos catalisadores estudados. A **Tabela 7.2** sumariza as principais associações observadas.

Tabela 7.2. Correlações entre aspectos da síntese, caracterização e impactos sobre as propriedades e desempenho dos fotocatalisadores.

Condições de síntese		Impacto nas propriedades / processos	Impacto no Desempenho	
Parâmetro operacional	Variações			
Razão Fe/Nb ₂ O ₅	10-25%	composição		
pH reacional	7-9	fases de ferro formadas	Absorção luminosa	Atividade sob luz visível
Tempo e temperatura de calcinação	programa e regime de aquecimento	composição e fases de ferro formadas		
Agente precipitante utilizado	NaOH / NH ₄ OH	crystalinidade / amorfização formato, tamanho e distribuição de poros		
Tempo de envelhecimento	1-24 h	tamanho de grãos	Adsorção	Eficiência fotocatalítica
Etapa de lavagem	presença /ausência	pH		

7.5 Conclusões

- Foi verificada intensa fotólise solar direta (77%) e todos os fotocatalisadores apresentaram eficiência global do processo solar combinado (ads + fot + ftc) superior a 81%. Os melhores desempenhos foram observados para C1, R1, R2-A e R2-B (94, 93, 95 e 93%, respectivamente).
- Os fotocatalisadores C1, C2 e R2-B mostraram remoção virtual completa do corante após 120 minutos de exposição e não foi observada impregnação de azul de metileno nestes catalisadores, o que indica a possibilidade de reutilização desses materiais.
- O caráter alcalino e a presença de óxidos de ferro em alguns dos fotocatalisadores podem determinar mecanismos diferenciados de degradação do corante. Amostras cristalinas apresentaram atividade fotocatalítica superior às amorfas. Os catalisadores com sub-bandas energéticas mais baixas (na faixa IR) apresentaram desempenhos fotocatalíticos inferiores.
- R2-A proporcionou a maior eficiência fotocatalítica relativa (46%) dentre todos os fotocatalisadores, seguido por C1, R2-B e R1 (44%, 42% e 41%, respectivamente). As menores eficiências relativas foram observadas para C4-A e C4-B (11% e 16%).

- Para os fotocatalisadores C1, C2, R2-A e R2-B, os espectros de absorvância do azul de metileno sofreram alteração de perfil ao longo de toda a curva, sugerindo a formação de outros produtos. Para R1 e R2-A, as curvas apresentaram maior decaimento ao longo de todo o seu comprimento.
- A comparação entre os espectros de radiação emitida pelo sol e pela lâmpada possibilitou a compreensão das diferenças de resultados obtidos nos experimentos solares em relação aos resultados de laboratório, uma vez que as diferentes faixas de radiação e continuidade ou discrição da emissão influenciaram no desempenho dos processos.
- Com base em todos os resultados apresentados e discutidos nesta Parte I (Capítulos 4 a 7), considera-se que o fotocatalisador R2-A seja o melhor candidato para o propósito deste trabalho.

Parte II

Melhoramento dos fotocatalisadores e avaliação da remoção de um contaminante de preocupação emergente em escala de laboratório e semi-piloto

8 PELOTIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

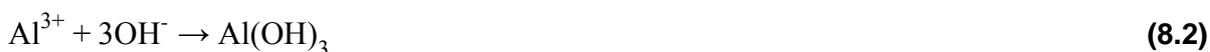
8.1 Introdução

Na área de ciência dos materiais cerâmicos, o óxido de alumínio ou alumina, Al_2O_3 , corresponde a um dos compostos mais empregados e estudados, sendo bastante utilizado em função de sua abundância e baixo custo, o que o torna apropriado para aplicação em pesquisa (SILVA *et al.*, 2016). Dentre as fases do óxido de alumínio, a estrutura de transição mais comumente estudada na literatura é a gama-alumina, um dos vários polimorfos de alumina metaestáveis, de estrutura policristalina, com alta área específica e propriedades estruturais interessantes para aplicação em pesquisa de materiais, incluindo catalisadores, suportes catalíticos e adsorventes (CASTRO, 2005).

A boehmita, $\gamma\text{-AlOOH}$, é um oxi-hidróxido utilizado para a preparação de aluminas de transição. Por meio de tratamento térmico, a boehmita se decompõe e produz gama-alumina, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, em temperaturas a partir de 450°C (ANANTHAKUMAR *et al.*, 2001), considerando a transição de fase que ocorre conforme **Equação 8.1**.



A boehmita pode ser obtida sinteticamente pelo método de precipitação em meio aquoso, em que um sal de alumínio é utilizado como precursor, e um álcali como agente precipitante. Em meio ácido (pH inicial da reação $\approx 3,5\text{-}4,0$), ocorre a formação de uma suspensão coloidal. A precipitação massiva e instantânea do hidróxido de alumínio começa a ocorrer em pH próximo a neutro ($5,5\text{-}6,5$), de acordo com a **Equação 8.2** (PADILLA *et al.*, 2016).



À medida que o valor do pH aumenta, a evolução de agregados inter e intra partículas do hidróxido de alumínio ocorre e o oxi-hidróxido de alumínio é formado, conforme **Equação 8.3** (PADILLA *et al.*, 2016). Para formação da boehmita, a adição do agente precipitante deve cessar em pH próximo a 8, já que valores de pH mais elevados favorecem a formação de bayerita, $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$, e nordstrandita, $\text{Al}(\text{OH})_3$ (MUSIC *et al.*, 1998; BYE & ROBINSON, 1964).



Após envelhecimento, a boehmita pode ser centrifugada ou filtrada para remoção do excesso de água, apresentando consistência de gel. A boehmita gel pode ser empregada como agente aglomerante e tem sido utilizada com essa função em materiais cerâmicos e adsorventes (PRABHAKARAN *et al.*, 1999; ANANTHAKUMAR *et al.*, 2001; LIMA *et al.*, 2012; NIPPES *et al.*, 2017).

Em fotocatalise, além do papel como suportes catalíticos e adsorventes (TRUEBA & TRASATTI, 2005), o alumínio é utilizado como Al_2O_3 em compósitos ou aparece como elemento dopante em heterojunções de semicondutores, especialmente TiO_2 (TSAI, *et al.*, 2012; ALI *et al.*, 2014; PEI *et al.*, 2015) e ZnO (AHMAD *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2014), em que se observa o aumento da atividade fotocatalítica e/ou um deslocamento do *bandgap* da região UV para a visível, o que pode ser muito interessante no contexto deste trabalho.

Desse modo, o uso da boehmita gel como aglomerante na pelletização pode ser útil não somente para facilitar a separação e recuperação dos fotocatalisadores, mas também para o melhoramento das características fotocatalíticas dos materiais. Outra vantagem da utilização de fotocatalisadores pelletizados diz respeito à diminuição da turbidez e melhor aproveitamento dos fótons, já que a presença de partículas em suspensão pode prejudicar a eficiência do processo fotocatalítico (MALATO *et al.*, 2009).

Uma das características fundamentais para se avaliar a funcionalidade de novos materiais é a sua resistência. No caso de fotocatalisadores pelletizados para tratamento de água e efluentes, é essencial que com o uso contínuo, os *pellets* se mantenham íntegros, sem perda significativa de suas propriedades mecânicas, especialmente para que possam ser removidos e reutilizados em novas aplicações. Para a aplicação prevista, a principal perda associada seria pela sua destruição ou desgaste, provocada pela agitação em meio aquoso.

8.2 Objetivos

- Pelotizar parte dos catalisadores produzidos visando a seu melhoramento, aplicação e recuperação;
- Sintetizar a boehmita gel e avaliar seu uso como agente aglomerante de pelletização;
- Avaliar a influência da etapa de calcinação anterior ao processo de pelletização;
- Testar a resistência mecânica dos *pellets* produzidos sob agitação em água.

8.3 *Material e Métodos*

8.3.1 *Preparação do agente aglomerante*

O agente aglomerante boehmita gel foi sintetizado pelo método de precipitação, utilizando-se soluções aquosas 1 mol/L de cloreto de alumínio hexa-hidratado $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Neon, 95% P.A.) e 4 mol/L de hidróxido de sódio NaOH (Sulfal Química Ltda.). O processo foi conduzido a temperatura ambiente, sob agitação magnética (Fisatom 752) e monitoramento de pH (Tecnopon mPA-210). À solução de cloreto de alumínio foi adicionado hidróxido de sódio, gota a gota, até a completa precipitação da boehmita. ($\text{pH} \approx 8$). Após um tempo de envelhecimento de 48 h, sem agitação, o precipitado adquiriu consistência de gel e foi centrifugado em aparelho Heraeus Megafuge 2.0R a 6000 rpm, por 10 min. Para garantir a remoção do hidróxido de sódio, a boehmita foi lavada com água ultrapura até pH neutro e novamente centrifugada. O gel foi armazenado em recipiente plástico hermético, até sua utilização.

8.3.2 *Processo de pelotização*

Parte dos catalisadores produzidos foi pelotizada. Foram selecionados os catalisadores C1, C4-B, C5-A, R1 e R2-A, devido às diferentes características e atividades fotocatalíticas verificadas para estes materiais. Para efeito de comparação, uma vez que o processo de pelotização envolve tratamento térmico, os catalisadores C1 e R2-A foram também pelotizados em fase anterior à calcinação inerente ao processo de síntese, ou seja, passando por uma única calcinação.

A massa seca de cada catalisador foi previamente pesada e em seguida misturada à boehmita gel em diferentes proporções, de acordo com a quantidade mínima necessária de aglomerante para a formação de *pellets*. A **Tabela 8.1** apresenta a razão mássica de catalisador:boehmita (p/p) utilizada para cada um dos fotocatalisadores. A massa úmida foi então moldada em formato de pastilhas, utilizando-se como molde cartelas (*blisters*) de PVC para comprimidos com diâmetro de 7 mm.

Após 2 h no dessecador, as pastilhas foram desenformadas e submetidas a tratamento térmico por calcinação sob atmosfera oxidante (ambiente) em forno tubular horizontal com tubo de quartzo (Thermo Scientific Lindberg BlueM), programado para regime de aquecimento gradual com rampa de aquecimento a taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, até patamar de temperatura constante de 450°C , por 2 h. Especificamente para as amostras C1 e R2-A não calcinadas previamente, foram adotados os mesmos programas de aquecimento utilizados na síntese dos respectivos fotocatalisadores, conforme **Tabela 4.2**.

As pastilhas produzidas permaneceram em dessecador até seu completo resfriamento e, em seguida, tiveram suas massas pesadas e registradas, uma a uma.

8.3.3 Teste de resistência

A fim de avaliar a resistência das pastilhas ao processo fotocatalítico, foram simulados testes nas mesmas condições em que elas seriam utilizadas posteriormente. Para isso, cada pastilha foi disposta em placas cilíndricas de vidro borossilicato (placa Petri, Prolab, $\varnothing = 15,5$ cm) preenchidas com 200 mL de água destilada e mantidas sob agitação magnética durante 4 h. O objetivo do teste foi verificar o número de pastilhas resistentes após o experimento e a perda de massa decorrente da agitação em meio aquoso.

Transcorrido o tempo de reação, as pastilhas foram removidas da água, levadas ao dessecador por 2 h, secas em estufa a 105°C por 1 h e, após total resfriamento, contadas e pesadas, uma a uma, novamente. Foram calculadas a massa média das pastilhas e desvio padrão, antes e após o teste de resistência, a porcentagem de amostras que resistiu ao teste e a variação de massa percentual.

8.4 Resultados e discussão

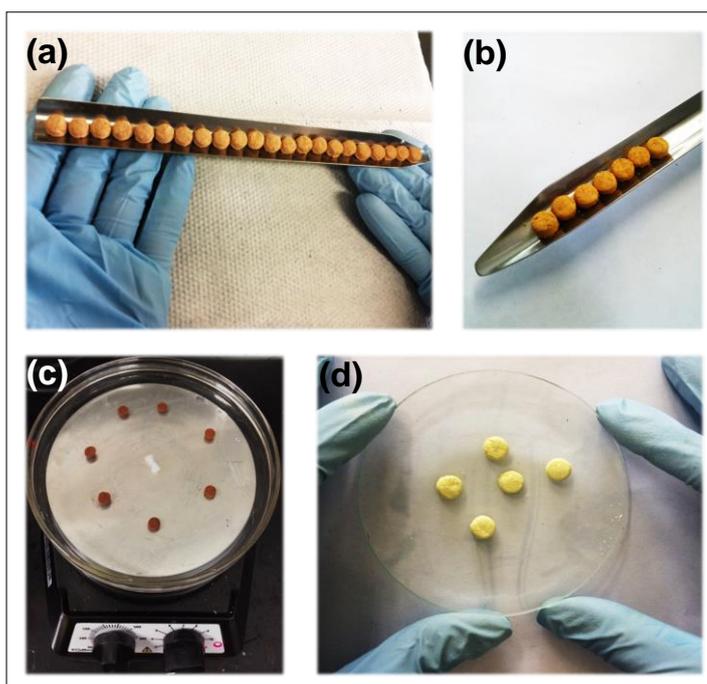
A **Tabela 8.1** apresenta as razões mássicas de catalisador:boehmita (p/p) utilizadas para cada um dos fotocatalisadores e os resultados calculados para massa média das pastilhas após pelletização (x_1) e após teste de resistência (x_2), com os respectivos desvios padrão, a porcentagem de amostras que resistiu ao teste e a variação de massa percentual das pastilhas. A **Figura 8.1** apresenta as pastilhas produzidas, em diferentes fases do processo.

Tabela 8.1. Resultados do teste de pelletização.

Catalisador	Razão mássica	Massa média x_1 (g)	Resistência (%)	Massa média x_2 (g)	Variação de massa (%)
C1*	1:1	0,1495 ± 0,0204	0	-	-
C1	1,3:1	0,1198 ± 0,0134	0	-	-
C4-B	2:1	0,2281 ± 0,0114	100	0,2229 ± 0,0115	2
C5-A	3:1	0,2549 ± 0,0156	100	0,2516 ± 0,0154	1
R1	2,5:1	0,2386 ± 0,0192	83	0,2359 ± 0,0212	1
R2-A*	1:1	0,2065 ± 0,0188	0	-	-
R2-A	1,15:1	0,1576 ± 0,0079	86	0,1533 ± 0,0085	3

* não calcinado previamente

Figura 8.1. Imagens dos *pellets* em diferentes etapas da pelotização: (a) antes da calcinação, (b) após calcinação, (c) no teste de resistência e (d) após teste de resistência.



Pelos resultados, observa-se que as pastilhas produzidas com os catalisadores que passaram por uma única calcinação, C1* e R2-A*, não obtiveram êxito no teste de resistência. Embora tenham-se obtido pastilhas firmes e rígidas após tratamento térmico, quando colocadas em água, essas pastilhas se dispersaram logo após o início da agitação magnética, passando a se apresentar novamente como material particulado fino, totalmente suspenso (**Figura 8.2**). Esse resultado remete ao teste de pelotização com o ligante CMC realizado na Parte I, em que o catalisador C1, também submetido ao processo anteriormente à calcinação, produziu a amostra pelotizada P1, que igualmente não resistiu ao contato com água.

Figura 8.2. Imagem de *pellets* que não resistiram ao teste.



Comprova-se, portanto, a importância da etapa de calcinação previamente à pelotização. Embora o tratamento térmico tenha atingido temperaturas superiores à da formação da gama-alumina, aparentemente as reações ocorridas durante a calcinação não formaram um material com estrutura e ligações fortes o suficiente para manter as partículas das pastilhas agregadas quando sob agitação em água.

Curiosamente, o mesmo foi observado para as pastilhas derivadas de C1, ainda que o fotocatalisador tenha sido calcinado antes da pelotização. Dentre os fotocatalisadores que apresentaram resultados satisfatórios após o teste de resistência, verificou-se 100% de recuperação das amostras produzidas com os fotocatalisadores C4-B e C5-A. Para todos os catalisadores, a variação de massa após o teste de resistência pode ser considerada desprezível.

8.5 Conclusões

- A boehmita gel mostrou-se como um eficaz ligante para o processo de pelotização, considerando que em todos os testes realizados, foram formadas pastilhas cruas firmes e rígidas, com resistência física suficiente para resistir ao aquecimento e evitar a ocorrência de choque térmico na calcinação.
- A etapa de tratamento térmico previamente à pelotização apresentou papel importante no processo, uma vez que nenhum dos *pellets* produzidos com uma única calcinação resistiu ao teste de agitação em água, corroborando o resultado obtido na tentativa de pelotização realizada na Parte I.
- Dentre os fotocatalisadores pelotizados, quatro mantiveram-se íntegros após o teste de resistência, sendo que para dois deles (C4-B e C5-A) não houve perda de pastilhas. A diminuição de massa observada, em todos os casos, foi considerada irrelevante.
- A partir desses resultados, os catalisadores C4-B, C5-A, R1 e R2-A pelotizados apresentam-se promissores para aplicação e recuperação em fotocatalise; a avaliação do melhoramento de suas propriedades fica condicionada aos testes de investigação da atividade fotocatalítica e caracterização, apresentados nos Capítulos 9 e 11.

9 AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE CARBENDAZIM EM ESCALA DE LABORATÓRIO

9.1 Introdução

É cada vez mais nítida a tendência da comunidade acadêmica, para geração de conhecimento técnico e científico, tentar aproximar as pesquisas ao contexto real de sua aplicação. No caso de estudos de fenômenos e desenvolvimento de processos e tecnologias para tratamento de água e efluentes, já se encontram dificuldades de publicação de trabalhos que não considerem matrizes reais, ou que sejam baseados em amostras sintéticas, compostas de corantes, por exemplo.

Alguns periódicos de reconhecido mérito científico inclusive já manifestam explicitamente a recusa de *papers* envolvendo os chamados “compostos modelo” e encorajam o desenvolvimento de estudos acerca dos contaminantes de preocupação emergente. Um dos principais problemas associados à utilização de compostos modelo em pesquisa de fotocatalise se refere à dificuldade de se encontrar uma molécula que esteja de fato presente nas águas e efluentes e que represente de forma fidedigna os efeitos dos fotocatalisadores para aplicação com outros compostos.

Para toda aplicação, é importante que a dosagem ótima de fotocatalisador seja determinada, a fim de se evitar o gasto de catalisador em excesso e garantir a máxima eficiência de absorção de fótons (MALATO *et al.*, 2009). A possibilidade de emprego prático de fotocatalisadores está também vinculada à condução de testes de reúso, já que é desejável seu reaproveitamento em, pelo menos, mais de um ciclo (MUKHERJEE & RAY, 1999).

Na investigação do processo de degradação, embora os mecanismos mais comumente aceitos em fotocatalise sejam via radicais hidroxila ($\text{HO}\bullet$), a contribuição de outras espécies, como lacunas foto geradas (h^+_{BV}), deve ser igualmente considerada. Nesse intuito, para identificar as espécies ativas que desempenham papel principal no processo, o experimento fotocatalítico deve ser repetido à mesma maneira, com adição de agentes sequestrantes de $\text{HO}\bullet$ ou h^+_{BV} , tais como o dimetilsulfóxido – DMSO ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$) ou o ácido etilenodiamino tetra-acético – EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$), respectivamente. (ZHOU *et al.*, 2011; ZHAO *et al.*, 2012; CHANG *et al.*, 2013; FREITAS *et al.*, 2017; PRIYADHARSAN *et al.*, 2017).

É primordial, portanto, a formação de uma base de informações importantes e necessárias, obtidas em laboratório, antes do prosseguimento para uma próxima etapa de repetibilidade e aplicação em maior escala dos fotocatalisadores, bem como a verificação de sua eficiência real com contaminantes de preocupação emergente, o que justifica este Capítulo.

9.2 *Objetivos*

- Investigar a degradação fotocatalítica de um contaminante de preocupação emergente (carbendazim – CBZ), decorrente da utilização dos fotocatalisadores pelotizados e não pelotizados, em escala de laboratório;
- Investigar os papéis individuais da fotólise e da adsorção na remoção do contaminante;
- Determinar a melhor dosagem do fotocatalisador pelotizado;
- Avaliar o reúso do fotocatalisador pelotizado e a perda de eficiência associada;
- Mensurar o papel desempenhado pelas espécies HO• e h⁺_{BV} no processo fotocatalítico.

9.3 *Material e Métodos*

9.3.1 *Descrição dos testes fotocatalíticos*

Para investigação do desempenho fotocatalítico dos materiais pelotizados e não pelotizados, inicialmente foram realizados testes individuais, pela fotodegradação do contaminante (carbendazim – CBZ) na presença de cada fotocatalisador, sob luz artificial aprovionada por lâmpadas com emissão de radiação na região UVA-Vis. Em paralelo, foram realizados ensaios de adsorção (no escuro), além de experimentos de fotólise (sem catalisador) a fim de avaliar seus papéis singulares na remoção do contaminante. Os procedimentos descritos a seguir foram realizados nos laboratórios do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG.

