

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Tese



**Síntese de espumas vítreas decoradas com partículas de óxido de nióbio
para aplicação fotocatalítica**

por

Eduarda Medran Rangel

Pelotas, 2020.

Eduarda Medran Rangel

**Síntese de espumas vítreas decoradas com partículas de óxido de nióbio
para aplicação fotocatalítica**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito à obtenção do título de Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Dr. Fernando Machado
Machado

Coorientadora: Dra. Cristiane
Wienke Raubach Ratmann

Pelotas, 2020.

Eduarda Medran Rangel

**Síntese de espumas vítreas decoradas com partículas de óxido de nióbio
para aplicação fotocatalítica**

Banca examinadora:

Prof. Dr. Fernando Machado Machado (Orientador)

Doutor em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof. Dra. Cristiane Wienke Raubach Ratmann (Coorientadora)

Doutora em Química pela Universidade Federal de São Carlos

Prof. Dr. Bruno Muller Vieira

Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais

Prof. Dra. Fabiula Danielli Bastos de Sousa

Doutora em Nanociências e Materiais Avançados

Prof. Dr. Rubens Camaratta

Doutor em Ciência e Tecnologia dos Materiais

Prof. Dr. Daniel Ricardo Arsand

Doutor em Química

Prof. Dr. Sérgio da Silva Cava (suplente)

Doutor em Química

Dra. Suélen Rodrigues Almeida (suplente)

Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

R196s Rangel, Eduarda Medran

Síntese de espumas vítreas decoradas com partículas de óxido de nióbio para aplicação fotocatalítica / Eduarda Medran Rangel ; Fernando Machado Machado, orientador ; Cristiane Wienke Raubach Ratmann, coorientador. — Pelotas, 2020.

96 f. : il.

Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2020.

1. Fotocatálise. 2. Resíduos sólidos. 3. Semicondutor. 4. Efluente. I. Machado, Fernando Machado, orient. II. Ratmann, Cristiane Wienke Raubach, coorient. III. Título.

CDD : 628

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à Deus, ao meu santo Expedito e as forças divinas que me guiaram e protegeram até aqui.

Agradeço pela força, amor, paciência e companheirismo da minha família, pelo entendimento da minha ausência em inúmeros momentos. Em especial agradeço minha mãe Kátia, minha base, grande ser humano, que sempre me incentivou a conquistar meus sonhos, me ensinando a ser forte e honesta em todas as circunstâncias, obrigada mãe. A minha irmã Adrize, que sempre me motivou com palavras de carinho, amor e admiração, obrigada por tudo sempre. Ao meu noivo Filipe que diariamente vivenciou todos os momentos de alegria, angústia, medo, ansiedade, sempre me apoiando, incentivando da melhor forma possível, sendo compreensivo, obrigada por todo amor e paciência. Sem o apoio de vocês esse momento não chegaria, amo muito vocês.

Agradeço muito ao meu querido e admirado orientador Fernando, além de um professor ímpar, é um grande orientador, dedicado, presente, uma pessoa que motiva e inspira, sabe dividir todo o seu conhecimento de forma humilde e eficiente, sempre me apoiando e levando a colher bons frutos nessa jornada de 5 anos, entre mestrado e doutorado, onde sempre prevaleceu o respeito e companheirismo. Tudo isso foi possível graças ao seu profissionalismo e ao grande ser humano que és, obrigada professor, minha admiração e gratidão serão eternas.

A minha querida coorientadora Cristiane que sempre de forma descontraída se fez presente, ajudando e orientando com carinho e muito conhecimento, obrigada, tu fosses especial nessa jornada.

Aos meus colegas e amigos que sempre torceram por mim e que em vários momentos me mandaram palavras de carinho e apoio, muito obrigada pela parceria e apoio. A Cátia sempre prestativa e procurando ajudar da melhor forma possível agradeço por tudo, pessoas como tu fazem a diferença na vida de muitos colegas. Aos companheiros de LAPEM Francine e Daniel que sempre somaram, apoiaram e foram muito parceiros, obrigada. Meu agradecimento em

especial ao meu colega e amigo Fábio, grande parceiro de eventos, análises, artigos, resumos e tantas outras coisas presentes nessa vida de pós-graduando, grande parte desta pesquisa não teria acontecido sem tua ajuda, meu mais profundo obrigada.

Aos laboratórios da UFPel, UFRGS, FURG, Unipampa, UFSM e seus funcionários que sempre foram muito solícitos, obrigada por colaborarem para que essa tese fosse concluída.

A UFPel minha gratidão, aqui tive um ensino público, gratuito e de extrema qualidade, onde for levarei com muito carinho o nome desta instituição.

Agradeço ao PPGCEM por me propiciar concluir meu mestrado e desenvolver meu doutorado e aos laboratórios LAPEM e CCAF, locais onde desenvolvi minha pesquisa.

Sonhe com o que você quiser. Vá para onde você queira ir. Seja o que você quer ser, porque você possui apenas uma vida e nela só temos uma chance de fazer aquilo que queremos. Tenha felicidade bastante para fazê-la doce. Dificuldades para fazê-la forte. Tristeza para fazê-la humana. E esperança suficiente para fazê-la feliz.

(Clarice Lispector)

Resumo

O descarte inadequado de corantes sintéticos em meios hídricos é uma preocupação constante dos órgãos de saúde pública. Tais efluentes coloridos se não tratados de forma correta podem acarretar diversos danos ambientais. Uma alternativa atraente para o tratamento desse tipo de efluente é aquela que utiliza semicondutores em suspensão para fotodegradar tais compostos orgânicos. Porém, a recuperação desses pós é complexa e necessita de processos de separação caros. Dessa forma, a utilização de espumas vítreas, material com elevada área superficial e poroso, como material suporte para a deposição de catalisadores pode ser uma opção interessante para diminuir os custos do processo de purificação. Sendo assim, o presente trabalho teve por objetivo obter espumas vítreas, utilizando o vidro de resíduos de lâmpadas fluorescentes e casca de ovo como agente espumante, decoradas com óxidos de nióbio, visando a aplicação em sistemas de fotocatalise para degradação do corante sintético Amarelo Tartrazina presente em solução aquosa. As espumas vítreas foram sintetizadas utilizando 5% de agente espumante a 700 °C. A decoração com partículas do catalisador óxido de nióbio foi realizada em forno micro-ondas, sob diferentes temperaturas, de 130, 145 e 160 °C, pressão controlada de 5 kgf. cm⁻², e tempos de síntese de 5, 10 e 15 min. A influência dos parâmetros de sínteses sobre a decoração das espumas foi avaliada. As espumas vítreas, bem como as espumas decoradas com óxido de nióbio foram caracterizadas através das técnicas de difração de Raios X, fluorescência de Raios X, espectroscopias Raman e na região do infravermelho, e microscopias óptica e eletrônica de varredura. Ainda, as espumas vítreas decoradas com Nb₂O₅ tiveram seus *band gaps* ópticos elucidados através da técnica de reflectância difusa. Os sistemas sintetizados apresentaram *band gap* óptico na faixa de 2,8 a 3,2 eV. Através da microscopia eletrônica de varredura é possível confirmar a decoração das espumas vítreas com Nb₂O₅, apresentando diferentes morfologias de crescimento. Ainda, foi possível verificar que a temperatura de síntese tem forte influência no formato das partículas de óxido de nióbio depositadas sobre as espumas vítreas. Sistemas sintetizados a 160 °C por 15 min apresentam partículas com formato de micro bastões, que se organizam dando origem a uma “floresta de bastões”. Os ensaios de fotocatalise do corante sintético Amarelo Tartrazina foram realizados utilizando um reator com seis lâmpadas de vapor de mercúrio de 15 W. Testes utilizando espumas vítreas decoradas com óxido de nióbio, espumas vítreas e somente a fonte de luz, foram realizados. Através dos resultados obtidos, foi possível verificar que todas as composições de espumas decoradas com Nb₂O₅ apresentaram propriedades fotoativas e foram eficientes na degradação do corante sintético, sendo o sistema produzido à 160 °C e 15 min o mais fotoativo. A utilização de espumas vítreas como material suporte para materiais catalisadores se apresenta como uma alternativa potencial e de resultados significativos para a fotocatalise, eliminando a etapa de separação do catalisador em suspensão.

Palavras-chave: fotocatalise, resíduos sólidos, semicondutor, efluente, material suporte.

Abstract

The inadequate disposal of synthetic dyes in water is a constant concern of public health agencies. These colored effluents if not treated correctly can cause several environmental damages. An attractive alternative for the treatment of this type of effluent is one that uses powdered semiconductors to photodegrade such organic compounds. However, the recovery of these powders is complex and requires expensive separation processes. Therefore, the use of glass foams, a material with a high surface area and porous, as a support material for the deposition of catalysts can be an interesting option to reduce the costs of the purification process. Consequently, the present work aimed to obtain glass foams using the fluorescent lamp waste glass and eggshell as a foaming agent, decorated with niobium oxides, aiming at the application in photocatalysis systems for degradation of the synthetic tartrazine yellow dye from aqueous solutions. The glass foams were synthesized using 5% foaming agent at 700 °C. The impregnation with particles of the niobium oxide catalyst was carried out in a microwave oven, under different temperatures, of 130, 145, and 160 °C, controlled pressure of 5 kgf cm⁻², and synthesis times of 5, 10, and 15 min. The influence of the synthesis parameters on the foam covering was evaluated. Vitreous foams, as well as foams decorated with niobium oxide, were characterized by X-ray diffraction techniques, X-ray fluorescence, Raman and infrared spectroscopies, and optical and scanning electron microscopies. Also, the glass foams covered with Nb₂O₅ have their optical band gaps elucidated through the diffuse reflectance technique. The synthesized systems presented an optical band gap in the range of 2.8 to 3.2 eV. Through scanning electron microscopy, it is possible to confirm the covering of the glass foams with Nb₂O₅, presenting different growth morphologies. Furthermore, it was possible to verify that the synthesis temperature has a strong influence on the shape of the deposited niobium oxide particles on the glassy foams. Systems synthesized at 160 °C for 15 min show particles shaped like micro rods, which are organized giving rise to a "forest of rods". The photocatalysis tests of the Tartrazine Yellow synthetic dye were performed using a reactor with six 15 W mercury lamps. Tests using glass foams decorated with niobium oxide, glass foams, and only the light source were performed. Through the results obtained, it was possible to verify that all foam compositions recovered with Nb₂O₅ showed photoactive properties and were efficient in the degradation of the synthetic dye, with the system produced at 160 °C and 15 min the most photoactive. The use of glass foams as a support material for catalyst materials presents itself as a viable alternative and with significant results for photocatalysis, eliminating the step of separating the suspended catalyst.

Keywords: *photocatalysis, solid waste, metal oxides, effluent, material support.*

Lista de figuras

Figura 2.1: Participação do mercado global de corantes relacionando a atividade industrial.....	6
Figura 2.2: Estrutura química do corante Amarelo Tartrazina.....	7
Figura 2.3: Espumas vítreas comerciais.....	18
Figura 2.4: Propriedades das espumas vítreas comerciais.....	19
Figura 3.1: Fluxograma das etapas de produção e caracterização dos corpos cerâmicos e do processo de fotodegradação.....	23
Figura 3.2: Micro-ondas para tratamento hidrotérmico (1), célula reacional (2) e o manômetro.....	28
Figura 3.3: Caixa fotocatalítica com agitação magnética (1), 6 lâmpadas 15 W UV-C (2), controlador de temperatura (3) e câmera acoplada (4).....	31
Figura 4.1: Difrátogramas de raios X de casca de ovo e do RVLf.....	35
Figura 4.2: Análise termogravimétrica do das cascas de ovos empregadas na formulação das espumas vítreas.....	36
Figura 4.3: Imagens obtidas via microscopia óptica (esquerda) e MEV (direita) das espumas vítreas a 700 °C.....	37
Figura 4.4: Imagem 3D das espumas vítreas obtida via tomografia computadorizada: (A) vista frontal e (B) vista lateral. Dimensões da amostra: 2,1 cm x 1,6 cm x 0,3 cm.....	39

Figura 4.5: Espectro na região do infravermelho da EV.....	40
Figura 4.6: Espectro de espalhamento Raman da espuma vítrea antes da deposição do óxido de nióbio.....	41
Figura 4.7: Micrografias obtidas via MEV da EV - Nb ₂ O ₅ – 13010.....	42
Figura 4.8: Micrografias obtidas via MEV da EV - Nb ₂ O ₅ – 13015.....	43
Figura 4.9: Micrografias obtidas via MEV da EV - Nb ₂ O ₅ – 14510.....	44
Figura 4.10: Micrografias obtidas via MEV da EV - Nb ₂ O ₅ – 14515.....	45
Figura 4.11: Micrografias obtidas via MEV da EV - Nb ₂ O ₅ – 16005.....	46
Figura 4.12: Micrografias obtidas via MEV da EV - Nb ₂ O ₅ – 16010.....	47
Figura 4.13: Micrografias obtidas via MEV da EV - Nb ₂ O ₅ – 16015.....	48
Figura 4.14: Difratoogramas de raios X das amostras 1310,13015,14510,14515,16005,16010 e 16015.....	48
Figura 4.15: Espectro de espalhamento Raman das EV - Nb ₂ O ₅ - 13010 e 13015.....	49
Figura 4.16: Espectro de espalhamento Raman das EV - Nb ₂ O ₅ - 14510 e 14515.....	50
Figura 4.17: Espectro de espalhamento Raman das EV - Nb ₂ O ₅ - 16005, 16010 e 16015.....	51
Figura 4.18: Espectro via FTIR das espumas de vidro como suporte para óxido de nióbio 13010 e 13015.....	52

Figura 4.19: Espectro de Infravermelho (FTIR) das espumas de vidro com óxido de nióbio	14510 e 14515	52
Figura 4.20: Espectro de Infravermelho (FTIR) das espumas de vidro com óxido de nióbio	16005, 16010 e 16015	53
Figura 4.21. Degradação do corante AT utilizando somente radiação (lâmpada) e espuma vítrea sem semiconductor (EV)		55
Figura 4.22: Degradação do corante AT utilizando os sistemas 13010 e 13015		58
Figura 4.23: Degradação do corante AT utilizando os sistemas 14510 e 14515		59
Figura 4.24: Degradação do corante AT utilizando os sistemas 16005, 16010 e 16015		61
Figura 4.25: Degradação do corante AT utilizando Nb ₂ O ₅ em pó (método convencional)		63

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Processos oxidativos avançados.....	11
Tabela 2.2: Informações energéticas dos semicondutores TiO ₂ , ZnO, Cu ₂ O, WO ₃ e NbO ₅	14
Tabela 3.1: Tabela com a nomenclatura das EV – Nb ₂ O ₅ e parâmetros de síntese.....	28
Tabela 4.1. Composição química obtida por fluorescência de raios X do RVLF.....	33
Tabela 4.2: Composição química do AE obtida via fluorescência de raios X.....	34
Tabela 4.3. Distribuição granulométrica obtida por difração a <i>laser</i> do vidro sodocálcico utilizado na obtenção das espumas vítreas.....	36
Tabela 4.4. <i>Band gap</i> óptico em eV das espumas vítreas com Nb ₂ O ₅ . Obs.: <i>Band gap</i> estimado pelo modelo Wood e Tauc.....	49

Sumário

1. Introdução	Erro! Indicador não definido.
1.1 Objetivos.....	4
1.1.1 Objetivos Específicos	4
2. Revisão da Literatura	5
2.1 Efluentes industriais.....	5
2.1.1 Corantes.....	6
2.2 Tratamento de efluentes aquosos	8
2.2.1 Processos oxidativos avançados (POAs).....	10
2.3 Fotodegradação com semicondutores suportados	15
2.4 Espumas vítreas	18
3. Material e Métodos.....	23
3.1 Materiais	24
3.2 Métodos	24
3.2.1 Produção e caracterização das espumas vítreas.....	24
3.2.2 Obtenção e Caracterização das espumas vítreas decoradas com óxidos de nióbio	27
3.2.3 Caracterização das EVs decoradas com partículas de óxido de nióbio	29
3.2.4 Aplicação de EVs – Nb ₂ O ₅ em ensaios de fotodegradação	31
4. Resultados e discussões.....	33
4.1 Caracterização dos materiais precursores e da espuma vítrea	33
4.2 Caracterização das espumas vítreas decorada com Nb ₂ O ₅	40
4.3 Testes de fotodegradação	54
5. Conclusão	64
6. Sugestões Para Trabalhos Futuros.....	66
Referências Bibliográficas	67

1. Introdução

Águas residuais geradas em indústrias decorrentes do processo produtivo é um preocupante problema ambiental (CHANWALA et al., 2019). As indústrias de alimentos utilizam corantes para substituir a cor natural do alimento que é perdida durante o processamento. Esta indústria se destaca pelo consumo intenso de água e de corantes sintéticos, cuja presença traz como consequência a geração de efluentes com elevado nível de coloração, potencialmente tóxicos e cancerígenos (DAN; VICAS; MARIAN, 2018).

Dentre os corantes sintéticos utilizados nos processos produtivos os mais difundidos são os do tipo azo (SANTOS et al., 2016). Mais de 70% da produção mundial de corantes são dessa natureza (SANTOS et al., 2016). Esses compostos, além de forte coloração, são recalcitrantes e por esses motivos são foco de diversos estudos para sua remoção e/ou degradação (SADOLLAHKHANI et al., 2014; ZHANG et al., 2016; ACISLI et al., 2017).

O corante Amarelo Tartrazina (AT), um representante da classe de corantes azo, amplamente utilizado no setor alimentício, possui em sua estrutura um grupo sulfônico solúvel em água. Esse é empregado no tingimento de doces, gomas de mascar, pudins, sucos, geleias, mostarda, refrigerantes, remédios, produtos de limpeza e cosméticos (MARTINS et al., 2016); e devido a sua ampla utilização é frequentemente detectado em águas residuais (BALU et al., 2019).

Dentre as diversas técnicas propostas para o tratamento efluentes contaminados com corantes sintéticos, destaca-se a fotocatalise (RANGEL et al., 2018; RIBEIRO, 2016). Esse processo oxidativo avançado (POA), mostra-se como opção por sua eficiência, degradando substratos de qualquer natureza química e havendo a possibilidade de degradar poluentes em concentração muito baixa (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014). O objetivo principal dos POAs é a formação de oxidantes fortes, como é o caso da radical hidroxil, OH^\bullet ($E_H^0=2,8\text{V}$ de redução), o qual irá oxidar os compostos transformando-os em moléculas menos complexas (VASCONCELOS et al., 2017).

Para que ocorra o processo de oxidação, é necessário que o efluente esteja em contato com um semicondutor na presença de uma fonte de radiação

eletromagnética específica. Dentre os semicondutores mais utilizados, destacam-se o dióxido de titânio (TiO_2) e o óxido de zinco (ZnO). Esses são os fotocatalisadores mais difundidos e utilizados devido ao seu baixo custo, não toxicidade e elevada eficiência (ASKARI; MOHEBBI, 2018; GARZON-ROMAN; ZUÑIGA-ISLAS; QUIROGA-GONZÁLEZ, 2020).

Na última década, os materiais à base de nióbio têm recebido grande atenção no campo da catálise heterogênea (LACERDA et al., 2020). Entre eles, o nióbio ácido, o pentóxido de nióbio e os óxidos mistos contendo nióbio, que são estudados como catalisadores e suportes catalíticos em muitas reações químicas importantes (STURT; VIEIRA; MOURA, 2019). Além da sua eficiência e características semelhantes ao TiO_2 , os materiais à base de nióbio são interessantes devido a sua grande abundância no Brasil (GIBSON; KELEBEK; AGHAMIRIAN, 2015).

Quanto a aplicação de catalisadores em POA, seu uso é normalmente realizado em suspensão. Entretanto, o uso nessa forma traz a necessidade de uma etapa posterior de separação tais como: a filtração (KHAOULANI et al., 2015), a nanofiltração (MONDAL; DE, 2016), a microfiltração (HATAT-FRAILE et al., 2017) ou a centrifugação (BUDDEE et al., 2011). A etapa de separação torna os processos fotocatalíticos morosos e caros, o que pode limitar a implementação dessas técnicas.

Uma possível forma de superar essa limitação é aquela que utiliza um material suporte para o catalisador (RODRÍGUEZ et al., 2019). Nos últimos anos, vários estudos e meios suportes para fotocatalisadores vêm sendo propostos como, por exemplo, aqueles que utilizam carvão ativado (MUTHIRULAN; MEENAKSHISUNDARARAM; KANNAN, 2013), fibra de vidro (PHAM; LEE, 2015), nitreto de carbono grafítico (ZHENG; ZHANG; LI, 2016), sílica (AZMINA et al., 2017), zeólitas (KARIMI-SHAMSABADI; NEZAMZADEH-EJHIEH, 2016) e poliestireno (ATA et al., 2017).

Pesquisas recentes têm constatado que utilizar óxidos de nióbio suportados ou modificados aumenta muito a sua fotoatividade na decomposição de compostos orgânicos (HONG et al., 2016; LACERDA et al., 2020).

A utilização de espumas vítreas (EV) (MUGONI et al., 2015, RANGEL et al., 2017, SOUZA et al., 2017) como material suporte para catalisadores no processo de fotodegradação se apresenta como uma opção interessante devido ao baixo custo de produção, aliada as suas propriedades superficiais e elevada porosidade (RANGEL; MELO; MACHADO, 2019). Essa última característica permite o aumento da superfície de contato entre o catalisador e a solução aquosa melhorando, conseqüentemente, a eficiência do processo fotodegradação de corantes sintéticos (RANGEL; MELO; MACHADO, 2019).

Neste contexto, o objetivo central deste trabalho é a produção e aplicação de espumas vítreas decoradas com partículas de óxido de nióbio para aplicação fotocatalítica na degradação do corante sintético Amarelo Tartrazina presente em soluções aquosas.

As espumas vítreas decoradas com óxido de nióbio além de degradar compostos orgânicos presentes em efluentes aquosos, eliminarão a etapa de filtração dos POAs convencionais, tornando o processo fotocatalítico menos oneroso a mais escalonável.

1.1 Objetivos

Este trabalho teve como objetivo central decorar espumas vítreas, obtidas a partir de resíduos de vidro de lâmpadas fluorescentes e casca de ovo, com partículas de óxido de nióbio, bem como comprovar o potencial fotocatalítico desse sistema através da fotodegradação do corante sintético Amarelo Tartrazina presente em solução aquosa.

1.1.1 Objetivos Específicos

- I. Produzir espumas vítreas com elevada área superficial e porosidade, utilizando resíduos sólidos como matéria-prima;
- II. Decorar as espumas de vidro com partículas de Nb_2O_5 via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas;
- III. Caracterizar as propriedades ópticas, estruturais e morfológicas dos sistemas obtidos em função do tempo e da temperatura de síntese;
- IV. Avaliar a influência do tempo e temperatura no processo de decoração do óxido de nióbio na espuma de vidro via síntese hidrotermal assistida por micro-ondas; e
- V. Submeter o material produzido a testes de fotodegradação utilizando soluções contendo o corante sintético Amarelo Tartrazina.

2. Revisão da Literatura

2.1 Efluentes industriais

Os recursos hídricos estão sob constante ameaça devido a poluição e contaminação antropogênica. Atualmente, 1,6 bilhão de pessoas estão enfrentando escassez de água e cerca de 71% da população global (4,3 bilhões de pessoas) experimentam restrições desse recurso em pelo menos um mês do ano (DINAR; TIEU; HUYNH, 2019; LI et al., 2020).

Sabendo que mais de três quintos da água doce obtida em todo o mundo é usada na produção de alimentos (MANCOSU et al., 2015), o tratamento eficiente dos efluentes industriais é um grande desafio para as indústrias e os pesquisadores.

Os efluentes industriais são os resíduos líquidos resultantes dos processos industriais, estes são descarregados habitualmente para os coletores de drenagem pública, juntamente com água residual doméstica designando-se por águas residuais urbanas (MOURA, 2008).

Diversas indústrias apresentam lançamento de efluentes em corpos d'água com elevada carga poluidora, apresentando contaminantes orgânicos e inorgânicos e substâncias recalcitrantes no ambiente com potencial risco à saúde humana e animal (GIL; HERNÁNDEZ, 2015). A maioria das indústrias, como indústrias petroquímicas, farmacêuticas, têxteis, agrícolas, alimentares e químicas, geram efluentes contaminados com compostos orgânicos, como os aromáticos, haloaromáticos, alifáticos, corantes, dioxinas e uma ampla gama de outros materiais poluentes que são nocivos quando encontrados na natureza (NAIR; BHARADWAJ; SAMDARSHI, 2016).

A natureza dos efluentes depende dos tipos de matérias-primas utilizadas nas indústrias e da eficiência dos processos industriais. A análise dos efluentes é importante no monitoramento ambiental e nos potenciais efeitos dos seus subprodutos na saúde (BHARTI et.al., 2013). Vários segmentos industriais destacam-se no cenário ambiental como potenciais poluidores, devido às suas características altamente prejudiciais ao ambiente. Nessa categoria, enquadra-

se o setor de alimentos, apresentando-se como um dos maiores consumidores industriais de água do mundo (COMPTON; WILLIS; REZAIE et al., 2018).

2.1.1 Corantes

Corantes compreendem uma classe de compostos orgânicos sintéticos ou naturais com determinada coloração devido à presença de grupos cromóforos em suas estruturas (SILVA, 2017).

A produção anual de corantes é 700.000 toneladas (YAGUB et al., 2014). Segundo o relatório da *Market Research Future* (MRFR), o mercado global de corantes deverá testemunhar um crescimento de mais de US \$ 70 bilhões até 2025. A figura 2.1 apresenta a participação do mercado global de corantes relacionando a atividade industrial, salientando que o setor têxtil e o de alimentos são os que mais utilizam corantes.

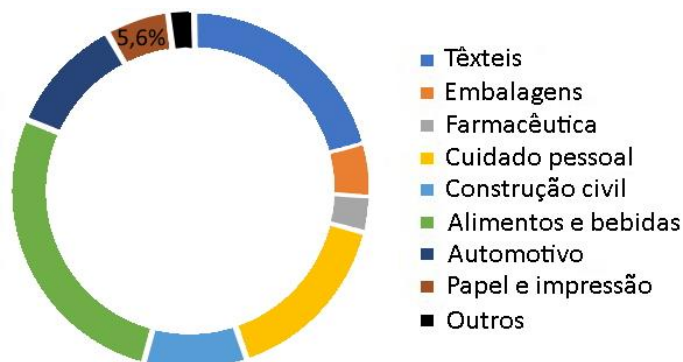


Figura 2.1: Participação do mercado global de corantes relacionando a atividade industrial

Fonte: Análise MRFR

Dependendo da origem dos corantes, esses podem ser classificados como naturais ou artificiais. Existem diferentes tipos de corantes que podem ser inclusos numa classificação maior (MAHAPATRA, 2016). Dentre eles se destacam os azo pigmentos: os naftóis, corantes mais comuns com a ligação “azo” (-N=N-), usados especialmente nas cores vermelho, amarelo e laranja. Os corantes sintéticos são mais utilizados que os naturais devido à sua alta

estabilidade à luz, oxigênio, calor e pH, uniformidade de cores e custos relativamente mais baixos (SHIRALIPOUR; LARKI, 2017).

Os corantes alteram as condições do ecossistema devido ao aumento de turbidez na água, dificultando a penetração da radiação solar - o que gera modificações na atividade fotossintética e o regime de solubilidade dos gases. Ademais, os corantes podem ter na sua constituição grupos funcionais que lhe conferem toxicidade, tais como: benzeno, tolueno e etil-benzeno, naftaleno, antraceno e xileno. Essas substâncias causam perigo de bioacumulação e riscos de eco toxicidade, podendo permanecer por 50 anos no meio ambiente (MENDES; DILARRI; PELEGRINI, 2015).

Amarelo Tartrazina (E102), cujo nome IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) é trissódico (4E) -5-oxo-1-(4-sulfonatofenil)-4- [(4-sulfonatofenil) hidrazono] -3-pirazolecarboxilato, é um corante sintético aniônico do tipo azo, solúvel em água (RECK et al., 2018) e obtido a partir de alcatrão de carvão. A estrutura química do corante Amarelo Tartrazina é apresentada na figura 2.2.

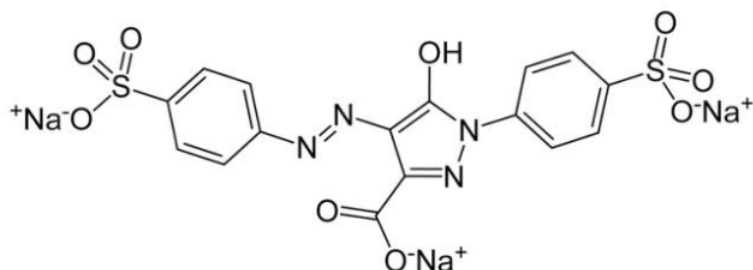


Figura 2.2: Estrutura química do corante Amarelo Tartrazina

O corante AT possui uma ligação do tipo azo (N=N) (monoazo) e dois grupos sulfônicos (-SO₃H), além do grupamento funcional ácido carboxílico (-COOH), o que promove considerável solubilidade desse corante em água (AL-SHABIB et al., 2017). Ainda, esse é estável à luz, variações de pH e oxigênio (KOLOZOF et al., 2020).

O corante AT possui coloração laranja e é amplamente utilizado em produtos alimentícios para produzir uma cor amarelo limão. Além disso tem sido usada ilegalmente como alternativa ao açafrão para cozinhar em alguns países

(RAFATI et al., 2017). Sua aplicação não se limita à indústria de alimentos, esse tem sido amplamente utilizado para colorir alguns produtos farmacêuticos, como cápsulas de vitaminas, antiácidos, cosméticos e produtos para o cabelo (MOHAMED et al., 2015). Alguns efeitos colaterais são mencionados na literatura, onde analisando diferentes doses de AT na dieta de camundongos, o corante causou efeitos adversos, levando a danos hepatocelulares, alterações reprodutivas, genotoxicidade de linfócitos e inflamação do revestimento do estômago, além de déficits de aprendizado e memória em camundongos e ratos (GAO et al., 2011; MOHAMED et al., 2015).

Estudos apontam que uma exposição prolongada e/ou repetida desse corante sintético pode causar várias doenças em humanos, incluindo alergias, dores de cabeça, diarreia e câncer (YAMJALA; NAINAR; RAMISETTI, 2016). Bhatt et al. (2018) comprovaram que a exposição ao corante AT pode levar a danos neuroquímicos (teste realizado em ratos), afetando e alterando marcadores bioquímicos do tecido cerebral e causam danos oxidativos.

2.2 Tratamento de efluentes aquosos

Os efluentes, especialmente os gerados pelas indústrias química, de fabricação de papel, impressão e tingimento e farmacêutica, contêm grandes quantidades de substâncias tóxicas, perigosas e não biodegradáveis, difíceis de serem degradadas pelos métodos convencionais (ZHANG et al., 2019).

Os efluentes coloridos apresentam uma grande preocupação quando são dispostos em corpos d'água, pois devido a sua cor e composição complexa, podem afetar os organismos aquáticos, além das suas comprovadas características mutagênicas, cancerígenas e os efeitos tóxicos ao ecossistema (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015). As moléculas orgânicas que compõem os corantes são recalcitrantes, não sendo possível a sua remoção por tratamentos convencionais como filtração e coagulação uma descontaminação total do efluente (GHONEIM et al., 2011; HOKKANEN et al., 2016; MA et al., 2017; VERMA et al., 2012).

Boa parte dos efluentes domésticos e industriais são lançados no meio ambiente sem o devido tratamento, podendo contaminar o solo e água. A necessidade de tratar os efluentes industriais e domésticos é diminuir a quantidade de poluentes, antes de despejá-lo na natureza.

Para que possam ser lançados na natureza, os efluentes precisam se enquadrar nos parâmetros estabelecidos pela Resolução 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). A norma, em vigor desde maio de 2011, dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementando e alterando a Resolução no 357, de 17 de março de 2005.

Dependendo das condições do corpo hídrico receptor e da eficiência do processo, pode-se classificar o tratamento de efluentes industriais nas seguintes etapas (Nunes, 2012):

- Tratamento preliminar: remove apenas sólidos grosseiros, flutuantes e matéria mineral sedimentável. Os processos de tratamento preliminar consistem em grades, desarenadores (caixas de areia), caixas de retenção de óleo e gorduras e peneiras.

- Tratamento primário: remove sólidos inorgânicos e matéria orgânica em suspensão. A DBO é removida parcialmente e os sólidos em suspensão quase totalmente. Os processos de tratamento primário são os seguintes: decantação primária ou simples, reatores anaeróbios com baixa eficiência, flotação, neutralização e a precipitação química com baixa eficiência.

- Tratamento secundário: remove sólidos inorgânicos e matéria orgânica dissolvida e em suspensão. A DBO e os sólidos inorgânicos são removidos quase que totalmente. Dependendo do sistema adotado, as eficiências de remoção são altas. Os processos de tratamento secundário baseiam-se em: processos de lodos ativados, lagoas de estabilização (exceto lagoa anaeróbia única), reatores anaeróbios com alta eficiência, lagoas aeradas, filtros biológicos, precipitação química com alta eficiência.

- Tratamento terciário ou avançado: usado quando se pretende obter um efluente de alta qualidade, ou a remoção de outras substâncias contidas nos efluentes. Os processos de tratamento terciário são: adsorção em carvão ativado, osmose reversa, eletrodialise, troca iônica, filtros de areia, remoção de

nutrientes, oxidação química, remoção de organismos patogênicos, processos oxidativos avançados, entre outros.

Dentre os vários métodos disponíveis para o tratamento de efluentes industriais, seja o físico (ANDRADE et al., 2017), químico (ASAITHAMBI et al., 2016; NASRULLAH et al., 2017) ou tratamento biológico (CHEN et al., 2017; GONZÁLEZ et al., 2017), é constatado na literatura que um único processo não é eficaz para o tratamento de efluentes aquosos industriais. Na maioria das situações é necessário a união de diferentes processos, de acordo com o efluente e suas características para atendimento dos padrões de lançamento em corpos hídricos.

2.2.1 Processos oxidativos avançados (POAs)

Os POAs consistem em um método alternativo para degradação de diferentes tipos de poluentes orgânicos, tais como corantes (NAVARRO; GABALDÓN; GÓMEZ-LÓPEZ, 2017), fármacos (MONDAL; SAHA; SINHA, 2018) e cloreto benzalcônio (HUANG et al., 2017). Tais tratamentos são baseados em processos físico-químicos que são capazes de produzir mudanças significativas na estrutura desses compostos orgânicos. As reações de oxidação são rápidas e eficientes devido a formação do radical hidroxil, que apresenta um grande potencial de oxidação que degradará os compostos orgânicos, resultando em CO₂, H₂O e ácidos minerais (ZANINI et al., 2017).

Os POAs convencionais podem ser classificados como processos homogêneos e heterogêneos, dependendo se esses ocorrem em uma única fase ou fazem uso de um catalisador heterogêneo tais como materiais a base de carbono e semicondutores, como por exemplo, o TiO₂, ZnO e WO₃ (OLIVEIRA; ALVES; MADEIRA, 2014). Em relação à metodologia de geração de radicais hidroxílicos, os POAs podem ser divididos em processos químicos, eletroquímicos e fotoquímicos (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014), como apresentado na tabela 2.1.

Tabela 2.1: Processos oxidativos avançados

SISTEMA	COM RADIAÇÃO	SEM RADIAÇÃO
Homogêneo	O ₃ / H ₂ O ₂ / UV	O ₃
	O ₃ / UV	H ₂ O ₂
	H ₂ O ₂ / UV	Fe ²⁺ / H ₂ O ₂ (Fenton)
	Fe ²⁺ / H ₂ O ₂ / UV (Foto Fenton)	
Heterogêneo	Semicondutor / UV	
	Semicondutor / H ₂ O ₂ / UV	

2.2.1.1 Fotocatálise heterogênea (fotodegradação)

A fotocatálise heterogênea vem atraindo muita atenção para purificação e tratamento de água, degradação de efluentes, entre outros, devido ao emprego de fotocatalisadores estáveis e não tóxicos. A eficácia desse método para o tratamento de efluentes deve-se à geração *in situ* dos radicais hidroxílicos ($\cdot\text{OH}$) que são fortemente oxidantes. Tais radicais podem oxidar uma gama de poluentes orgânicos que podem estar presentes em águas residuais e efluentes (JALLOULI et al., 2017).

A fotodegradação de poluentes envolve a excitação de semicondutores por geração e migração de luz, pela excitação de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), oxidando e reduzindo espécies e a subsequente decomposição de contaminantes. Entre essas etapas, a ativação pela luz é essencial, uma vez que determina diretamente a quantidade de transportadores fotoinduzidos que são responsáveis pela degradação dos poluentes. Se a irradiação da luz for interrompida, a reação catalítica também será interrompida, reduzindo a eficiência fotocatalítica e limitando as aplicações da tecnologia (LU et al., 2018).

2.2.1.2 Semicondutores e a fotocatálise

Nos últimos anos, o interesse pela fotocatálise se concentrou no uso de materiais semicondutores como fotocatalisadores para a remoção de espécies

orgânicas e inorgânicas em sistemas aquosos ou de fase gasosa, como por exemplo, tratamento de água potável e efluentes industriais (DOMINGUES et al. 2019; HATAT-FRAILE et al., 2017; IBHADON; FITZPATRICK, 2013). Um grande número de fotocatalisantes já foram relatados na literatura e podem ser classificados como óxidos metálicos, sulfetos metálicos e nitritos metálicos. Existem também aqueles compostos isentos de metal, tais como polímeros ou grafeno (HUANG; LIU, 2019; ZARGOOSH; ALIABADI, 2019). Dentre os óxidos metálicos estão TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , SnO_2 , ZrO_2 , MgO , GeO_2 , Sb_2O_3 , V_2O_5 , WO_3 , Cu_2O , Na_2O_3 , $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ e Nb_2O_5 (ISHCHENKO et al., 2016; ROGÉ, 2015). Desde os anos 70, o TiO_2 e em menor quantidade o ZnO atraem um interesse particular nas comunidades da pesquisa e das indústrias (ISHCHENKO et al., 2016). O TiO_2 tem sido amplamente utilizado, devido às suas posições energéticas adequadas e alta atividade fotocatalítica, bem como de baixo custo de obtenção e boa estabilidade química (LIU et al. 2018). Já o ZnO é um dos vários semicondutores utilizados nos processos de fotocatalise heterogênea. Esse óxido pode ser usado como uma alternativa porque possui um efeito catalítico semelhante ao do TiO_2 , devido ser considerado não tóxico e de baixo custo de obtenção (KUMAR; RAO, 2015).

O CuO também tem sido empregado como fotocatalisador para degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos, apresentando duas formas: Óxido de cobre I (Cu_2O) e óxido de cobre II (CuO). O Cu_2O é um semicondutor de *gap* (buraco) direto com banda proibida (do inglês, *band gap*) ou intervalo de banda de 2,1 eV, enquanto CuO é um semicondutor de *gap* indireto com *band gap* de 1,5 eV, o que é interessante para a absorção da luz solar (KATAL et al., 2020; MASUDY-PANAH et al., 2018).

Os óxidos de tungstênio, que possuem várias estruturas, como WO_3 , WO_2 , $\text{WO}_{2,7}$, $\text{WO}_{2,9}$, receberam uma atenção considerável devido às suas propriedades vantajosas tais como a composição com fácil recombinação, alta estabilidade química e excelente condutividade elétrica. Esses são semicondutores do tipo *n* exibindo aproximadamente uma absorção de 12% do espectro solar com energia de *gap* de 2,5 a 3,2 eV, sendo possível a absorção da energia da luz visível (HUANG et al., 2015; PRIYA et al., 2020).

Segundo Qin et al. (2018), outro fotocatalisador eficiente é o $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, possuindo um intervalo de banda extremamente estreito (1,25 eV) e larga absorção, sendo assim considerado um fotocatalisador promissor e que tendo recebido ampla atenção no campo da fotocatalise.

Os óxidos de nióbio têm se destacado como materiais catalisadores para aplicações fotocatalíticas (USHA et al., 2015). Esse é encontrado em abundância no mundo, atingindo aproximadamente 20 mg kg^{-1} , e o Brasil é responsável por cerca de 90% da reserva mundial (GIBSON; KELEBEK; AGHAMIRIAN, 2015; HASHEMZADEH; RAHIMI; GHAFARINEJAD, 2014; MORAIS et al., 2016). O óxido de nióbio ainda é pouco explorado sendo necessário estudos para conhecer melhor suas propriedades e características para diferentes aplicações.

De todas as diferentes formas de óxidos de nióbio, NbO , Nb_2O_3 , NbO_2 e Nb_2O_5 , esse último é a forma termodinamicamente mais estável (em condições normais de temperatura e pressão) e com menor formação de energia livre (energia total necessária para a execução de um trabalho) (USHA et al., 2015). O Nb_2O_5 pode se apresentar na forma amorfo ou em uma das diferentes formas polimorfos cristalinas (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016). Esse semicondutor é um sólido branco, estável ao ar e insolúvel em água, não exibe toxicidade e é considerado de baixo custo (MORAIS et al., 2017).

Existem várias rotas de produção de óxido de nióbio, tais como: rotas químicas, físicas, físico-química (podendo ser por via solvotérmica) (TAMAI et al., 2016), hidrotérmica (FUCHIGAMI; KAKIMOTO, 2017), eletroquímica (SHAHEEN et al., 2015), sol gel e Pechini (RABA; BAUTISTA-RUÍZ; JOYA, 2016), e síntese por combustão (JALALY; GOTOR; SAYAGUÉS, 2018).

A utilização do óxido de nióbio como semicondutor acontece na forma de pó (SKRODCZKY et al., 2019) ou associado a outros materiais, geralmente metais como titânio (AKIZUKI; OSHIMA, 2018), níquel (ZHU et al., 2015), cério (WANG et al., 2018), prata (OMIDVAR, 2018), ferro (ZHANG et al., 2017), e zircônio (AHN et al., 2016).

A tabela 2.2 apresenta algumas características energéticas do Nb_2O_5 , quando comparado a outros óxidos metálicos (TiO_2 , ZnO , óxidos de tungstênio e Cu_2O) frequentemente utilizados em aplicações fotocatalíticas.

Tabela 2.2: Informações energéticas dos semicondutores TiO₂, ZnO, Cu₂O, WO₃ e NbO₅

SEMICONDUTOR	POTENCIAL DE REDUÇÃO NA BV (V)	POTENCIAL DE REDUÇÃO NA BC (V)	BANDA PROIBIDA E ⁻ (EV)	λ *(NM)
TiO ₂	+ 3,1	- 0,1	+ 3,2	387
ZnO	+ 3,1	- 0,2	+ 3,3	367
Cu ₂ O	+ 2,0	- 0,2	+ 2,17	387
WO ₃	+ 3,1	+ 0,4	+ 3,5	375
Nb ₂ O ₅	+ 2,3	- 0,9	+ 3,4	387

*Comprimento de onda de absorção da luz.

O óxido de nióbio apresenta características muito semelhantes aos óxidos utilizados largamente na literatura como semicondutores em POAs, mostrando, assim seu potencial para os fins de fotodegradação.

Um problema associado a maioria dos semicondutores acima citados é a toxicidade. A toxicidade e o potencial de absorção cinética de óxido de zinco (ZnO) e dióxido de titânio (TiO₂) em plantas de feijão vermelho (*Vigna angularis*) foram investigados por Jahan et al. (2018). Os resultados obtidos revelaram que o ZnO, devido à sua alta dissolução e forte capacidade de ligação, se acumulou rapidamente nos tecidos radiculares e inibiu significativamente a atividade fisiológica da planta.

Vários estudos indicam a toxicidade de TiO₂ em diversos organismos vivos, afetando órgãos e funções vitais (LU et al., 2018), causando problemas nas células humanas (MONTALVO-QUIROS et al., 2019), afetando o desenvolvimento de embriões de peixes (SILVA et al., 2018) e causando toxicidade a algas marinhas e de água doce (SENDRA et al., 2017).

Os óxidos de cobre, zinco e titânio em concentração ambiental apresentaram efeito tóxico imediato e duradouro no processo Anammox (processo de oxidação anaeróbia de amônia), resultando na diminuição da remoção de nitrogênio e da atividade microbiana (ZHANG et al., 2018).

Óxidos de tungstênio também apresentaram toxicidade em estudos realizados em peixes, podendo levar esses a mortandade, além de apresentar toxicidade em meio aquático para vermes, algas e plantas (POPOV et al., 2018; STRIGUL; KOUTSOSPYROS; CHRISTODOULATOS, 2010).

Por mais esforços que tenham sido aplicados, não há na literatura estudos comprovando qualquer índice de toxicidade para óxidos de nióbio, o que no contexto global de poluição ambiental torna esse semicondutor um material de extrema importância e podendo ser alvo de intensa exploração no ramo da fotocatalise.

2.3 Fotodegradação com semicondutores suportados

Durante a fotodegradação, a imobilização de semicondutores sobre um suporte inerte é um método conveniente para ultrapassar o problema da filtração e da recuperação do catalisador em pó. Ainda, oferece flexibilidade no manuseio e aplicação possível em sistemas de purificação de ar ou água (SBOUI et al., 2018).

A degradação fotocatalítica do pesticida imidacloprida em uma solução aquosa usando nanopartículas TiO_2 imobilizadas em uma placa de vidro sob luz UV foi alvo do estudo de Shorgoli e Shokri (2017). Os resultados indicaram que TiO_2 imobilizado apresentou uma habilidade fotocatalítica impressionante na presença de irradiação de luz UV-C para a remoção de imidacloprida, chegando a 90,24 % em 180 minutos com uma concentração inicial de 20 mg L^{-1} do pesticida, em pH 5 e intensidade de luz de 17 W m^{-2} .

Yusuff et al. (2019) estudou a atividade de degradação fotocatalítica de um efluente têxtil através do TiO_2 suportado em argila de formigueiro (anthill), além de investigar os efeitos de parâmetros que afetam o processo de degradação fotocatalítica, como dose de catalisador (0,5–25% em peso), tempo de reação (1–3 h) e pH da solução (2–10). Os resultados obtidos nos estudos de otimização revelaram boas concordâncias entre os valores, chegando à eficiência máxima de degradação de 70,92% que foi obtida nas condições experimentais ótimas de 2,50% em peso de dose de catalisador, 1,07 h de tempo de reação e pH da solução de corante de 2,0. Além de ser eficiente para a

degradação completa da solução com o corante, o material pode ser reutilizado por até quatro ciclos.

Hadjltaief et al. (2018) realizaram a degradação de efluente têxtil contaminado com os corantes Vermelho Congo e Verde malaquita usando ZnO como fotocatalisador suportado na argila natural (ZnO/Argila). O fotocatalisador ZnO/Argila apresentou alta atividade fotocatalítica da degradação do efluente. A reciclabilidade do fotocatalisador ZnO/Argila também foi validada. O fotocatalisador ZnO/Argila apresentou alta atividade fotocatalítica da degradação dos corantes VM e RC, atingindo 100% em 60 minutos.

Pesquisas atuais relacionadas à utilização de óxidos de nióbio como semicondutor suportado para fotodegradação comparada aos demais semicondutores é bastante restrita. Heitmann et al (2015) relatam o uso de oxidróxido de nióbio nanoestruturado disperso sobre o biopolímero poli (3-hidroxi-butirato), para aplicação como fotocatalisador usando luz visível e UV. O material mostrou excelente atividade catalítica (aproximadamente 100% de degradação) para a oxidação de corante azul de metileno. Além disso, os filmes do biopolímero foram facilmente removidos da solução após a reação e reutilizados várias vezes mantendo sua alta atividade.

Os catalisadores de óxido de nióbio suportados em sílica com abundantes locais ativos de ácidos foram fabricados com sucesso e demonstraram atividade catalítica na acetalização do glicerol com acetona para produzir solketal na pesquisa de Kao et al. (2019). Esses verificaram que os parâmetro de síntese do material afeta a estrutura, o tipo de óxido de nióbio suportado no transportador e altera diretamente as quantidades de sítios catalíticos. O efeito da temperatura/tempo de calcinação e quantidade de carga de óxido de nióbio hidratado no desempenho catalítico também foi investigado.

A atividade fotocatalítica de microesferas porosas de ZnO decoradas com partículas de nióbio foi investigada por Sin, Chin e Lam (2019). As microesferas demonstraram propriedade fotocatalítica na degradação de efluente do moinho de óleo de palma (POME). O Nb₂O₅/ZnO, conseguiu uma eficiência de 91,7% na degradação do POME após irradiação de 240 minutos.

Du et al. (2018) analisou nanofios de Nb_2O_5 cultivados *in situ* em fibras de carbono através da via hidrotérmica. Os materiais obtidos possuem altas áreas superficiais, dentre as quais a amostra de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CF}$, obtida após tratamento hidrotérmico a $160\text{ }^\circ\text{C}$ por 14 horas, apresentou alta capacidade de adsorção de Cr (VI) (115 mg g^{-1}) e excelente desempenho fotocatalítico para redução de Cr (VI) (a eficiência de remoção de Cr (VI) foi de 99,9% após irradiação com luz UV por 1 hora) e boa estabilidade (não houve diminuição significativa da atividade fotocatalítica após o uso da amostra por 10 ciclos repetidos). Os autores acreditam que as amostras de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CF}$ são materiais promissores para a remoção de Cr (VI) de águas residuais industriais.

O trabalho de Domingues et al. (2019) investigou a impregnação de Nb_2O_5 em negro fumo (NF) em diferentes proporções e seu efeito na degradação fotocatalítica do efluente real de uma fábrica de tingimento por processos oxidativos avançados (POAs). Os catalisadores sintetizados foram caracterizados quanto à estrutura cristalina (por difração de raios X - DRX e micro-Raman), morfologia (por microscopia eletrônica de varredura - MEV), área superficial (método B.E.T.), propriedades ópticas (energia de *band gap* por refletância difusa) e pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Testes preliminares mostraram melhores resultados de fotodegradação em meio ácido após 5 h de irradiação com NNF-0.5 ($\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{NF}$ 0,5: 1). O catalisador apresentou atividade fotocatalítica aprimorada, atribuída ao aumento da capacidade de adsorção e ao estreitamento do *band gap*. Os melhores resultados encontrados para $0,250\text{ g L}^{-1}$ de catalisador, pH 2,0 e 5 h de irradiação, removendo 72,19% e 93,52% de absorvância em 285 e 574 nm, respectivamente, 51,29% de DQO e 70,70% de carbono orgânico total usando NNF-0,5.