9.3.1.1 Foto-reator e configurações operacionais

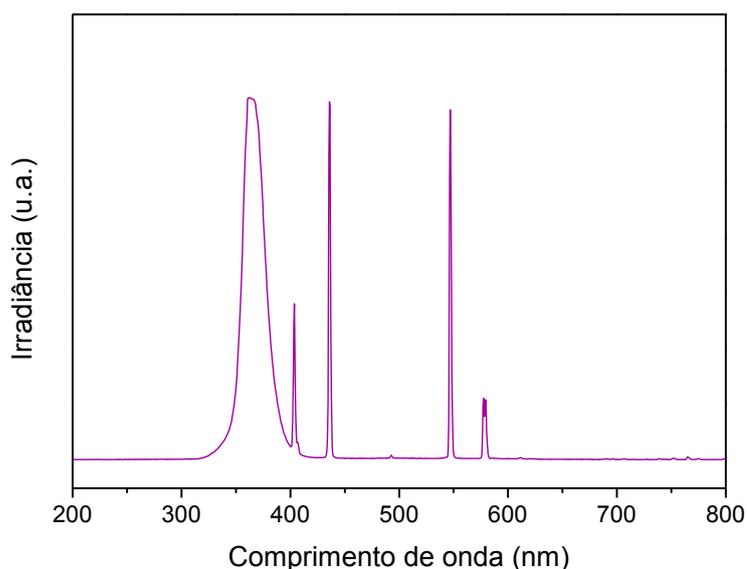
Em todos os testes, utilizou-se um foto-reator descontínuo composto de uma câmara com quatro lâmpadas fluorescentes (potência individual = 9 W; $\lambda_{\text{max}} = 365$ nm). As reações foram conduzidas em uma placa cilíndrica de vidro borossilicato (placa Petri, Prolab, $\varnothing = 15,5$ cm), com capacidade de 200 mL, inserida no interior do reator (**Figura 9.1**). Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente, sendo que a temperatura de reação foi monitorada ao início e ao final dos experimentos. A agitação do meio reacional foi feita por meio de uma barra magnética posicionada no fundo da placa e utilização de agitador magnético (Fisatom 752) sob o reator, ajustado de modo que a velocidade de agitação fosse mantida constante e permitisse mistura completa.

Figura 9.1. Imagem do foto-reator UVA-Vis utilizado.



O espectro de emissão das lâmpadas fluorescentes foi previamente medido com um espectroradiômetro de alta sensibilidade (USB2000+ Series, Ocean Optics) no Departamento de Física da UFMG e está representado na **Figura 9.2**.

Figura 9.2. Espectro de emissão das lâmpadas utilizadas no foto-reator.



9.3.1.2 Concentração do contaminante e dosagem do fotocatalisador

Em cada teste, foram utilizados 200 mL de solução aquosa 5 mg/L de carbendazim (Sigma-Aldrich, 97% P.A.) e 1 g/L de cada fotocatalisador produzido (excluído no experimento de fotólise). Nos testes com os catalisadores pelotizados, sempre que necessário, foram realizados desbaste e pesagem das pastilhas, até que atingissem a massa correspondente à dosagem pré-determinada. Os valores de pH da solução inicial de carbendazim e de cada solução após adição dos fotocatalisadores foram registrados.

9.3.1.3 Ensaio de fotólise, adsorção e fotocatalise

No ensaio de fotólise, a solução de carbendazim foi exposta à fonte luminosa por 240 minutos. De forma a garantir radiação estável, as lâmpadas foram ligadas cerca de 20 minutos antes do início do experimento. Nos ensaios de adsorção, cada sistema (solução de carbendazim + fotocatalisador) foi também acompanhado por 240 minutos, porém o fotoreator permaneceu desligado durante todo o teste. Nos ensaios de fotocatalise, os sistemas foram irradiados pela fonte luminosa previamente acesa, e monitorados pelos mesmos 240 minutos.

9.3.1.4 Monitoramento

Para todos os testes, a amostragem foi realizada nos seguintes tempos:

- t_0 = corresponde à solução inicial de carbendazim ($C_0 = 5 \text{ mg/L}$);
- t_{ADS} = após 240 minutos, nos ensaios de adsorção;
- t_{FOT} = 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 e 240 minutos, nos ensaios com fonte luminosa.

Foram coletados cerca de 3,5 mL em cada amostragem, que após análise, foram devolvidos ao meio reacional, de modo a não alterar significativamente o volume total no reator.

9.3.1.5 Separação dos fotocatalisadores

Nos ensaios com os fotocatalisadores não pelotizados, as amostras coletadas – inclusive a amostra da solução inicial de carbendazim – foram pré-filtradas com filtros de seringa descartáveis, utilizando membranas hidrofóbicas de PVDF (FilterPro, porosidade nominal = $0,45 \mu\text{m}$, $\varnothing = 13 \text{ mm}$), de modo a promover a separação das partículas em suspensão. Conforme recomendação do fabricante, para cada amostra de até 5 mL, foi utilizado um novo filtro, descartado após o uso. Nos ensaios com os fotocatalisadores pelotizados o uso do filtro foi desnecessário. As pastilhas utilizadas foram removidas com uma pinça metálica ao final da reação, lavadas com água destilada e secas em dessecador por 24 horas.

9.3.1.6 Determinação da remoção de carbendazim e desempenho fotocatalítico

Para determinação do desempenho de cada fotocatalisador, a solução inicial de contaminante e as amostras geradas foram submetidas a espectrofotometria de absorção no UV-Vis utilizando equipamento Micronal AJX-3000PC, a fim de verificar a remoção de carbendazim nas amostras.

O desempenho dos fotocatalisadores em cada processo (fotólise, adsorção e fotocatalise) foi avaliado em termos das medidas de absorvância no comprimento de onda $\lambda = 284$ nm, que corresponde a um dos picos característicos do carbendazim. A eficiência percentual de cada processo E (%) – seja fotólise, adsorção ou fotocatalise – foi calculada pela **Equação 9.1**.

$$E = [(Abs_0 - Abs_t)/Abs_0] \times 100 \quad (9.1)$$

em que: Abs_0 é a absorvância da solução inicial de carbendazim; Abs_t é a absorvância ao longo do tempo.

A evaporação foi monitorada durante os testes e considerada nos cálculos de desempenho fotocatalítico, pela aplicação de um fator de concentração.

9.3.2 Testes de variação da dosagem do fotocatalisador

Para o fotocatalisador que apresentou melhor desempenho nos testes fotocatalíticos descritos no item 9.3.1, o efeito da sua dosagem sobre a degradação do carbendazim foi avaliado, além de 1 g/L, nas concentrações de 0,5, 2 e 3 g/L. Os testes com diferentes dosagens foram repetidos exatamente conforme descritos no item 9.3.1.

9.3.3 Testes de reúso e avaliação da perda de eficiência

O reaproveitamento do catalisador de melhor desempenho para degradação do carbendazim foi avaliado após o primeiro uso (1º ciclo). Após ser lavado e seco, o fotocatalisador foi utilizado novamente no processo, com nova solução de carbendazim, sob as mesmas condições dos testes descritos no item 9.3.1, até o 3º ciclo de uso. A eficiência do processo em cada ciclo foi calculada, conforme **Equação 9.1**.

9.3.4 Testes com sequestrantes e avaliação do papel das espécies ativas

Para diferenciação entre mecanismo direto ou indireto, para o catalisador de melhor desempenho, os experimentos descritos no item 9.3.1 foram ainda repetidos na presença de sequestrantes das espécies ativas. Foram utilizados reagentes em excesso, ora DMSO (Vetec, P.A.) para capturar radicais $HO\bullet$, ora EDTA (Carlo Erba, P.A.) para as lacunas h^+_{BV} . A proporção empregada entre contaminante (CBZ) e sequestrante (DMSO/EDTA) foi de 1% (p/p). A eficiência de cada processo foi calculada conforme **Equação 9.1**.

9.4 Resultados e discussão

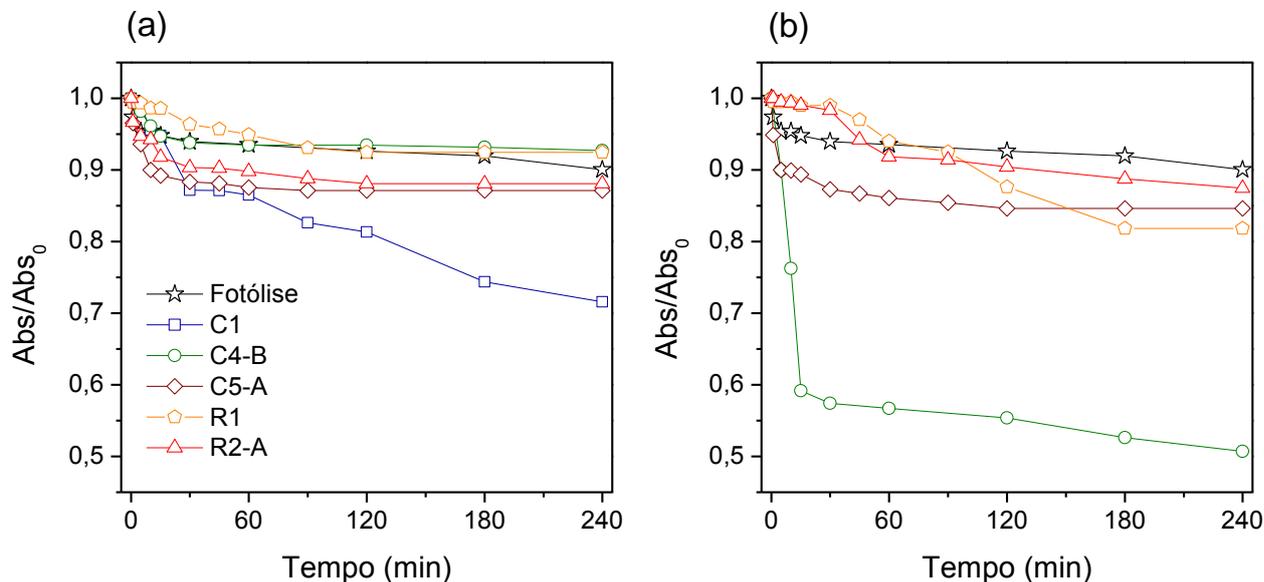
9.4.1 Avaliação dos processos e seleção do catalisador de melhor desempenho

A **Tabela 9.1** apresenta dados de pH reacional e os resultados dos testes fotocatalíticos, em termos de eficiência dos processos de adsorção e fotocatalise, calculados para cada catalisador com ou sem pelotização. A **Figura 9.3** apresenta o acompanhamento cinético da fotólise e da reação fotocatalítica para cada caso, nas mesmas condições.

Tabela 9.1. Dados de pH reacional, eficiência de adsorção (E_{ADS}) e eficiência fotocatalítica (E_{FTC}) {catalisadores C1, C4-B, C5-A, R1 e R2-A, com e sem pelotização; [CBZ]=5mg/L; [cat]=1g/L; t=240min}.

Catalisador	SEM pelotização			COM pelotização		
	pH	E_{ADS} (%)	E_{FTC} (%)	pH	E_{ADS} (%)	E_{FTC} (%)
C1	10,5	14	28	-	-	-
C4-B	5,2	2	7	6,2	2	49
C5-A	6,8	1	13	6,8	1	15
R1	8,2	6	8	6,4	2	18
R2-A	8,2	10	12	7,4	3	13

Figura 9.3. Resultados dos ensaios fotocatalíticos com luz UVA-Vis {catalisadores (a) sem pelotização e (b) com pelotização; [CBZ]=5mg/L; [cat]=1g/L; t=240min}.



Conforme **Figura 9.3**, após 240 minutos de exposição sob radiação UVA-Vis, a fotólise por si só mostrou baixa eficiência ($E_{FTL} = 10\%$), o que já era esperado devido à estabilidade do carbendazim em pH entre 5 e 7 (IUPAC, 2018), considerando o pH de reação para a solução de $CBZ_{5\text{ mg/L}} = 6,2$.

No entanto, a fotólise ainda foi mais eficiente que o processo fotocatalítico na presença dos catalisadores C4-B e R1 não pelotizados ($E_{FTC} = 7\%$ e 8% , respectivamente), provavelmente devido ao efeito da turbidez no sistema, o que leva a uma menor penetração de luz no meio reacional e, conseqüentemente, uma diminuição na eficiência do processo. Para C5-A e R1 não pelotizados, a eficiência não foi muito superior à fotólise ($E_{FTC} = 12\%$ e 13% , respectivamente). O único catalisador não pelotizado que se destacou pela eficiência fotocatalítica foi C1, com $E_{FTC} = 28\%$ (**Figura 9.3a**).

De acordo com a **Tabela 9.1**, C1 foi também, dentre os catalisadores não pelotizados, o que apresentou maior eficiência de adsorção ($E_{ADS} = 14\%$), seguido por R2-A e R1 ($E_{ADS} = 10\%$ e 6% , respectivamente). A adsorção proporcionada pelos catalisadores C4-B e C5-A pode ser considerada irrelevante ($E_{ADS} = 2\%$ e 1% , respectivamente). Pelos valores de pH, observou-se maior capacidade adsorptiva em meios reacionais mais alcalinos. Ressalta-se que na comparação entre a eficiência de adsorção e a eficiência de fotocatalise, para os catalisadores R1 e R2-A, E_{ADS} e E_{FTC} apresentaram valores muito próximos, indicando que muito provavelmente o único fenômeno observado nesses sistemas diz respeito ao processo de adsorção.

Já para os catalisadores pelotizados (**Figura 9.3b**), todos os ensaios fotocatalíticos apresentaram desempenho melhor que a fotólise. O ensaio com C1 pelotizado não pôde ser realizado, uma vez que o material não resistiu ao teste de resistência. Os fotocatalisadores C5-A, R1 e R2 pelotizados apresentaram eficiências similares (E_{FTC} entre 13% e 18%), enquanto C4-B pelotizado despontou entre os resultados, com $E_{FTC} = 49\%$. Pela **Tabela 9.1**, para todos os catalisadores pelotizados, as eficiências de adsorção medidas foram irrisórias (E_{ADS} entre 1% e 3%). A baixa variação de pH não permitiu observar sua influência sobre o processo de adsorção.

Comparando-se os resultados entre os conjuntos de catalisadores não pelotizados *versus* catalisadores pelotizados (**Tabela 9.1**), observa-se que após o processo de pelotização, a capacidade de adsorção foi mantida para os catalisadores C4-B e C5-A, e reduzida para os catalisadores R1 e R2-A. Por outro lado, o processo de pelotização levou a um aumento do desempenho fotocatalítico de C4-B e R1, enquanto para C5-A e R2-A a variação foi insignificante.

É indiscutível o efeito da pelotização sobre o catalisador C4-B, que sobressaiu entre os demais, levando em conta ainda que a maior parte da remoção do carbendazim ocorreu logo nos primeiros 15 minutos de reação, o que se nota pela queda abrupta na curva referente a este material, apresentada na **Figura 9.3b**.

Por este motivo, o fotocatalisador C4-B pelotizado foi selecionado como sendo o catalisador de melhor desempenho e todos os testes daqui em diante foram baseados nesta consideração.

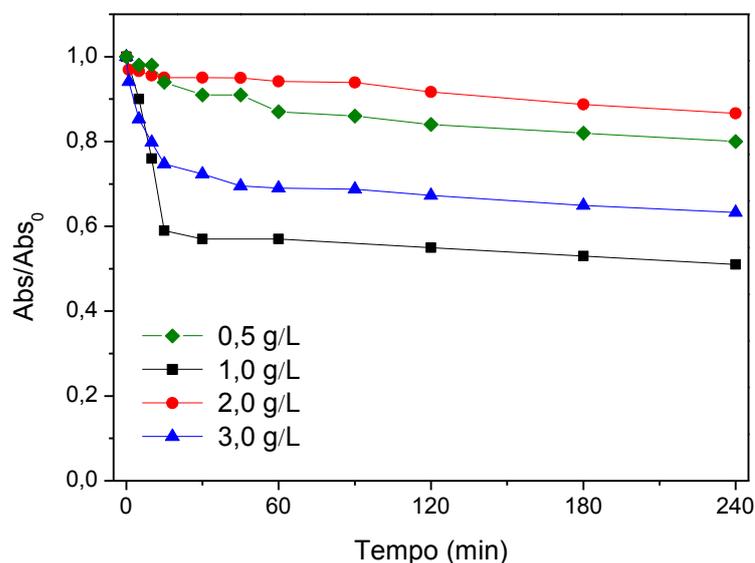
9.4.2 Dosagem do fotocatalisador

A **Tabela 9.2** apresenta dados de pH reacional e os resultados dos testes fotocatalíticos, em termos de eficiência dos processos de adsorção e fotocatalise, calculados para o catalisador de melhor desempenho, aplicado em diferentes dosagens. A **Figura 9.4** apresenta o acompanhamento cinético da reação fotocatalítica para cada caso.

Tabela 9.2. Dados de pH reacional, eficiência de adsorção (E_{ADS}) e eficiência fotocatalítica (E_{FTC}) {catalisador de melhor desempenho, com variação de dosagem; [CBZ]=5mg/L; t=240min}.

Dosagem	pH	E_{ADS} (%)	E_{FTC} (%)
0,5 g/L	6,0	0	20
1 g/L	6,2	2	49
2 g/L	5,9	3	13
3 g/L	6,6	7	37

Figura 9.4. Resultados dos ensaios fotocatalíticos com luz UVA-Vis {catalisador de melhor desempenho, com variação de dosagem; [CBZ]=5mg/L; t=240min}.



Inicialmente, analisando-se a eficiência de adsorção dos sistemas (**Tabela 9.2**), observa-se que a capacidade adsorptiva cresce com o aumento da dosagem, o que já era esperado, considerando que à medida que se aumenta a concentração do catalisador, maior é a oferta de sítios para adsorção das moléculas de carbendazim.

No entanto, mesmo para a maior dosagem de fotocatalisador, as eficiências de adsorção ainda são baixas, e parecem não exercer influência direta sobre a eficiência fotocatalítica, o que dá indícios sobre os possíveis mecanismos envolvidos no processo de degradação do CBZ, ponto discutido mais à frente, no item 9.4.4.

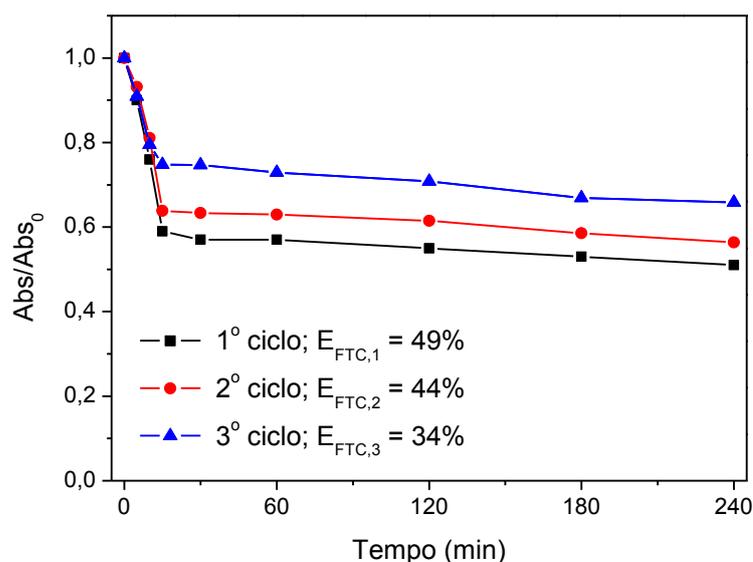
Também não é possível estabelecer relação entre os valores de pH reacional e a eficiência de adsorção alcançada a diferentes dosagens de catalisador. Ainda que as variações de pH não tenham sido muito discrepantes, o experimento que apresentou melhor eficiência fotocatalítica (dosagem de 1 g/L), foi realizado em pH idêntico ao medido para a solução de $CBZ_{5\text{ mg/L}} = 6,2$.

O aumento da dosagem de catalisador para valores acima de 1 g/L não melhorou o rendimento do processo, indicando que a dosagem ótima para condução dos experimentos seja de 1 g/L. A mesma observação foi feita por Kaur e colaboradores (2014) ao variar a dosagem de TiO_2 de 0,5 a 2,5 g/L na degradação de carbendazim.

9.4.3 Reúso e perda de eficiência

A **Figura 9.5** apresenta o acompanhamento cinético da reação fotocatalítica para os três ciclos de reúso do fotocatalisador de melhor desempenho. Os resultados de eficiência fotocatalítica de cada ciclo estão representados no próprio gráfico.

Figura 9.5. Resultados dos ensaios fotocatalíticos com luz UVA-Vis {catalisador de melhor desempenho, diferentes ciclos de reúso; $[CBZ]=5\text{mg/L}$; $[cat]=1\text{g/L}$; $t=240\text{min}$ }.



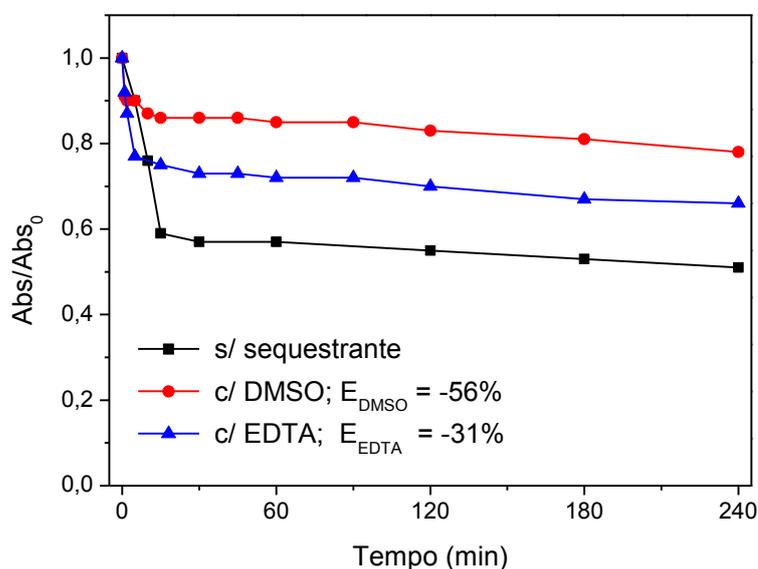
Nos testes de reúso do fotocatalisador, o material pôde ser utilizado com comprovação de atividade fotocatalítica por pelo menos 12 horas, ao longo dos três ciclos, com diminuição de eficiência de 5 unidades percentuais no 2º ciclo, e 10 no 3º ciclo.