Três catalisadores suportados em sílica foram estudados por Thornburg e Notestein (2017), sendo esses o de Nb, Ti e Zr, para ativação do H_2O_2 visando a epoxidação do alceno. Os autores destacam que o Nb- SiO_2 como catalisador mais ativo e seletivo do que o Ti- SiO_2 .

Apesar das interessantes propriedades fotocatalíticas de óxidos de Nb (especialmente do Nb_2O_5), existem poucos trabalhos que versam sobre a utilização desse óxido suportado para aplicações fotocatalíticas. Portanto, estudos utilizando esse semicondutor são de grande interesse tecnológico.

2.4 Espumas vítreas (EV)

A EV é um material poroso (figura 2.3), obtida pela adição de um agente espumante (AE) ao vidro finamente moído e queimado em temperaturas acima da temperatura de sinterização (KÖNIG; PETERSEN; YUE, 2014; SASMAL; GARAI; KARMAKAR, 2015, SOUZA et al., 2017). Durante a queima o AE libera gases que formam bolhas dispersas na matriz vítrea.

O surgimento dessas bolhas de gás aumenta o volume da amostra, formando assim um produto de baixa densidade e extremamente poroso (KÖNIG; PETERSEN; YUE, 2014; PETERSEN; KÖNIG; YUE, 2017).



Figura 2.3: Espumas vítreas comerciais.

Fonte: Qingdao Minyi International Co., LTD.

EVs podem ser produzidas através da reciclagem de vidro proveniente de diversos produtos como, por exemplo, lâmpadas (RANGEL et al., 2017), garrafas de vidro ambar (GONG et al., 2016), vidros de tubos de raios catódicos (ØSTERGAARD et al., 2018), entre outros. Essas estruturas possuem excelentes propriedades (ver figura 2.4), tais como: baixa densidade, elevada

resistência à compressão, umidade e ao fogo, não absorve água, possui baixa condutividade térmica (isolamento térmico), baixa transmissão sonora (isolante acústico), inércia química e não toxicidade (LI; LV; CHEN, 2012; SHI et al., 2016; ZHU et al., 2016).

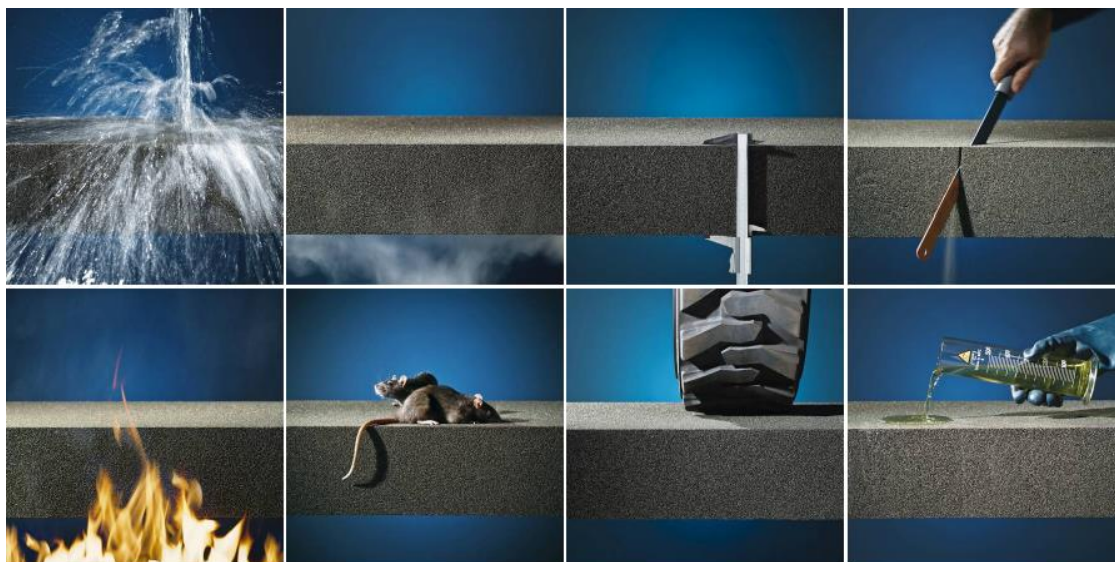


Figura 2.4: Propriedades das espumas vítreas comerciais. (Fonte <http://www.industry.foamglas.com/> acessado em 18/11/2019 adaptado).

A combinação de tais propriedades faz com que as espumas vítreas sejam extremamente interessantes tanto na construção civil (por exemplo, para o isolamento de telhados, paredes, pisos e tetos), quanto para isolamento em equipamentos tecnológicos e de produtos químicos agressivos devido à estabilidade química e o elevado grau de porosidade fechada, sendo o tempo de vida de espuma de vidro maior que 100 anos, muito mais longo do que os materiais de isolamento térmico convencionais (KAZMINA; VERESHCHAGIN; SEMUKHIN, 2011).

Alta durabilidade, não toxicidade, ser inerte, ter baixa densidade e alta porosidade tornam esse material extremamente interessante para ser utilizado como suporte para semicondutores com a finalidade de processos fotocatalíticos.

De acordo com o Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA), no Brasil, cerca de 260 mil toneladas de vidro são descartadas em aterros todos os

anos. O IPEA também estima uma despesa de R\$ 8 bilhões para descartar/enterrar esses resíduos que geralmente poderiam ser reutilizados (SOUZA et al., 2017).

Dados estimados pela Associação Técnica Brasileira das Indústrias Automáticas de Vidro da (ABIVIDRO) apontam que o Brasil produz, anualmente, aproximadamente 800.000 toneladas de embalagens de vidro, sendo que 27,6% desse total correspondem às embalagens de vidro recicladas. Dos outros 72,4% restantes das embalagens de vidro, metade é descartada e reutilizada domesticamente (SABIÃO; ARANDA; GONÇALVES, 2016).

Diversas são as formas de reciclagem de sucata a base de vidro (CESCONETO et al., 2016; KALIRAJAN et al., 2016; SILVA et al., 2015). Além da reutilização desse material no próprio processo produtivo, acarretando em uma vantajosa diminuição da energia e matéria prima necessária para sua produção, os resíduos de vidro podem ser utilizados como agregado para cimento Portland e concreto asfáltico (HAN et al., 2016; RASHAD, 2014; SHEVCHENKO; KOTSAY, 2015;) e produção de espumas de vidro (KAZMINA; TOKAREVA; VERESHCHAGIN, 2016; RANGEL et al., 2016).

No Brasil estima-se que o resíduo de lâmpadas fluorescentes chega a 206 milhões de unidades e vem aumentando gradativamente (MARTINS; CESTARI, 2016). Conforme Bacila, Fischer e Kolichski (2014), apenas 6% destas lâmpadas são recicladas.

A NBR 10004:2004 da ABNT classifica as lâmpadas fluorescentes após o seu uso como "resíduo perigoso de fontes não específicas" (resíduo classe I) sob o código F044. Tal classificação se deve principalmente pela presença de metais pesados em sua composição, tal como o mercúrio. Esse representa uma ameaça para o meio ambiente, pois é um poluente persistente e bioacumulativo, o qual está se dispersando continuamente através da superfície terrestre. Por ser persistente, não pode ser eliminado e permanece no meio ambiente (PAWLOWSKI, 2011). Esse metal tem uma grande capacidade de se acumular nos organismos vivos ao longo da cadeia alimentar, processo esse conhecido como biomagnificação (MATULIK et al., 2017). A cada 60 - 120 mg mercúrio descartado de forma inadequada, pode poluir, pelo menos, 3 m³ de água, o que

vai causar um grande dano ao solo, a atmosfera e o corpo humano (GUO et al., 2013, PANT; SINGH, 2014).

De acordo com o IBAMA, o mercúrio presente em lâmpadas fluorescentes se apresenta em duas formas químicas: mercúrio elementar na forma de vapor e mercúrio divalente adsorvido em poeira fosforosa presente no tubo, nas extremidades da lâmpada ou outros componentes presentes. A quantidade mínima de vapor de mercúrio para energizar a lâmpada é de 50 microgramas, aproximadamente 0,5 a 2,5% do total de mercúrio colocado no tubo. Após a quebra de uma lâmpada fluorescente, o vapor de mercúrio pode continuar a ser liberado por semanas. A liberação de 1 mg de Hg em um local de 500 m³ e sem ventilação, por exemplo, pode-se ultrapassar em até 10 vezes o limite recomendado de exposição (JOHNSON et al., 2008).

A casca de ovo representa aproximadamente 10% do ovo de galinha (cerca de 60 g), que é um alimento básico consumido extensivamente em todo o mundo para uso doméstico e industrial (GAO; XU, 2012). A casca de ovo é produzida em grandes quantidades pelas indústrias de processamento de ovos e grandes quantidades deste resíduo sólido ainda são descartadas em aterros sem qualquer pré-tratamento como fonte de poluição orgânica (OLIVEIRA; BENELLI; AMANTE, 2013).

Alguns estudos mencionaram que a casca de ovo pode conter cerca de 92 a 96% de CaCO₃ (LUNGE et al., 2012; RANGEL et al., 2017). Pequenas quantidades de P₂O₅, Na₂O, SrO, SiO₂, MgO, Cl, Al₂O₃, Fe₂O e NiO têm sido relatados por Freire e Holanda (2006) e Rangel et al. (2017), correspondendo a 1,5% da composição da casca de ovo.

A grande quantidade de CaCO₃ contida na casca de ovo a torna um material atrativo para a utilização como agente espumante na produção de espumas vítreas, pois é necessário que haja a liberação do CO₂ durante a queima, além de ser uma alternativa ao uso comercial desse material.

A utilização de materiais suportes para semicondutores vem ganhando destaque no campo da fotocatalise (AHN et al., 2016; KAO et al. 2019; OMIDVAR, 2018), porém a maioria dos materiais utilizados não têm alta porosidade, fator de interesse para o processo.

Recentemente, Rangel, Melo e Machado (2019) avaliaram a utilização de EV como substrato para a deposição de partículas nanoestruturadas de ZnO e avaliaram a eficiência da fotodegradação desse sistema na degradação do corante Rodamina B em solução aquosa. EVs mostraram-se materiais atraentes para aplicação como material suporte para fotocatalisadores. A alta porosidade desse corpo cerâmico confere a esses materiais uma grande área de contato. Tais características permitem uma elevada deposição do material de interesse sobre substrato, o que aumenta o efeito fotocatalítico. Os autores verificaram que as EVs decoradas ZnO tiveram desempenho semelhante ao semicondutor em pó, com a vantagem da eliminação da etapa de separação do semicondutor da solução, o que tornou o processo de POA mais rápido e barato.

3. Material e Métodos

A Figura 3.1 apresenta o fluxograma das etapas de produção e caracterização das espumas vítreas decoradas como Nb_2O_5 , bem como a sua aplicação no processo de fotodegradação.

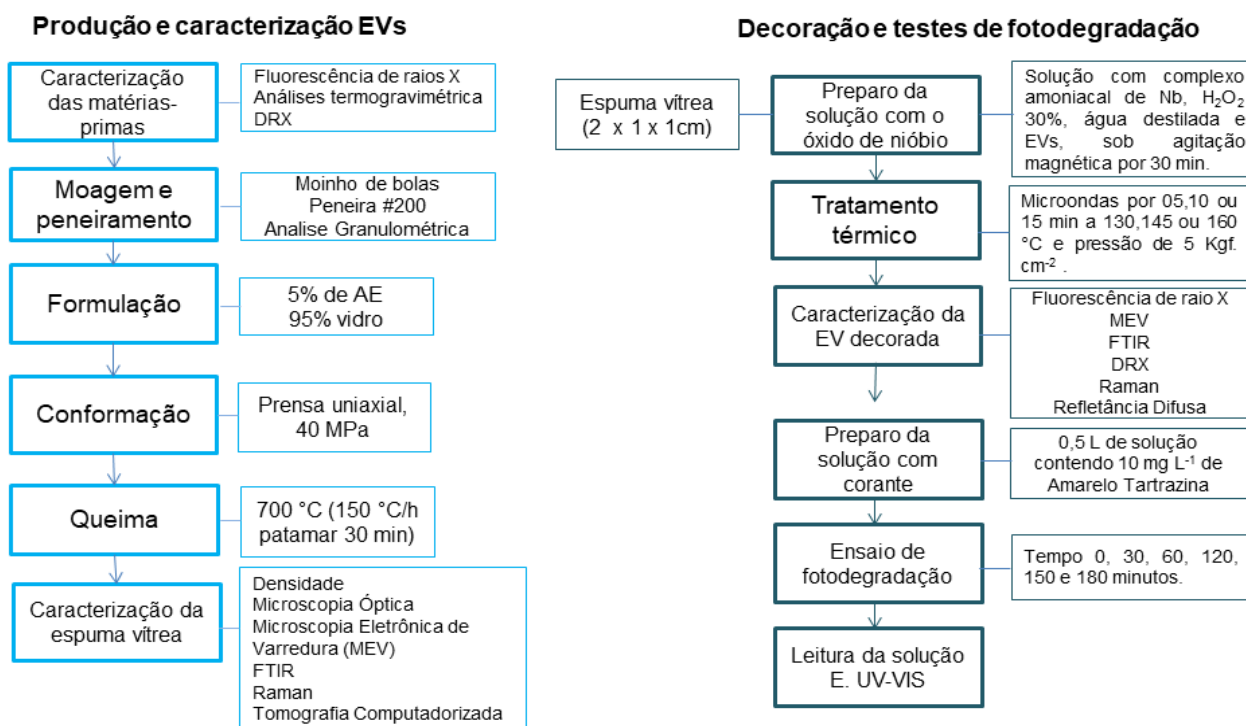


Figura 3.1: Fluxograma das etapas de produção e caracterização dos corpos cerâmicos e do processo de fotodegradação. Obs.: MEV- Microscopia eletrônica de varredura; DRX- Difração de raios X; FRX – fluorescência de raios X; e FTIR- espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.

3.1 Materiais

O vidro de resíduo de lâmpada fluorescente (previamente descontaminado) que foi utilizado para produção dos corpos de prova (CP) foi obtido junto à empresa Recilux, após o processo de separação – descontaminação que consiste em capturar todo o vapor de mercúrio através do filtro de carvão ativado. Como agente espumante foi utilizado casca de ovo sem a película interna, armazenadas em recipiente de vidro protegido de calor e umidade.

Para a deposição – crescimento das partículas de Nb_2O_5 foi utilizado o complexo amoniacal de nióbio e peróxido de hidrogênio 30% adquirido junto a Synth. O Nb_2O_5 em pó utilizado no teste de fotodegradação é aquele sintetizado por Ücker et al., (2018) a 90 °C (sem tratamento térmico).

O corante sintético escolhido para verificar a capacidade fotodegradativa das EV decoradas com partículas de Nb_2O_5 foi o Amarelo Tartrazina ($C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$, 534,37 g mol⁻¹, CAS: 1934-21-0, *Colour Index*: 19140) fornecido pela Dinâmica.

3.2 Métodos

3.2.1 Produção e caracterização das espumas vítreas

A composição química do vidro de lâmpadas fluorescentes e da casca de ovo foram determinadas por fluorescência de raios X em um equipamento Shimatzu, modelo XRF1800, localizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos - LACER da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. A caracterização da estrutura dos materiais precursores foi realizada em um difratômetro de raios X Bruker, modelo D8 Advance, equipado com ânodo de cobre, operado a 30 kV e 10 mA (CEME-SUL).

O vidro foi moído em um moinho de bolas e peneirados em peneira #200. As cascas de ovos foram moídas em um moinho de bolas e peneirados em peneira #200. A distribuição granulométrica dos vidros após o peneiramento,

bem como a do agente espumante, foi avaliada por granulometria a laser em um equipamento Cilas, modelo 1180.

Para avaliar a perda de massa durante o aquecimento, bem como as transformações térmicas do vidro precursor, foram realizadas análises termogravimétricas (TG) em um aparelho SHIMADZU com detector DTG-60, localizado na central Analítica do Campus Capão do Leão, UFPel. As amostras foram analisadas em uma faixa de temperatura de até a temperatura de 1400 °C com rampa de aquecimento de 5°C.min⁻¹ em atmosfera inerte de N₂.

Os CPs foram confeccionados com 5% em peso de agente espumante (casca de ovo), utilizando vidros #200 (RANGEL et al., 2018). As formulações foram homogeneizadas e foram umidificadas utilizando-se água e como ligante álcool polivinílico (PVA). Após, as massas foram granuladas em peneira 20 ABNT (abertura 850 µm) para serem então conformadas. As massas foram conformadas em uma prensa uniaxial manual marca RIBEIRO, modelo RP0003, com pressão de 40 MPa, em uma matriz de aço de dimensões 50 x 50 mm².

Após a conformação, as peças foram secas em duas etapas: a primeira ao ar, por pelo menos 24h, e a segunda em estufa com temperatura controlada de 100 ± 5 °C, por pelo menos 24 h. Passada a etapa de secagem, as peças foram queimadas, na temperatura de 700 °C com taxa de aquecimento de 150 °C h⁻¹ e tempo de patamar de 30 min (RANGEL et al., 2018).

As dimensões dos corpos cerâmicos à verde (após conformação e secagem) foram mensuradas com o auxílio de um paquímetro digital, obtendo-se assim o volume inicial (V_i). Após a queima, o volume dos CPs foi determinado pela inserção dos mesmos dentro de uma proveta, no interior do volume pré-calculado de um material em pó (alumina eletrofundida na granulometria < 180 µm). O ensaio foi repetido três vezes para cada corpo cerâmico e foram ensaiados três corpos de cada formulação (POKORNY, 2010; RANGEL et al., 2018). O acréscimo em volume, devido ao deslocamento do pó, forneceu dados para o cálculo do volume após a queima do corpo cerâmico (V_f). A expansão volumétrica foi calculada, então, utilizando a Equação 3.1.

$$\text{Expansão(\%)} = \left(\frac{V_f - V_i}{V_i} \right) \times 100 \quad \text{Equação (3.1)}$$

onde V_i é o volume após a conformação e secagem e V_f é o volume após a queima.

Com a determinação do volume pelo deslocamento de massa dentro de uma proveta e da massa, através da pesagem do corpo cerâmico após a queima, pode-se calcular a densidade através da Equação 3.2.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{Equação (3.2)}$$

onde, m é a massa (g) e V é o volume (cm^3), ambos após a queima dos corpos cerâmicos.

A análise microestrutural dos corpos cerâmicos obtidos foi realizada por microscopias óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio OLYMPUS modelo BX41-M LED com câmera digital BIOPTIKA CMOS-5.0 acoplada (LAPEM/UFPEL) e em um microscópio marca Jeol, JSM - 6610LV, com microsonda de EDS (Espectroscopia por energia dispersiva) (Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul - CEME-SUL), respectivamente. Tanto na análise por MO quanto na por MEV, foi utilizada a seção transversal dos corpos cerâmicos. Para a análise por MEV, uma fina camada de material condutor (ouro) foi depositada na superfície de cada corpo cerâmico. Ainda, a porosidade da espuma vítrea foi verificada utilizando um tomógrafo computadorizado Nikon, modelo 225kV CT C1 (Instituto Alan G. MacDiarmid NanoTech da Universidade do Texas em Dallas). Para tanto foi utilizado uma amostra com dimensões de 2,1 cm x 1,6 cm x 0,3 cm.

Com o auxílio do software de análise de imagens *Image J* (*National Institutes of Health*, EUA) foram mensurados os tamanhos médios de poros das EVs sintetizadas. Foram realizadas medições em seis poros e aplicando a média dos mesmos.

A análise dos grupos funcionais presentes nas EVs foi realizada através da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). As EVs foram moídas e englobadas em pasta de KBr. Para tanto, foi utilizado um espectrômetro Shimadzu, modelo IRPrestige-21 (Centro de Desenvolvimento e Controle de Biomateriais - CDCBIO – UFPEL). Os espectros foram obtidos com uma resolução de 4 cm^{-1} com 100 leituras cumulativas.

Para analisar as informações químicas e estruturais da EV antes da deposição do óxido de nióbio foi feita a Espectroscopia Raman. Os espectros foram obtidos utilizando um laser de comprimento de onda de 532 nm, modelo BWN532-50E (Laboratório de Espectroscopia da UNIPAMPA campus Bagé-RS) acoplado a um sistema de fibras ópticas que excitam a amostra a ser analisada, operando com uma distância focal de 6 mm e abrangendo $105\text{ }\mu\text{m}$ da amostra. Os fótons emitidos pela amostra foram transmitidos ao monocromador (Shamrock) com caminho óptico de 303 mm, formado por três espelhos e uma torre composta por duas grades de difração. Nesta técnica não há alteração na superfície que se faz a análise.

3.2.2 Obtenção e Caracterização das espumas vítreas decoradas com óxidos de nióbio

Para realizar a síntese e deposição das partículas de Nb_2O_5 sobre as EVs (sistema denominado EV- Nb_2O_5) foi utilizado o método hidrotérmico (LEITE et al., 2006). Para tanto, utilizou-se radiação micro-ondas como fonte de aquecimento, o que permite sínteses em menores intervalos de tempo. A Figura 3.2 apresenta o dispositivo *homemade* utilizado para síntese – deposição do Nb_2O_5 : (1) micro-ondas (Electrolux, MEF41, Brasil) equipado com um (2) reator de aço inox com cápsula interna de politetrafluoretileno (PTFE). O monitoramento (3) da temperatura e pressão foi realizado através de um termopar interno, o qual é inserido dentro de um poço frio, e através de uma sonda de pressão (manômetro), respectivamente. O forno micro-ondas operou com radiação de 2,45 GHz e potência controlada automaticamente pelo equipamento (máxima de 1000 W) de maneira a manter a temperatura desejada constante.

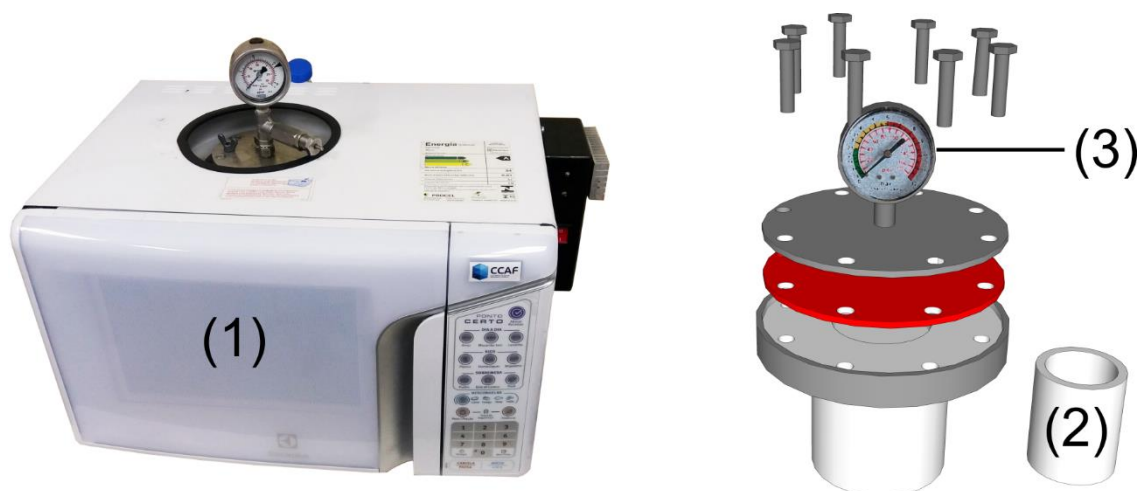


Figura 3.2: Micro-ondas para tratamento hidrotérmico (1), célula reacional (2) e o manômetro (3).

Fonte: Autora

Para essa síntese, em um béquer de 200 mL foram adicionados 2 g do complexo amoniacal de nióbio ($\text{NH}_4\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$), que foram dissolvidas em 25 mL de água destilada (H_2O), formando, assim, uma solução incolor. Em seguida foi colocado 2 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 30% (em volume), em uma relação 10 mol mol^{-1} de nióbio, resultando em uma solução amarela transparente, que indica a formação de uma solução coloidal de nióbio peróxocomplexo (NPC). Após, foram adicionados ao béquer cinco espumas vítreas (com dimensões de 2 cm x 1 cm x 1 cm), que permaneceram sob agitação por 30 min, sendo levadas após para a célula reacional (item 2 da Figura 3.2).

O tratamento hidrotérmico para deposição e crescimento das partículas foi realizado nos tempos e temperaturas descritas na tabela 3.1 com pressão de 5 kgf. cm^{-2} . Após esse tratamento, as peças foram lavadas e secas nem estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24h.

Com base nos testes preliminares, o tempo de 5 min de síntese foi utilizado apenas na temperatura de $160 \text{ }^\circ\text{C}$, pois apenas nessa temperatura foi possível verificar crescimento mais acentuado do óxido de nióbio sobre a EV na temperatura de $160 \text{ }^\circ\text{C}$ e nos tempos de 10 e 15 min.

3.1: Nomenclatura das EV – Nb₂O₅ e parâmetros de síntese.

NOMENCLATURA	TEMPERATURA (°C)	TEMPO (MIN)
13010	130	10
13015	130	15
14510	145	10
14515	145	15
16005	160	5
16010	160	10
16015	160	15

3.2.3 Caracterização das EVs decoradas com partículas de óxido de nióbio

A técnica de difração de Raios X foi utilizada para verificar a estrutura dos sistemas de EV – Nb₂O₅. Para tanto, amostras de EV – Nb₂O₅ foram moídas e peneiradas em peneira *mesh* 100. Foi utilizado um difratômetro de Raios X Bruker, modelo D8 Advance, equipado com ânodo de cobre, operado a 30 kV e 10 mA (CEME-SUL). Foram utilizados os seguintes parâmetros: intervalo angular de varredura 10° <2θ <75° com passos de 0,05°, por um período de 1s para cada passo.

A análise microestrutural dos corpos cerâmicos decorados com óxido de nióbio obtidos foi realizada por MEV em um microscópio marca Jeol, JSM - 6610LV, com microsonda de EDS (CEME - SUL), utilizando uma fina camada de material condutor depositada na superfície de cada corpo cerâmico. Foi realizada a análise química elementar, via FRX, das EVs decoradas em um equipamento Shimadzu, modelo XRF1800, localizado LACER/UFRGS. Tal análise foi realizada como objetivo de verificar o percentual de óxidos presentes sobre as EVs.

A caracterização óptica, ou seja, a determinação do *band gap* óptico das amostras de EV – Nb₂O₅ foi obtida por espectroscopia por refletância difusa, em um espectrofotômetro UV-Vis Ocean Optics modelo HR2000+, fonte de luz ultravioleta-infravermelho Ocean Optics modelo DH-2000 (Laboratório de

Cristais Avançados e Fotônica - UFPel), equipado com uma esfera integradora Thorlabs IS200-4 (utilizada na faixa de comprimento de onda de 200 até 800 nm) O *band gap* óptico das amostras foi estimado utilizando o modelo proposto por Wood e Tauc (WOOD; TAUC, 1972), a partir da Equação 2.1:

$$\hbar\alpha\nu \propto (\hbar\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{Equação (3.1)}$$

onde que \hbar é a constante de Planck, ν é a frequência, α é a absorvância e E_g é a energia do “*band gap*” óptico. Ao ser traçado um gráfico de $(E_g)^2$ em função de E (energia incidente) é possível estimar o valor de E_g por intermédio de uma extrapolação da porção linear da curva de absorção, ou seja, quando $(E_g)^2$ é igual a 0.

A avaliação dos grupos funcionais presentes nas EVs decoradas com as partículas de óxidos de nióbio foi realizada com auxílio da técnica de FT-IR. Para tanto, as EVs foram moídas e englobadas em pasta de KBr. Foi utilizado um espectrômetro Shimadzu, IRPrestige-21. (CDCBIO– UFPPEL). Os espectros foram obtidos com uma resolução de 4 cm^{-1} com 100 leituras cumulativas.

Para determinar a constituição do material, entender as vibrações intra e intermoleculares e determinadas reação baseando-se no espectro característico das vibrações específicas de uma molécula (“identidade molecular”) foi utilizada espectroscopia Raman, uma técnica fotônica de alta resolução que proporciona informação estrutural do material. Os espectros foram obtidos utilizando um laser de comprimento de onda de 532 nm, modelo BWN532-50E e potência de 50 mW (Laboratório de Espectroscopia da UNIPAMPA campus Bagé-RS) acoplado a um sistema de fibras ópticas que excitam a amostra a ser analisada, operando com uma distância focal de 6 mm e abrangendo $105 \mu\text{m}$ da amostra. Os fótons emitidos pela amostra foram transmitidos ao monocromador (Shamrock) com caminho óptico de 303 mm, formado por três espelhos e uma torre composta por duas grades de difração, sendo utilizada a grade de difração 1200 l mm^{-1} , blaze 500 nm. A grade é responsável pela divisão do feixe em vários comprimentos de onda. Nesta técnica não há alteração na superfície que se faz a análise. Cabe

ressaltar que essa técnica é muito sensível à estrutura e ordem de ligação dos óxidos metálicos, especialmente na região correspondente aos modos de estiramento metal-oxigênio (PRADO et al., 2016).

3.2.4 Aplicação de EVs – Nb_2O_5 em ensaios de fotodegradação

Os experimentos de fotodegradação foram feitos em uma caixa fotocatalítica tipo *homemade* (ver Figura 3.3) equipada com: (1) 6 lâmpadas de 15 W de baixa pressão e λ 254 nm como fonte de radiação UV, (2) câmera digital de inspeção sonda endoscópica para acompanhamento em tempo real do processo, (3) agitador magnético com capacidade de suportar béqueres de até 500 mL e (4) controlador de temperatura e umidade.



Figura 3.3 Caixa fotocatalítica com 6 lâmpadas 15 W UV-C (1), câmera acoplada (2), agitação magnética (3) e controlador de temperatura (4).

Fonte: Autora

Cinco tipos de experimentos foram realizados para identificar e comparar a fotoatividade dos sistemas: (i) teste no escuro utilizando a EV decorada com Nb_2O_5 , (ii) fotólise utilizando somente radiação UV-C; (iii) fotodegradação heterogênea com o catalisador (Nb_2O_5 em pó) em suspensão, (iv) fotodegradação utilizando EV pura e (v) EVs decoradas com Nb_2O_5 . Para os testes de fotodegradação que empregaram os sistemas EV - Nb_2O_5 , foram utilizadas três peças que continham, aproximadamente, 0,03 g de Nb_2O_5 depositado sobre cada uma (totalizando 0,09 g de Nb_2O_5). Para fins de comparação, foram utilizadas 0,09 g de Nb_2O_5 em pó para o teste de fotodegradação heterogênea. Todos os experimentos foram realizados à 25 °C, utilizando 0,250 L de solução contendo o corante sintético AT, na concentração de 10 mg L⁻¹ e pH 5. Alíquotas de 3 mL foram coletadas nos tempos: 0, 30, 60, 120, 150 e 180 min e estocadas na ausência de luz a 4 ± 1°C até procedimentos analíticos para determinação da concentração das soluções. As medidas analíticas foram realizadas com o auxílio de espectrofotômetro UV-VIS marca Biospectro, modelo 220B, no comprimento de onda máximo do corante sintético de 425 nm. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

4. Resultados e discussões

4.1 Caracterização dos materiais precursores e da espuma vítrea

As Tabelas 4.1 e 4.2 apresentam a análise química elementar realizada por fluorescência de raios X do pó RVLF e casca de ovo, respectivamente. Pode-se verificar a presença predominante de Si, Na e Ca, típica de um vidro sodocálcico.

A presença de fósforo pode estar associada ao fosfato de cálcio, que é uma das principais matérias-primas utilizadas em lâmpadas fluorescentes. Ainda, pode-se constatar que a casca de ovo é composta basicamente por Ca (~ 97,57%).

Tabela 4.1: Composição química obtida por fluorescência de raios X do RVLF.

RVLF	
ANALITO	CONCENTRAÇÃO (%)
Si	76,44
Ca	11,62
Na	2,45
Al	1,94
K	1,86
Pb	1,05
Ba	1,02
Mg	0,91
P	0,87
Fe	0,83
S	0,39
Y	0,26
Sr	0,25

Tabela 4.2: Composição química do AE obtida via fluorescência de raios X.

CASCA DE OVO	
ANALITO	CONCENTRAÇÃO (%)
Ca	97,57
S	0,63
P	0,49
Sr	0,43
Na	0,29
Si	0,17
Cl	0,14
Fe	0,13
K	0,09
Al	0,05

Na Figura 4.1 são apresentados os padrões de difração de raios X das amostras de casca do ovo branco e também, o difratograma da amostra de RVLf. Observa-se nessa figura, para casca de ovo, máximos de difração em aproximadamente 23°, 29°, 36°, 39°, 43°, 47° e 48°, que são característicos do carbonato de cálcio (Calcita, CaCO_3 , JPDS Card 00-005-0586). A calcita apresenta estrutura romboédrica, que é a forma termodinamicamente mais estável do CaCO_3 à temperatura ambiente (WANG et al., 2016). Esses resultados estão de acordo com os resultados demonstrados na Tabela 4.2. O RVLf apresenta perfil típica do vidro, com caráter amorfo (JI et al., 2019).

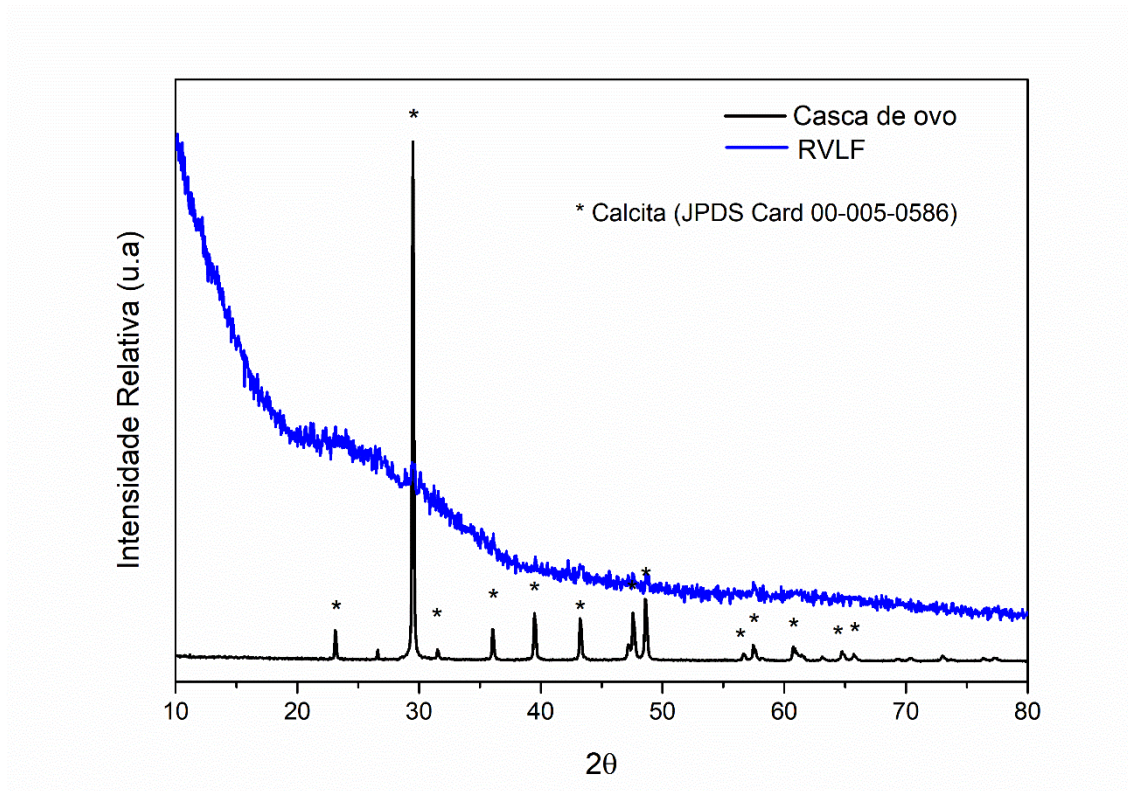


Figura 4.1. Difractogramas de Raios X de casca de ovo (em preto) e do RVLf (em azul).

Para verificar a perda de massa da casca de ovo quanto submetida a altas temperatura, foi feita a análise termogravimétrica (TGA) (Figura 4.2). Pela análise dessa imagem, pode-se observar a presença de uma banda endotérmica por volta de 250 °C, referente a perda da água presente no agente espumante. A seguir, em um intervalo de temperatura de 300 - 600 °C observa-se a decomposição da matéria orgânica. E na última etapa, entre 640 e 755 °C, ocorre a degradação do CaCO_3 , ou seja, $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ (MUGONI et al., 2015; PEREIRA et al. 2009).

Acima de 800 °C restam apenas resíduos referentes às cinzas e compostos inorgânicos, além do CaO ficar estável, cessando a perda de peso (MOSADDEGH et al., 2014). A perda de massa total foi de aproximadamente 45,4%.

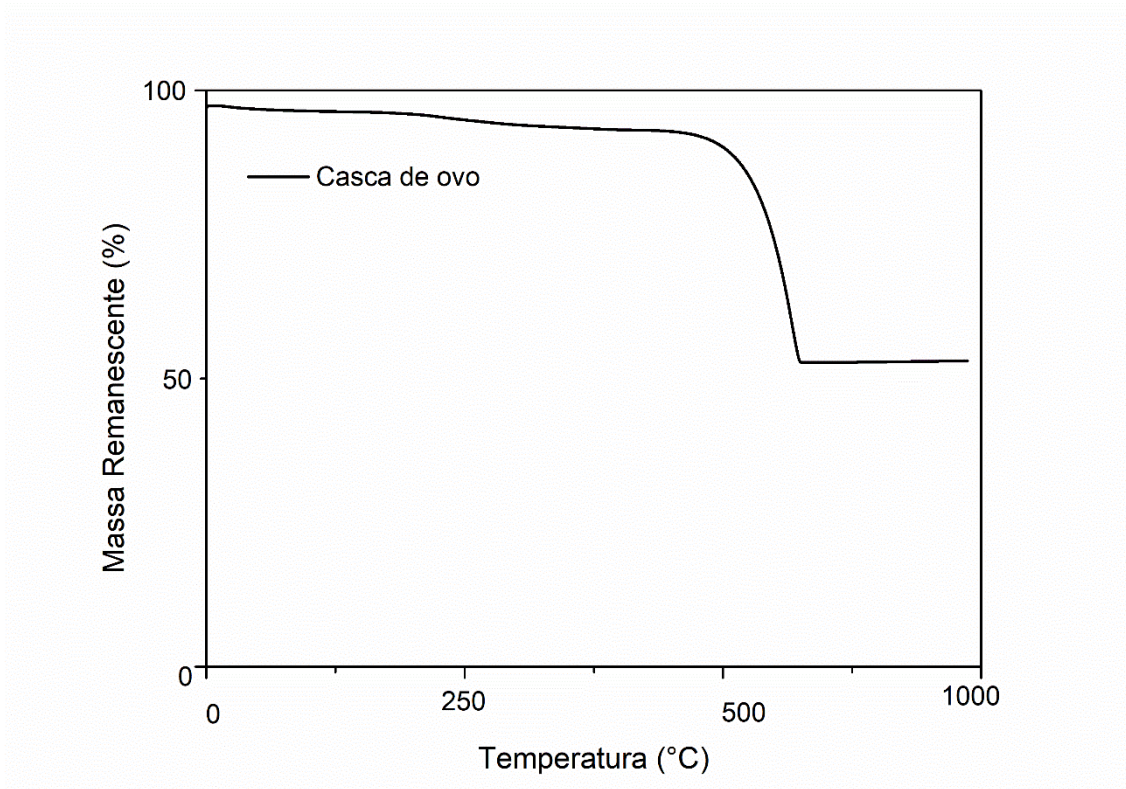


Figura 4.2. Análise termogravimétrica do das cascas de ovos empregadas na formulação das espumas vítreas.

A Tabela 4.3 apresenta os resultados da distribuição granulométrica do vidro sodocálcico e da casca de ovo passante na peneira # 200, obtido por difração a *laser*. Pode-se verificar que o vidro apresentou diâmetro médio de partícula após moagem e peneiramento de 32,90 μm para #200 e de 19,01 μm para casca de ovo. A curva mais estreita sugere uma distribuição mais homogênea e centralizada.

Os resultados de distribuição granulométrica obtidos nesse trabalho para os vidros de lâmpadas fluorescentes e a casca de ovo apresentam características necessárias para a obtenção de um produto final de boa qualidade, leve e poroso, pois segundo König et al. (2016) para a formação de uma EV com baixa densidade, o tamanho máximo da partícula (D_{90}) de vidro e do AE devem ser inferiores a 163 μm e 27 μm , respectivamente.

Tabela 4.3. Distribuição granulométrica obtida por difração a *laser* do vidro sodocálcico utilizado na obtenção das espumas vítreas.

MATÉRIA-PRIMA	D₁₀ (μm)	D₅₀ (μm)	D₉₀ (μm)	D_{médio} (μm)
Vidro #200	5,84	29,71	63,29	32,90
Casca de ovo	1,33	15,34	42,64	19,01

Utilizando 5% em massa de casca de ovo e vidro #200, temperatura de 700°C com taxa de aquecimento de 150°C h⁻¹ e tempo de patamar de 30 minutos, foi possível obter espumas vítreas com expansão volumétrica e densidade de 500 % e 0,24 g cm⁻³, respectivamente. A elevada expansão, aliada com a baixa densidade das peças, sugerem a produção de espumas vítreas com elevada porosidade e, conseqüentemente, elevada área superficial.

Através das imagens obtidas via MO e MEV apresentadas na Figura 4.3, bem como a imagem 3D obtida via tomografia computadorizada (Figura 4.4), é possível observar a morfologia extremamente porosa das EVs produzidas. Essas apresentam poros homogêneos e uniformes, com tamanho médio de poro de 0,03600 mm ± 0,0003. Esses poros menores aumentam a quantidade de sítios de crescimento do semiconductor e conseqüentemente o potencial fotodegradativo do material.

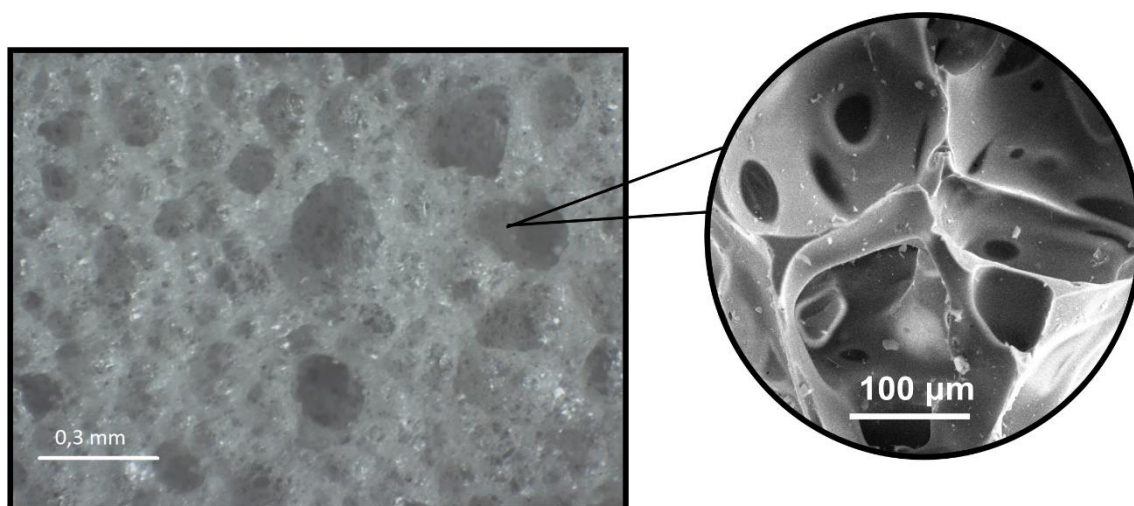


Figura 4.3. Imagens obtidas via microscopia óptica (esquerda) e MEV (direita) das espumas vítreas a 700 °C.

Fonte: Autora

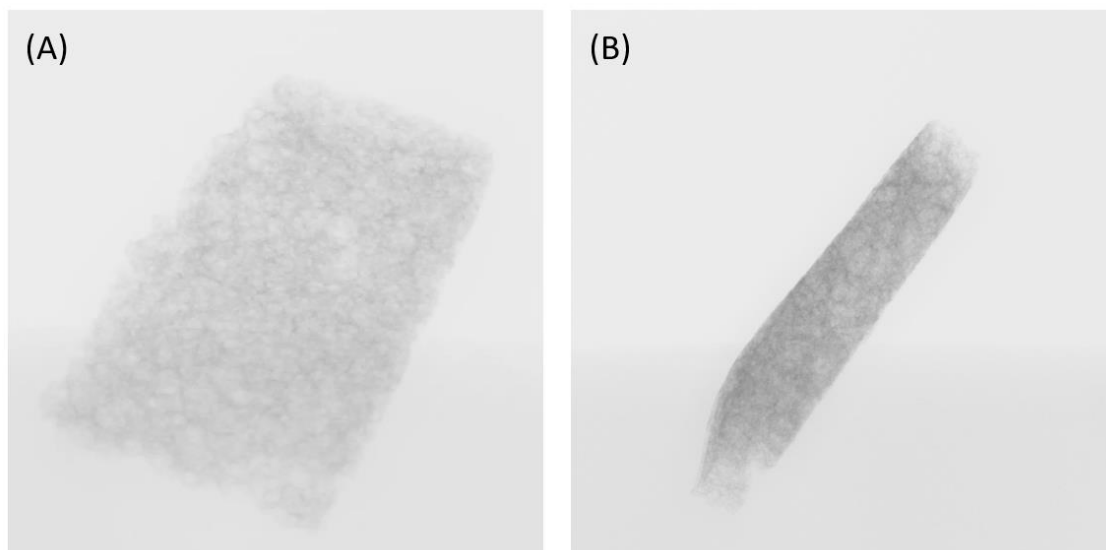


Figura 4.4: Imagem 3D das espumas vítreas obtida via tomografia computadorizada: (A) vista frontal e (B) vista lateral. Dimensões da amostra: 2,1 cm x 1,6 cm x 0,3 cm.

Fonte: Autora

A elevada porosidade das EVs, comprovada através da tomografia computadorizada, é uma característica extremamente interessante para a utilização dessas como material suporte para deposição de partículas. EVs com elevada área superficial pode abrigar uma grande quantidade de partículas do material catalisador (RANGEL; MELO; MACHADO, 2019).

A Figura 4.5 apresenta o espectro na região do infravermelho da espuma vítrea. Os principais grupos funcionais presentes na espuma são aqueles a base de silício, oxigênio e carbono. As bandas vibracionais observadas em 760 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento Si-C (JANA et al., 2013). Em aproximadamente 1000 cm^{-1} é observado os modos de vibração do Si-O-Si, em 1260 cm^{-1} é o desdobramento do Si-CH₂-CH₃, já a banda vibracional em 1375 cm^{-1} representa a ligação de estiramento de C=C (DAS et al., 2019). Em 1600 cm^{-1} verificamos o Si-O-Si assimétrico de estabilização. As bandas vibracionais em aproximadamente 2100 cm^{-1} representam a ligação de alongamento Si-H e 3000 cm^{-1} uma ligação de extensão de CH (ITO et al., 2013; LO et al., 2015). Algumas bandas também são observadas com um número de onda mais alto,

na faixa de 3228,9 a 3458,5 cm^{-1} , que podem ser atribuídas ao grupo OH (TAKAI et al., 2018).

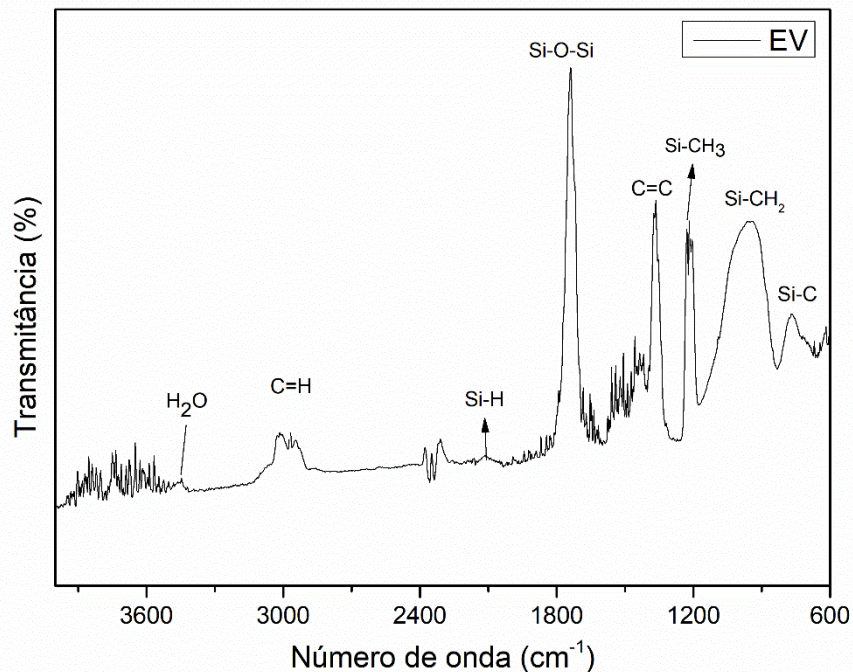


Figura 4.5. Espectro na região do infravermelho da EV sem decoração.

Fonte: Autora

A Figura 4.6 apresenta o espectro Raman da espuma vítrea. A faixa de cerca de 710 a 860 cm^{-1} é atribuída ao alongamento simétrico de Si-O-Si, e a faixa de cerca de 900 a 1200 cm^{-1} está relacionada a vibração de estiramento assimétrico do Si-O (WANG et al., 2014). Os picos próximos a 970, 1060, 1100 e 1150 cm^{-1} são semelhantes aos vidros de silicato de sódio hidratado, que são atribuídos ao alongamento assimétrico Si-O-Si, ao alongamento simétrico Si-O-Si e às vibrações de flexão, respectivamente (YADAV; SINGH, 2015). Em geral, bandas na faixa entre 1100 e 1450 cm^{-1} podem ser atribuídas a átomos de nitrogênio ligados à estrutura do óxido semiconductor (SOUZA et al., 2014). A banda em torno de 1375 cm^{-1} é característica do SiO_2 (LIU et al., 2019).