Embora haja diferenças na eficiência obtida em cada ciclo de reúso, verificou-se que nos três ciclos a maior parte da remoção do carbendazim ocorre sempre até os primeiros 15 minutos. Decorrido este período, a remoção passa a ocorrer com menor taxa, de forma mais lenta e gradual. Ainda assim, os dados mostram uma tendência decrescente da curva até os 240 minutos de experimento, o que permite extrapolar que em um experimento mais longo, o processo poderia ser estendido com continuidade de remoção do CBZ, ainda que lenta, a níveis superiores ao da eficiência observada nos testes de 4 horas de duração.

9.4.4 Determinação das espécies ativas envolvidas

A **Figura 9.6** apresenta o acompanhamento cinético da reação fotocatalítica para o processo conduzido com e sem o uso de reagentes sequestrantes (DMSO ou EDTA). A perda de eficiência do processo com a utilização de cada um dos sequestrantes está representada no próprio gráfico.

Figura 9.6. Resultados dos ensaios fotocatalíticos com luz UVA-Vis {catalisador de melhor desempenho, com e sem sequestrantes; [CBZ]=5mg/L; [cat]=1g/L; t=240min}.



Na presença de DMSO, a eficiência de degradação fotocatalítica diminuiu 56%, enquanto na presença de EDTA a eficiência foi reduzida em 31%, indicando que os radicais hidroxila (HO•) desempenham papel mais importante na degradação do CBZ; porém, a contribuição das lacunas foto geradas (h^+_{BV}) não pode ser negligenciada.

Este resultado sugere que o mecanismo mais provável de degradação do carbendazim seja, primeiramente, via radicais HO• (mecanismo indireto), seguido pelas espécies h⁺_{BV} (mecanismo direto).

A partir dos dados experimentais, o melhor ajuste que descreve a cinética de degradação do CBZ pelo catalisador foi encontrado como sendo um modelo de pseudo-primeira ordem, com constantes de velocidade aparente (k', k'_{EDTA} e k'_{DMSO}) estimadas conforme **Tabela 9.3**. A diminuição nos valores de k' na presença dos sequestrantes EDTA e DMSO demonstra o papel efetivo das espécies envolvidas no processo fotocatalítico e o predomínio de mecanismo clássico (indireto). Ressalta-se que os cálculos para determinação da cinética consideraram apenas os pontos iniciais das curvas da **Figura 9.6**, ou seja, os primeiros 15 minutos de reação.

Tabela 9.3. Constantes de velocidade aparente (k', k'_{EDTA} e k'_{DMSO}) estimadas para cada ensaio e respectivos coeficientes de determinação (R²) do ajuste dos dados experimentais ao modelo cinético.

Ensaio	k' (min ⁻¹)	R ²
s/ sequestrante (k')	0,0496	0,9692
c/ EDTA (k' _{EDTA})	0,0348	0,9651
c/ DMSO (k' _{DMSO})	0,0039	0,9450

Este resultado corrobora a baixa eficiência de adsorção observada para o catalisador (E_{ADS} = 2%) na medida em que, se a superfície do semicondutor estiver totalmente coberta por moléculas de adsorvato, as moléculas de água não conseguem atingir sua superfície e a geração de HO• fica comprometida (SILVA *et al.*, 2009; OHTANI, 2010). Desse modo, os mecanismos de degradação apresentados são capazes de explicar a baixa influência da adsorção na remoção do carbendazim e comprovar a efetividade da fotocatalise.

O ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem e o valor obtido para a constante de velocidade aparente são também compatíveis ao que foi verificado por Saien & Khezrianjoo (2008), no estudo da degradação do carbendazim em solução aquosa, utilizando processo fotocatalítico UV/TiO₂. Para uma concentração de 5 mg/L de CBZ, os pesquisadores obtiveram constante de velocidade aparente de pseudo-primeira ordem k' = 0,0423 min⁻¹ (R² = 0,9962). Kaur e colaboradores (2014; 2016), Sharma e colaboradores (2016) e Kumar e colaboradores (2016) igualmente demonstraram ajuste dos dados experimentais ao modelo de pseudo-primeira ordem na degradação fotocatalítica do CBZ.

9.5 Conclusões

- Nos testes com o reator UVA-Vis a fotólise individualmente apresentou baixa eficiência, confirmando a estabilidade do contaminante de preocupação emergente selecionado, CBZ.
- Para a maior parte dos catalisadores produzidos, o processo de adsorção não desempenhou influência aparente sobre os resultados fotocatalíticos. Para os catalisadores não pelotizados, notou-se uma relação entre pH reacional mais alcalino e maior eficiência de adsorção.
- Observou-se um aumento da eficiência fotocatalítica para a maior parte dos catalisadores após o processo de pelotização, enquanto a capacidade adsortiva foi reduzida. Dentre os fotocatalisadores testados, C4-B pelotizado despontou como o catalisador de melhor desempenho e foi selecionado para continuidade dos testes.
- Embora o aumento da dosagem de fotocatalisador tenha influenciado o aumento da adsorção, a melhor eficiência fotocatalítica foi observada para uma dosagem de 1 g/L.
- Os testes de reúso confirmaram a resistência e eficiência do fotocatalisador pelos três ciclos conduzidos, porém com redução de desempenho a cada reutilização. A maior parte da remoção do carbendazim foi observada sempre nos primeiros 15 minutos de reação.
- Experimentos com sequestrantes revelaram que a degradação do carbendazim ocorre predominantemente por mecanismo clássico (via radicais HO•) e comprovaram a baixa influência da adsorção no processo, bem como a efetividade da fotocatalise.

10 REPETIBILIDADE DA ROTA DE SÍNTESE E TESTES COM O CATALISADOR EM ESCALA SEMI-PILOTO

10.1 Introdução

Conforme discutido no item 4.1, um dos maiores obstáculos da produção de novos fotocatalisadores é a falta de padronização de uma rota de síntese reprodutível, que possa ser aplicada como tecnologia em escala industrial. Porém, antes de se avaliar a reprodutibilidade de uma rota experimental, é necessário verificar a sua repetibilidade. De acordo com o Vocabulário Internacional de Metrologia – VIM (JCGM, 2012) há uma diferença conceitual entre estes dois termos.

Repetibilidade é a confirmação de um resultado a partir da realização do procedimento experimental, pelo mesmo pesquisador, em um mesmo laboratório, utilizando os mesmos equipamentos, sistemas de medição e condições operacionais, mas necessariamente com amostras diferentes das originais, de modo a garantir que os resultados se repetem. Já a reprodutibilidade é a realização do mesmo procedimento experimental por outros pesquisadores, utilizando-se não apenas de diferentes amostras, mas também de diferentes laboratórios, equipamentos, sistemas de medição e condições operacionais (JCGM, 2012).

Portanto, é importante esclarecer que a proposta ora apresentada é a verificação da repetibilidade da rota de produção do fotocatalisador, ou seja, a repetição do experimento sob todas as condições mais constantes quanto possíveis. Somente a partir daí, é possível discorrer sobre a viabilidade ou não da reprodução do fotocatalisador proposto em maior escala.

Leblebici e colaboradores (2015) destacam como um dos maiores desafios contemporâneos em fotocatalise a falta de integração entre os reatores fotocatalíticos e a indústria, e enumera três pontos principais para desenvolvimento: aumento de escala, separação de catalisadores e adaptação a sistemas existentes. O aumento de escala, tanto do ponto de vista da produção dos fotocatalisadores como de sua aplicação, deve ser cuidadosamente analisado, considerando divergências intrínsecas ao processo, relacionadas à variabilidade decorrente das diferenças dos próprios equipamentos e condições operacionais utilizados.

10.2 Objetivos

- Verificar a repetibilidade da rota que produziu o fotocatalisador com melhor desempenho e testar sua eficiência em escala semi-piloto;

- Comparar a eficiência dos processos conduzidos nos foto-reatores UVA-Vis, simulador solar e *RPR*, considerando a diferença entre os reatores.

10.3 Material e Métodos

10.3.1 Repetição da rota de síntese e pelotização do fotocatalisador

Para testar a repetibilidade da rota do fotocatalisador que apresentou melhor desempenho, os procedimentos para a síntese completa do fotocatalisador C4-B, conforme descrita no item 4.3, foram fielmente replicados, bem como os procedimentos de pelotização, descritos no item 8.3.

No processo de pelotização, além da produção das pastilhas, conforme descrito no item 8.3.2, foram também produzidas pelotas, utilizando moldes de silicone para pérolas. O teste com o molde de silicone foi realizado devido a sua resistência térmica a temperaturas até 200°C, o que possibilita a secagem das pelotas em estufa, acelerando o processo de pelotização, e também pela sua maleabilidade, o que facilita a manipulação e desmolde, e conseqüentemente, a produção em maior escala das pelotas.

Os moldes utilizados possuem três tamanhos de cavidades esféricas (P, M e G), com diâmetros de 5, 8 e 10 mm, respectivamente. Foi selecionada a menor cavidade (P, $\phi = 5$ mm), para que a massa de cada pelota não fosse superior à das pastilhas.

10.3.2 Avaliação da atividade fotocatalítica

Para comparação entre a atividade fotocatalítica obtida para o material replicado e aquela verificada para o fotocatalisador originalmente produzido, os testes com radiação UVA-Vis descritos no item 9.3.1 foram fielmente repetidos. Os resultados de desempenho foram confrontados.

10.3.3 Testes de simulação solar em laboratório

Antes de ser testada em escala semi-piloto, a degradação fotocatalítica do carbendazim pelo fotocatalisador replicado foi avaliada num instrumento de ensaio de fotoestabilidade à luz com simulação de exposição *outdoor* (SunTest CPS+ acoplado com filtro óptico Daylight reduced IR, ATLAS) que simula a luz solar direta (**Figura 10.1**).

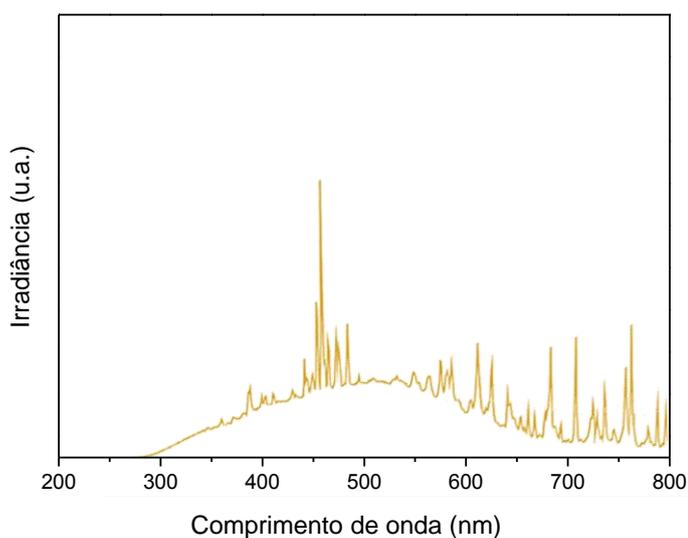
Figura 10.1. Imagem do simulador solar utilizado.



10.3.3.1 Foto-reator e configurações operacionais

O equipamento é provido de uma câmara de ensaio e lâmpada de xenônio refrigerada com ar (NXE 1500B, 1500 W, revestida com filtro de quartzo e vidro especial UV), cujo espectro de irradiância é apresentado na **Figura 10.2** (dados fornecidos pelo fabricante).

Figura 10.2. Espectro de irradiância da lâmpada do simulador solar.



Adaptado de ATLAS, 1999.

As reações foram igualmente conduzidas em uma placa cilíndrica de vidro borossilicato (placa Petri, Prolab, $\phi = 15,5$ cm), com capacidade de 200 mL, inserida no interior do reator. No entanto, nestes experimentos foi utilizado o par de placas (base + tampa), uma vez que se verificou que a corrente de ar de refrigeração do equipamento provocava respingo da solução e aumento da evaporação.

O fato de se utilizar o vidro borossilicato como cobertura não influencia na filtragem da radiação, considerando que o filtro óptico para simulação de exposição solar acoplado à lâmpada já limita a irradiação à faixa a partir de $\lambda = 320$ nm, conforme indicado pelo fabricante. A temperatura de reação foi monitorada ao início e ao final dos experimentos. A agitação do meio reacional foi feita por meio de uma barra magnética posicionada no fundo da placa e utilização de agitador magnético (Fisatom 752) sob o reator, ajustado de modo que a velocidade de agitação fosse mantida constante e permitisse mistura completa.

10.3.3.2 Concentração do contaminante e dosagem do fotocatalisador

Foram utilizados 200 mL de solução aquosa 5 mg/L de carbendazim e 1 g/L do catalisador replicado (excluso no experimento de fotólise). Os valores de pH da solução inicial de carbendazim e da solução após adição do fotocatalisador foram registrados.

10.3.3.3 Ensaio de fotólise e fotocátalise

No ensaio de fotólise, a solução de carbendazim foi exposta à fonte luminosa por 240 minutos. A estabilização da radiação da lâmpada de xenônio pode ser considerada imediata (>1 min), portanto, não foi necessário o pré-aquecimento. No ensaio de fotocátalise, o sistema (solução de carbendazim + fotocatalisador) foi irradiado pelos mesmos 240 minutos.

10.3.3.4 Monitoramento e desempenho fotocatalítico

A amostragem foi realizada nos seguintes tempos:

- t_0 = corresponde à solução inicial de carbendazim ($C_0 = 5$ mg/L);
- t_{FOT} = após 240 minutos de exposição luminosa.

O monitoramento ao longo do processo não foi possível, uma vez que o regime de operação do reator não permite a abertura da câmara em tempos intermediários ao processo. A evaporação foi monitorada e considerada nos cálculos de desempenho fotocatalítico, pela aplicação de um fator de concentração. O desempenho fotocatalítico sob exposição solar simulada foi determinado conforme descrito no item 9.3.1.6.

10.3.4 Testes em escala semi-piloto

10.3.4.1 Foto-reator e configurações operacionais

Nos testes em escala semi-piloto, foi utilizado um reator solar do tipo *RPR*, projetado e construído pelo GruPOA no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG (COSTA, 2017; ROCHA, 2017).

O reator possui estrutura em alumínio, pás de agitação em aço inoxidável e tanque constituído de fibra de vidro e resina, com as seguintes dimensões: 1,22 m de comprimento; 0,20 m de largura e 0,19 m de altura máxima do tanque (do fundo até a borda). A capacidade de projeto é de 28 L para uma altura de lâmina d'água máxima de 12 cm (COSTA, 2017). Neste trabalho se estabeleceu a utilização de uma lâmina de 5 cm (volume = 12 L) para a condução dos experimentos, visando a uma penetração efetiva da radiação solar por toda a superfície do líquido.

Pelo acoplamento de um radiômetro com *data logger* (CUV5 + METEON, Kipp & Zonen) na mesma inclinação do reator é realizada a mediação da irradiância solar incidente. A radiação acumulada é então calculada conforme **Equação 7.1** e **Equação 7.2**. Os dados de irradiância foram coletados no momento e local da realização dos experimentos (data 17/05/2018, 11:35 h - 15:35 h / data 24/05/2018, 11:00 h - 15:00 h / data 07/06/2018, 11:55 h - 15:55 h; localização 19°52'10 S / 43°57'40 W, 815 m). A evaporação foi monitorada e considerada nos cálculos de desempenho fotocatalítico, pela aplicação de um fator de concentração.

O foto-reator possui ainda sistema de controle de velocidade das pás de agitação, através do qual a rotação pode ser definida. Para permitir uma mistura adequada do meio reacional, o sistema foi mantido a uma rotação média de 10 rpm.

10.3.4.2 Concentração do contaminante e dosagem do fotocatalisador

Foram utilizados 12 L de solução aquosa 5 mg/L de carbendazim e 1 g/L do catalisador replicado. Os valores de pH da solução inicial de carbendazim e da solução após adição do fotocatalisador foram registrados.

10.3.4.3 Tempo de reação, monitoramento e desempenho fotocatalítico

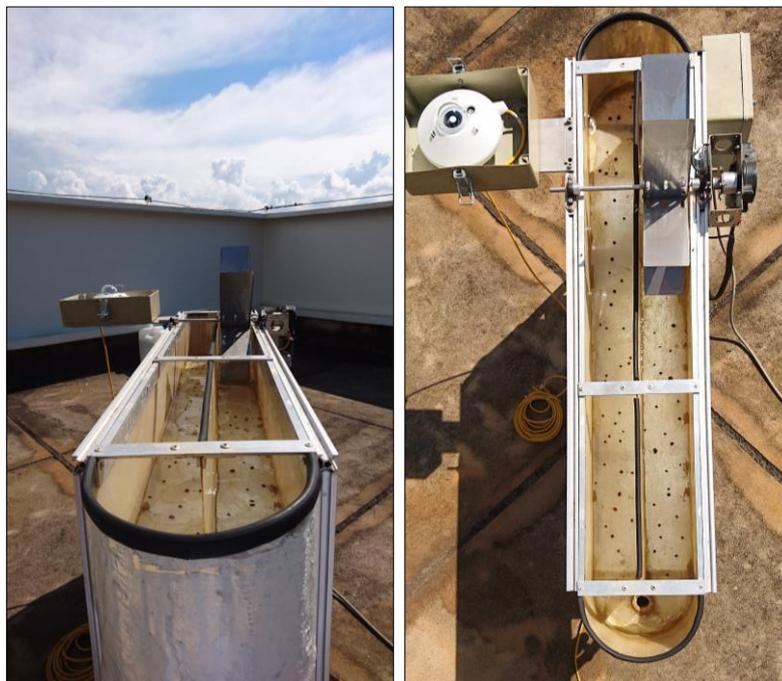
O sistema foi submetido a exposição solar por 240 minutos. A amostragem foi realizada sempre no mesmo ponto de maior turbulência, após as pás de agitação, nos seguintes tempos:

- t_0 = corresponde à solução inicial de carbendazim ($C_0 = 5$ mg/L);
- $t_{FOT} = 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180$ e 240 minutos de exposição solar.

Ao final do experimento, as pastilhas utilizadas foram removidas com uma pinça metálica, lavadas com água destilada e secas em dessecador por 24 horas. O desempenho fotocatalítico sob exposição solar foi determinado conforme descrito no item 9.3.1.6. A **Figura 10.3** apresenta imagens do reator solar *RPR* em funcionamento, preenchido com a solução de carbendazim e os *pellets* de fotocatalisador.

Na configuração utilizada, o sistema opera como um reator batelada de leito fixo com recirculação da solução, uma vez que os *pellets* ficam depositados no fundo (imobilizados), enquanto as pás de agitação promovem a circulação contínua da solução ao longo do reator, no sentido horário.

Figura 10.3. Imagens do foto-reator *RPR* em operação.



10.3.5 Testes de reúso e avaliação da perda de eficiência

O reaproveitamento dos catalisadores para degradação do carbendazim foi avaliado após o primeiro uso (1º ciclo). Após serem lavados e secos, os fotocatalisadores foram utilizados novamente no processo, com nova solução de carbendazim, sob as mesmas condições dos testes descritos no item 10.3.4, até o 3º ciclo de uso. A eficiência do processo em cada ciclo foi calculada, conforme **Equação 9.1**.

10.3.6 Comparação entre os diferentes reatores utilizados

A abordagem sugerida por Lelebici e colaboradores (2015), foi adaptada e utilizada no presente estudo para fins comparativos, considerando-se os três reatores utilizados nesta etapa do trabalho (UVA-Vis, SunTest e *RPR*). O cálculo correlaciona o conceito de rendimento no espaço-tempo (*Space-Time Yield – STY*) e a quantidade de energia luminosa fornecida para o reator (*Light Power – LP*). O resultado é o rendimento fotocatalítico no espaço-tempo (*Photocatalytic Space-Time Yield – PSTY*), ou seja, a capacidade de produção de volume tratado (m^3) por dia e por kW fornecido, de cada reator.

10.3.6.1 Cálculo de *STY*

O parâmetro *STY* pode ser calculado conforme a **Equação 10.1**, tomando-se o volume tratado em cada reator, V (m^3), pelo inverso do tempo de residência no reator, τ (dias), necessário para promover a remoção de uma concentração pré-determinada do contaminante no meio reacional.

$$STY = \frac{V}{\tau} \quad (10.1)$$

A determinação do tempo de residência é baseada na lei cinética da reação de degradação fotocatalítica do contaminante, verificada experimentalmente. Para este estudo, em que se verificou melhor ajuste (coeficiente de determinação $R^2 \approx 1$) para o modelo de pseudo-primeira ordem, a lei cinética está representada pela **Equação 10.2**.

$$\ln C_A = \ln C_{A0} - k'\tau \quad (10.2)$$

em que: C_A é a concentração final do contaminante (mg/L); C_{A0} é a concentração inicial do contaminante (mg/L); k' é a constante aparente de pseudo-primeira ordem (L/mg.min); τ é o tempo de residência (min).

Portanto, conhecendo-se as concentrações iniciais e finais do contaminante, C_{A0} e C_A , e a constante de velocidade aparente, k' , determinada experimentalmente, pode-se calcular o tempo de residência τ e convertê-lo em dias.