As bandas de alta frequência são descritas principalmente nas bandas Raman, centradas nas faixas de 1050 a 1100, 950 a 1000, 900 e 850 cm^{-1} ; são designados como dissilicato, metassilicato, pirossilicato e ortossilicato,

respectivamente. As bandas de baixa frequência estão principalmente associadas às ligações Si-O-Si. A banda fraca próxima a 2350 cm^{-1} surgiu devido aos grupos Si – OH envolvidos na ligação intratetraédrica de hidrogênio através de uma borda do tetraedro SiO_4 (YADAV; SINGH, 2015).

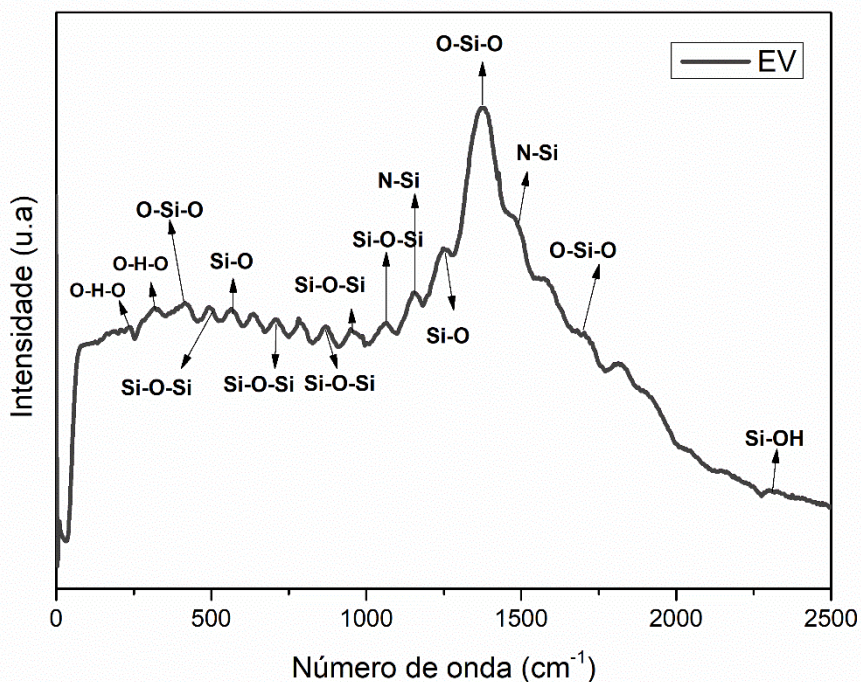


Figura 4.6. Espectro de espalhamento Raman da espuma vítrea antes da deposição do óxido de nióbio.

Fonte: Autora

4.2 Caracterização das espumas vítreas decorada com Nb_2O_5

A Figura 4.7 apresenta os difratogramas de Raios X de todas dos sistemas de EV - Nb_2O_5 produzidos utilizando o método hidrotérmico (ver a Tabela 3.1).

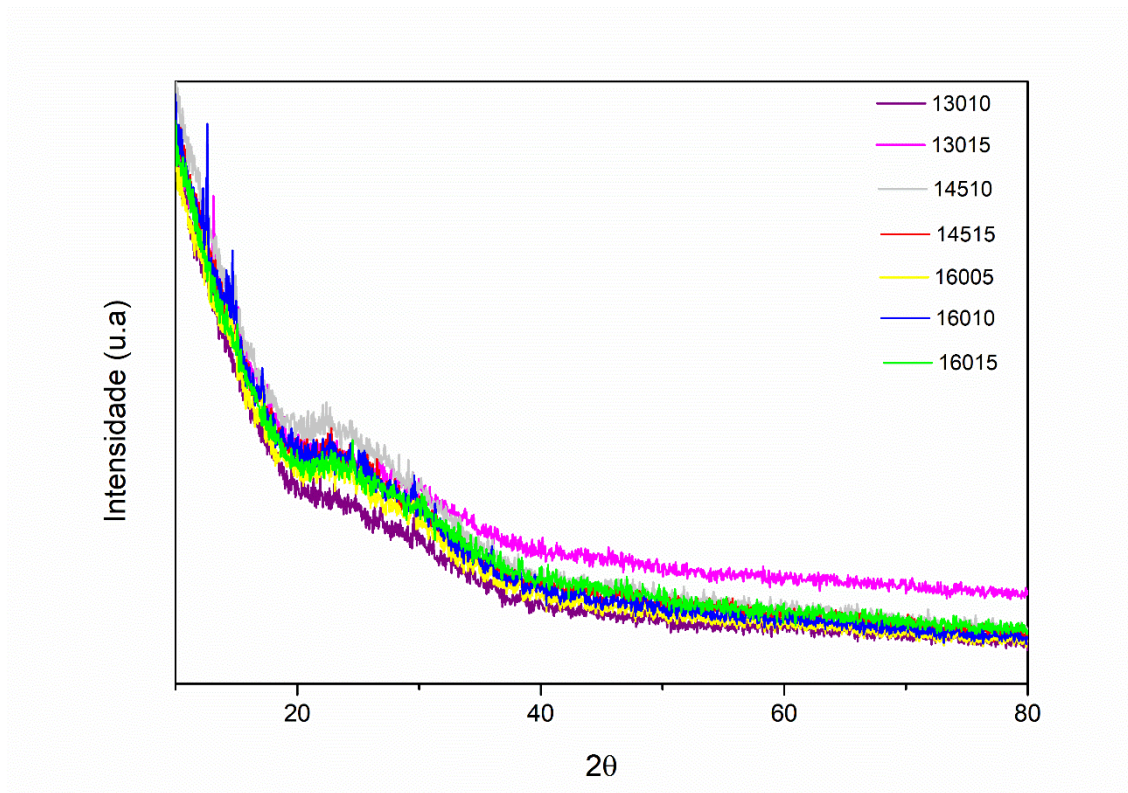


Figura 4.7. Difratogramas de Raios X das amostras 13010 (roxo), 13015 (rosa), 14510 (cinza), 14515 (vermelho), 16005 (amarelo), 16010 (azul) e 16015 (verde).

Fonte: Autora

Através dos resultados da Figura 4.7 é possível verificar que todas as amostras apresentaram estrutura amorfa, muito semelhante àquela encontrada para o RVLf (Figura 4.1). A provável existência de fortes ligações Si-O-Nb, aliada a baixa temperatura de síntese (inferior a 500 °C) impedem, provavelmente, o surgimento de partículas de Nb₂O₅ na forma cristalinas (GAULT, 1981; BATISTA et al., 2019).

As micrografias obtidas via MEV e resultados de análise química elementar alcançados através da análise por EDS das EVs 13010, 13015, 14510, 14515, 16005, 16010 e 16015 apresentadas nas Figuras 4.8 até 4.14 comprovaram a deposição de partículas de Nb₂O₅ sobre o substrato de EVs, em todas condições (de temperatura e tempo) avaliadas. Em todas as imagens é possível observar densas partículas de Nb₂O₅. Essa característica é típica desse óxido na condição amorfa, pois partículas cristalinas possuem, geralmente,

superfície porosa (MEJÍA et al., 2017). Esses resultados estão de acordos com aqueles apresentados na Figura 4.1.

As Figuras 4.8 (A) e 4.9 (A), micrografias das amostras EV-Nb₂O₅ 13010 e EV-Nb₂O₅ - 13015, respectivamente, apresentam partículas semelhantes e com formato de lâminas, aglomeradas e em grande quantidade. Tal morfologia é comumente relatada na literatura para partículas de óxido de nióbio (GE et al., 2013; IDREES et al., 2013; BERTUNA et al., 2015).

Devido à alta energia superficial, as partículas de Nb₂O₅ sintetizadas a 130 °C tendem a se aglomerar. Cabe ressaltar que as partículas no formato de lâminas ficam mais organizadas com o aumento do tempo de síntese (ver detalhe da Figura 4.9 (A)). Ainda, a partir das Figuras 4.8 (B) e 4.9 (B), é possível comprovar através da área delimitada em azul e/ou amarelo a deposição do nióbio e oxigênio na EV, além de outros elementos como Si, N, Br, Ca, Mg, Na e Al presentes na composição do RVLf.

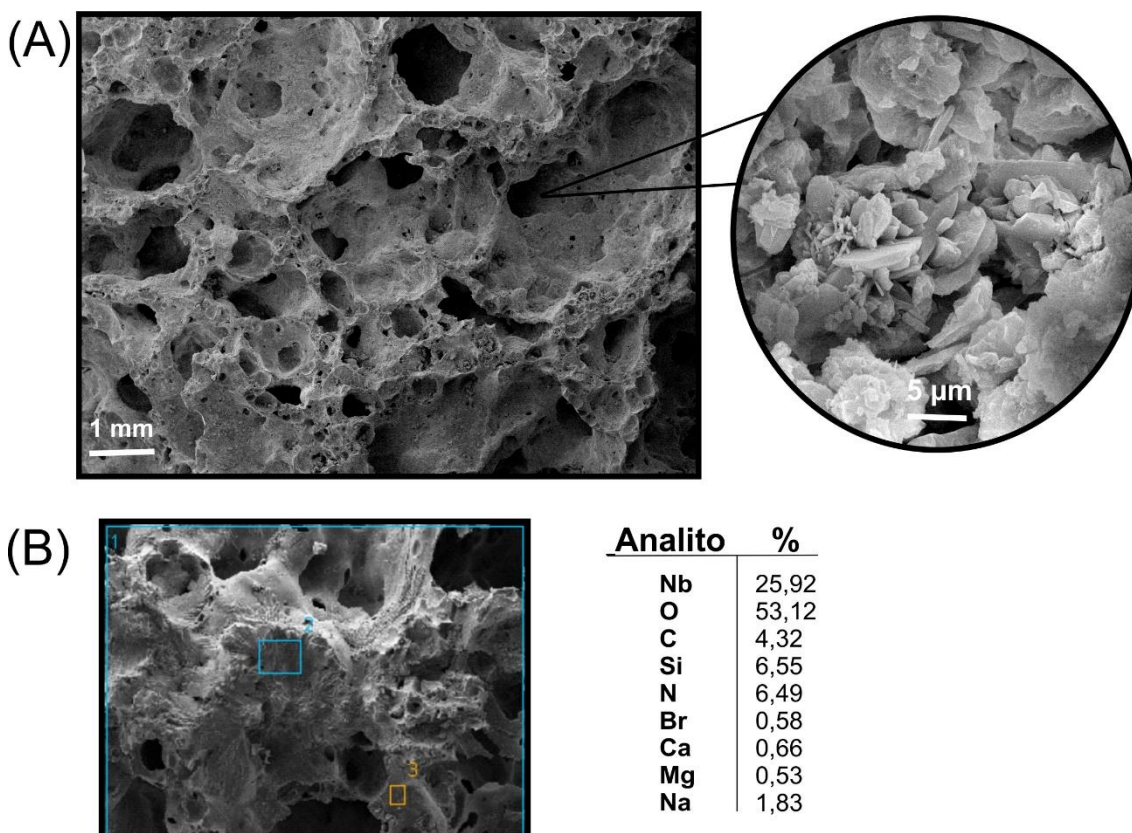


Figura 4.8. (A) Micrografias obtidas via MEV e (B) análise química elementar (da área 1) obtida por EDS (área dos quadrados azul e amarelo) da amostra EV - Nb₂O₅ - 13010.

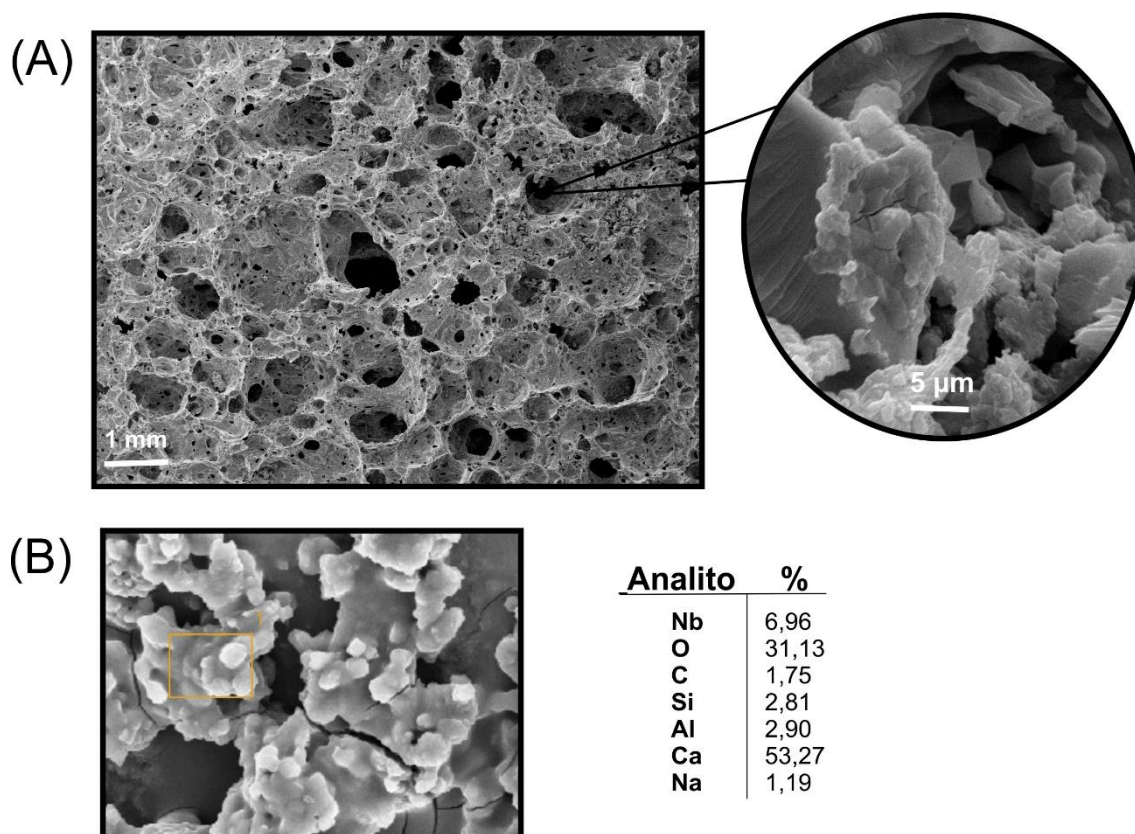


Figura 4.9. (A) Micrografias obtidas via MEV e (B) análise química elementar (da área 1) obtida por EDS (área do quadrado amarelo) da amostra EV - Nb₂O₅ – 13015.

Nas micrografias da amostra EV-Nb₂O₅ 14510 (Figura 4.10 (A)) ainda é possível verificar a presença de estruturas no formato de lâminas, porém, com o aumento do tempo de síntese para 15 min (amostra Nb₂O₅ – 14515, Figura 4.11(A)), é possível observar que as lâminas dão lugar a pequenas partículas esféricas, com forma e tamanho regular (com diâmetro médio de 2 μm). Partículas com esse formato também foram encontradas para Nb₂O₅ por Raba et al. (2016) utilizando uma rota sol-gel e fazendo sua síntese a 750 °C e por Castro et al. (2016) também por via sol-gel e com temperaturas de 450 e 650 °C.

O surgimento desse formato pode ser atribuído a maior temperatura e tempo de síntese, nos quais as partículas se desenvolvem mais sobre a EV. Através da análise via EDS é possível comprovar (área azul e /ou amarela) que nessas EVs também houve a fixação do Nb₂O₅, além da presença de outros elementos como Si, Al, Ca, Mg e Na (relativos ao RVLF).

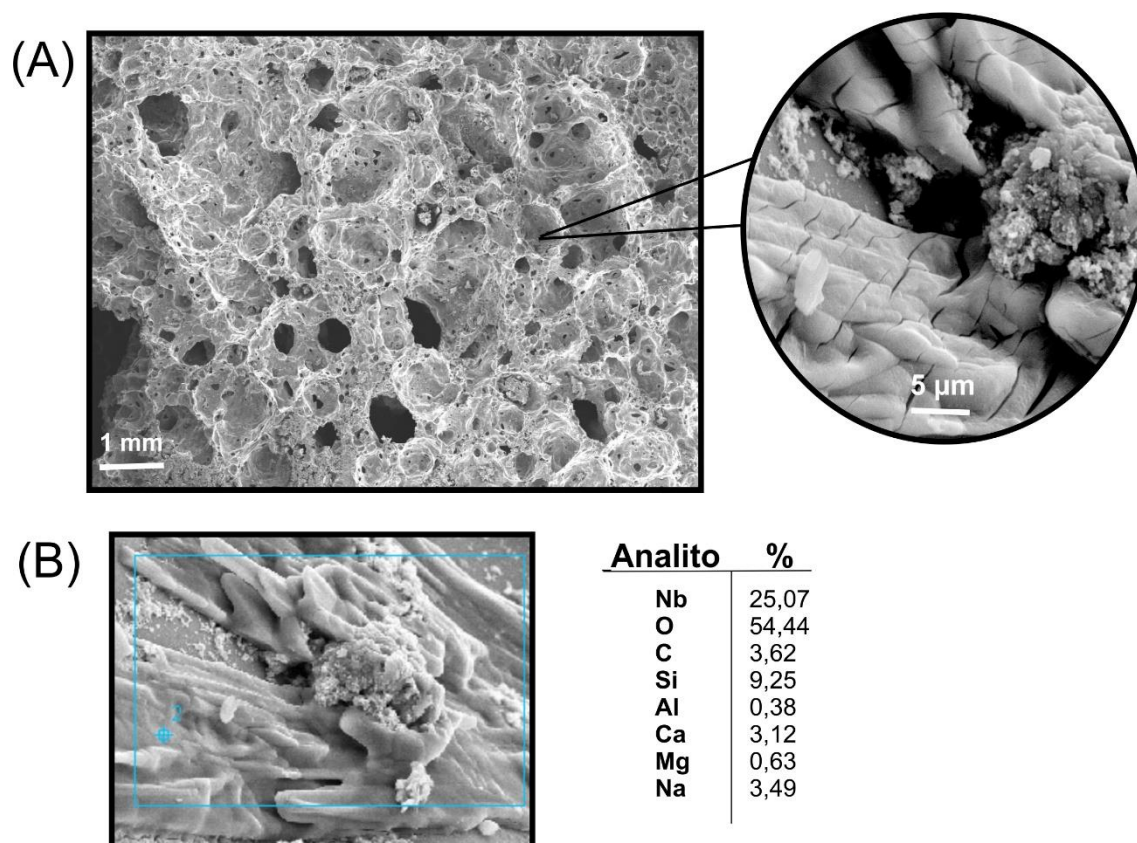


Figura 4.10. (A) Micrografias obtidas via MEV e (B) análise química elementar (de área em azul) obtida por EDS (área do quadrado azul) da amostra EV - Nb₂O₅ – 14510.

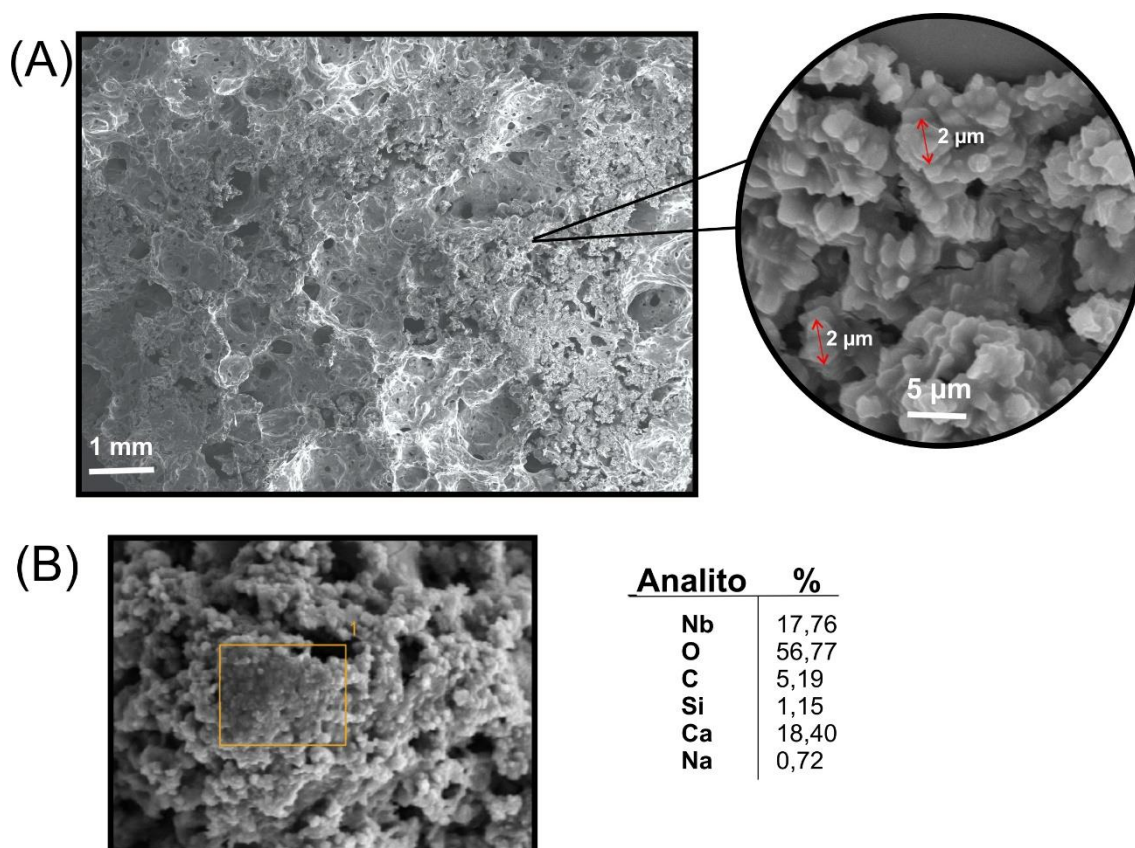


Figura 4.11. (A) Micrografias obtidas via MEV e (B) análise química elemental (da área 1) obtida por EDS (área do quadrado amarelo) da amostra EV - Nb₂O₅ – 14515.

Como o aumento da temperatura para 160 °C e com tempo de síntese de 5 min (Figura 4.12, amostra EV - Nb₂O₅ – 16005), é possível verificar que as esferas dão origem a pequenas estruturas no formato de “torre” ou “bastão”, ou seja, para temperaturas de sínteses mais elevadas o crescimento vertical é favorecido. Ainda, com o aumento de tempo de síntese para 10 e 15 min, Figuras 4.13 (A) (amostra 16010) e 4.14 (A) (amostra 16015), respectivamente, é possível observar o drástico crescimento das partículas no formato de bastões. Esse fenômeno está, provavelmente, associado ao maior tempo de síntese, que possibilita maior difusão no estado sólido e, conseqüentemente, permite o maior desenvolvimento das partículas.

Na imagem à esquerda da Figura 4.13 (A) é possível visualizar a interface entre o bastão de Nb₂O₅ e o material suporte, o que comprova a interação do material suporte com óxido depositado.

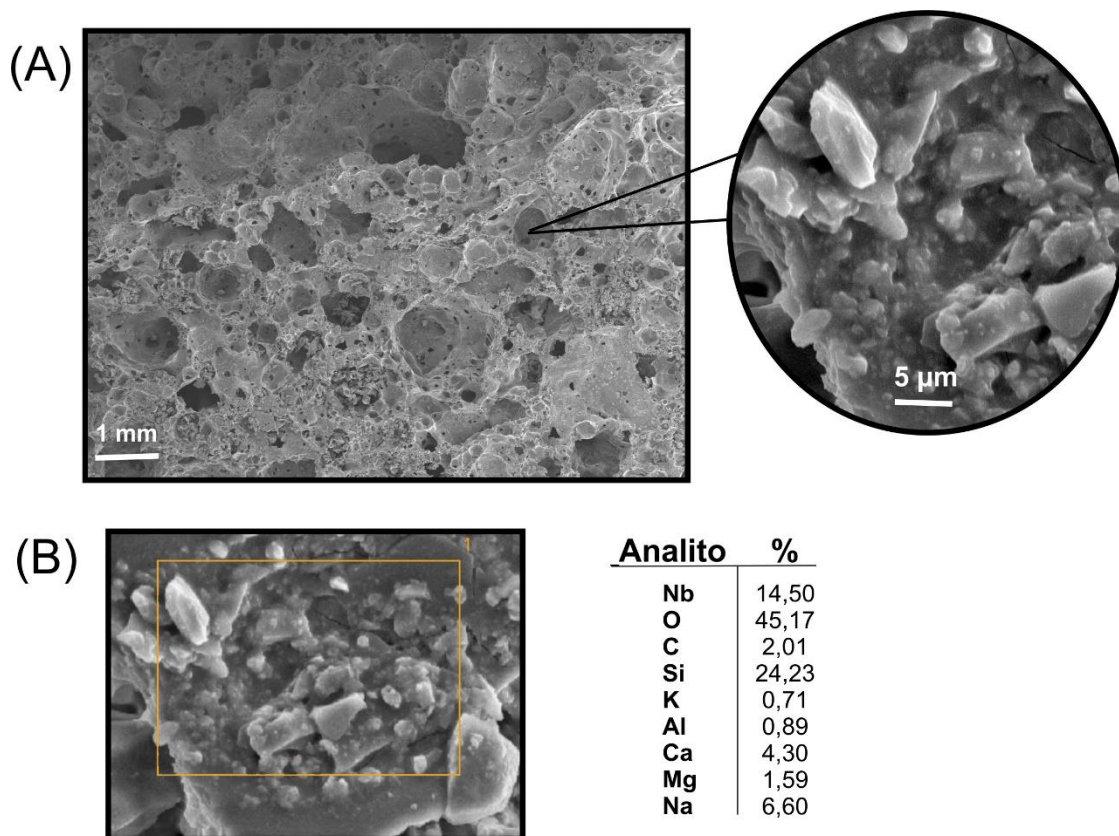


Figura 4.12. (A) Micrografias obtidas via MEV e (B) análise química elementar (da área 1) obtida por EDS (área do quadrado amarelo) da amostra EV - Nb₂O₅ – 16005.

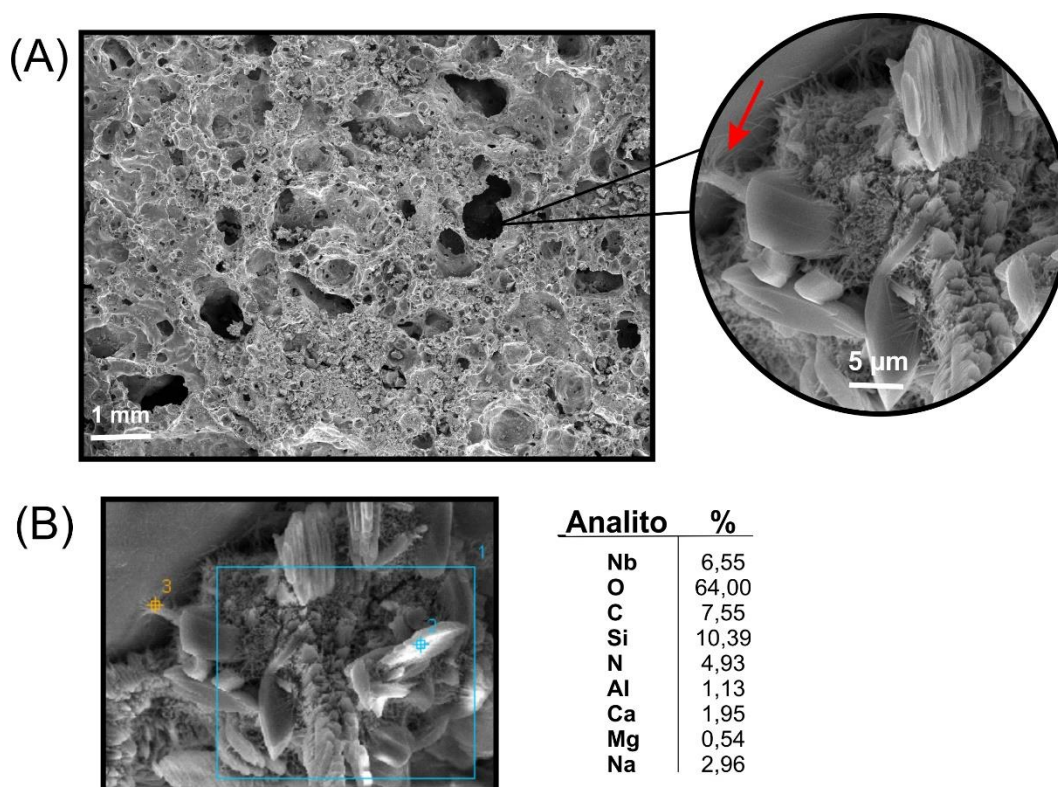


Figura 4.13. (A) Micrografias obtidas via MEV e (B) análise química elementar (da área 1) obtida por EDS (área dos quadrados azul e amarelo) da amostra EV - Nb₂O₅ – 16010.

Partículas sintetizadas a 160 °C por 15 min (Figura 4.14 (A)) apresentam formato de bastões com distribuição uniforme, com diâmetro aproximado de 3 µm e altura de aproximadamente 10 µm, que se organizam dando origem a uma “floresta de bastões”. Isso indica que o Nb₂O₅ nucleia heterogeneamente na superfície da EV e depois cresce de forma orientada. Através da análise por EDS é possível comprovar (área azul e/ou amarela) que nessas EVs também houve a fixação do Nb₂O₅, além da presença de outros elementos como Si, Al, Ca, Mg e Na, que estão relacionados com o RVLf.

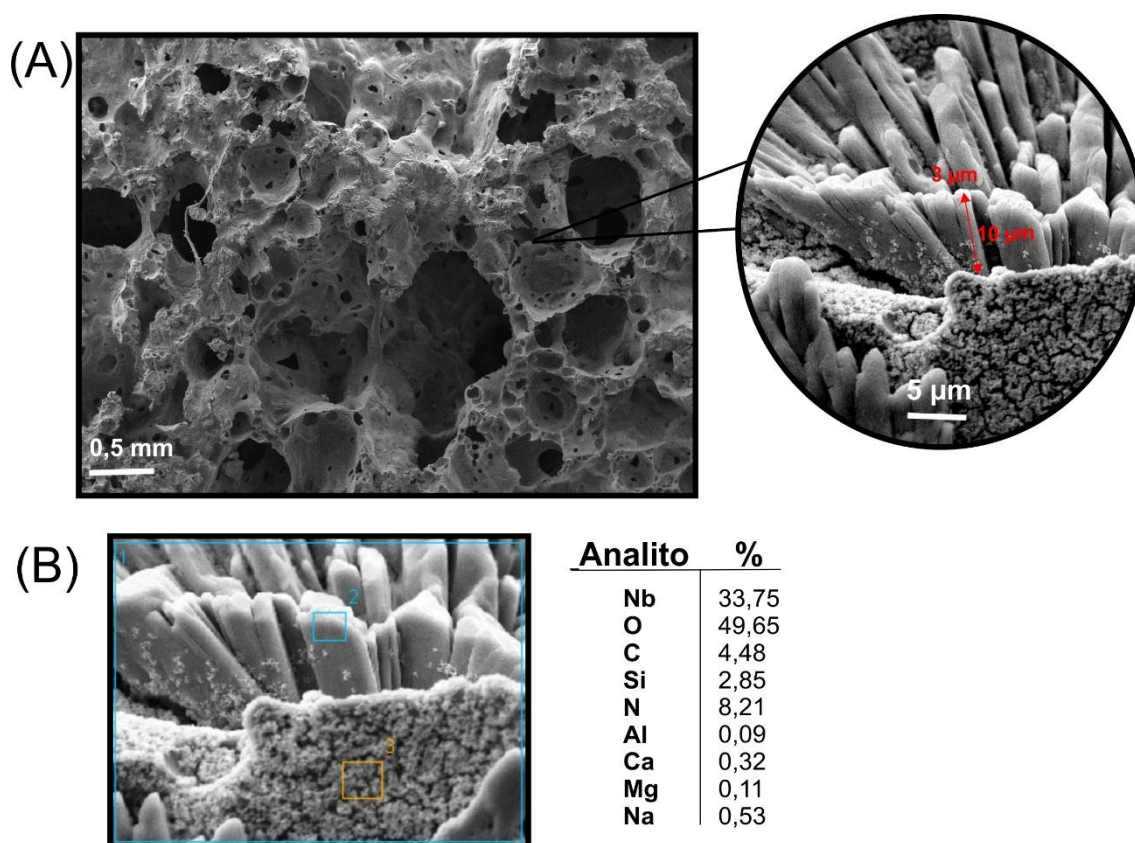


Figura 4.14. (A) Micrografias obtidas via MEV e (B) análise química elementar (de área maior em azul) obtida por EDS (área dos quadrados azul e amarelo) da amostra EV - Nb₂O₅ – 16015.

As figuras 4.15 a 4.17 apresentam os espectros de espalhamento Raman das espumas de vidro com óxido de nióbio depositado. De uma forma

generalizada, é possível destacar que não foram visualizadas consideráveis, modificações nos espectros Raman das amostras com a variação de temperatura e tempo de síntese. As bandas observadas são praticamente as mesmas em todo os espectros das EV decoradas com o óxido de nióbio, havendo, em alguns casos, pequenos descolamentos, estreitamentos ou alargamentos das bandas.

Os espectros Raman mostram um grupo de sinais iniciais com cerca de 125, 178, 235 e 317 cm^{-1} . Esses sinais podem ser atribuídos aos modos de flexão das ligações Nb–O–Nb e O–Nb–O, já a banda $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$ é o modo de alongamento antissimétrico da ligação terminal Nb–O (niobil) no estado hidratado (Nb–O–H) (BATISTA et al., 2019; CHAN et al., 2017; RABA; BAUTISTA-RUÍZ; JOYA, 2016). A ausência de uma banda mais intensa de Nb_2O_5 em 693 cm^{-1} sugere que nesse catalisador as espécies de óxido de nióbio não apresentam cristalinidade e são altamente dispersos (MENDÉZ et al., 2017). Esses resultados estão de acordo com aqueles visualizados na caracterização por DRX e MEV. A banda observada na região de 900 cm^{-1} é atribuída ao modo de alongamento simétrico do Nb=O. (CHAN et al, 2017; PRADO et al., 2016).

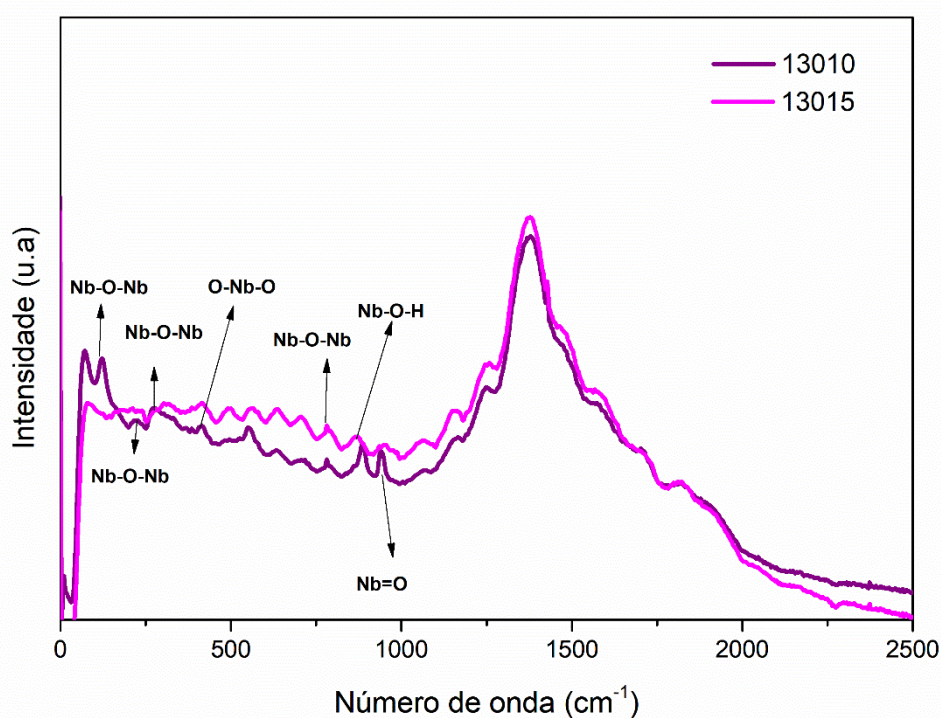


Figura 4.15: Espectro de espalhamento Raman das EV - Nb_2O_5 – 13010 (roxo) e 13015 (rosa).

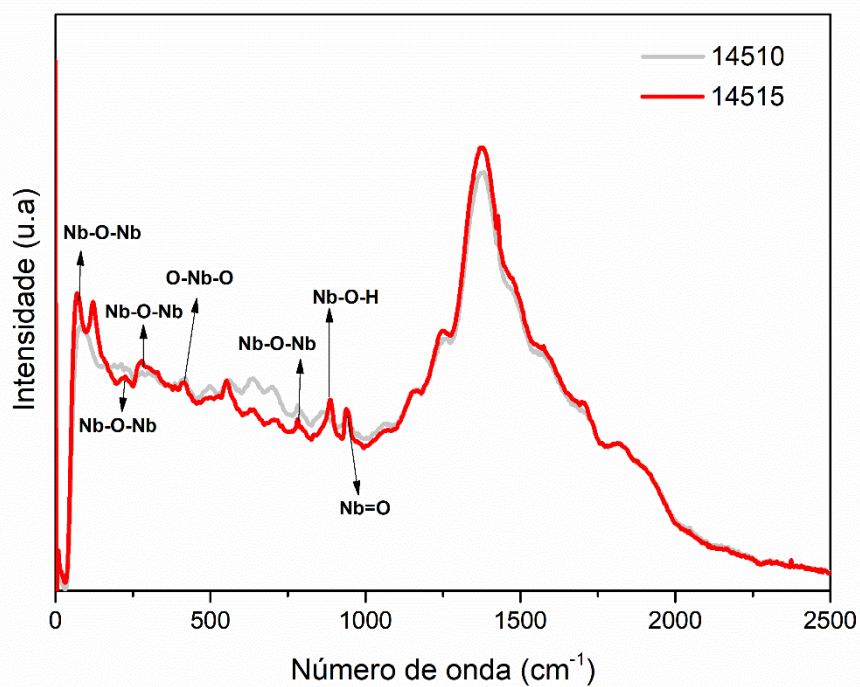


Figura 4.16: Espectro de espalhamento Raman das EV - Nb₂O₅ – 14510 (cinza) e 14515 (vermelho).

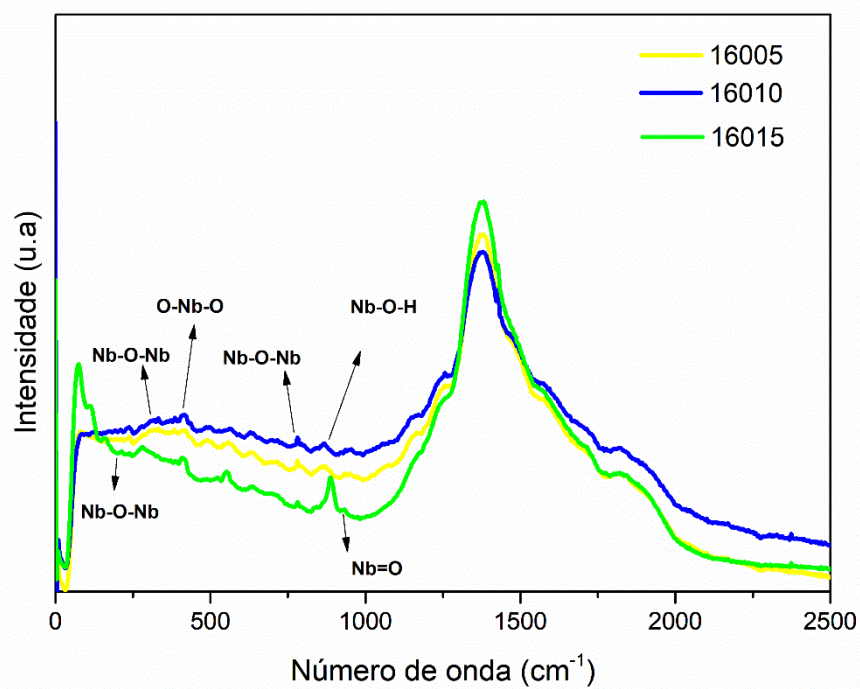


Figura 4.17: Espectro de espalhamento Raman das EV - Nb₂O₅ – 16005 (amarelo), 16010 (azul) e 16015 (verde).

As Figuras 4.18 a 4.20 apresentam os espectros via FT-IR das espumas de vidro decoradas com óxido de nióbio (as bandas relacionadas a espuma de vidro já foram discutidas na seção 4.1).

A formação de Nb_2O_5 é confirmada pela presença de uma banda em torno de 620 cm^{-1} , vibração da ligação Nb-O, banda característica de Nb_2O_5 amorfo (CAFÉ et al., 2018). Logo após, a 785 cm^{-1} , outra banda é verificada, representando a vibração angular de deformação do Nb-O-Nb (PEREIRA et al., 2016; UCKER et al., 2018). As bandas em torno de 1363 e 1220 cm^{-1} podem ser atribuídas à adsorção do O_2^- adsorvido na superfície do Nb_2O_5 (ZIOLEK et al., 2013). A banda exibida em 971 cm^{-1} é atribuída às vibrações Si-O-Nb (CHEN; WANG; ZHANG, 2020). Além disso, as bandas de vibração em torno de 1610 e 3420 cm^{-1} estão associadas aos modos de estiramento e flexão da água fisicamente absorvida, respectivamente, e são mais pronunciados nos catalisadores com maior hidrofobicidade (RODRIGUES et al., 2016).

Assim como nos espectros Raman, os espectros de FT-IR não sofreram considerável modificação com a variação da temperatura e do tempo de síntese. As EV - Nb_2O_5 apresentaram os mesmos grupos funcionais em todas as composições avaliadas. Apenas é possível notar que no espectro da EV - Nb_2O_5 - 16005 a banda relativa à água é bem mais acentuada, isso pode ser devido o curto tempo de síntese, ou ainda, a umidade da amostra durante a análise. Vale destacar que as EV- Nb_2O_5 - 16010 e EV- Nb_2O_5 - 16015 apresentaram espectros extremamente semelhantes e sobrepostos.

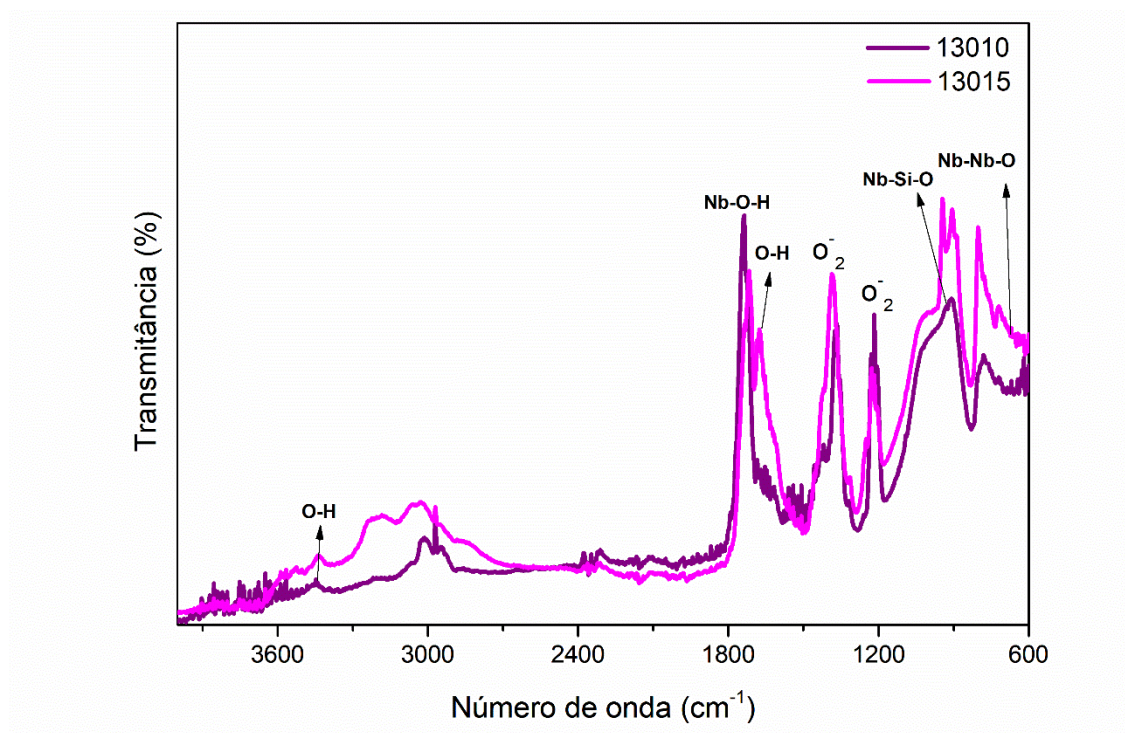


Figura 4.18: Espectro na região do infravermelho das espumas de vidro como suporte para óxido de nióbio 13010 (roxo) e 13015 (rosa).

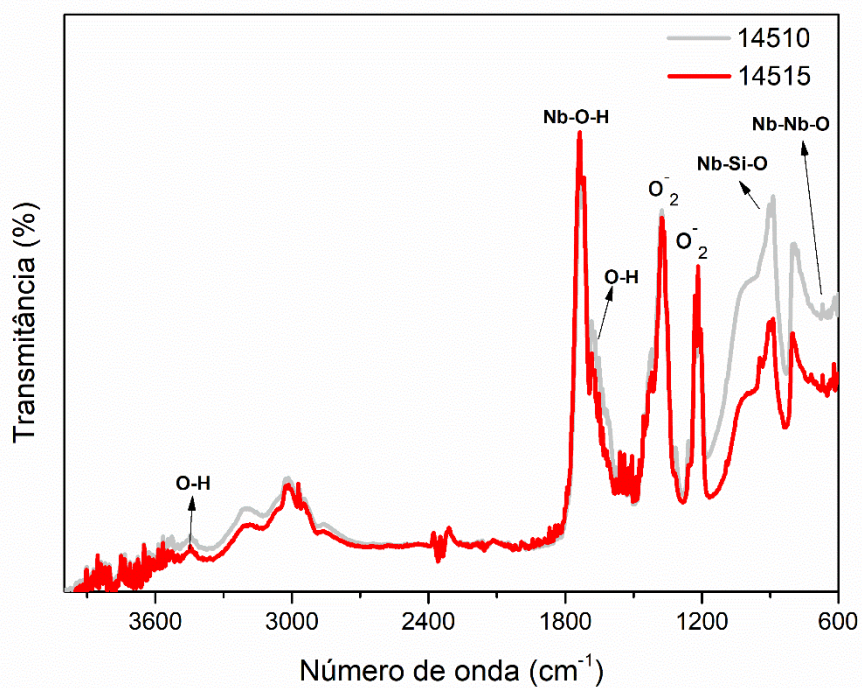


Figura 4.19: Espectro na região do infravermelho das espumas de vidro como suporte para óxido de nióbio 14510 (cinza) e 14515 (vermelho).

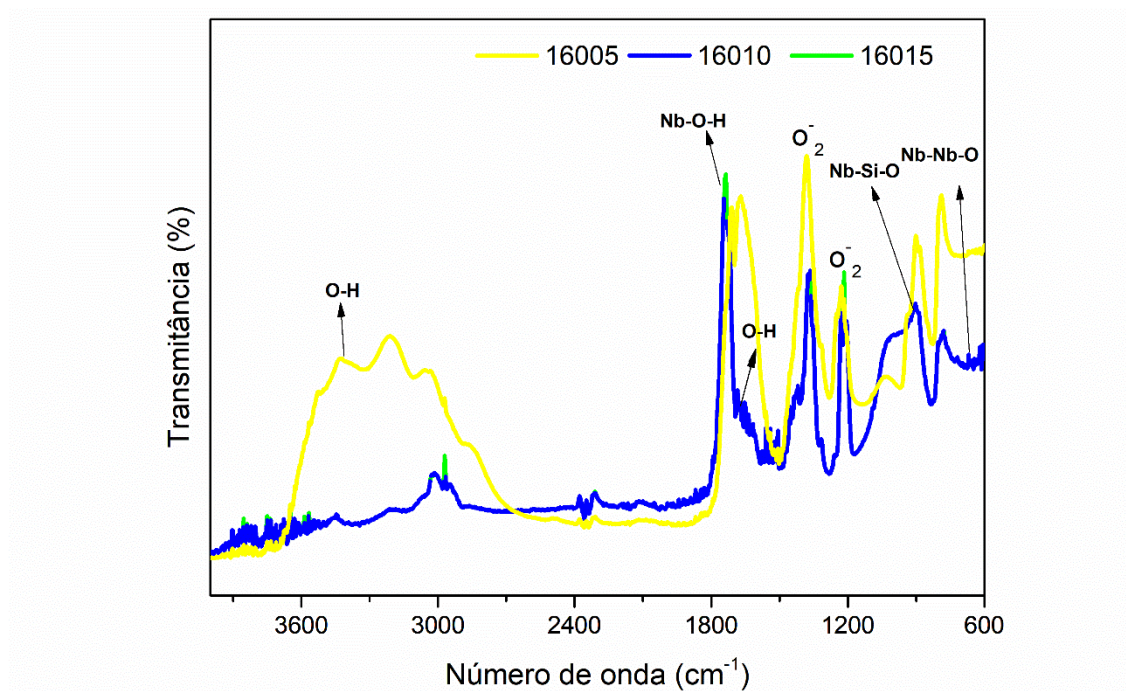


Figura 4.20: Espectro na região do infravermelho das espumas de vidro como suporte para óxido de nióbio 16005 (amarelo), 16010 (azul) e 16015 (verde).

A tabela 4.4 apresenta os valores de *band gap* óptico encontrados via refletância difusa por espectrofotômetro UV-Vis de todas as EV decoradas com Nb_2O_5 .

Tabela 4.4. *Band gap* óptico das espumas vítreas decoradas com Nb_2O_5 . Obs.: *Band gap* óptico estimado pelo modelo Wood e Tauc (1972).