Para o presente trabalho, foram estabelecidas as seguintes considerações:

- $C_{A0} = 5$ mg/L (concentração de CBZ utilizada neste estudo).
- $C_A = 0,12$ mg/L (concentração de CBZ definida pelo padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde, conforme Portaria 2.914/11 do Ministério da Saúde).

A redução na concentração de CBZ de $C_{A0} = 5$ mg/L para $C_A = 0,12$ mg/L representa uma remoção de aproximadamente 98% de carbendazim. Embora em ambientes naturais a concentração de CBZ não seja encontrada em níveis tão elevados, tais considerações levam a um percentual de remoção plausível, considerando o padrão de potabilidade como referência.

Outra consideração específica para este trabalho diz respeito à conversão do tempo de residência τ (min) para τ (dias). Para fins de comparação com o processo solar natural, foi considerado um tempo máximo de reação de 8 h/dia.

10.3.6.2 Cálculo de LP

O parâmetro LP foi calculado a partir da quantidade de energia luminosa fornecida para cada reator nos experimentos realizados. Aqui, algumas das considerações utilizadas também devem ser destacadas:

- Para o reator UVA-Vis, provido de lâmpadas fluorescentes, LP foi considerado equivalente a 60% da potência nominal das lâmpadas (36 W), que corresponde à parcela convertida em luz deste tipo de lâmpada (o restante é convertido em calor).
- Para o simulador solar SunTest, os experimentos foram conduzidos com programação de uma radiação global média $R_G = 268 \text{ W/m}^2$ na faixa de emissão da lâmpada de xenônio ($\lambda = 280\text{-}800 \text{ nm}$), o que equivale a uma radiação global média $R_G = 30 \text{ W/m}^2$ na região UV do espectro solar ($\lambda = 280\text{-}400 \text{ nm}$), calculada a partir da distribuição da irradiância.
- A consideração anterior se justifica pelo fato de que o radiômetro utilizado nos testes solares com o reator RPR (CUV5 Kipp & Zonen) é capaz de medir a irradiância UV das componentes solares UVA e UVB apenas, ou seja, a radiação global média, R_G , na faixa de $\lambda = 280\text{-}400 \text{ nm}$.
- Em dias ensolarados, a radiação global média registrada ao longo do dia pelo radiômetro é em torno de 30 W/m^2 (STARLING *et al.*, 2017), embora nos dias dos experimentos, devido à grande ocorrência de nuvens, a radiação global média alcançada tenha sido próxima a 20 W/m^2 .

Tais considerações foram feitas no intuito de aproximar, tanto quanto possível, as condições experimentais de cada configuração, no que se refere à quantidade de energia fornecida aos sistemas.

A conversão da radiação global média, R_G (W/m^2), em LP (kW) é realizada pela simples transformação de unidades ($1000 \text{ W} = 1 \text{ kW}$) e multiplicação pela área da superfície irradiada, S_{IRR} (m^2) em cada reator, conforme **Equação 10.3**.

$$LP = \frac{R_G}{1000} \times S_{IRR} \quad (10.3)$$

10.3.6.3 Cálculo de *PSTY*

Finalmente, para o cálculo do rendimento fotocatalítico no espaço-tempo, *PSTY* (m³/dia.kW), foi utilizada a fórmula da **Equação 10.4**.

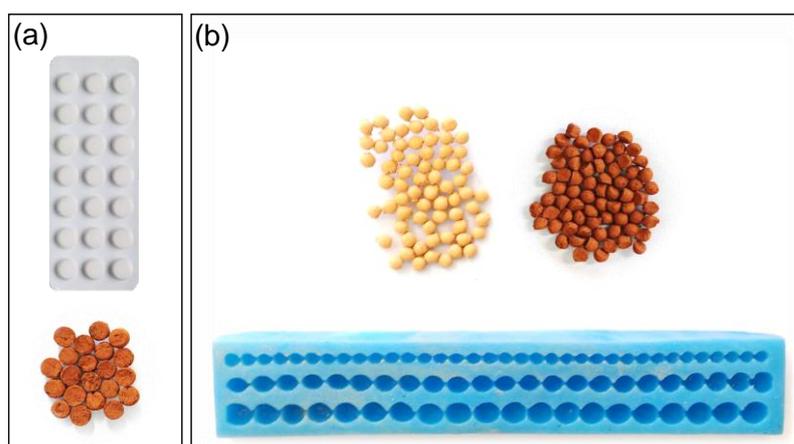
$$PSTY = \frac{STY}{LP} \quad (10.4)$$

10.4 Resultados e discussão

10.4.1 Produção do fotocatalisador

A **Figura 10.4** apresenta as pastilhas e pelotas produzidas no teste de repetibilidade.

Figura 10.4. Imagens das pastilhas (a) e das pelotas antes e depois da calcinação (b), bem como dos moldes utilizados para produção de cada *pellet*.



A **Tabela 10.1** apresenta a quantidade de *pellets* produzidos e os resultados calculados para massa média após pelotização (x_1) e após teste de resistência (x_2), com os respectivos desvios padrão, a porcentagem de amostras que resistiu ao teste e a variação de massa percentual dos *pellets*.

Tabela 10.1. Resultados do teste de repetibilidade da produção do fotocatalisador.

Formato do <i>pellet</i>	Quantidade (unidades)	Massa média x_1 (g)	Resistência (%)	Massa média x_2 (g)	Varição de massa (%)
Pastilha	21	0,2435 ± 0,0169	100	0,2401 ± 0,0173	1
Pelota P	70	0,1433 ± 0,0123	100	0,1403 ± 0,0124	2

Observam-se resultados proveitosos, com 100% de recuperação de todas as pastilhas e pelotas produzidas no teste de repetibilidade, e variação desprezível de massa, após o teste de resistência.

No entanto, se comparadas as massas médias obtidas para as pastilhas do catalisador pelletizado original (**Tabela 8.1**) e da réplica (**Tabela 10.1**), verifica-se um aumento de aproximadamente 7% na massa dos catalisadores produzidos no teste de repetibilidade. Embora essa diferença pareça diminuta, ela pode estar relacionada a variações na composição entre os dois catalisadores (original e réplica).

Outra evidência de uma possível diferença na composição dos fotocatalisadores é a variação de cor, já que os *pellets* replicados apresentaram uma tonalidade de marrom ligeiramente mais escuro que os originais, dando indícios de diferenças em relação à quantidade ou fase de ferro presente nos materiais.

Tais hipóteses foram verificadas e estão discutidas no Capítulo 11, que envolve a caracterização dos materiais produzidos.

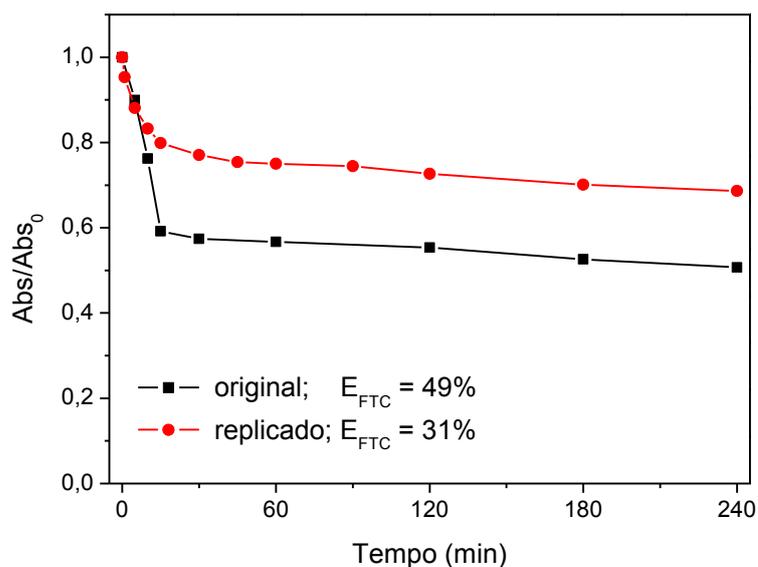
10.4.2 Ensaio fotocatalítico no reator UVA-Vis

A **Tabela 10.2** apresenta dados de pH reacional e os resultados dos testes fotocatalíticos, em termos de eficiência dos processos de adsorção e fotocatalise, calculados para o catalisador replicado, em comparação ao catalisador original. A **Figura 10.5** confronta os resultados do acompanhamento cinético da reação fotocatalítica para cada caso.

Tabela 10.2. Dados de pH reacional, eficiência de adsorção (E_{ADS}) e eficiência fotocatalítica (E_{FTC}) {catalisador original e replicado, reator UVA-Vis; [CBZ]=5mg/L; [cat]=1g/L; t=240min}.

Catalisador	pH	E_{ADS} (%)	E_{FTC} (%)
Original	6,2	2	49
Replicado	5,9	10	31

Figura 10.5. Resultados dos ensaios fotocatalíticos com luz UVA-Vis {catalisador original e replicado; [CBZ]=5mg/L; [cat]=1g/L; t=240min}.



Os resultados mostram diferentes eficiências para os catalisadores, tanto no processo de adsorção como na fotocatalise. Este é mais um forte indício de que o catalisador replicado não foi fielmente produzido no teste de repetibilidade. O novo catalisador apresentou maior capacidade de adsorção que o primeiro; no entanto, sua atividade fotocatalítica foi reduzida.

Apesar disso, o desempenho alcançado ($E_{FTC} = 31\%$) foi considerado relevante e optou-se pela continuidade dos testes para investigação das divergências entre os materiais produzidos e a verificação da atividade do catalisador replicado frente aos processos solares, com radiação simulada (em laboratório) e natural (em escala semi-piloto).

É importante salientar que, mesmo com a diferença de desempenho, as curvas de acompanhamento cinético da reação de ambos os catalisadores apresentaram um mesmo perfil (**Figura 10.5**), com queda abrupta já nos primeiros 15 minutos de reação. Novamente, o pH não parece apresentar influência sobre os resultados observados.

10.4.3 Ensaio fotocatalítico no simulador solar (SunTest)

A **Tabela 10.3** apresenta dados de pH reacional e os resultados dos testes fotocatalíticos, em termos de eficiência dos processos de fotólise e fotocatalise, calculados para o catalisador replicado.

Tabela 10.3. Dados de pH reacional, eficiência de fotólise (E_{FTL}) e eficiência fotocatalítica (E_{FTC}) {catalisador replicado, simulador solar; [CBZ]=5mg/L; [cat]=1g/L; t=240min}.

Processo	pH	E_{FTL} (%)	E_{FTC} (%)
Fotólise (s/ catalisador)	6,2	2	-
Fotocatálise (c/ catalisador)	5,9	-	27

No simulador solar, obteve-se eficiência fotocatalítica bem próxima à observada no teste com o reator UVA-Vis, indicando o potencial uso do fotocatalisador com luz solar natural. Já para o processo de fotólise, o decréscimo na eficiência revelou-se mais expressivo. As diversidades de radiação (potência, espectro de emissão, espalhamento da luminosidade das lâmpadas e aquecimento¹ no interior do reator) podem ser apontadas como as principais variáveis responsáveis por estas diferenças, considerando que o volume (espaço) e duração do ensaio (tempo) foram mantidos constantes, além das demais condições experimentais, como concentração de carbendazim, dosagem de catalisador e pH de reação.

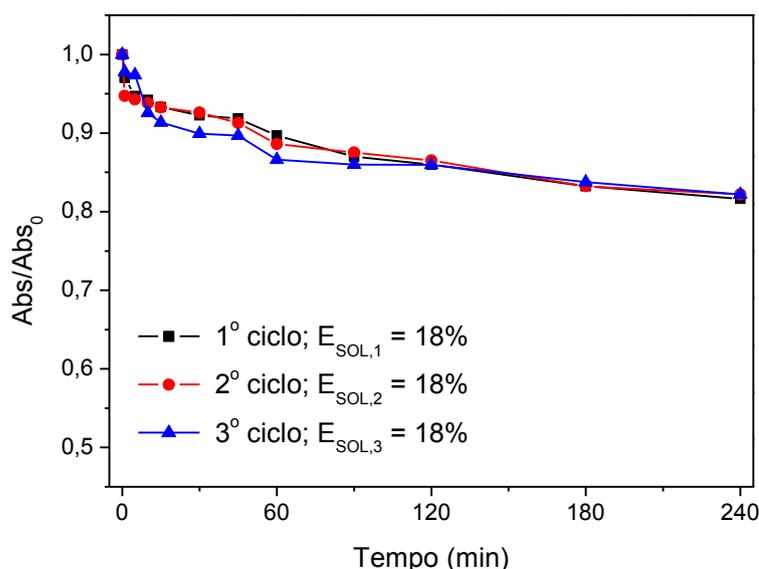
10.4.4 Ensaios fotocatalíticos no reator solar RPR em escala semi-piloto

A **Figura 10.6** apresenta o acompanhamento cinético da reação fotocatalítica para os três ciclos de reuso do fotocatalisador de melhor desempenho. Os resultados de eficiência fotocatalítica de cada ciclo estão representados no próprio gráfico.

O ensaio de fotólise não foi realizado neste trabalho, uma vez que se tomou como referência os dados obtidos por Costa (2017), utilizando o mesmo reator, mesma concentração de carbendazim (5 mg/L) e mesma altura da lâmina (5 cm), que corresponde a um volume de 12 L no reator. Costa (2017) conduziu o experimento por um período de 130 minutos, até atingir um nível de radiação acumulada de 1,6 kJ/L, obtendo eficiência de remoção do CBZ, $E_{FTL}^* < 1\%$. O dado demonstra e confirma a alta estabilidade à fotólise, também verificada no teste com o simulador solar.

¹ A variação média da temperatura (ΔT) foi monitorada com medidas ao início e final dos experimentos, porém, os sistemas não possuem controle de temperatura.

Figura 10.6. Resultados dos ensaios fotocatalíticos no reator solar *RPR* {catalisador replicado, diferentes ciclos de reúso; [CBZ]=5mg/L; [cat]=1g/L; t=240min}.

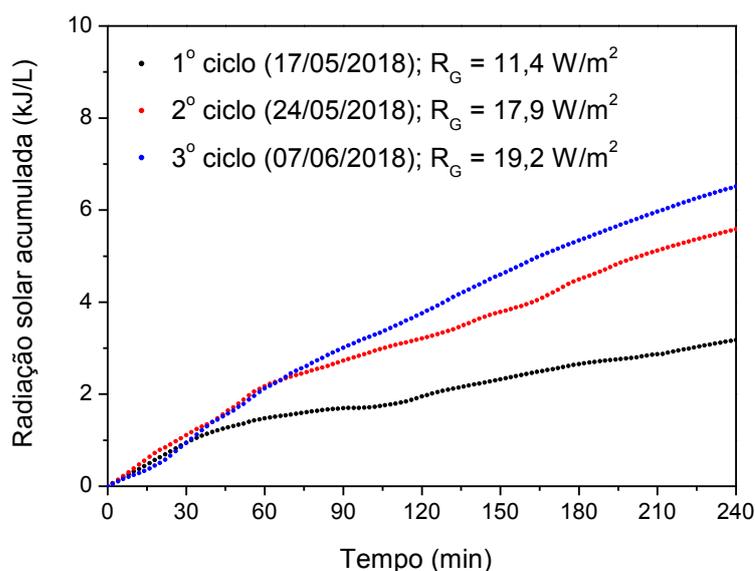


Em comparação com os resultados obtidos em laboratório com luz artificial, os testes em escala semi-piloto com luz natural apresentaram uma grande redução na eficiência fotocatalítica, com variação entre 9 e 13 unidades percentuais respectivamente, para o simulador solar ($E_{FTC} = 27\%$), e para o reator UVA-Vis ($E_{FTC} = 31\%$). Entretanto, ao contrário do que foi observado no Capítulo 9 durante os testes de reúso conduzidos no reator UVA-Vis, não se verificou redução da eficiência ao longo dos ciclos. Dois fatores que podem ter influenciado neste resultado são: i) variações de volume no reator; e ii) diferenças de insolação nos dias de teste.

O primeiro motivo se refere ao fato de que, no experimento em maior escala, a necessidade de utilização de um elevado número de *pellets* e sua manipulação para remoção, lavagem e secagem acabou levando a algumas perdas de catalisadores. Para manter a dosagem em 1 g/L, foi necessária a redução do volume de solução de CBZ no reator a cada ciclo. Considerando que a radiação acumulada, em kJ/L, leva em conta o volume irradiado, para uma mesma quantidade de radiação emitida tem-se uma maior relação fótons/volume, o que, teoricamente, aumenta a eficiência do processo fotocatalítico.

O segundo motivo pode ser facilmente visualizado e compreendido pela análise da **Figura 10.7**, que apresenta os dados da quantidade de radiação acumulada medida experimentalmente e convertida para kJ/L. Os dados de radiação global média (R_G), para cada experimento, também foram calculados no dia e período de realização dos testes e estão representados no próprio gráfico, em W/m^2 .

Figura 10.7. Gráfico de radiação solar acumulada *versus* tempo de exposição e dados de radiação global média (R_G) para cada dia de experimento no reator RPR.



Observa-se que houve uma variação crescente da quantidade de radiação acumulada e da radiação global média a cada novo ciclo. Essas diferenças estão relacionadas a variáveis climáticas não controláveis, intrínsecas ao processo de fotocatalise solar, tais como passagem de nuvens e momentos de céu nublado. A mesma discussão se aplica aqui: se o volume no reator é mantido fixo, o aumento da irradiância em cada dia de experimento provoca uma maior relação fótons/volume e, conseqüentemente, maior eficiência do processo fotocatalítico.

Portanto, é compreensível presumir que, embora o comportamento esperado fosse a redução da eficiência do sistema ao longo dos ciclos, as duas condições ora apresentadas (redução de volume no reator a cada ciclo e aumento de insolação do primeiro ao terceiro dia de teste) levaram a uma compensação que acabou acarretando a observação de uma aparente invariabilidade do desempenho fotocatalítico nos três ciclos. Dessa maneira, tais variações podem estar subestimando o melhor resultado e/ou superestimando o pior resultado.

Outra consideração importante a ser destacada é que, por ser um reator do tipo não concentrador, o RPR não utiliza os fótons em sua potencialidade máxima. Assim como já abordado no Capítulo anterior, a observação do perfil cinético das reações fotocatalíticas (**Figura 10.6**) induz ao fato de que o prolongamento do experimento por tempos superiores a 4 horas seja capaz de promover uma maior degradação do CBZ, principalmente considerando-se que no Brasil têm-se períodos de até 8 horas de insolação por dia (MARTINS *et al.*, 2008), o que possibilitaria um maior aproveitamento da luz solar.

10.4.5 Efeito da utilização de diferentes reatores

A **Tabela 10.4** apresenta os parâmetros utilizados e os resultados do cálculo do rendimento fotocatalítico no espaço-tempo (*PSTY*) para cada um dos três reatores empregados nos experimentos. No caso do reator *RPR*, o rendimento foi calculado para cada ciclo de reuso do catalisador.

Tabela 10.4. Memória de cálculo do rendimento fotocatalítico no espaço-tempo (*PSTY*) para os diferentes reatores utilizados.

Reator	V (m ³)	k' (L/mg.min)	R ²	τ (dias)	STY (m ³ /dia)	R _G (W/m ²)	S _{IRR} (m ²)	LP (kW)	PSTY (m ³ /dia.kW)
UVA-Vis	0,0002	0,0143	0,9414	0,54	0,00037	36 *	21,6 **	0,02160	1,7E-02
SunTest	0,0002	0,0013	0,9999	5,98	0,00003	30,0	0,0189	0,00057	5,9E-02
<i>RPR</i> ciclo 1	0,0120	0,0007	0,9413	11,10	0,00108	11,4	0,2321	0,00264	4,1E-01
<i>RPR</i> ciclo 2	0,0108	0,0006	0,9521	12,95	0,00083	17,9	0,2321	0,00416	2,0E-01
<i>RPR</i> ciclo 3	0,0099	0,0005	0,9042	15,54	0,00064	19,2	0,2321	0,00445	1,4E-01

* Potência nominal das lâmpadas fluorescentes, em W

** Potência útil das lâmpadas fluorescentes (60% da potência nominal), em W.

A interpretação de tais resultados reflete, para cada reator, a capacidade de produção de volume tratado (m³) por dia e por kW fornecido de luz. Sob esta referência, verifica-se que, embora as eficiências fotocatalíticas determinadas para cada reator tenham seguido a ordem $E_{FTC}(UVA-Vis) = 31\% > E_{FTC}(SunTest) = 27\% > E_{SOL}(RPR) = 18\%$, do ponto de vista do rendimento, os reatores apresentaram melhor desempenho na sequência inversa, ou seja, *RPR* possui maior rendimento, seguido do simulador solar e, por fim, o reator UVA-Vis. Essa constatação é coerente e justifica-se pelo fato de que o cálculo de *PSTY* considera o tempo de residência necessário para alcançar a conversão desejada na reação fotocatalítica (determinado com base no valor de k' calculado experimentalmente), o volume tratado por cada reator e a quantidade de energia luminosa à qual cada sistema foi submetido.

Desse modo, como afirmam Leblebici e colaboradores (2015), é compreensível que reatores maiores alcancem maior rendimento, o que está também relacionado à eficiência de iluminação. Para reatores de pequena escala em laboratório, a potência da lâmpada geralmente não é um parâmetro otimizado. As lâmpadas são geralmente muito potentes e concentram a energia emitida num pequeno volume reacional, o que resulta em uma fração significativa da luz sendo subutilizada ou perdida, por não haver quantidade suficiente de meio para absorvê-la. Já para reatores em escala piloto ou semi-piloto, uma fração mais elevada da luz emitida é utilizada para a excitação do catalisador.