EV - Nb_2O_5	BAND GAP (eV)
13010	3,2
13015	3,1
14510	3,1
14515	2,8
16005	2,9
16010	3,1
16015	2,9

Os sistemas sintetizados apresentaram *band gap* óptico na faixa de 2,8 a 3,2 eV. As EVs - Nb_2O_5 sintetizadas à 130 °C apresentaram maior *band gap* óptico. Isso ocorre devido a elevada energia superficial das partículas de óxido

de nióbio obtidas nessa temperatura, que tendem a se aglomerar (ver Figuras 4.8 e 4.9). Essa aglomeração reduz a área superficial da camada depositada, aumentando, assim, o valor de *band gap* das amostras (ZARRIN; HESHMATPOUR, 2018).

O *band gap* de materiais semicondutores com intervalo largo de banda (ideal para fotocatalise) variam na faixa de 2,0 a 4,0 eV (YOSHIKAWA; MATSUNAMI; NANISHI, 2007), devido essa faixa compreender no espectro eletromagnético na região do ultravioleta (310 nm) e na região do visível (620 nm).

Segundo Lopes et al. (2015), os óxidos de nióbio (Nb_xO_y) são semicondutores com valores de *band gap* entre 3,1 a 4,0 eV. Através da Tabela 4.4 é possível verificar que a maioria dos óxidos aqui sintetizados apresentam valor de *band gap* ópticos semelhante aqueles relatados na literatura (FALK et al., 2017; FUCHIGAMI; KAKIMOTO, 2017; ÜCKER et al., 2018).

Para processos de fotocatalise, menores valores de *band gap* são desejados pois menor será a absorção de energia necessária para fazer com que os elétrons deixem a banda de valência e preencham à banda de condução. Portanto, é possível destacar que as características ópticas das EV – Nb_2O_5 aqui produzidas permitem a sua utilização em processos de fotocatalise. Ainda, tais características sugerem o emprego dos sistemas EV – Nb_2O_5 utilizando apenas a radiação eletromagnética emitida pelo sol. Para que isso ocorra, o *band gap* de um determinado material precisa ser inferior a ~ 3,0 eV (CHEN et al., 2010). A partir da Equação: $E = \hbar C / 1.602 \times 10^{-19} \lambda$, (onde E é o valor de *band gap*, \hbar é a constante de Plank, C é a constante da velocidade da luz no vácuo e λ é o comprimento de onda no espectro eletromagnético) é possível determinar que as amostras com maior e menor *band gap* óptico, ou seja, 13010 (3,2 eV) e 14515 (2,8 eV), apresentam, respectivamente, comprimentos de onda de 387 nm, na região do ultravioleta do espectro eletromagnético, e a 483 nm, na região do visível (400 a 700 nm) (PU et al., 2013). Logo, a algumas da EV - Nb_2O_5 aqui apresentadas, especialmente aquelas produzidas em temperaturas mais elevadas, podem ser utilizadas usando a luz solar como fonte de radiação eletromagnética.

4.3 Testes de fotodegradação

Os resultados dos testes de fotodegradação do corante sintético AT utilizando somente energia luminosa, no escuro, da EV sem recobrimento com o semicondutor, dos sistemas 13010, 13015, 14510, 14515, 16005, 16010, 16015, e Nb₂O₅ em pó são apresentadas nas Figuras 4.21 a 4.25. Todos os testes foram realizados na temperatura de 25 °C. Para encontrar as concentrações do corante AT em solução aquosa no decorrer do processo de fotodegradação foi utilizada a seguinte equação: $y = 0,0083x + 0,0039$, com $R^2 = 0,9991$. Esta equação foi obtida através da análise da curva de padrões pré-estabelecidos. Os resultados de concentração foram convertidos em porcentagem e todos apresentam baixo desvio padrão.

O processo de fotodegradação ocorre apenas sob a presença de uma fonte eletromagnética adequada, no qual um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução, formando sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas. Tais reações são capazes de oxidar compostos orgânicos à CO₂ e H₂O e reduzindo-os em outras espécies (ZIOILLI; JARDIM, 1998). A utilização da EV como material suporte é extremamente interessante para o processo de fotodegradação, uma vez que uma área superficial porosa adequada é favorável para fornecer uma quantidade maior de locais ativos e, conseqüentemente, mais locais de reação (REN et al., 2018).

A Figura 4.21 apresenta as curvas do sistema EV- Nb₂O₅ sem fonte de luz (A), espuma vítrea sem semicondutor (B) e o sistema de iluminação da caixa (C), ou seja, 6 lâmpadas de 15 W e EV. É possível observar que em 180 min a degradação e/ou adsorção utilizando apenas lâmpadas foi de apenas 2,1%, enquanto a EV degradou e/ou adsorveu 3,7% do corante presente na solução. O teste no escuro apresentou apenas 1,02% de adsorção, comprovando que o sistema EV – Nb₂O₅ necessita da radiação eletromagnética para realizar o processo de fotodegradação e apresenta baixíssima adsorção.

Levando em consideração o percentual de degradação e/ou adsorção utilizando somente as lâmpadas ou EV sem decoração, concluímos que esses não podem ser utilizados como adsorventes. Essa informação é de extrema

importância, pois indica que o material suporte possui adsorção desprezível, afinada com o corante AT presente na solução, que se mantém inerte ao longo dos testes.

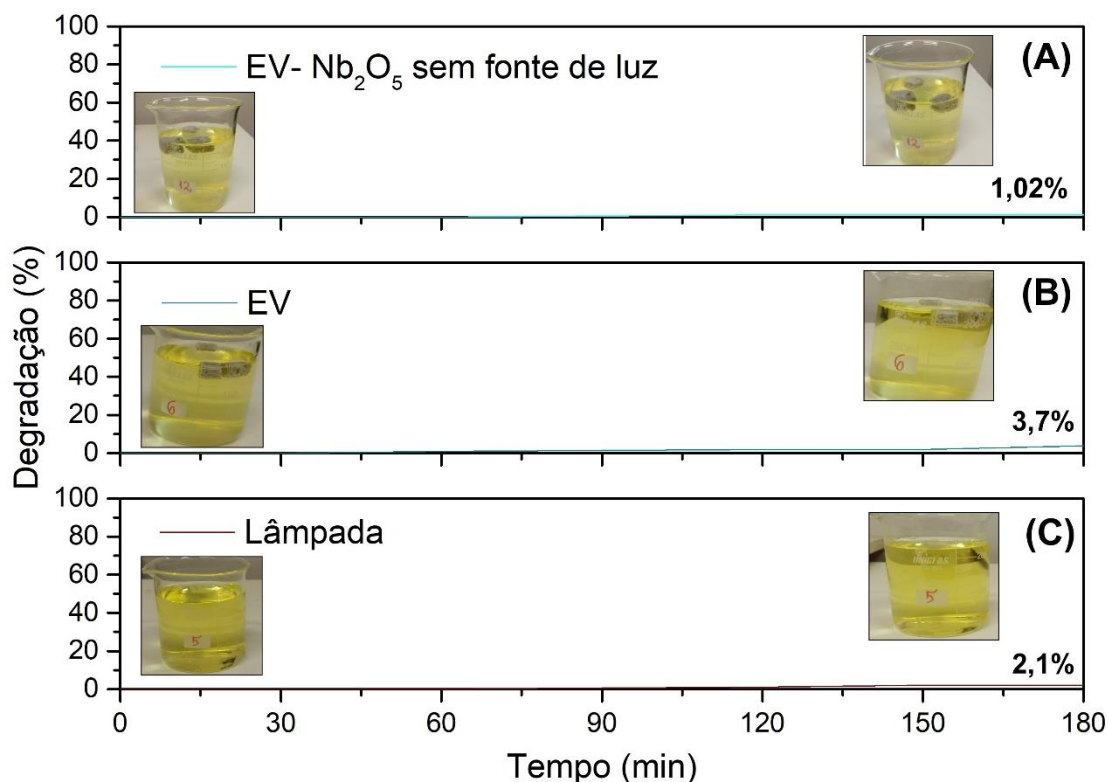


Figura 4.21. Degradação do corante AT utilizando somente (A) EV- Nb₂O₅ sem fonte de luz (curva em azul ciano), (B) espuma vítrea sem semicondutor (curva em verde) e (C) radiação (lâmpada) (curva em marrom).

A Figura 4.22 apresenta os resultados de degradação da solução contendo o corante sintético AT através da técnica de fotodegradação utilizando as EV – Nb₂O₅ 13010 e 13015. A amostra 13010 foi a que apresentou capacidade de degradação do AT de apenas 67,6%. O fato de ter um *band gap* (3,2 eV) maior que as demais amostras, bem como partículas com menor desenvolvimento, que formam aglomerados, justifica esse desempenho. Partículas aglomeradas minimizam o contato do catalisados com as moléculas do corante, levando a uma menor eficiência de degradação. Sabe-se que quanto maior o *band gap* do óxido fotoativo menor a sua atividade fotocatalítica (TIAN et al., 2009; EL-SHEIKH et al., 2017), pois quanto maior for o poder redutor e oxidante simultaneamente de um semicondutor, mais distantes são suas

bandas, maior o seu caráter isolante e menores os comprimentos de onda requeridos para promover sua fotoexcitação (BACCARO; GUTZ, 2018).

A amostra 13015 proporcionou um resultado maior do que a EV 13010, de 71,2%. Isso pode ser explicado devido as partículas nesta composição serem maiores e possuírem menor *band gap* quando comparado a amostra 13010.

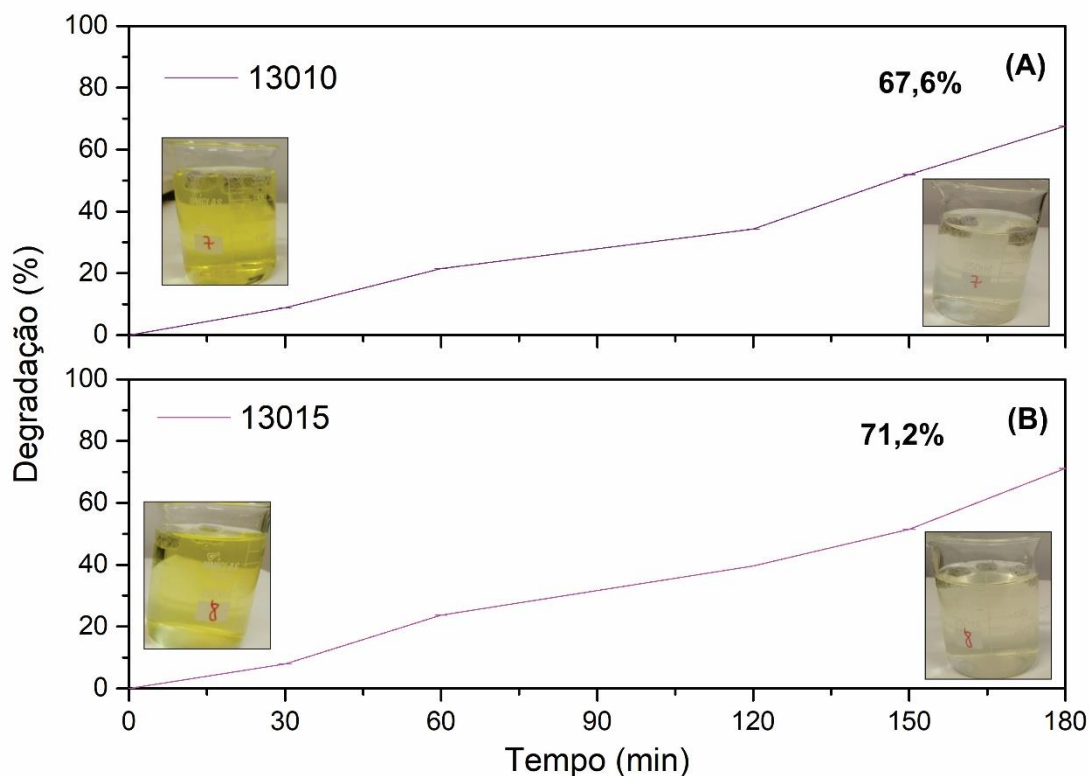


Figura 4.22: Degradação do corante AT utilizando os sistemas (A)13010 (curva em roxo) e (B) 13015 (curva em rosa).

No processo de fotodegradação, os materiais catalisadores usam a energia fotônica da fonte de radiação eletromagnética para catalisar uma reação química de oxi-redução (ZIOLLI; JARDIM, 1998). As aplicações dos fotocatalisadores incluem a decomposição da água em hidrogênio e oxigênio e a oxidação completa de contaminantes orgânicos em ambientes aquosos. O mecanismo de fotodecomposição pode ocorrer de duas formas, ou seja, de forma direta ou indireta.

Atribui-se o comportamento de fotodegradação a oxidação indireta via formação de hidroxilas na superfície do material semiconductor. Quando o sistema (catalisador presente na solução de corante) é irradiado, inicia-se o

processo de absorção de energia (na forma de fóton), que deve ser maior ou igual a energia do *band gap* do material fotoativo, para excitar os elétrons para a banda de condução e criar buracos de elétrons na banda de valência do semicondutor. Os par elétron (e^-)/buraco (h^+) pode se recombinar (i) no interior da estrutura do material, (ii) na superfície (o que é de maior interesse para o sistema aqui apresentado) ou (iii) reagir com moléculas de água ou grupos hidroxila (adsorvidos sobre a superfície do semicondutor) para produzir radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$). Os elétrons fotogerados ainda podem interagir com centros do Nb^{+5} reduzindo-o a Nb^{+3} , respeitando a manutenção de cargas.

A rápida recombinação desse par e^-/h^+ não é interessante para o processo de fotodegradação, pois isso diminuiu consideravelmente a atividade fotocatalítica do semicondutor. Para que isso não ocorra, é interessante uma quantidade razoável de oxigênio disponível, pois esse serve como sequestrador de elétrons e evita o processo de recombinação (ZIOILLI; JARDIM, 1998).

Os $\cdot\text{OH}$ gerados através das reações químicas envolvendo o semicondutor influenciam significativamente no processo de fotodegradação (LIU et al., 2012, RAUBACH et al., 2014), pois quanto maior a formação do radical mais eficiente será o processo fotocatalítico. O comportamento de absorção do sistema aqui estudado é semelhante aos sistemas discutidos por (RAUBACH et al., 2013; RAUBACH et al., 2014), nos quais os autores realizaram um estudo com diferentes moléculas captadoras de radicais hidroxila ao sistema de reação de fotodegradação sob irradiação de luz visível, para comprovar a eficiência do sistema e a geração dos radicais hidroxil. Esse autores comprovaram que no momento que não existe esses radicais no sistema, a fotodegradação é inibida. Ainda, quando há a presença de espécies que produzem radicais, a fotodegradação é impulsionada principalmente por elétrons fotogerados e radicais O_2 e ou OH (MANDAL et al., 2019; SALEH, 2019), logo nesta pesquisa os radicais O_2 e/ou OH estiveram presentes em todo o processo de fotodegradação, uma vez que a atividade fotocatalítica foi crescente, mostrando que o sistema permaneceu ativo.

Nos sistemas EV- Nb_2O_5 existe uma grande quantidade de O_2 disponível, comprovado pelos resultados obtidos via EDS, FT-IR e Raman (Figuras 4.8 a 4.20). As moléculas de O_2 apresentam muitos elétrons disponíveis, que ao serem

excitados pela radiação eletromagnética saem da banda de condução e preenchem os buracos existentes na banda de valência. Nesse processo há a quebra das moléculas de água, que formam o radical hidroxil ($\bullet\text{OH}$). Tal radical tem grande potencial oxidante, levando ao processo de foto-oxidação do corante AT, no qual ocorre a quebra do grupo cromóforo da molécula e, conseqüentemente, a descoloração da solução (RAUBACH et al. (2013); ATCHUDAN et al. 2017). Santos et al. (2014) apresentaram os produtos da fotodegradação do corante AT via cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE; do inglês *high performance liquid chromatography*, HPLC). A primeira reação ocorre com a perda de três íons de sódio mais o ganho de dois hidrogênios, gerando o íon desprotonado, logo ocorre a quebra da ligação azo ($-\text{N}=\text{N}-$), resultante da ruptura do anel de pirazolona e da perda de SO_3 . Tais perdas são comuns a compostos polissulfonados e podem ser explicadas pela desestabilização causada por grupos sulfatos no íon desprotonado. Nas seguintes reações continuam ocorrendo a quebra dos anéis aromáticos presentes na solução. No final do processo, através da análise dos cinco produtos formados, foi possível constatar que não foram formados subprodutos tóxicos.

A Figura 4.23 apresenta os resultados de degradação da solução contendo o corante sintético AT, utilizando os sistemas 14510 e 14515 como catalisadores. A amostra 14510 (Figura 4.23 (A)) promoveu uma degradação de 70,2% da solução, valor semelhante aqueles encontrados para os sistemas produzidos utilizando temperatura de 130 °C. Tal resultado pode explicado pela similaridade de morfologia das partículas de Nb_2O_5 depositadas utilizando 145 °C e tempo de 10 min serem semelhantes aquelas encontradas nos sistemas 13010 e 13015, ou seja, lâminas aglomeradas. Ainda, o *band gap* desse sistema também é semelhante aos dos sistemas obtidos à 130 °C.

Quando menor o *band gap* do material catalisador, mais rápido é a dissipação dos elétrons excitados e conseqüentemente mais rápido ocorrerá as reações fotoquímicas, uma vez que a energia necessária para que essas reações ocorram é proveniente destes elétrons (KANG et al., 2019)

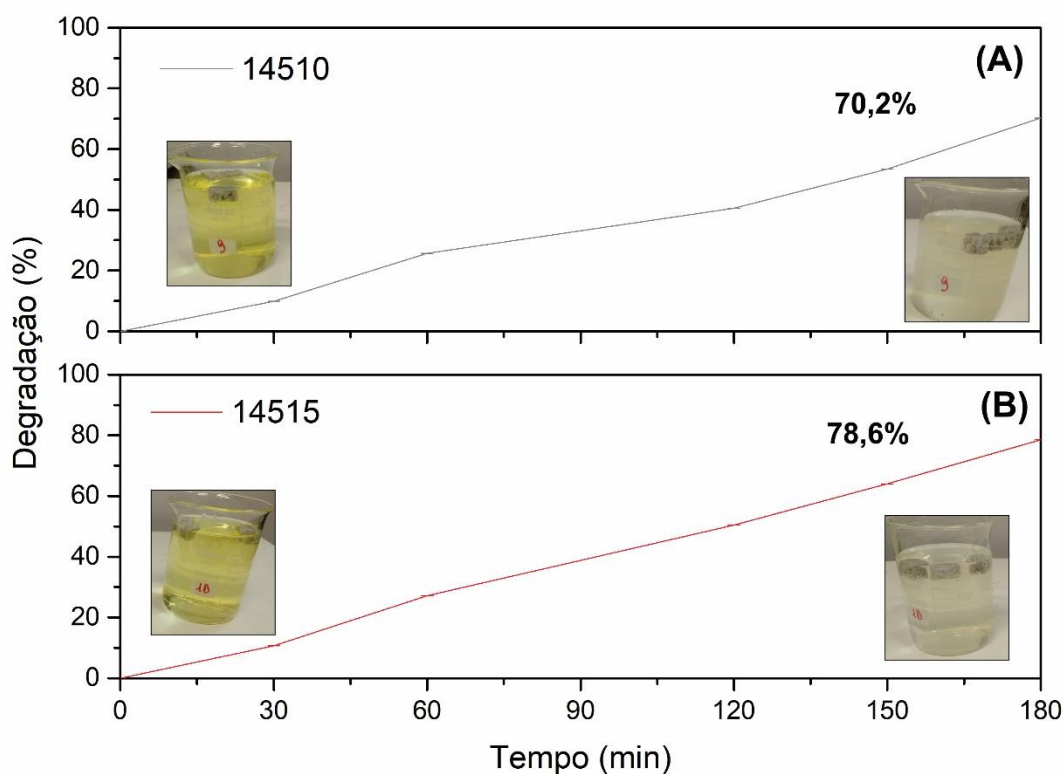


Figura 4.23: Degradação do corante AT utilizando os sistemas (A) 14510 (curva em cinza) e (B) 14515 (curva em vermelho).

A amostra 14515 promoveu uma degradação de 78,2% da solução de AT (ver Figura 4.23 (A)). A maior degradação, quando comparada aquela alcançada com o sistema 14510, pode estar associada ao menor *band gap* desse sistema (de 2,8 eV) e também, pela modificação morfológica das partículas, que possuem formato esférico (ver Fig. 4.11). Tal morfologia, com um número expressivo de esferas aliado a alta porosidade da EV, proporciona provavelmente, um grande aumento da área de contato e conseqüentemente, um grande número de sítios ativos, onde ocorre a reação de oxi-redução, entre o semiconductor e o corante presente na solução, promovendo assim uma maior fotoatividade.

A figura 4.24 apresenta os resultados de degradação da solução de AT empregando os sistemas 16005, 16010 e 16015. A amostra 16005 proporcionou 78,9% de degradação da solução contendo o corante sintético (ver Figura 4.24 (A)). Uma elevada degradação, levando em consideração o tempo de síntese desses sistemas. Nessa amostra já foi possível observar o surgimento de

partículas no formato de pequenos bastões, esse crescimento das partículas pode estar ligado a eficiência deste teste de fotodegradação, pois o desenvolvimento considerável das partículas leva, conseqüentemente, ao surgimento de sítios ativos na superfície do material, que em contato com a solução acarretará a degradação da molécula de corante. Além disso, a amostra EV - 16005 possui baixo valor de *band gap* (2,9 eV) comparado com os outros sistemas aqui propostos, o que acarreta em uma menor energia necessária para a excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução.

Para os sistemas 16010 (Figura 4.24 (B)) e 16015 (Figura 4.24 (C)) a eficiência de degradação da solução de AT foi de 78,2 e 81,9%, respectivamente. Para o 16010, o resultado foi próximo ao 16005, mesmo as partículas sendo mais desenvolvidas. Isto pode ter ocorrido devido as partículas estarem bastante aglomeradas (embora estejam desenvolvidas), o que pode diminuir a superfície de contato entre o semicondutor e a solução. Ainda, essa amostra possui *band gap* (de 3,1 eV) maior que as demais amostras preparadas a 160 °C, o que também justifica o menor desempenho.

O sistema 16015 (Figura 4.24 (C)) foi o que apresentou a maior capacidade de degradação da solução de AT, degradação essa de 81,8%. A elevada fotoatividade desse sistema pode ser atribuída a sua morfologia, no formato de microfloreas de bastões de Nb₂O₅, aliada ao reduzido valor de *band gap* (de 2,8 eV). Com um número maior de partículas bem desenvolvidas aumenta o número de sítios ativos na estrutura da EV, e considerando que sob a radiação eletromagnética apenas as moléculas em contato com a superfície do sistema EV- Nb₂O₅ poderão sofrer degradação, a descoloração ocorrerá à medida que o sítio ativo torna-se disponível e seja ocupado por outra molécula de corante da solução, logo quanto maior o número de sítios ativos, local onde a molécula do corante é “capturada” e ocorre as reações químicas de oxirredução, mais rápido e eficiente será esse processo (CLAUSEN; TAKASHIMA, 2007).

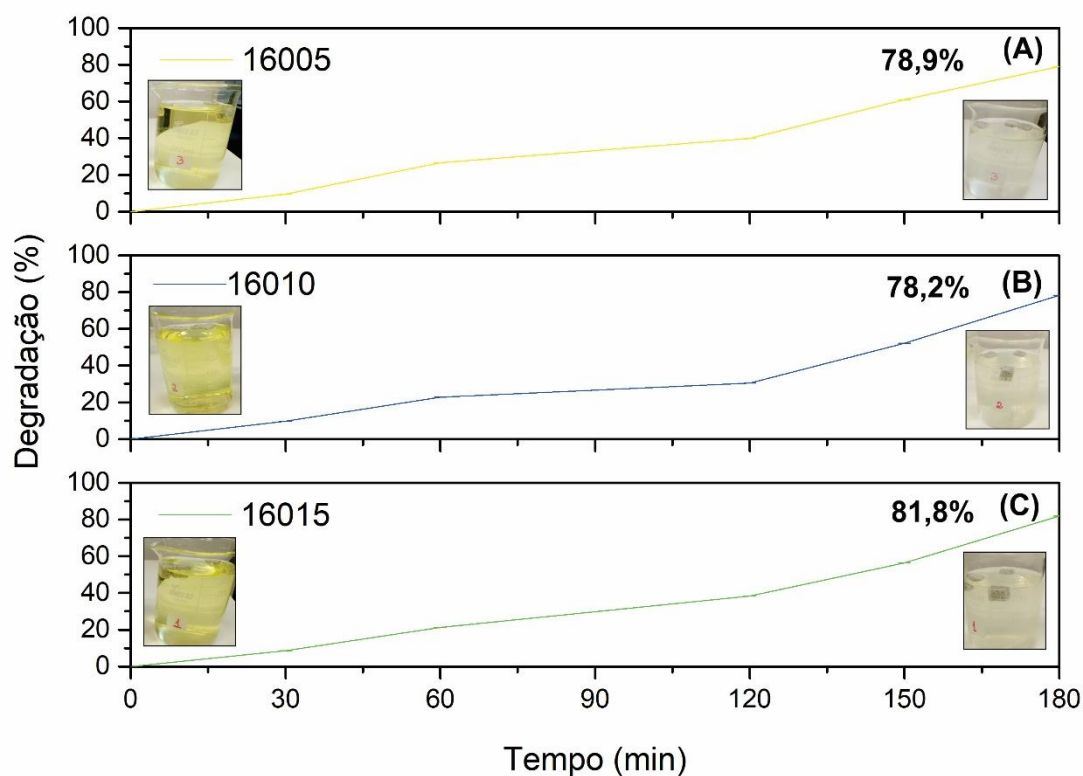


Figura 4.24: Degradação do corante AT utilizando os sistemas (A) 16005 (curva em amarelo), (B) 16010 (curva em azul) e (C) 16015 (curva em verde).