Herrmann (2010) também afirma que é importante evitar a utilização de lâmpadas sobredimensionadas, especialmente em pequenos foto-reatores, uma vez que, conforme já discutido, (i) o regime fotocatalítico é menos eficiente e (ii) efeitos colaterais podem ocorrer, principalmente os térmicos.

Na comparação entre os três ciclos de utilização do fotocatalisador no reator solar *RPR*, as considerações sobre a influência das variações de volume e diferenças de insolação nos dias de teste se confirmam, uma vez que foi verificado maior rendimento para os ciclos 1, 2 e 3, respectivamente.

10.5 Conclusões

- O teste de repetibilidade mostrou 100% de aproveitamento dos *pellets* produzidos, com variação de massa desprezível após o teste de resistência; no entanto, foram observados aumento da massa e alteração de cor em relação aos catalisadores produzidos originalmente, o que pode estar relacionado a variações de composição entre os materiais.
- Para o fotocatalisador replicado observou-se aumento da capacidade adsorptiva e diminuição da eficiência fotocatalítica no reator UVA-Vis, corroborando para a possibilidade de diferenças entre os materiais produzidos, embora o mesmo perfil de degradação, já nos primeiros minutos de reação, tenha sido verificado.
- No simulador solar, a eficiência fotocatalítica mostrou-se bem próxima à obtida para o reator UVA-Vis, enquanto o processo de fotólise obteve uma redução expressiva. Os principais motivos desta divergência podem estar relacionados à própria variação das radiações utilizadas em cada teste, já que as demais condições foram mantidas constantes.
- Nos três ciclos de reúso conduzidos no reator solar *RPR*, a eficiência obtida foi a mesma, e inferior à observada nos demais reatores; este resultado pode ser atribuído a variações de volume no reator e de insolação nos dias de testes.
- A observação do perfil cinético das reações fotocatalíticas indica que o prolongamento do experimento por tempos superiores a 4 horas seja capaz de promover maior degradação do CBZ.
- Embora a comparação entre o rendimento fotocatalítico de reatores com diferentes configurações seja uma matéria complexa, foi abordada uma referência para a obtenção do rendimento fotocatalítico no espaço-tempo para cada reator utilizado, que foi considerada mais adequada que a simples comparação entre as eficiências fotocatalíticas de cada processo.

- Os resultados obtidos mostraram-se coerentes com as premissas da referência abordada, demonstrando maior rendimento para o processo solar conduzido no *RPR*, seguido pelo simulador solar e finalmente pelo reator UVA-Vis; a comparação entre os três ciclos no *RPR* corroborou as discussões acerca das eficiências obtidas a cada reuso do catalisador, e comprovou o decaimento do rendimento a cada ciclo.

11 COMPARAÇÃO ENTRE AS PROPRIEDADES DOS MATERIAIS

11.1 Introdução

Conforme discutido no item 3.4 e confirmado na Parte I do presente trabalho, as inferências sobre os efeitos das propriedades dos materiais em seu desempenho fotocatalítico devem ser confirmadas por análises que possibilitem estabelecer uma correlação entre síntese, características e aplicabilidade dos fotocatalisadores. Desse modo, verifica-se que a relação existente entre as propriedades e a atividade dos fotocatalisadores é capaz de explicar as diferenças apresentadas nos diferentes testes fotocatalíticos realizados.

Nesse sentido, é interessante utilizar as mesmas técnicas empregadas na caracterização dos fotocatalisadores originais, a fim de estabelecer uma comparação com os novos materiais produzidos. Além das técnicas já aplicadas, a determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz}) é útil, pois possibilita prever o efeito da variação do pH da solução sobre a eficiência do processo de adsorção.

Devido às interações eletrostáticas entre o catalisador e o contaminante em solução, o pH do meio reacional pode influenciar a adsorção das moléculas do contaminante na superfície do catalisador e, conseqüentemente, a eficiência de degradação. O pH_{pcz} indica o valor de pH no qual a carga superficial das partículas é neutra e determina a influência do pH no processo de adsorção (WU *et al.*, 2008). Em valores de pH inferiores ao pH_{pcz} , as partículas de catalisador encontram-se carregadas positivamente, permitindo a adsorção de espécies aniônicas, enquanto que em valores de pH superiores ao pH_{pcz} , as partículas apresentam afinidade por espécies catiônicas (MALIK, 2004).

Outro aspecto importante é a recaracterização de catalisadores após o uso, o que possibilita verificar se ocorreu alguma alteração estrutural ou de superfície considerável nos materiais, decorrente do processo fotocatalítico, do meio reacional ou da exposição luminosa.

11.2 Objetivos

- Comparar a composição e as características morfológicas, texturais, ópticas e eletrostáticas dos novos fotocatalisadores produzidos, correlacionando o efeito das propriedades e a eficiência;
- Recaracterizar os fotocatalisadores usados, a fim de verificar a ocorrência de alterações relevantes em suas propriedades após sua utilização.

11.3 Material e Métodos

11.3.1 Caracterização das amostras

As amostras dos fotocatalisadores foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), para determinação da sua composição e morfologia; fisissorção de N₂ a 77 K e aplicação do modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET), para determinação das suas propriedades texturais; e espectroscopia de refletância difusa (DRS) na região UV-Vis, para determinação das suas propriedades ópticas.

Todas as técnicas foram aplicadas conforme descrito nos itens 5.3.1, 5.3.2 e 5.3.3, utilizando-se os mesmos equipamentos e condições. Ressalta-se que para todas as técnicas supracitadas, a fase de preparação de amostras demandou materiais pulverizados, portanto as pelotas foram cominuídas antes das análises.

Além disso, o ponto de carga zero (pH_{pcz}) dos catalisadores foi determinado de acordo com o método utilizado por Santos *et al.* (2015) e reportado por Utrilla *et al.* (2001). Realizou-se ainda a recharacterização dos fotocatalisadores usados, em termos de MEV/EDS e BET, a fim de avaliar se houve alteração de suas propriedades após o uso.

11.4 Resultados e discussão

Para fins de simplificação, estabeleceram-se as seguintes nomenclaturas para cada uma das amostras caracterizadas, modo pelo qual são referenciadas neste Capítulo:

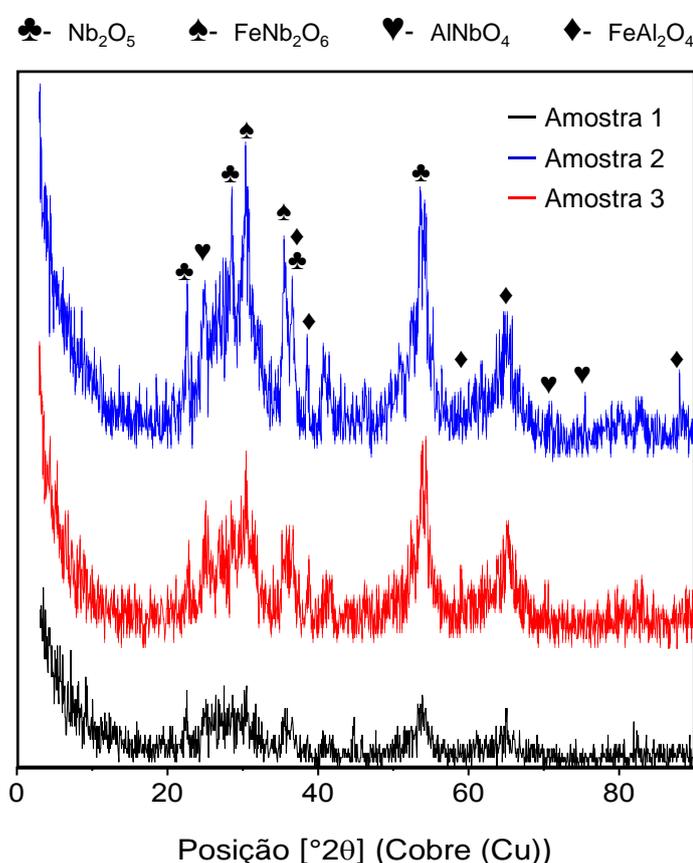
- i) Amostra 1 – catalisador C4-B sem pelotização;
- ii) Amostra 2 – catalisador C4-B com pelotização (original);
- iii) Amostra 3 – catalisador C4-B com pelotização (replicado);
- iv) Amostra 4 – catalisador C4-B com pelotização (original), usado.

11.4.1 Composição e morfologia dos fotocatalisadores

De acordo com os difratogramas obtidos para as Amostras 1, 2 e 3 (**Figura 11.1**), pode-se observar que o processo de pelotização levou a mudanças no caráter estrutural do catalisador, que adquiriu maior cristalinidade após pelotizado. Verifica-se também a formação e incorporação de óxidos de alumínio formados a partir do agente aglomerante utilizado, boehmita gel, na estrutura cristalina dos catalisadores.

A heterojunção formada nos *pellets* é composta principalmente de óxidos ternários envolvendo ferro, nióbio e alumínio, como mostrado na **Figura 11.1**. Na Amostra 1, caracterizada como amorfa, não foram detectados padrões identificáveis pelas fichas catalogadas na base de dados *PDF* do *ICDD*. No entanto, observam-se nesta amostra, ainda que discretos, alguns dos picos presentes nas Amostras 2 e 3, referentes ao pentóxido de nióbio, Nb_2O_5 , (JCPDS 07-0061) e ao óxido misto de ferro-nióbio – columbita, FeNb_2O_6 , (JCPDS 31-0644). As Amostras 2 e 3 apresentam padrões bem similares, embora a Amostra 2 tenha demonstrado caráter mais cristalino, favorecendo a identificação dos compostos, dentre os quais se destacam os óxidos mistos de alumínio-nióbio, AlNbO_4 (JCPDS 41-0347) e ferro-alumínio – hercinita, FeAl_2O_4 (JCPDS 86-2320).

Figura 11.1. Padrões de DRX para as Amostras 1, 2 e 3.



Na **Figura 11.2**, as micrografias obtidas por MEV apresentam a morfologia das Amostras 1, 2, 3 e 4, bem como o espectro de *EDS* identifica os elementos químicos presentes nas amostras. As imagens da Amostra 1 mostram um material mais denso, que contém pequenos aglomerados, bem agregados e compactados. Em comparação às Amostras 2, 3 e 4, esta amostra apresenta superfície mais lisa e menos porosa, sem grandes rugosidades.

Para as Amostras 2, 3 e 4, observam-se morfologias muito similares, o que indica, para o caso das Amostras 2 e 3, que o teste de repetibilidade proporcionou a produção de um material semelhante ao catalisador original; enquanto para o par de Amostras 2 e 4, indica a inalteração da superfície do material após o uso. As imagens revelam um aglomerado de partículas esféricas muito finas na ordem de nanômetros, que compõem uma superfície rugosa. Os grãos são agregados de partículas que coalescem desordenadamente, com aparência intermediária entre cristalina e amorfa. Esta morfologia concorda com os resultados obtidos nas análises de DRX, uma vez que nenhum dos materiais apresentou cristalinidade muito bem definida.

A identificação dos elementos químicos comprovou a incorporação do alumínio (que não estava presente na Amostra 1) à composição dos fotocatalisadores referentes às Amostras 2, 3 e 4 e revelou ainda a presença de sódio nestas amostras, que mesmo após sucessivas lavagens para remoção do hidróxido utilizado na fase de síntese da boehmita, permaneceu no produto final. Entretanto, como verificado na Parte I, a presença de sódio na composição dos catalisadores contribuiu para a sua cristalinidade e atividade fotocatalítica; portanto não caracteriza um problema, e pode até ter influenciado positivamente nas propriedades destes materiais.

A **Figura 11.3** apresenta os mapas químicos de elementos identificados na análise de EDS, sobrepostos às imagens de MEV das partículas analisadas para as Amostras 2, 3 e 4. É evidente a predominância de nióbio sobre os outros elementos presentes nos materiais, seguida por oxigênio, ferro e alumínio. A presença de sódio é irrisória se comparada aos demais elementos identificados. Quanto à distribuição, nota-se a presença bem homogênea do nióbio em todas as partículas, assim como oxigênio, ferro e sódio, embora mais dispersos. Já o alumínio apareceu mal distribuído, com regiões pontuais de maior concentração, mostrando a heterogeneidade proporcionada muito provavelmente pela mistura manual do agente aglomerante (boehmita gel) ao catalisador em pó.

A **Tabela 11.1** apresenta a distribuição mássica percentual dos elementos determinados nas Amostras 2, 3 e 4. Embora seja uma medida semi-quantitativa e pontual, é possível perceber que não houve variação considerável na composição química das três amostras. Entre as Amostras 2 e 3, a única diferença observada foi na razão mássica Fe/Nb, que passou de 25% do catalisador pelletizado original para 30% no catalisador replicado, a qual estaria relacionada a desvios logo nas primeiras etapas do processo de síntese, durante o teste de repetibilidade.

Figura 11.2. Análises de MEV/EDS para (a) Amostra 1, (b) Amostra 2, (c) Amostra 3 e (d) Amostra 4.

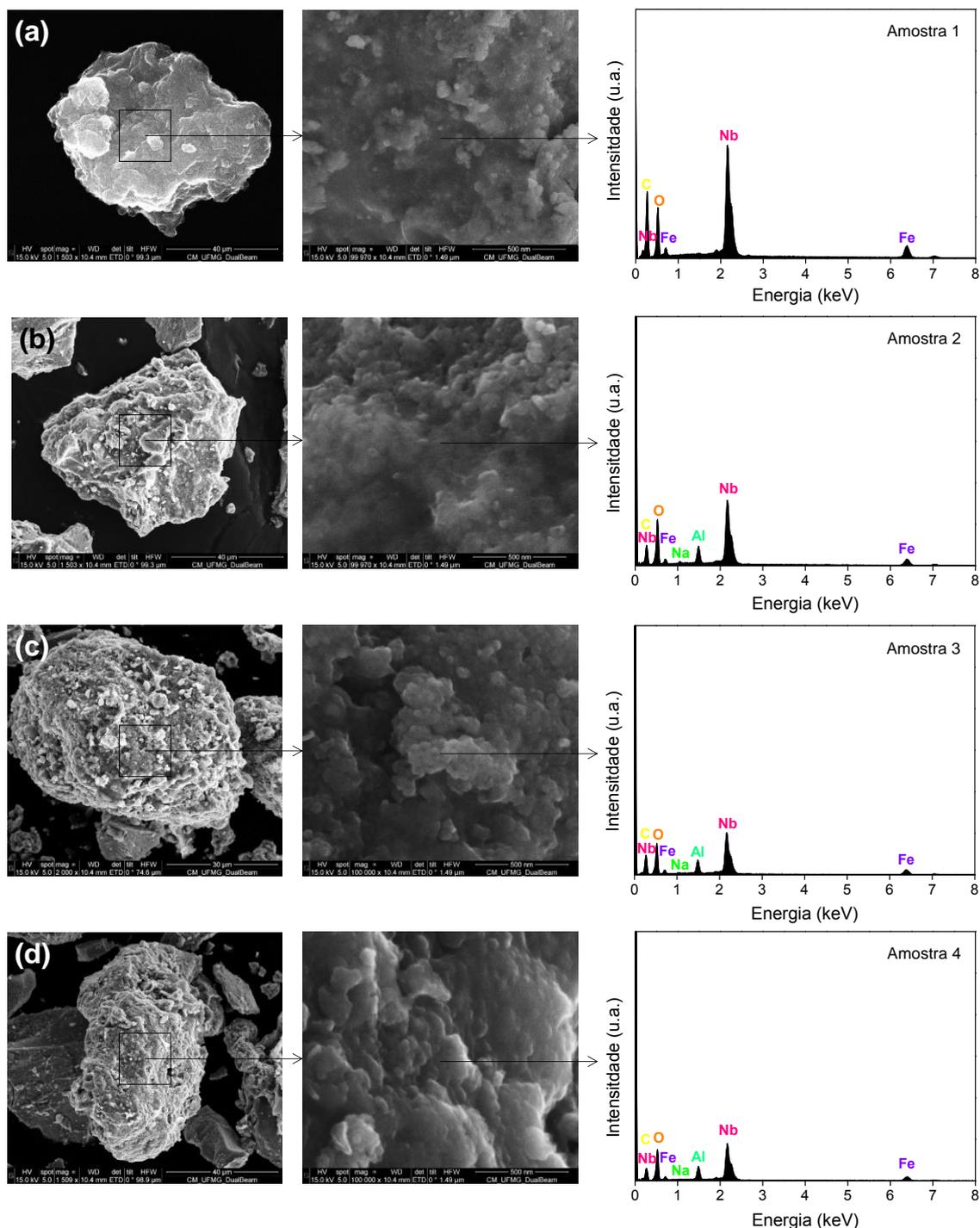
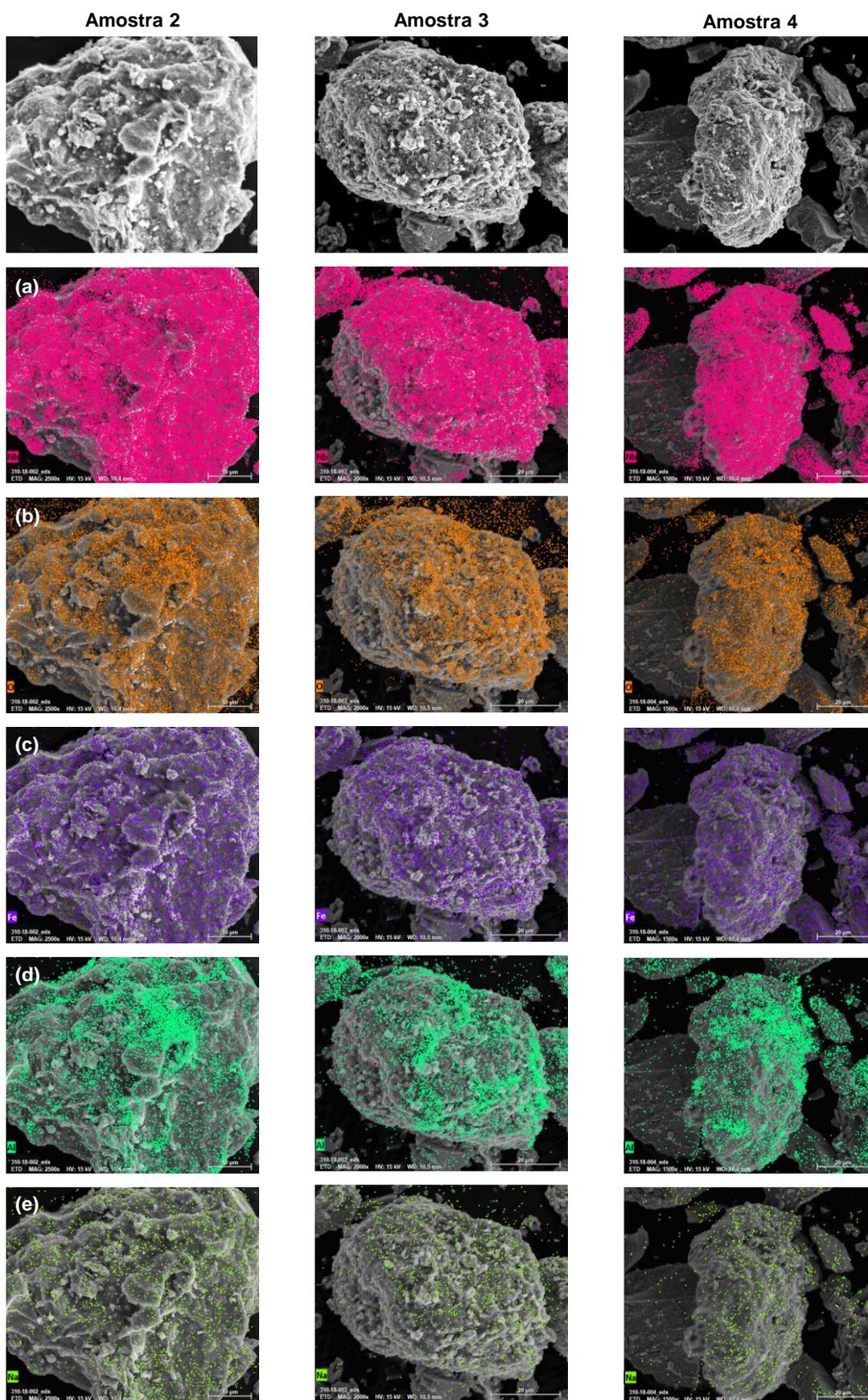


Tabela 11.1. Distribuição mássica percentual (semi-quantitativa) dos elementos nas Amostras 2, 3 e 4.

Elemento	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
Nb	59,10 %	57,23 %	56,96 %
Fe	14,61 %	16,90 %	14,44 %
Al	5,09 %	5,89 %	6,30 %
Na	0,38 %	0,43 %	0,12 %
O	20,81 %	19,55 %	22,18 %

Figura 11.3. Mapa químico de EDS sobreposto às imagens de MEV nas Amostras 1, 2 e 3 para os elementos (a) nióbio, (b) oxigênio, (c) ferro, (d) alumínio, (e) sódio.



Na comparação entre as Amostras 2 e 4, a relação mássica Fe/Nb se manteve em 25%. As variações entre os demais elementos podem ser consideradas irrelevantes. Aparentemente, o catalisador não sofreu mudanças em sua composição após o uso.

11.4.2 Propriedades texturais dos fotocatalisadores

A **Tabela 11.2** apresenta os dados de área específica, volume total de poros e diâmetro médio de poro para as Amostras 1, 2 e 4. As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ e as curvas de distribuição de poros são apresentadas na **Figura 11.4**. É importante destacar que estes resultados remetem exclusivamente aos poros intra-partícula e não consideram os poros inter-partículas que possam ter sido formados após a pelotização do catalisador, uma vez que as amostras foram pulverizadas antes das análises.

Comparando-se os resultados obtidos para as Amostras 1 e 2, constata-se que a pelotização não causou modificações consideráveis nas propriedades texturais dos fotocatalisadores, uma vez que área específica, volume total de poros e diâmetro médio de poro permaneceram praticamente constantes. Esses resultados são coerentes com o fato de se verificar eficiências de adsorção idênticas para os catalisadores pelotizado e não pelotizado (**Tabela 9.1**).

Já a comparação entre as Amostras 2 e 4 comprova que, de fato, a adsorção se mostrou irrelevante ($E_{ADS} = 2\%$), e que aparentemente não causou alterações irreversíveis na superfície do material, já que as características se mantiveram inalteradas após o uso do fotocatalisador.

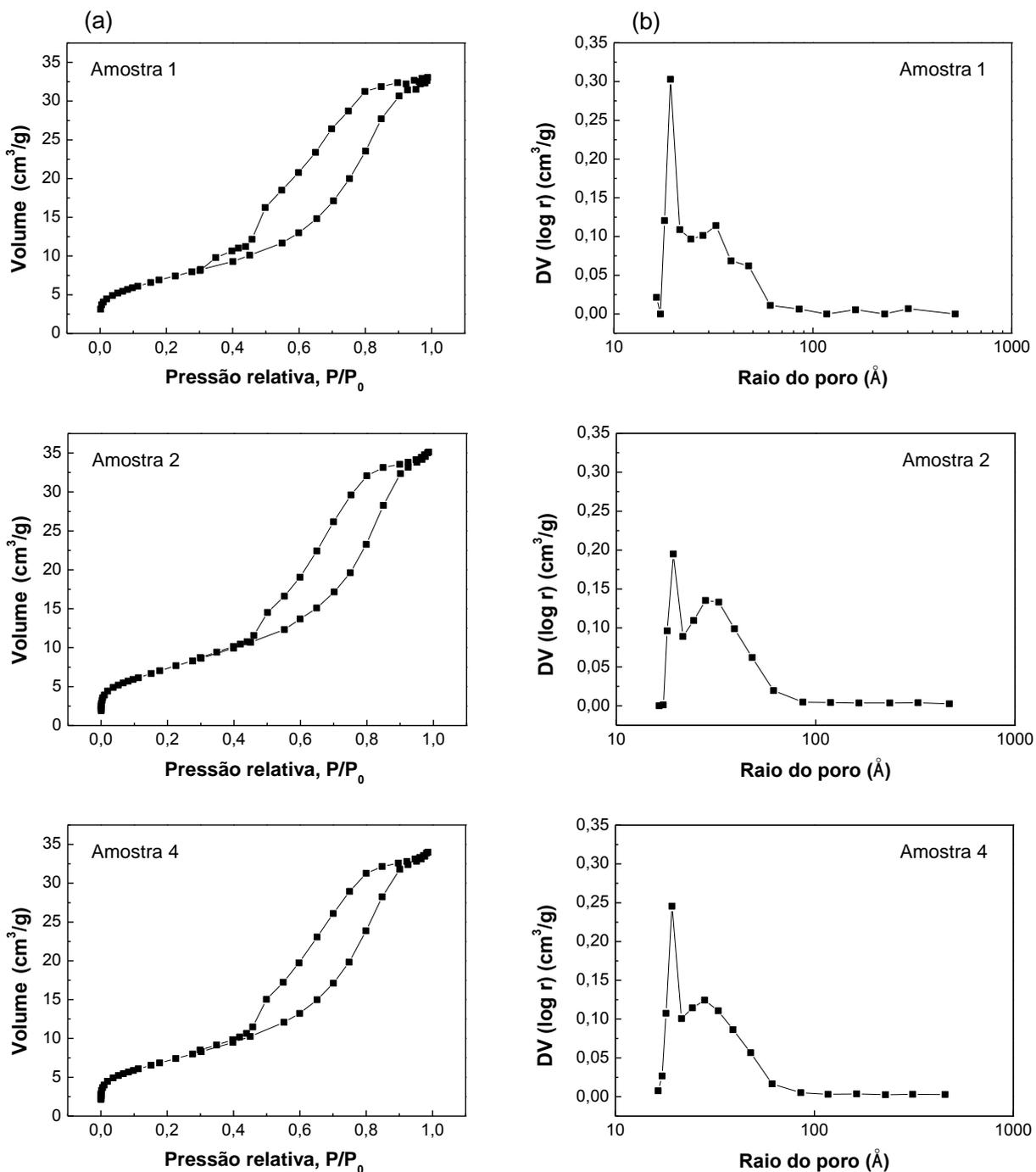
A observação das isotermas e das curvas de distribuição de poros confirma a invariância das propriedades texturais nas amostras, e a predominância de microporos em sua estrutura. A histerese do tipo H1, identificada para as três amostras (**Figura 11.4a**), é típica de aglomerados de esferas uniformes e compactadas, assim como os observados nas imagens microscópicas (**Figura 11.2**).

Tabela 11.2. Propriedades texturais das Amostras 1, 2 e 4.

Fotocatalisador	S _{BET} (m ² /g)	V _{TP} (cm ³ /g)	D _P (Å)
Amostra 1	25	0,05	79
Amostra 2	26	0,05	82
Amostra 4	25	0,05	82

S_{BET} – área específica; V_{TP} – volume total de poros; D_P – diâmetro médio de poro.

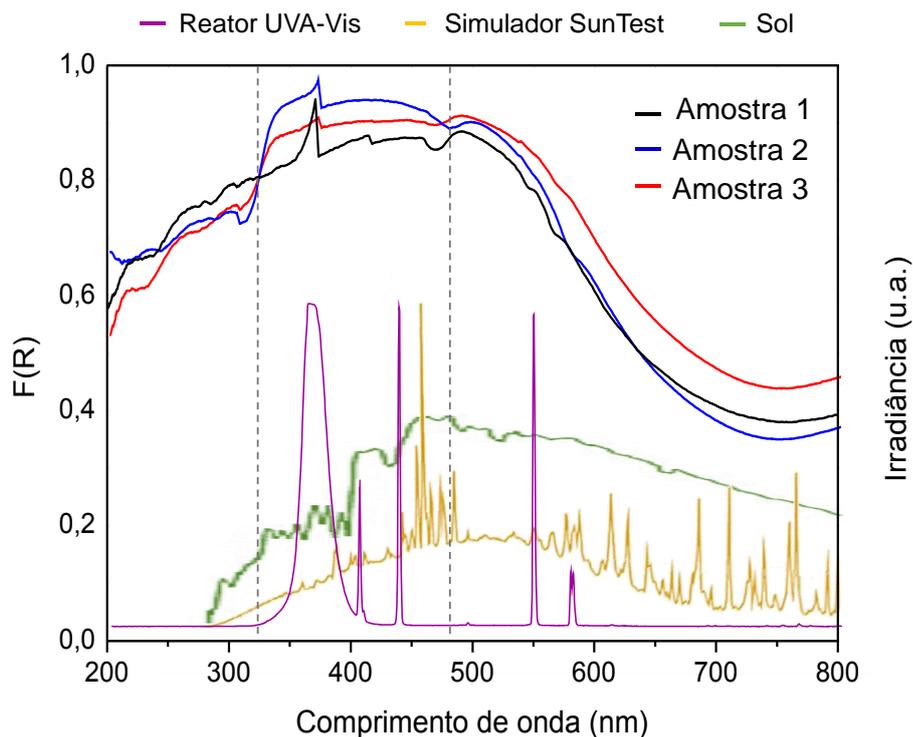
Figura 11.4. Isotermas de adsorção-desorção de N₂ (a) e distribuição de poros (b) para Amostras 1, 2 e 4.



11.4.3 Propriedades ópticas dos fotocatalisadores

A Figura 11.5 representa um diagrama comparativo dos resultados de absorção luminosa dos catalisadores (Amostras 1, 2 e 3) estimados pela função Kubelka-Munk, F(R), com os espectros de irradiação dos três tipos de reatores utilizados.

Figura 11.5. Espectro DRS UV-Vis (Kubelka Munk) para as Amostras 1, 2 e 3 e espectros de irradiância.



Primeiramente, comparando as Amostras 1 e 2, observa-se que após a pelletização do catalisador ocorre um aumento da absorção de fótons na região da faixa delimitada em cinza no diagrama, que corresponde à radiação entre aproximadamente $\lambda = 320-480$ nm, o mesmo intervalo do espectro onde se concentra a maior parte da irradiância das lâmpadas fluorescentes do reator UVA-Vis. Isto explica o aumento da eficiência de degradação do CBZ ao se comparar os resultados para o catalisador não pelletizado ($E_{FTC} = 7\%$) e o catalisador pelletizado ($E_{FTC} = 49\%$), apresentados no Capítulo 9.

Em relação à Amostra 3, nesta mesma faixa do espectro ($\lambda = 320-480$ nm) observa-se que o catalisador pelletizado replicado não alcançou a mesma capacidade de absorção luminosa apresentada pelo catalisador pelletizado original. Portanto, é coerente que para aplicação com o reator UVA-Vis, seu desempenho ($E_{FTC} = 31\%$) tenha sido inferior ao do catalisador original, conforme demonstrado no Capítulo 10, embora seja ainda superior ao do catalisador não pelletizado.

Considerando os espectros apresentados no diagrama para o simulador SunTest e para o reator solar RPR, observa-se que a maior parte da irradiância da lâmpada de xenônio e do sol está concentrada na região visível, entre $\lambda = 480-800$ nm (verificado por comparação entre as áreas sob as curvas de irradiância, antes e após a faixa de $\lambda = 480$ nm).

Paralelamente a esse fato, observa-se um decaimento na absorção de fótons pelas três amostras logo após $\lambda = 480$ nm, o que pode explicar uma menor eficiência do catalisador representado pela Amostra 3, se o desempenho dos processos solares for comparado com o obtido no reator UVA-Vis.

Ainda assim, a Amostra 3 apresentou absorção luminosa superior às Amostras 1 e 2 nesta região, o que pode indicar um melhor desempenho nos processos solares, embora testes com as outras duas amostras não tenham sido realizados. De toda forma, fica claro que a nova estrutura e composição dos fotocatalisadores pelotizados (Amostras 2 e 3) influenciou positivamente na absorção de fótons, o que representa um melhoramento dos materiais.

De fato, o desenvolvimento de heterojunções é útil para induzir a atividade fotocatalítica de semicondutores, devido a efeitos sinérgicos. Sabe-se que o acoplamento sinérgico entre os componentes de compósitos de óxidos metálicos leva a um melhor desempenho dos componentes individuais, como por exemplo o aprimoramento do uso de luz (PRIYADHARSAN *et al.*, 2017; SHANAVAS *et al.*, 2017). Os resultados encontrados também corroboram as conclusões de outros estudos, em que a análise do espectro de absorção luminosa mostrou que a energia de *bandgap* da heterojunção diminuiu com a incorporação de Al à estrutura dos fotocatalisadores, gerando maior atividade fotocatalítica sob luz visível e solar. A atividade fotocatalítica aumentada foi atribuída, entre outros fatores, à maior absorção de luz visível e à inibição da recombinação do par elétron-lacuna (AHMAD *et al.*, 2013; ALI *et al.*, 2014).

11.4.4 Ponto de carga zero dos fotocatalisadores

Na determinação do pH_{pcz} dos catalisadores, realizada para as Amostras 1 e 2, foram obtidos os resultados expressos na **Tabela 11.3**, que apresenta também os valores de pH de reação em diferentes condições experimentais. Considerando os valores de pH_{pcz} determinados e os valores de pH de cada experimento, supõe-se que o catalisador não pelotizado (Amostra 1) apresentaria afinidade por espécies aniônicas (pH de reação $< \text{pH}_{\text{pcz}}$), enquanto o catalisador pelotizado (Amostra 2), independentemente da dosagem, apresentaria afinidade por moléculas protonadas, já que em valores de pH superiores ao pH_{pcz} as partículas dos catalisadores se encontram negativamente carregadas, permitindo a adsorção de espécies catiônicas (MALIK, 2004).

Tabela 11.3. Valores de pH_{pcz} das Amostras 1 e 2 e pH reacional para diferentes condições.

Fotocatalisador	pH_{pcz}	Dosagem (g/L)	pH de reação
Amostra 1	5,7	1	5,2
		0,5	6,0
Amostra 2	5,0	1	6,2
		2	5,9
		3	6,6

No entanto, a molécula de carbendazim é predominantemente protonada apenas em valores de pH abaixo de sua constante de dissociação ($\text{pK}_{\text{a}}(\text{CBZ}) = 4,2$ a 25°C) (IUPAC, 2018), apresentando-se, portanto, em sua forma neutra em todos os experimentos. Assim, o processo de adsorção do CBZ não foi favorecido pelo pH da reação, o que explica os baixos resultados de eficiência (E_{ADS}) em todos os testes realizados e corrobora com a sugestão de que o mecanismo clássico seja a principal via de degradação do carbendazim, assim como discutido no Capítulo 9.

11.5 Conclusões

- A caracterização das amostras levou à constatação de que o processo de pelotização provocou alterações na estrutura e composição do fotocatalisador pelotizado, confirmadas pelo aumento da cristalinidade, incorporação de alumínio na forma de óxidos ternários mistos com ferro e nióbio, alteração de morfologia e do perfil de absorção luminosa dos materiais, com aumento na faixa de $\lambda = 320\text{-}480$ nm, o que explica o ganho de eficiência fotocatalítica, especialmente sob radiação UVA-Vis. Entretanto, as propriedades texturais não se alteraram, o que explica a permanência da baixa eficiência de adsorção após a pelotização.
- Comparando-se as propriedades dos fotocatalisadores pelotizados original e replicado, não foram observadas diferenças morfológicas ou de constituição; no entanto a análise semi-quantitativa dos elementos mostrou um aumento na relação mássica Fe/Nb no catalisador replicado, o que justifica as variações de massa e cor entre os fotocatalisadores, verificadas no Capítulo 8. As diferenças de absorção luminosa explicam seu desempenho inferior em relação ao catalisador pelotizado original, conforme Capítulos 9 e 10.
- Em relação ao fotocatalisador usado, não foram observadas mudanças significativas de morfologia, composição ou de propriedades texturais após sua utilização.

- A justaposição entre as propriedades ópticas dos catalisadores e os espectros de irradiação dos três tipos de reatores utilizados foi capaz de explicar os diferentes resultados de atividade fotocatalítica obtidos, demonstrando que as características dos fotocatalisadores pelotizados influenciaram positivamente na absorção de fótons, o que representa um melhoramento dos materiais.
- A determinação do ponto de carga zero para os materiais indicou que o pH reacional não favoreceu o processo de adsorção do carbendazim, confirmando a baixa capacidade adsortiva dos fotocatalisadores e a sugestão de que o mecanismo clássico seja a principal via de degradação do contaminante.

12 CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como considerações finais decorrentes das conclusões do presente trabalho, destacam-se:

- Dos 10 fotocatalisadores produzidos por diferentes rotas, um em especial (R2-A) se destacou por uma inovação no método convencional de co-precipitação, com a inclusão de uma etapa de pré-irradiação dos precursores. Considerado candidato para aplicação em fotocátalise solar, o material exibiu eficiência global no processo combinado (adsorção + fotólise + fotocátalise) de 55% nos testes com o composto modelo (azul de metileno) e radiação UVA-Vis. Sob luz solar, o desempenho do fotocatalisador aumentou para 95%.
- Embora na Parte I o trabalho de associação entre a síntese, a caracterização e os testes de fotodegradação tenha sido capaz de demonstrar uma forte correlação entre as propriedades obtidas em consequência das diferentes rotas aplicadas e o desempenho fotocatalítico dos materiais produzidos, as conclusões acerca do melhor candidato à fotocátalise solar não puderam ser propagadas para as circunstâncias da Parte II, devido à alteração do composto alvo e das condições de processo.
- Tal observação comprova que as atividades fotocatalíticas determinadas por testes com o composto modelo foram particulares para os pares de corante e fotocatalisador utilizados e corroboram a recomendação de outros pesquisadores que sugerem que os resultados obtidos para uma combinação específica de corante e fotocatalisador não devem ser generalizados.
- Portanto, entende-se que o uso de corantes como compostos modelo em fotocátalise seja uma prática em decadência e que dever ser, aos poucos, substituído pelo estudo de contaminantes reais, preferencialmente em condições as mais próximas possíveis daquelas encontradas no ambiente, o que favorece um escalonamento para aplicação prática.
- Na Parte II, a proposta de melhoramento dos fotocatalisadores de Fe/Nb a partir da pelotização com boehmita gel para degradação de um contaminante de preocupação emergente foi confirmada. O catalisador pelotizado de melhor desempenho (C4-B), aplicado na dosagem de 1 g/L, promoveu remoção de carbendazim superior a 40% logo nos primeiros 15 minutos de reação. Foram verificadas predominância do mecanismo clássico (via radicais HO•) e baixa influência da adsorção, que não foi favorecida pelo pH reacional. O fotocatalisador apresentou resistência e eficiência por três ciclos seguidos, porém com redução de desempenho a cada reutilização.

- O teste de repetibilidade produziu *pellets* com 100% de aproveitamento e variação de massa desprezível após o teste de resistência; no entanto, foram observadas alterações em suas propriedades que provocaram redução de seu desempenho. Tais resultados demonstram que na pesquisa em engenharia, o desenvolvimento de novos materiais fotocatalíticos está atrelado a um profundo conhecimento e controle de todas as etapas de síntese, caracterização e aplicação; só assim é possível transformar ciência em tecnologia aplicada.
- Finalmente, a abordagem do conceito de rendimento fotocatalítico no espaço-tempo mostrou-se adequada como referência para comparação dos diferentes reatores utilizados, demonstrando maior rendimento para o processo solar em escala semi-piloto no reator *RPR*, seguido pelo simulador solar de laboratório, e pelo reator de bancada com radiação UVA-Vis.
- Conclui-se que a viabilidade da produção de novos fotocatalisadores preservando as características obtidas em ensaios de bancada, assim como o uso de diferentes reatores e condições operacionais em laboratório e a extrapolação dos resultados para maiores escalas é ainda um desafio, especialmente para processos solares, considerando as variações climáticas intrínsecas e não controláveis envolvidas.

Como principais perspectivas para continuidade deste trabalho, sugere-se:

- Investigação da formação de subprodutos e intermediários de reação, utilizando a técnica de espectrometria de massas com ionização por *electrospray (ESI-MS)* e/ou cromatografia líquida de alta eficiência (*HPLC*), para determinação detalhada dos mecanismos de reação envolvidos no processo de fotodegradação do carbendazim pelo fotocatalisador.
- Teste com outros compostos orgânicos, tais como fármacos (furosemida, losartan potássio), hormônios (17- α -etinilestradiol, estrona) ou um marcador de contaminação urbana recente (caféina), para verificação da aplicabilidade do material produzido com diferentes contaminantes de preocupação emergente atualmente explorados pelo GruPOA, o que justificaria a continuidade de estudos sobre sua otimização e produção em larga escala.
- Pelotização do fotocatalisador clássico TiO_2 , nas mesmas condições deste estudo, para fins de comparação com a eficiência do material produzido, permitindo ponderar sobre as vantagens técnicas e econômicas do uso de novos fotocatalisadores.
- Uso do material produzido em conjunto com H_2O_2 , no intuito de verificar seu emprego como catalisador no processo foto-Fenton solar heterogêneo, o que poderia aumentar a eficiência de degradação proporcionada pelo fotocatalisador.

- Aplicação do fotocatalisador em ensaios com até 8 horas de duração e utilizando reatores solares do tipo concentradores (por exemplo, coletor parabólico composto – CPC), visando ao aumento do aproveitamento de fótons na região visível e do rendimento fotocatalítico.
- Caracterização do material produzido quanto ao magnetismo, considerando a presença significativa de ferro na amostra, a fim de avaliar a possibilidade de separação magnética para recuperação dos fotocatalisadores de modo mais prático e aplicável.

13 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMAD, M.; AHMED, E.; ZHANG, Y.; KHALID, N.R.; XU, J.; ULLAH, M.; HONG, Z. Preparation of highly efficient Al-doped ZnO photocatalyst by combustion synthesis. *Current Applied Physics*, v. 13, p. 697–704, 2013.
- ALI, Z.; ASLAM, M.; ISMAIL, I.M.I.; HAMEED, A.; HUSSAIN, S.T.; CHAUDHRY, M.N.; GONDAL, M.A. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of Al₂O₃-TiO₂ based composites. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, v. 49, n. 1, p. 125–134, 2014.
- ANANTHAKUMAR, S.; MENON, A.R.R.; PRABHAKARAN, K.; WARRIER, K.G.K. Rheology and packing characteristics of alumina extrusion using boehmite gel as a binder. *Ceramics International*, v. 27, p. 231–237, 2001.
- ANOTAI, J.; PANCHANAWAPORN, N.; BOONRATTANAKIJ, N.; LU, M.-C. Verification of competitive kinetics technique and oxidation kinetics of 2,6-dimethyl-aniline and o-toluidine by Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, v. 188, n. 1–3, p. 269–273, 2011.
- ANVISA. *Monografia C24-Carbendazim*. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/documents/117782/c24.pdf/a019eb91-b52d-492d-8140-ae82f54d5698>>. Acesso em: 24 mai 2018.
- AQUINO, S.F.; BRANDT, E.M.F.; CHERNICHARO, C.A.L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 18, n. 3, p. 187–204, 2013.
- AROUTIOUNIAN, V.M.; ARAKELYAN, V.M.; SHAHNAZARYAN, G.E.; STEPANYAN, G.M.; KHACHATURYAN, E.A.; WANG, H.; TURNER, J.A. Photoelectrochemistry of semiconductor electrodes made of solid solutions in the system Fe₂O₃-Nb₂O₅. *Solar Energy*, v. 80, p. 1098–1111, 2006.
- ATLAS. *SUNTEST CPS/CPS+ Operating Manual*. Alemanha, 1999. 32 p.
- AUVINEM, J.; WIRTANEN, L. The influence of photocatalytic interior paints on indoor air quality. *Atmos. Environ.*, v. 42, p. 4101–4112, 2008.
- BABU, R.; KELKAR, S.; KASHID, V.; ACHARY, S.N.; SALUNKE, H.G.; GUPTA, N.M. Photophysical, bandstructural, and textural properties of o-FeNbO₄ in relation to its cocatalyst-assisted photoactivity for water oxidation, *RSC Adv.*, v. 4, p. 33435–33445, 2014.
- BAE, S.; KIM, S.; LEE, S. CHOI, W. Dye decolorization test for the activity assessment of visible light photocatalysts: Realities and limitations. *Catalysis Today*, v. 224, p. 21–28, 2014.
- BERNABEU, A.; VERCHER, R.F.; SANTOS-JUANES, L.; SIMÓN, P.J.; LARDÍN, C.; MARTÍNEZ, M.A.; VICENTE, J.A.; GONZÁLEZ, R.; LLOSÁ, C.; ARQUES A.; AMAT A.M. Solar photocatalysis as a tertiary treatment to remove emerging pollutants from wastewater treatment plant effluents. *Catalysis Today*, v. 161, n. 1, p. 235–240, 2011.
- BHOI, Y.P.; NAYAK, A.K.; GOUDA, S.K.; MISHRA, B.G. Photocatalytic mineralization of carbendazim pesticide by a visible light active novel type-II Bi₂S₃/BiFeO₃ heterojunction photocatalyst. *Catalysis Communications*, v. 114, p. 114–119, 2018.
- BRANDÃO, R.F.; QUIRINO, R.L.; MELLO, V.M.; TAVARES, A.P.; PERES, A.C.; GUINHOS, F.; RUBIM, J.C.; SUAREZ, P.A.Z. Synthesis, characterization and use of Nb₂O₅ based catalysts in producing biofuels by transesterification, esterification and pyrolysis. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 20, n. 5, p. 954–966, 2009.

- BRASIL, Ministério da Saúde. *Portaria nº 2.914, de 12 de Dezembro de 2011. Dispõe sobre normas de potabilidade de água para o consumo humano*. Brasília, 2011.
- BRITES-NÓBREGA, F.F.; POLO, A.N.B.; BENEDETTI, A.M.; LEÃO, M.M.D.; SLUSARSKI-SANTANA, V.S.; FERNANDES-MACHADO, N.R.C. Evaluation of photocatalytic activities of supported catalysts on NaX zeolite or activated charcoal. *Journal of Hazardous Materials*, v. 263, p. 61–66, 2013.
- BRITES-NÓBREGA, F.F.; LACERDA, I.A.; SANTOS, S.V.; AMORIM, C.C.; SANTANA, V.S.; FERNANDES-MACHADO, N.R.C.; ARDISSON, J.D.; HENRIQUES, A.B.; LEAO, M.M.D. Synthesis and characterization of new NaX zeolite-supported Nb, Zn, and Fe photocatalysts activated by visible radiation for application in wastewater treatment. *Catalysis Today*, v. 1, p. 01–06, 2014.
- BRITES-NÓBREGA, Fernanda Freitas. *Síntese de fotocatalisadores suportados em zeólita do tipo NaX utilizando Nb, Zn e Fe para tratamento de efluentes por processo oxidativo avançado*. 2015. 163 f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.
- BURKHARDT, M.; KUPPER, T.; HEAN, S.; SCHMID, P. Release of biocides from urban areas into aquatic systems. *6th International Conference NOVATECH*, p. 1483–1489, 2007.
- BYE, G.C.; ROBINSON, J.G. Crystallization processes in aluminium hydroxide gels. *Colloid and Polymer Science*, v. 198, n. 1, p. 53–60, 1964.
- CAGNOLI, M.V.; ALVAREZ, A.M.; GALLEGOS, N.G.; BENGGOA, J.F.; SOUZA, C.D.D.; SCHMAL, M.; MARCHETTI, S.G. Mössbauer and XPS spectroscopies studies of SMSI effect on Fe/Nb₂O₅ catalysts for the Fischer–Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General*, v. 326, p. 113–119, 2007.
- CARRA, I.; SANTOS-JUANES, L.; FERNÁNDEZ, F.G.A.; 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, p. 322–329, 2014.
- CARVALHO, P.S.L.; SILVA, M.M.; ROCIO, M.A.R.; MOSZKOWICZ, J. *Minério de ferro*. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 39, p. 197–233, mar 2014.
- CASTRO, D.C.; CAVALCANTE, R.P.; JORGE, J.; MARTINES, M.A.U.; OLIVEIRA, L.C.S.; CASAGRANDE, G.A.; MACHULEK-JR, A. Synthesis and characterization of mesoporous Nb₂O₅ and its application for photocatalytic degradation of the herbicide methylviologen. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 27, n. 2, p. 303–313, 2016.
- CASTRO, R.H.R. *Estudo da influência de aditivos na transformação de fase gama-alfa da alumina*. 2005. 109 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2005.
- CHANG, F.; XIE, Y.; LI, C.; CHEN, J.; LUO, J.; HU, X.; SHEN, J. A facile modification of g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic activity for degradation of methylene blue. *Applied Surface Science*, v. 280, p. 967–974, 2013.
- CHÁVEZ-URBIOLA, I.R.; RAMÍREZ-BON, R.; VOROBIEV, Y.V. The transformation to cadmium oxide through annealing of cadmium oxide hydroxide deposited by ammonia-free SILAR method and the photocatalytic properties. *Thin Solid Films*, v. 592, p. 110–117, 2015.
- CHEN, X.; SHEN, S.; GUO, L.; MAO, S. S. Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation. *Chemical Reviews*, v. 110, n. 11, p. 6503–6570, 2010.

CHUNG, C.W.; CHUN, J.; WANG, G.; UM, W. Effects of iron oxides on the rheological properties of cementitious slurry. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 453, p. 94–100, 2014.

CIOLA, R. *Fundamentos da Catálise*. EDUSP/Moderna: São Paulo, 1981. 377 p.

COEY, J.M.D. Clay minerals and their transformations studied with nuclear techniques: the contribution of Mössbauer spectroscopy. *Atom Energy Rev.*, v. 18, p. 73–124, 1980.

COSTA, E.P. *Degradação de carbendazim em água por foto-Fenton solar em um fotorreator semipiloto do tipo RPR*. 2017. 88 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

COSTA, E.P.; BOTTREL, S.E.C.; STARLING, M.C.V.M.; LEÃO, M.M.D.; AMORIM, C.C. Degradation of carbendazim in water via photo-Fenton in Raceway Pond Reactor: assessment of acute toxicity and transformation products. *Environmental Science and Pollution Research International*, In Press, p. 1–13, 2018. <<https://doi.org/10.1007/s11356-018-2130-z>>.

DAVIDSON, M.W. *Education in Microscopy and Digital Imaging: Fundamentals of Mercury Arc Lamps*. Review Article. Carl Zeiss Microscopy Online Campus, The Florida State University, FL. Disponível em: <<http://zeiss-campus.magnet.fsu.edu/articles/lightsources/mercuryarc.html>> Acesso em: 19 dez 2016.

DAVIDSON, M.W.; SPRING, K.R. *Molecular Expressions: Sources of Visible Light*. The Florida State University, FL, 2015. Disponível em: <<https://micro.magnet.fsu.edu/primer/lightandcolor/lightsourcesintro.html>> Acesso em: 18 dez 2016.

DI PAOLA, A.; GARCÍA-LÓPEZ, E.; MARCÌ, G.; PALMISANO, L. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 211–212, p. 3–29, 2012.

DIJKSTRA, M.F.J.; MICHORIUS, A.; BUWALDA, H.; PANNEMAU, H.J.; WILKELMAN, J.G.M.; BEENACKERS, A.A.C.M. Comparison of the efficiency of immobilized and suspended systems in photocatalytic degradation. *Catalysis Today*, v. 66, n. 2-4, p. 487–494, 2001.

DOERFLER, W.; HAUFFE, K. Heterogeneous photocatalysis I: The influence of oxidizing and reducing gases on the electrical conductivity of dark and illuminated zinc oxide surfaces. *Journal of Catalysis*, v. 3, p. 156–170, 1964a.

DOERFLER, W.; HAUFFE, K. Heterogeneous photocatalysis II: The mechanism of the carbon monoxide oxidation at dark and illuminated zinc oxide surfaces. *Journal of Catalysis*, v. 3, p. 171–178, 1964b.

DONG, P.; XI, X.; HOU, G. Chapter 8: Typical Non-TiO₂-Based Visible-Light Photocatalysts. *Semiconductor Photocatalysis - Materials, Mechanisms and Applications*. Beijing: IntechOpen, 2016. p. 209–229.

DUAN, T.; CHEN, Y.; WEN, Q.; DUAN, Y. Enhanced electrocatalytic activity of nano-TiN composited Ti/Sb-SnO₂ electrode fabricated by pulse electrodeposition for methylene blue decolorization. *RSC Adv.*, v. 4, p. 57463–57475, 2014.

DUJAKOVIC, N.; GRUJIC, S.; RADISIC, M.; VASILJEVIC, T.; LAUSEVIC, M. Determination of pesticides in surface and ground waters by liquid chromatography-electrospray-tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, v. 678, n. 1, p. 63–72, 2010.

- FOGLER, S.H. *The Elements of Chemical Kinetics and Reactor Calculations: a Self-paced Approach*. 1. ed. Prentice-Hall: New Jersey, 1974. 497 p.
- FREITAS, V.A.A.; MAIA, L.A.; BELARDINELLI, R.E.; ARDISSON, J.D.; PEREIRA, M.C.; OLIVEIRA, L.C.A. Magnetic iron species highly dispersed over silica: use as catalysts for removal of pollutants in water. *Environmental Science and Pollution Research International*, v. 24, p. 6114–6125, 2017.
- FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, v. 238, p. 37–38, 1972.
- GEOSUN. Solar Maps. *World: GHI*. 2013. Disponível em: <<http://geosun.co.za/wp-content/uploads/2014/10/GHI-Solar-map-World.png>> Acesso em: 16 jan 2017.
- GHORAI, T.K. Synthesis of spherical mesoporous titania modified iron-niobate nanoclusters for photocatalytic reduction of 4-nitrophenol. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 4, p. 133–143, 2015.
- GUO, H.; ZHU, Y.; QIU, S.; LERCHER, J.A.; ZHANG, H. Coordination Modulation Induced Synthesis of Nanoscale $\text{Eu}_{1-x}\text{Tb}_x$ -Metal-Organic Frameworks for Luminescent Thin Films. *Adv. Mater.*, v. 22, p. 4190–4192, 2010.
- HALLING-SORENSEN, B.; NORS-NIELSEN, S.; LANZKY, P.F.; INGERSLEV, F.; HOLTEN-LUTZHOFT, H.C.; JORGENSEN, S.E. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment: A review. *Chemosphere*, v. 36, n. 2, p. 357–393, 1998.
- HASHEMZADEH, F.; RAHIMI, R.; GHAFFARINEJAD, A. Mesoporous nanostructures of Nb_2O_5 obtained by an EISA route for the treatment of malachite green dye-contaminated aqueous solution under UV and visible light irradiation. *Ceramics International*, v. 40, n. 7, p. 9817–9829, 2014.
- HATCHARD, C.G.; PARKER, C.A. A New Sensitive Chemical Actinometer. II. Potassium Ferrioxalate as a Standard Chemical Actinometer. *Proc. R. Soc. Lond. A*, v. 235, p. 518–536, 1956.
- HECHT, H.G. The Interpretation of Diffuse Reflectance Spectra. *Journal of Research of the National Bureau of Standards – A: Physics and Chemistry*, v. 80A, n. 4, p. 567–583, 1976.
- HENDERSON, M.A. A surface science perspective on photocatalysis. *Surface Science Reports*, v. 66, n. 6–7, p. 185–297, 2011.
- HERRMANN, J-M. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 99, p. 461–468, 2010.
- HWANG, J.H.; CHURCH, J.; LEE, S.J.; PARK, J.; LEE, W.H. Use of Microalgae for Advanced Wastewater Treatment and Sustainable Bioenergy Generation. *Environmental Engineering Science*, v. 33, n. 11, p. 1–16, 2016.
- ISO 10678:2010. *Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics): Determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation of methylene blue*. ISO: Geneva, 2010. 12 p.
- IUPAC. *Carbendazim*. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/116.htm>>. Acesso em: 24 mai 2018.
- JACOB, K.T.; SHEKHAR, C.; VINAY, M. Thermodynamic Properties of Niobium Oxides. *J. Chem. Eng. Data*, v. 55, p. 4854–4863, 2010.

- JCGM 200:2012. *International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM)*. 3. ed. JCGM: France, 2012. 12 p.
- JEHNG, J.; WACHS, I.E. Niobium Oxide Solution Chemistry. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 22, p. 83–89, 1991.
- JIANG, J.Q.; ZHOU, Z.; SHARMA, V.K. Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micropollutants in waste water: A review from global views. *Microchemical Journal*, v. 110, p. 292–300, 2013.
- JO, W.K.; TAYADE, R.J. New Generation Energy-Efficient Light Source for Photocatalysis: LEDs for Environmental Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 53, p. 2073–2084, 2014.
- KABIR, M. F.; VAISMAN, E.; LANGFORD, C. H.; KANTZAS, A. Effects of hydrogen peroxide in a fluidized bed photocatalytic reactor for wastewater purification. *Chemical Engineering Journal*, v. 118, n. 3, p. 207–212, 2006.
- KARCHES, M.; MORSTEIN, M.; VON ROHR, P.R.; POZZO, R.L.; GIOMBI, J.L.; BALTANÁS, M.L. Plasma-CVD-coated glass beads as photocatalyst for water decontamination. *Catalysis Today*, v. 72, n. 3–4, p. 267–279, 2002.
- KAUR, T.; TOOR, A.P.; WANCHOO, R.K. Parametric study on degradation of fungicide carbendazim in dilute aqueous solutions using nano TiO₂. *Desalination and Water Treatment*, v. 54, p. 122–131, 2014.
- KAUR, T.; SRAW, A.; TOOR, A.P.; WANCHOO, R.K. Utilization of solar energy for the degradation of carbendazim and propiconazole by Fe doped TiO₂. *Solar Energy*, v. 125, p. 65–76, 2016.
- KONG, L.H.; GAO, Y.L.; SONG, T.T.; ZHAI, Q.J. Structure and magnetic properties of Nb-doped FeZrB soft magnetic alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 323, p. 2165–2169, 2011.
- KRUK, M.; JARONIEC, M. Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials. *Chem. Mater.*, v. 13, p. 3169–3183, 2001.
- KUMAR, S.; SHARMA, V.; BHATTACHARYYA, K.; KRISHNAN, V. Synergetic effect of MoS₂-RGO doping to enhance the photocatalytic performance of ZnO nanoparticles. *New J. Chem.*, v. 40, p. 5185–5197, 2016.
- KUNG, H.H.; KO, E.I. Preparation of oxide catalysts and catalyst supports: a review of recent advances. *Chemical Engineering Journal*, v. 64, p. 203–214, 1996.
- KUO, W.S.; HO, P.H. Solar photocatalytic decolorization of methylene blue in water. *Chemosphere*, v. 45, p. 77–83, 2001.
- KUPPER, T.; PLAGELLAT, C.; BRÄNDLI, R.C.; DE ALENCASTRO, L.F.; GRANDJEAN, D.; TARRADELLAS, J. Fate and removal of polycyclic musks, UV filters and biocides during wastewater treatment. *Water Research*, v. 40, n. 14, p. 2603–2612, 2006.
- LAM, M.W.; YOUNG, C.J.; MABURY, S.A. Aqueous photochemical reaction kinetics and transformations of fluoxetine. *Environmental Science and Technology*, v. 39, p. 513–522, 2005.
- LARUMBE, S., MONGE, M.; GÓMEZ-POLO, C. Comparative study of (N, Fe) doped TiO₂ photocatalysts. *Applied Surface Science*, v. 327, p. 490–497, 2015.
- LEBLEBICI, M.E.; STEFANIDIS, G.D.; VAN GERVEN, T. Comparison of photocatalytic space-time yields of 12 reactor designs for wastewater treatment. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 97, p. 106–111, 2015.

- LEPP, H. Stages in the oxidation of magnetite. *Am. Mineral.*, v. 42, p. 679–681, 1957.
- LI, D.; ZHENG, H.; WANG, Q.; WANG, X.; JIANG, W.; ZHANG, Z.; YANG, Y. A novel double-cylindrical-shell photoreactor immobilized with monolayer TiO₂-coated silica gel beads for photocatalytic degradation of Rhodamine B and Methyl Orange in aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, v. 123, p. 130–138, 2014.
- LIANG, X.; ZHONG, Y.; ZHU, S.; MA, L.; YUAN, P.; ZHU, J.; HE, H.; JIANG, Z. The contribution of vanadium and titanium on improving methylene blue decolorization through heterogeneous UV-Fenton reaction catalyzed by their co-doped magnetite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 199–200, p. 247–254, 2012.
- LIM, M.; ZHOU, Y.; GUO, Y.; SUN, C.; WOOD, B.; WANG, L.; HULICOVA-JURCAKOVA, D. ZOU, J.; RUDOLPH, V.; LU, G. Q. M. Visible-light photoresponsive heterojunctions of (Nb–Ti–Si) and (Bi/Bi–O) nanoparticles. *Electrochemistry Communications*, v. 11, n. 3, p. 509–514, 2009.
- LIMA, J.M.G. *Relatório Técnico 20 - Perfil da Mineração do Nióbio*. Ministério de Minas e Energia, Brasil, 2010.
- LIMA, M.B.; TERCINI, M.B.; YOSHIMURA, H.N. Síntese de boehmita por tratamento hidrotérmico usada como ligante inorgânico para pó de alumina. *Anais do 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 1º Congresso Latino-Americano de Cerâmica, IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials*. Curitiba, PR. p. 696–707, 2012.
- LIN, X.; WU, M.; WANG, Y.; HAGFELDT, A.; MA, T. Novel counter electrode catalysts of niobium oxides supersede Pt for dye-sensitized solar cells (Electronic Supplementary Material). *Chem. Commun.*, v. 47, p. 11489–11491, 2011.
- LOEWY, M.; KIRS, V.; CARVAJAL, G.; VENTURINO, A.; PECHEN DE D'ANGELO, A.M. Groundwater contamination by azinphos methyl in the Northern Patagonic Region (Argentina). *Science of the Total Environment*, v. 225, n. 3, p. 211–218, 1999.
- LOOS, R.; TAVAZZI, S.; PARACCHINI, B.; CANUTI, E.; WEISSTEINER, C. Analysis of polar organic contaminants in surface water of the northern Adriatic Sea by solid-phase extraction followed by ultrahigh-pressure liquid chromatography-QTRAP® MS using a hybrid triple-quadrupole linear ion trap instrument. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 405, n. 18, p. 5875–5885, 2013.
- LOPES, O.F.; MENDONÇA, V.R.; SILVA, F.B.F.; PARIS, E.C. RIBEIRO, C. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. *Química Nova*, v. 38, n. 1, p. 106–117, 2015.
- LOWELL, S.; SHIELDS, J.E.; THOMAS, M.A.; THOMMES, M. *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*. Springer Science+Business Media: New York, 2004.
- MAILLER, R.; GASPERI, J.; COQUET, Y.; DESHAYES, S.; ZEDEK, S.; CREN-OLIVÉ, C.; CARTISER, N.; EUDES, V.; BRESSY, A.; CAUPOS, E.; MOILLERON, R.; CHEBBO G.; ROCHER, V. Study of a large scale powdered activated carbon pilot: Removals of a wide range of emerging and priority micropollutants from wastewater treatment plant effluents. *Water Research*, v. 72, p. 315–330, 2015.
- 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.

- MALIK, P.K. Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, v. 113, p. 81–88, 2004.
- MARCELINO, R.B.P. *Development and application of solar photocatalytic surfaces for environmental remediation*. 2018. 174 f. Qualificação (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.
- MARCELINO, R.B.P.; QUEIROZ, M.T.A.; AMORIM, C.C.; LEÃO, M.M.D.; BRITES-NÓBREGA, F.F. Solar energy for wastewater treatment: review of international technologies and their applicability in Brazil. *Environmental Science and Pollution Research International*, v. 22, p. 762–773, 2014.
- MARQUES, R.G.; FERRARI-LIMA, A.M.; SLUSARSKI-SANTANA, V.; FERNANDES-MACHADO, N.R.C. Ag₂O and Fe₂O₃ modified oxides on the photocatalytic treatment of pulp and paper wastewater. *Journal of Environmental Management*, v. 195, n. 2, p. 242–248, 2016.
- MARSCHALL, R.; WANG, L. Non-metal doping of transition metal oxides for visible-light photocatalysis. *Catalysis Today*, v. 225, p. 111–135, 2014.
- MARTINS, F.F.; PEREIRA, E.B.; ABREU, S.L.; COLLE, S. *Brazilian Atlas for Solar Energy Resource: Swera Results*. Proceedings of ISES Solar World Congress 2007: Solar Energy and Human Settlement. Beijing, China, 18-21 Sep 2007. p. 2651–2655, 2007.
- MARTINS, F.R.; PEREIRA, E.B.; SILVA, S.A.B.; ABREU, S.L.; COLLE, S. Solar energy scenarios in Brazil, Part one: Resource assessment. *Energy Policy*, v. 36, p. 2853–2864, 2008.
- MCQUARRIE, D.A.; SIMON, J.D. *Physical Chemistry: A Molecular Approach*. Univ. Science Books, 1997.
- 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, p. 434–441, 2006.
- MILLS, A.; HEPBURN, J.; HAZAFY, D.; O’ROURKE, C.; WELLS, N.; KRYSA, J.; BAUDYS, M.; ZLAMAL, M.; BARTKOVA, H.; HILL, C.E.; WINN, K.R.; SIMONSEN, M.E.; SØGAARD, E.G.; BANERJEE, S.; FAGAN, R.; PILLAI, S.C. Photocatalytic activity indicator inks for probing a wide range of surfaces. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 290, p. 63–71, 2014.
- MILLS, A.; HILL, C.; ROBERTSON, P.K.J. Overview of the current ISO tests for photocatalytic materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 237 p. 7–23, 2012.
- MONTAGNER, C. C.; PASCHOALINO, M. P.; JARDIM, W. F. *Aplicação da fotocatalise heterogênea na desinfecção de água e ar: Caderno temático. Volume 04*. Unicamp: Campinas, fev 2005. Apostila. 17 p.
- MONTAGNER, C.C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R.D.; JARDIM, W.F.; JARDIM, I.C.S.F.; UMBUZEIRO, G.A. Trace analysis of pesticides and an assessment of their occurrence in surface and drinking waters from the State of São Paulo (Brazil). *Analytical Methods*, v. 6, n. 17, p. 6668–6677, 2014.
- MORAES, S.L.; KAWATRA, S.K. Avaliação do uso de combinações de aglomerantes na pelletização de concentrado de magnetita pela tecnologia de aglomeração em tambor (balling drum). *Tecnol. Metal. Mater. Miner*, v.8, n. 3, p. 168–173, 2011.

- MOREIRA, R.F.P.M. *Catálise Ambiental: Fotocatálise Heterogênea*. UFSC: Santa Catarina, out-nov 2015. Apostila. 158 p.
- MUKHERJEE, P.S.; RAY, A.K. Major Challenges in the Design of a Large-Scale Photocatalytic Reactor for Water Treatment. *Chemical Engineering & Technology*, v. 22, n. 3, p. 253-260, 1999.
- MUROV, S.L.; CARMICHAEL, I.; HUG, G.L. *Handbook of Photochemistry*, 2. ed., Marcel Dekker Inc.: New York, 1993.
- MUSIC, S.; DRAGCEVIC, D.; POPOVIC, S.; VDOVIC, N. Microstructural properties of boehmite formed under hydrothermal conditions. *Materials Science and Engineering B*, v. 52, n. 2-3, p. 145–153, 1998.
- NIPPES, R.P.; SILVA, F.A.; FERNANDES, N.R.C.; GIMENES, M.L. Produção e caracterização de carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar aglomerado com boemita gel. *Anais do 19º Congresso Brasileiro de Catálise e IX Congresso Mercosul de Catálise*. Ouro Preto, MG. p. 1–5, 2017.
- NUSSBAUM, M.; SHAHAM-WALDMANN N.; PAZ, Y. Synergistic photocatalytic effect in Fe,Nb-doped BiOCl. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 290, p. 11–21, 2014.
- OHTANI, B. Photocatalysis A to Z: What we know and what we do not know in a scientific sense. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 11, p. 157–178, 2010.
- OLIVEIRA, L.C.A.; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M.C.; RAMALHO, T.C.; FABRIS, J.D.; PEREIRA, M.C.; SAPAG, K. A new catalyst material based on niobia/iron oxide composite on the oxidation of organic contaminants in water via heterogeneous Fenton mechanisms, *Applied Catalysis A: General*, v. 316, p. 117–124, 2007a.
- OLIVEIRA, L.C.A.; RAMALHO, T.C.; GONÇALVES, M.; CEREDA, F.; CARVALHO, K.T.; NAZZARRO, M.S.; SAPAG, K. Pure niobia as catalyst for the oxidation of organic contaminants: Mechanism study via ESI-MS and theoretical calculations. *Chemical Physics Letters*, v. 446, p. 133–137, 2007b.
- OLIVEIRA, L.C.A.; ZAERA, F.; LEE, I.; LIMA, D.Q.; RAMALHO, T.C.; SILVA, A.C.; FONSECA, E.M.B. Nb-doped hematites for decomposition of isopropanol: Evidence of surface reactivity by in situ CO adsorption. *Applied Catalysis A: General*, v. 368, p. 17–21, 2009.
- OLIVEIRA, L.C.A.; RAMALHO, T.C.; GONÇALVES, M.; CEREDA, F.; CARVALHO, K.T.; NAZZARRO, M.S.; SAPAG, K. Pure niobia as catalyst for the oxidation of organic contaminants: Mechanism study via ESI-MS and theoretical calculations. *Chemical Physics Letters*, v. 446, p. 133–137, 2017.
- OPPENLÄNDER, T. *Photochemical Purification of Water and Air*, VCH: Wiley, 2003. p. 368.
- PADILLA, I.; LÓPEZ-ANDRÉS, S.; LÓPEZ-DELGADO, A. Effects of Different Raw Materials in the Synthesis of Boehmite and γ - and α -Alumina. *Journal of Chemistry*, p. 1–6, 2016.
- PANCHENKOV, G.M.; LEBEDEV, V.P. *Chemical Kinetics and Catalysis*. 1. ed. Mir Publishers: Moscow, 1976. 645 p.
- PANG, Y.L.; LIM, S.; ONG, H.C.; CHONG, W.T. Research progress on iron oxide-based magnetic materials: Synthesis techniques and photocatalytic applications. *Ceramics International*, v. 42, p. 9–34, 2016.

- PARK, D.W.; KIM, B.G.; KIM, M.I.; KIM, I.; WOO, H.C. Production of ammonium thiosulfate by the oxidation of hydrogen sulfide over Nb-Fe mixed oxide catalysts. *Catalysis Today*, v. 93–95, p. 235–240, 2004.
- PARTRIDGE, M. *The mid PhD slump*. Disponível em: <<http://errantscience.com/blog/2018/07/11/the-mid-phd-slump/>> Acesso em: 14 jul 2018.
- PASCOAL, S. A.; LIMA, C. A. P.; SOUSA, J. T.; LIMA, G. G. C.; VIEIRA F. F. Aplicação de radiação UV artificial e solar no tratamento fotocatalítico de efluentes de curtume. *Química Nova*, v. 30, n. 5, p. 1082–1087, 2007.
- PEI, J.; MA, W.; LI, R.; LI, Y.; DU, H. Preparation and Photocatalytic Properties of TiO₂-Al₂O₃ Composite Loaded Catalysts. *Journal of Chemistry*, p. 1–7, 2015.
- PENG, L.; XIE, Y.; LU, Z.; FAN, H.; WANG, D. Synthesis, photoelectric properties and photocatalytic activity of the Fe₂O₃/TiO₂ heterogeneous photocatalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 12, n. 28, p. 8033–8041, 2010.
- PEREIRA-JR, R.F. *Nióbio: Sumário Mineral 2014*. Departamento Nacional de Produção Mineral. Ministério de Minas e Energia, Brasil. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/niobio-sumario-mineral-2014/view/>> Acesso em: 03 jan 2017.
- PIMENTEL, M.F.; NETO, B.B. Calibração: uma revisão para químicos analíticos. *Química Nova*, v. 19, n. 3, p. 268–277, 1996.
- POURAN, S.R.; AZIZ, A.R.A.; DAUD, W.M.A.W.; EMBONG, Z. Niobium substituted magnetite as a strong heterogeneous Fenton catalyst for wastewater treatment. *Applied Surface Science*, v. 351, p. 175–187, 2015.
- PRABHAKARAN, K.; ANANTHAKUMAR, S.; PAVITHRAN, C. Gel casting of alumina using boehmite as a binder. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 19, p. 2875–2881, 1999.
- 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. *Appl. Catal. B: Environ.*, v. 82, p. 219–224, 2008.
- PRIYADHARSAN, A.; VASANTHAKUMAR, V.; KARTHIKEYAN, S.; RAJ, V.; SHANAVAS, S.; ANBARASAN, P.M. Multi-functional properties of ternary CeO₂/SnO₂/rGO nanocomposites: Visible light driven photocatalyst and heavy metal removal. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 346, p. 32–45, 2017.
- QAMAR, M.; MERZOUGUI, B.; ANJUM, D.; HAKEEM S.; YAMANI, Z. H; BAHNEMANN, D. Synthesis and photocatalytic activity of mesoporous nanocrystalline Fe-doped titanium dioxide. *Catalysis Today*, v. 230, p. 158–165, 2014.
- RABA, A.M.; BAUTISTA-RUÍZ, J.; JOYA, M.R. Synthesis and structural properties of niobium pentoxide powders: A comparative study of the growth process. *Materials Research*, v. 19, n. 6, p. 1381–1387, 2016.
- RABIET, M.; MARGOUM, C.; GOUY, V.; CARLUER, N.; COQUERY, M. Assessing pesticide concentrations and fluxes in the stream of a small vineyard catchment: Effect of sampling frequency. *Environmental Pollution*, v. 158, n. 3, p. 737–748, 2010.
- RATOVA, Marina. *Enhanced Properties of photocatalytic Titania Thin Films via Doping During Magnetron Sputter Deposition*. 2013. 212 f. Thesis (PhD Degree in Science and Engineering) – School of Engineering, Manchester Metropolitan University, Manchester, UK, 2013.

- REZENDE, C.C.; NETO, J.L.; SILVA, A.C.; LIMA, V.M.; PEREIRA, M.C.; OLIVEIRA, L.C.A. Synthesis and characterization of iron/niobium composites: Catalyst for dye wastewater treatments. *Catalysis Communications*, v. 26, p. 209–213, 2012.
- RIBEIRO, A.C.A.; DORES, E.F.G.D.; AMORIM, R.S.S.; LOURENCETTI, C. Resíduos de pesticidas em águas superficiais de área de nascente do rio São Lourenço – MT: validação de método por extração em fase sólida e cromatografia líquida. *Química Nova*, v. 36, n. 2, p. 284–290, 2013.
- RIBEIRO, M.C.M. *Avaliação da Possibilidade de Reuso de Efluentes Têxteis após Tratamento Complementar com Processos Oxidativos Avançados*. 2009. 93 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.
- ROCHA, N.H. *Aplicação de sistema combinado: lodos ativados e foto-Fenton solar para remoção da atividade estrogênica de 17- α -etinilestradiol e estrona*. 2017. 93 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.
- ROCHKIND, M.; PASTERNAK, S.; PAZ, Y. Using dyes for evaluating photocatalytic properties: a critical review. *Molecules*, v. 20, p. 88–110, 2014.
- 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.
- SAGAWA, G.; BRANDI, R.J.; BAHNEMANN, D.; CASSANO, A.E. Photocatalytic reactors for treating water pollution with solar illumination. I: A simplified analysis for batch reactors. *Chemical Engineering Science*, v. 58, p. 2587–2599, 2003.
- SAIEN, J.; KHEZRIANJOO, S. Degradation of the fungicide carbendazim in aqueous solutions with UV/TiO₂ process: Optimization, kinetics and toxicity studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 157, p. 269–276, 2008.
- SANG, Y.; LIU, H.; UMAR, A. Photocatalysis from UV/Vis to Near-Infrared Light: Towards Full Solar-Light Spectrum Activity. *ChemCatChem*, v. 7, p. 559–573, 2015.
- SANTOS, S.V.; AMORIM, C.C.; ANDRADE, L.N.; CALIXTO, N.C.Z.; HENRIQUES, A.B.; ARDISSON, J.D.; LEÃO, M.M.D. Steel wastes as versatile materials for treatment of biorefractory wastewaters. *Environmental Science and Pollution Research International*, v. 22, p. 882–893, 2015.
- SCHOTT Technical Glass Solutions GmbH. *Glass Tubing Explorer: Technical Data*. Germany, 2013. Disponível em: <http://www.schott.com/tubing/english/product_selector> Acesso em: 20 jan 2017.
- SCHWARZ, J.A.; CONTESCU, C.; CONTESCU, A. Methods for Preparation of Catalytic Materials. *Chemical Reviews*, v. 95, p. 447–510, 1995.
- SERPONE, N.; PELIZZETTI, E. *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*. 1. ed. Wiley-Interscience: New York, 1989. 650 p.
- SHAHAM-WALDMANN, N.; PAZ, Y. Away from TiO₂: A critical minireview on the developing of new photocatalysts for degradation of contaminants in water. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 42, p. 72–80, 2016.

SHANAVAS, S.; PRIYADHARSAN, A.; VASANTHAKUMAR, V.; ARUNKUMAR, A.; ANBARASAN, P.M.; BHARATHKUMAR, S. Mechanistic investigation of visible light driven novel La₂CuO₄/CeO₂/rGO ternary hybrid nanocomposites for enhanced photocatalytic performance and antibacterial activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 340, p. 96–108, 2017.

SHARMA, V.; KUMAR, S.; KRISHNAN, V. Clustered Au on TiO₂ Snowman-Like Nanoassemblies for Photocatalytic Applications. *ChemistrySelect*, v. 1, p. 2963–2970, 2016.

SILVA, A.C.; OLIVEIRA, D.Q.L.; OLIVEIRA, L.C.A.; ANASTACIO, A.S.; RAMALHO, T.C.; LOPES, J.H.; CARVALHO, H.W.P.; RODRIGUEZ-TORRES, C.E. Nb-containing hematites Fe_{2-x}Nb_xO₃: The role of Nb⁵⁺ on the reactivity in presence of the H₂O₂ or ultraviolet light. *Applied Catalysis A: General*, v. 357, p. 79–84, 2009.

SILVA, A.C.; CEPERA, R.M.; PEREIRA, M.C.; LIMA, D.Q.; FABRIS, J.D.; OLIVEIRA, L.C.A. Heterogeneous catalyst based on peroxo-niobium complexes immobilized over iron oxide for organic oxidation in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 107, p. 237–244, 2011.

SILVA, F.M.N.; LIMA, E.G.; RODRIGUES, M.G.F. Influência da calcinação nas transformações de fase da gibsitita-boemita-gama/alumina. *Anais do 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica*. Águas de Lindóia, SP. p. 69–79, 2016.

SILVA, A.C.; OLIVEIRA-BRUZIQUESI, C.G.; ALMEIDA, M.R.; RODRIGUEZ, M.; OLIVEIRA, H.S.; MACHADO, A.R.T.; OLIVEIRA, L.C.A.; PEREIRA, M.C. Converting Fe-rich magnetic wastes into active photocatalysts for environmental remediation processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 335, p. 259–267, 2017.

SOLTANI, T.; ENTEZARI, M.H. Photolysis and photocatalysis of methylene blue by ferrite bismuth nanoparticles under sunlight irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 377, p. 197–203, 2013.

SOUZA, J.M.M. *Estado da arte da mineração no Brasil*. Projeto Apoio aos Diálogos Setoriais União Europeia–Brasil, 2010. 84 p.

STARLING, M.C.V.M. *Degradation of contaminants of emerging concern in different matrices by advanced oxidation processes*. 2018. 146 f. Qualificação (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.

STARLING, M.C.V.M.; DOS SANTOS, P.H.R.; DE SOUZA, F.A.R.; OLIVEIRA, S.C.; LEÃO, M.M.D.; AMORIM, C.C. Application of solar photo-Fenton toward toxicity removal and textile wastewater reuse. *Environmental Science and Pollution Research International*, v. 24, n. 14, p. 12515–12528, 2017.

STARLING, M.C.V.M.; AMORIM, C.C.; LEÃO, M.M.D. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. *Journal of Hazardous Materials*, In Press, p. 1-20, 2018. <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.043>>.

TADA, H.; JIN, Q. First-Transition Metal Oxocomplex–Surface-Modified Titanium(IV) Oxide for Solar Environmental Purification. *Advanced Catalytic Materials: Photocatalysis and Other Current Trends*, v. 13, p. 359–375, 2016.

TAUC, J. (ed.) *The Optical Properties of Solids*. Academic Press: New York, 1966. 434 p.

TRUEBA, M.; TRASATTI, S.P. γ -Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects. *European Journal of Inorganic Chemistry*, n. 17, p. 3393–3403, 2005.

- TRYBA, B.; WROBEL, R.J.; HOMA, P.; MORAWSKI, A.W. Improvement of photocatalytic activity of silicate paints by removal of K_2SO_4 , *Atmos. Environ.*, v. 115, p. 47–52, 2015.
- TSAI, C.Y.; KUO, T.H.; HSI, H.C. Fabrication of Al-Doped TiO_2 Visible-Light Photocatalyst for Low-Concentration Mercury Removal. *International Journal of Photoenergy*, p. 1-8, 2012.
- UTRILLA, J.R.I.T.; TOLEDO, I.B.; FERRO-GRACÍA, M.A.; MORENO-CASTILLA, A. Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 76, p. 1209–1215, 2001.
- VIMONSES, V.; JIN, B.; CHOW, C.W.K.; SAINT, C. An adsorption–photocatalysis hybrid process using multifunctional-nanoporous materials for wastewater reclamation. *Water Research*, v. 44, n. 18, p. 5385–5397, 2010.
- WANG Y.; JIA, X.; DONG, L.; GUAN, S. Phase evolution and magnetic properties of $Sn_{1-2x}Fe_xNb_xO_2$ ($0.45 \leq x \leq 0.50$). *Chem. Res. Chinese Universities*, v. 26, n. 6, p. 876–879, 2010.
- WHO – World Health Organization. European Cooperation in the Field of Scientific and Technical Research (COST), 713. *Recommendations on UV index, measurement & reporting*. Disponível em: <<http://www.who.int/uv/en/>> Acesso em: 22 dez 2016.
- WOOTEN, F. *Optical Properties of Solids*. Academic Press: New York, 1972. 272 p.
- WU, H.; LIN, Y.; WU, J.; ZENG, L.; ZENG, D.; DU, J. Surface adsorption of iron oxide minerals for phenol and dissolved organic matter. *Frontiers of Earth Science*, v. 15, p. 133–141, 2008.
- WU, W.; LIANG, S.; DING, Z.; ZHENG, H.; WU, L. A new approach to the preparation of microcrystalline $ZnNb_2O_6$ photocatalysts via a water-soluble niobium-citrate-peroxo compound. *Solid State Sciences*, v. 13, n. 11, p. 2019–2023, 2011.
- YAMAZOE, S., KAWAWAKI, T., IMAI, T., WADA, T. Preparation of needle-like $NaNbO_3$ by molten NaOH method. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, v. 118, n. 8, p. 741–744, 2010.
- YAN, X.; OHNO, T.; NISHIJIMA, K.; ABE, R.; OHTANI, B. Is methylene blue an appropriate substrate for a photocatalytic activity test? A study with visible-light responsive titania. *Chemical Physics Letters*, v. 429, n. 4–6, p. 606–610, 2006.
- YASMINA. M.; MOURAD, K.; MOHAMMED, S.H.; KHAOULA, C. Treatment heterogeneous photocatalysis: Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO_2 . *Energy Procedia*, v. 50, p. 559–566, 2014.
- YU, Y.; CHEN, G.; ZHOU, Y.; HAN, Z. Recent advances in rare-earth elements modification of inorganic semiconductor based photocatalysts for efficient solar energy conversion: A review. *Journal of Rare Earth*, v. 33, n. 5, p. 453, 2015.
- ZHANG, H.; CHEN, G.; BAHNEMANN, D.W. Photoelectrocatalytic materials for environmental applications. *J. Mater. Chem.*, v. 19, p. 5089–5121, 2009.
- ZHANG, L.; FANG, M. Nanomaterials in pollution trace detection and environmental improvement. *Nano Today*, v. 5, n. 2, p. 128–142, 2010.
- ZHANG, P.; HONGA, R.Y.; CHENA, Q.; FENG, W.G. On the electrical conductivity and photocatalytic activity of aluminum-doped zinc oxide. *Powder Technology*, v. 253, p. 360–367, 2014.
- ZHAO, Y.; ELEY, C.; HU, J.; FOORD, J.S.; YE, L.; HE, H.; TSANG, S.C.E. Shape-Dependent Acidity and Photocatalytic Activity of Nb_2O_5 Nanocrystals with an Active TT (001) Surface. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 51, p. 3846–3849, 2012.

ZHOU, F.; SHI, R.; ZHU, Y. Significant enhancement of the visible photocatalytic degradation performances of γ -Bi₂MoO₆ nanoplate by graphene hybridization. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 340, p. 77–82, 2011.

ZHUIYKOV, S. *Nanostructured Semiconductor Oxides for the Next Generation of Electronics and Functional Devices: Properties and Applications*. Woodhead Publishing Limited: Cambridge, 2014.

ZSILÁK, Z.; SZABÓ-BÁRDOS, E.; FÓNAGY, O.; HORVÁTH, O.; HORVÁTH, K.; HAJÓSB, P. Degradation of benzenesulfonate by heterogeneous photocatalysis combined with ozonation. *Catalysis Today*, v. 230, p. 55–60, 2014.

Apêndice A

Curvas de calibração da solução 10 mg/L de azul de metileno