Todas as EVs – Nb_2O_5 apresentaram atividade no processo de fotodegradação do corante AT, isso também pode ser explicado devido a inserção de óxido de nióbio em uma matriz de sílica, que apresenta conforme FT-IR ligações do tipo Si-O-Nb na superfície, promove o aparecimento de sítios com alta acidez de Bronsted. As regiões contendo as ligações Si-O-Nb, por estarem muito próximas aos sítios fotoativos do Nb_2O_5 , produtores de radicais hidroxila, podem favorecer a degradação das moléculas do corante (INAGAKI et al., 2015).

Com o aumento de temperatura e tempo de síntese foi possível observar um melhor desenvolvimento da camada de revestimento com o semicondutor Nb_2O_5 sobre o material suporte. Isso ocasiona o incremento de sítios ativos, além de reduzir os *band gaps* dos sistemas, o que aumenta a fotoatividade dos materiais aqui propostos.

A Figura 4.25 traz os resultados do teste de fotodegradação realizado utilizando somente com o Nb_2O_5 em pó como catalisador. POAs utilizando

catalisadores em pó são extremamente difundidos (EL-SHEIKH et al., 2017; KUMAR; RAO, 2015; LIU et al. 2018). Como esperado, partículas no formato em pó de Nb_2O_5 apresentaram maior capacidade de degradação da solução do corante AT, de 95,82%, quando comparado aos sistemas EV – Nb_2O_5 . O semicondutor em pó possui maior área superficial, isto é, possuem maior número de sítios onde podem ocorrer as reações de oxi-redução (GIRALDI et al., 2016). Logo, ao utilizar o semicondutor na forma de pó, a superfície de contato entre o catalisador e a solução de trabalho é favorecida, ou seja, maior será a interação e conseqüentemente, maior a eficiência de degradação da solução. Porém, vale salientar, que processos que utilizam catalisadores no formato de pó, precisam de uma etapa adicional de remoção via filtração, microfiltração, membranas ou centrifugação (HATAT-FRAILE et al., 2017; KHAOULANI et al., 2015; MONDAL; DE, 2016). Esses métodos de remoção do semicondutor são caros e muitas vezes tornam o processo inviável para a indústria. O catalisador em pó teve um desempenho de degradação de apenas 11,85 % superior aquele encontrado para o sistema 16015, o que comprova a interessante fotoatividade desse sistema produzido.

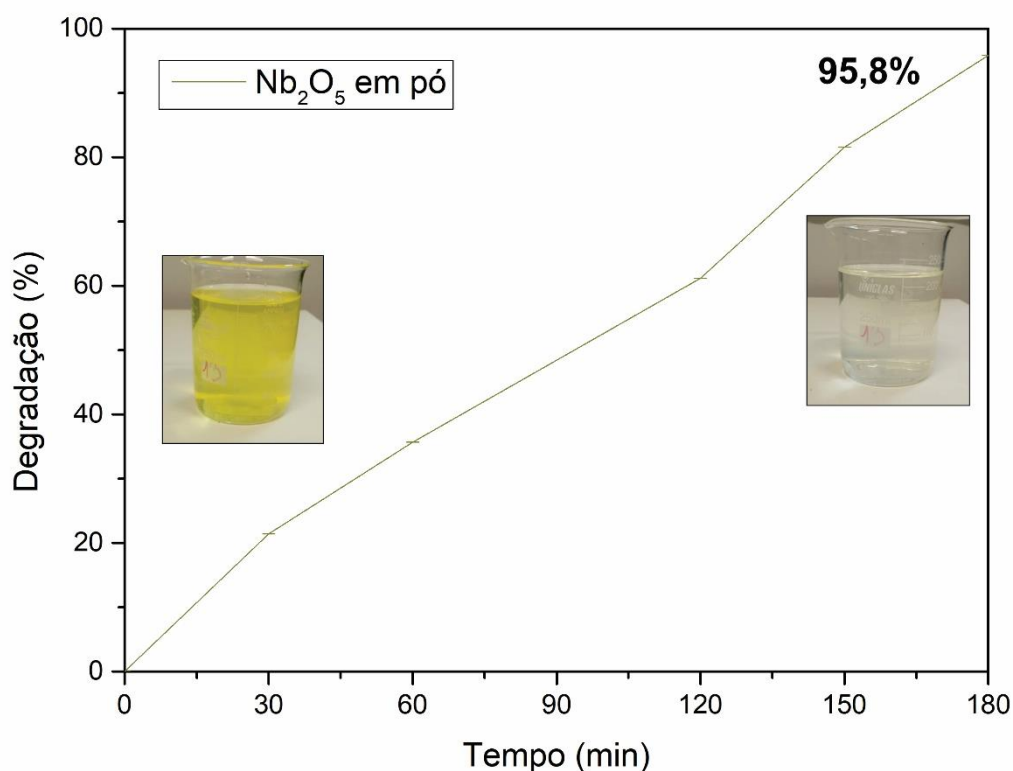


Figura 4.25: Degradação do corante AT utilizando Nb_2O_5 em pó (método convencional) (curva de cor mostarda).

Levando em consideração a resolução do CONSEMA nº 355/2017, que determina que qualquer efluente quando disposto em um corpo hídrico não pode apresentar cor, conclui-se que todos os sistemas EV – Nb₂O₅ produzidos na presente pesquisa poderiam ser utilizados como catalisadores em processos de tratamento de efluentes contaminados com corante sintético AT, pois promoverem a descolorização das soluções avaliadas.

O sucesso nos testes de fotodegradação dos sistemas EV- Nb₂O₅ é atribuído a alta porosidade do material suporte, aliado a elevada área superficial dos sistemas, que proporcionam um grande número de locais ativos na superfície do material.

Cabe ressaltar que o método convencional (utilização do catalisador na forma de pó) torna a técnica de fotocatalise pouco utilizada por indústrias, principalmente as de pequeno porte. Mesmo sendo muito eficiente, o processo de remoção do semicondutor do efluente é bastante caro, o que vem a inviabilizar a utilização desta técnica. Ao utilizar um material suporte para o catalisador torna essa técnica mais atraente, pois elimina uma etapa do processo, a etapa de remoção do semicondutor do efluente.

5. Conclusão

Foi possível produzir espumas vítreas a partir de resíduos de vidro de lâmpadas fluorescentes e casca de ovo como agente espumante decoradas com óxido de nióbio, bem como comprovar o potencial fotocatalítico desse sistema através da fotodegradação do corante sintético Amarelo Tartrazina presente em solução aquosa.

As espumas vítreas produzidas apresentaram elevada área superficial e porosidade, características que tornam essas um material suporte atraente para deposição do óxido de nióbio.

A síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas foi eficiente na decoração das espumas de vidro com partículas de Nb_2O_5 . Através das imagens de microscopia eletrônica de varredura e dos resultados obtidos via espectroscopias Raman e FT-IR e DRX, foi possível confirmar a deposição de Nb_2O_5 amorfo sobre as EV.

A influência do tempo e temperatura foram avaliados no processo de decoração do óxido de nióbio sobre as espumas de vidro. Todas as condições avaliadas se mostraram capazes de depositar Nb_2O_5 sobre as espumas vítreas. Através dos resultados morfológicos, foi possível observar que os parâmetros de tempo e temperatura de síntese alteram significativamente a forma das partículas depositadas sobre o material suporte. Nos sistemas produzidos a 130 °C as partículas se apresentaram desformes, com um crescimento irregular e tamanhos variados. Por outro lado, sistemas sintetizados a 160 °C por 15 min apresentam partículas formato de micro bastões, que se organizam dando origem a uma “floresta de bastões”.

A partir dos testes de fotodegradação realizados em caixa fotocatalítica *homemade*, composta por 6 lâmpadas com 15 W e utilizando soluções contendo o corante sintético Amarelo Tartrazina, ficou confirmado o potencial da aplicação dos sistemas EV - Nb_2O_5 como catalisadores em fotocatalise heterogênea, pois todos os sistemas apresentaram fotoatividade e descoloriram as soluções de trabalho. O fotocatalisador EV - Nb_2O_5 produzindo a 160 °C com tempo de síntese de 15 min foi o que apresentou melhor desempenho entre os materiais

produzidos. Esse foi capaz de reduzir a coloração da solução contendo o corante sintético Amarelo Tartrazina em 81,8%, valor esse muito próximo aquele encontrado utilizando catalisador em pó. Tal comportamento foi associado à sua morfologia, que proporciona um maior número de sítios ativos, que em contato com a solução de AT aumenta o processo das reações químicas e a formação do radical hidroxil, aumentando, assim, o processo de fotodegradação das moléculas do corante AT.

Cabe ressaltar que o material suporte aqui proposto é produzido com resíduos sólidos e a técnica de decoração do óxido de nióbio utiliza água como solvente. Ainda, a síntese dos fotocatalisadores é rápida (tempo máximo de 15 min), o que demonstra grande viabilidade de replicação dessa rota de produção.

A possibilidade de utilização de catalisadores suportados em processos oxidativos avançados e de grande interesse, tendo em vista a provável redução dos custos de purificação de efluentes aquosos quando comparado as rotas que utilizam catalisadores na forma de pó. A aplicação de fotocatalisadores suportados elimina etapas adicionais de remoção dos catalisadores.

As EVs decoradas são economicamente viáveis (comparada a produção comercial), ambientalmente amigáveis e tecnicamente eficientes, ou seja, um produto com grande potencial tecnológico, que pode viabilizar a ampla utilização da fotocatalise heterogênea em rotinas de tratamento de efluentes aquosos contaminados com corantes.

6. Sugestões Para Trabalhos Futuros

Como perspectivas futuras para a continuação das análises desenvolvidas nesta Tese, poder-se-ia propor:

- Avaliar a influência do pH das soluções contendo o corante AT, utilizadas nos testes de fotodegradação;
- Reutilizar os sistemas EV – Nb₂O₅ e diferentes ciclos de fotocatalise, para avaliar a reutilização dos materiais;
- Analisar a solução final, via Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), para verificação quantitativa e qualitativa dos compostos formados;
- Utilizar diferentes tempos e temperaturas de síntese, buscando obter o óxido de nióbio cristalino; e
- Utilizar efluentes reais nos testes de fotodegradação.

Referências Bibliográficas

- ACISLI, O.; KHATAEE, A.; KARACA, S.; KARIMI, A.; DOGAN, E. Combination of ultrasonic and Fenton processes in the presence of magnetite nanostructures prepared by high energy planetary ball mill. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 34, p.754-762, jan. 2017.
- AKIZUKI, M.; OSHIMA, Y. Acid catalytic properties of TiO₂, Nb₂O₅, and NbOX/TiO₂ in supercritical water. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 141, p.173-181, nov. 2018.
- AL-SHABIB, N. A.; KAHN, J. M.; KAHN, M. S. et al. Synthetic food additive dye “Tartrazine” triggers amorphous aggregation in cationic myoglobin. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 98, p.277-286, maio 2017.
- ANDRADE, L.H; RICCI, B.; GROSSI, L.; PIRES, W.; AGUIAR, A.; AMARAÇ, M.I. Nanofiltration applied in gold mining effluent treatment: Evaluation of chemical cleaning and membrane stability. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p.545-556, set. 2017.
- AHN, S.; THORNBURG, N. E.; LI, Z. et al. Stable Metal–Organic Framework-Supported Niobium Catalysts. **Inorganic Chemistry**, v. 55, n. 22, p.11954-11961, 31 out. 2016.
- ASAITHAMBI, P.; SAJJADI, B.; AZIZ, A. R. A.; DAUD, W. M. A. B. W. Performance evaluation of hybrid electrocoagulation process parameters for the treatment of distillery industrial effluent. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 104, p.406-412, nov. 2016.
- ASKARI, Parvin; MOHEBBI, Sajjad. A porphyrin cobalt(ii) complex linked to a TiO₂/BiVO₄ nanocomposite: alcohol oxidation using nanohybrid materials as a photocatalyst via a mechanism approach. **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 3, p.1715-1724, 2018.
- ATA, R.; SACCO, OI.; VAIANO, V.; RIZZO, L.; TORE, G. Y.; SANNINO, D. Visible light active N-doped TiO₂ immobilized on polystyrene as efficient system for wastewater treatment. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 348, p.255-262, nov. 2017.
- ATCHUDANA, R.; EDISON, T. N. J. I.; PERUMAL, S. Direct solvothermal synthesis of zinc oxide nanoparticle decorated graphene oxide nanocomposite for efficient photodegradation of azo-dyes: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, SI, v. 337, n. 1, p.100-111, mar. 2017.
- AZMINA, M. S.; NEMH, R. M.; RAFAIE, H. A.; RAZAK, N. S. A.; SANI, S. F. A.; OSMAN, Z. Enhanced photocatalytic activity of ZnO nanoparticles grown on porous silica microparticles. **Applied Nanoscience**, v. 7, n. 8, p.885-892, nov. 2017.
- BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p.557-572, mar. 2014.
- BACCARO, A.; GUTZ, I. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. **Química Nova**, p.326-339, 2018.

BACILA, D. M.; FISCHER, K.; KOLICHESKI, M. B. Estudo sobre reciclagem de lâmpadas fluorescentes. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 19, p.21-30, 2014.

BALU, S.; VELMURUGAN, S.; PALANISAMYET, S. et al. Synthesis of α -Fe₂O₃ decorated g-C₃N₄/ZnO ternary Z-scheme photocatalyst for degradation of tartrazine dye in aqueous media. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 99, p.258-267, jun. 2019.

BATISTA, L. M. B.; OLIVEIRA, J.F.L; BEZERRA, F. A. et al. Synthesis, characterization and evaluation of niobium catalysts in the flash pyrolysis of glycerol. **Solid State Sciences**, v. 97, p.105977, nov. 2019.

BERTUNA, A.; COMINI, E.; KAUR, N. et al. Nanostructures of Tungsten Trioxide, Nickel Oxide and Niobium Oxide for Chemical Sensing Applications. **Procedia Engineering**, v. 120, p.803-806, 2015

BHARTI, Pawan K.; KUMAR, Pawan; SINGH, Vijender. Impact of industrial effluents on ground water and soil quality in the vicinity of industrial area of Panipat city, India. **Journal of Applied and Natural Science**, India, v. 5, n. 1, p.132-136, jan. 2013.

BHATT, D.; VYAS, K.; SINGH, S. et al. Tartrazine induced neurobiochemical alterations in rat brain sub-regions. **Food and Chemical Toxicology**, v. 113, p.322-327, mar. 2018.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Nº 430, 13 de maio de 2011. **Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera** a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente -CONAMA. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Poder Legislativo, Brasília, DF, 2011.

BRASIL. Ministério das Cidades. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental – SNSA Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: **Diagnóstico do Manejo de Resíduos Sólidos Urbanos – 2015**. – Brasília, 2017. 173 p.

BRASIL. Resolução Consema nº 355, de 13 de julho de 2017. **Dispõe Sobre Os Critérios e Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos Para As Fontes Geradoras Que Lancem Seus Efluentes em águas Superficiais no Estado do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre, RS

BRILLAS, Enric; MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 166-167, p.603-643, maio 2015.

BUDDEE, S.; WONGNAWA, S.; SIRIMAHACHAI, U.; PUETPAIBOOL, W. Recyclable UV and visible light photocatalytically active amorphous TiO₂ doped with M (III) ions (M=Cr and Fe). **Materials Chemistry and Physics**, v. 126, n. 1-2, p.167-177, mar. 2011.

CAFÉ, Y.; BENDINELLI, E. V.; AMORIM, C. et al. Síntese de Nb₂O₅, Al₂O₃ e Nb₂O₅/Al₂O₃ via método de pechini como pré-tratamento alternativo para esquemas de pintura do aço carbono aisi 1005. **Química Nova**, p.1-10, 2018

CASTRO, D. C.; CAVALCANTE, R.; JORGE, J. et al. Synthesis and Characterization of Mesoporous Nb₂O₅ and Its Application for Photocatalytic Degradation of the Herbicide Methylviologen. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, p.303-313, 2016.

CESCONETO, F. R.; ARCARO, S.; MAIA, B. G. D. O.; SOUZA, M. T., RODRIGUES NETO, J. B.; OLIVEIRA, A. P. N. D. Materiais celulares vítreos obtidos via colagem de gel de uma emulsão de óleo vegetal. **Matéria (RJ)**, v. 21, n. 2, p.385-390, jun. 2016.

CHANWALA, J.; KAUSHIKA, G.; DAR, M. A; UPADHYAYA, S.; AGRAWAL, A. Process optimization and enhanced decolorization of textile effluent by *Planococcus* sp. isolated from textile sludge. **Environmental Technology & Innovation**, v. 13, p.122-129, fev. 2019.

CHEN, H.; GAO, X.; WANG, C.; SHAO, J.; XU, X.; ZHU, L. Efficient 2,4-dichloronitrobenzene removal in the coupled BES-UASB reactor: Effect of external voltage mode. **Bioresource Technology**, v. 241, p.879-886, out. 2017.

CHEN, X.; SHEN, S.; GUO, L. et al. Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 11, p.6503-6570, 10 nov. 2010.

CHEN, Y.; WANG, X.; ZHANG, L. Synthesis and catalytic activity of hierarchical NbS-1 zeolites for cyclohexene oxidation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 295, p.109963-109964, mar. 2020.

CLAUSEN, D. N.; TAKASHIMA, K. Efeitos dos parâmetros operacionais na fotodegradação do azo corante direct red 23 na interface dióxido de titânio/água. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p.1896-1899, 2007.

COMPTON, M.; WILLIS, S.; REZAIE, B.; HUMES, K. Food processing industry energy and water consumption in the Pacific northwest. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 47, p.371-383, jun. 2018.

DAN, D. O.; VICAS, L.; MARIAN, E. Impact of azo dyes on the body and their use in the food industry and pharmaceuticals. **Protecția Mediului**, v. 36, n. 1, p.251-256, mar. 2018.

DAS, S.; JANA, S.; DE, D. et al. Low temperature growth of diamond-like nanocomposite films prepared by PACVD from Ar diluted siloxane plasma. **Materials Research Express**, v. 6, n. 11, p.115614-115614, 23 out. 2019.

DINAR, A.; TIEU, A.; HUYNH, H. Water scarcity impacts on global food production. **Global Food Security**, v. 23, p.212-226, dez. 2019.

DOMINGUES, F. S.; GERALDINO, H. C. L; FREITAS, T. K. F. S. et al. Photocatalytic degradation of real textile wastewater using carbon black-Nb₂O₅ composite catalyst under UV/Vis irradiation. **Environmental Technology**, p.1-15, 18 dez. 2019.

DU, Y.; ZHANG, S.; WANG, J. et al. Nb₂O₅ nanowires in-situ grown on carbon fiber: A high-efficiency material for the photocatalytic reduction of Cr (VI). **Journal Of Environmental Sciences**, v. 66, p.358-367, abr. 2018.

ELC. European Lamp Companies Federation. **About Lamps & Lighting**. Disponível em: <http://www.elcfed.org/1_lighting.html>. Acesso em: 27 mar. 2017.

EL-SHEIKH, S. M.; KHEDR, T.; ZHANG, G. et al. Tailored synthesis of anatase–brookite heterojunction photocatalysts for degradation of cylindrospermopsin under UV–Vis light. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p.428-436, fev. 2017.

FALK, G.; BORLAF, M.; LÓPEZ-MUÑOZ, M. J. et al. Microwave-assisted synthesis of Nb₂O₅ for photocatalytic application of nanopowders and thin films. **Journal of Materials Research**, v. 32, n. 17, p.3271-3278, 27 mar. 2017.

FIGLIAREZZA, M.; SANTOS, E. P. dos; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 1, p.79-91, 7 abr. 2014.

FREIRE, M. N.; HOLANDA, J. N. F. Characterization of avian eggshell waste aiming its use in a ceramic wall tile paste. **Cerâmica**, v. 52, n. 324, p.240-244, dez. 2006.

FRYDENLUND, Erik.; AABOE, Roald. “**Foamglass- A New Vision in Road Construction.**” Research Projects by SINTEF.Norway, 2003.

FUCHIGAMI, T.; KAKIMOTO, K.. Spiky niobium oxide nanoparticles through hydrothermal synthesis. **Journal of Materials Research**, v. 32, n. 17, p.3326-3332, 19 jun. 2017.

GAO, Y; XU, C. Synthesis of dimethyl carbonate over waste eggshell catalyst. **Catalysis Today**, v. 190, n. 1, p.107-111, ago. 2012.

GARZON-ROMAN, A.; ZUÑIGA-ISLAS, C.; QUIROGA-GONZÁLEZ, E.. Immobilization of doped TiO₂ nanostructures with Cu or In inside of macroporous silicon using the solvothermal method: Morphological, structural, optical and functional properties. **Ceramics International**, v. 46, n. 1, p.1137-1147, jan. 2020.

GE, W.; KAWAHARA, K.; TSUJI, M. et al. Large-scale synthesis of NbS₂ nanosheets with controlled orientation on graphene by ambient pressure CVD. **Nanoscale**, v. 5, n. 13, p.5773, 2013.

GHONEIM, Mohamed M.; EL-DESOKY, Hanaa S.; ZIDAN, Naglaa M. Electro-Fenton oxidation of Sunset Yellow FCF azo-dye in aqueous solutions. **Desalination**, v. 274, n. 1-3, p.22-30, jul. 2011.

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

GIL, F.; HERNÁNDEZ, A. F. Toxicological importance of human biomonitoring of metallic and metalloid elements in different biological samples. **Food and Chemical Toxicology**, v. 80, p. 287-297, 2015.

GIRALDI, T. R; SWERTS, J. P.; VICENTE, M. A et al. Utilização de partículas de ZnO: Mn para a degradação do azul de metileno por processo de fotocatalise. **Cerâmica**, v. 62, n. 364, p.345-350, dez. 2016.

GONG, Y., DONGOL, R., YATONGCHAI, C., WREN, A., SUNDARAM, S.; MELLOTT, N. Recycling of waste amber glass and porcine bone into fast sintered

and high strength glass foams. **Journal of Cleaner Production**, 112, pp.4534-4539. Jan 2016.

GONZÁLEZ, E.; DÍAZ, O.; RUIGÓMEZ, I.; DE VERA, C.; RODRÍGUEZ-GÓMEZ, L.; RODRÍGUEZ-SEVILLA, J.; VERA, L. Photosynthetic bacteria-based membrane bioreactor as post-treatment of an anaerobic membrane bioreactor effluent. **Bioresource Technology**, v. 239, p.528-532, set. 2017.

GUO, X.; YOSHITOMI, H.; GAO, M.; QIN, L.; DUAN, Y.; SUN, W.; XU, T.; XIE, P.; ZHOU, J.; HUANG, L.; LIU, T. Guava leaf extracts promote glucose metabolism in SHRSP.Z-Leprfa/lzm rats by improving insulin resistance in skeletal muscle. **Bmc Complementary and Alternative Medicine**, v. 13, n. 1, p.52-54, 1 mar. 2013.

GUPTA, V. K.; JAIN, R.; NAYAK, A. et al. Removal of the hazardous dye—Tartrazine by photodegradation on titanium dioxide surface. **Materials Science and Engineering: C**, v. 31, n. 5, p.1062-1067, jul. 2011.

HADJLTAIEF, H.; AMEUR, S. B.; DA COSTA, P.; ZINA, M. B.; GALVEZ, M. E. Photocatalytic decolorization of cationic and anionic dyes over ZnO nanoparticle immobilized on natural Tunisian clay. **Applied Clay Science**, v. 152, p.148-157, fev. 2018.

HAN, W.; SUN, T.; LI, X.; SUN, M.; LU, Y. Using of borosilicate glass waste as a cement additive. **Nuclear Instruments and Methods In Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 381, p.11-15, ago. 2016.

HASHEMZADEH, F.; RAHIMI, R.; GHAFARINEJAD, A. Mesoporous nanostructures of Nb₂O₅ 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, ago. 2014.

HATAT-FRAILE, M.; LIANG, R.; ARLOS, M.; HE, R. X.; PENG, P.; SERVOS, M. R.; ZHOU, N. Concurrent photocatalytic and filtration processes using doped TiO₂ coated quartz fiber membranes in a photocatalytic membrane reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 330, p.531-540, dez. 2017.

HEITMANN, A.; PATRÍCIO, P.; COURA, I.; PEDROSO, E.; SOUZA, P.; MANSUR, H.; MANSUR, A.; OLIVEIRA, L. Nanostructured niobium oxyhydroxide dispersed Poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) films: Highly efficient photocatalysts for degradation methylene blue dye. **Applied Catalysis B: Environmental**, 189, pp.141-150. Jul 2016.

HOKKANEN, Sanna; BHATNAGAR, Amit; SILLANPÄÄ, Mika. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. **Water Research**, v. 91, p.156-173, mar. 2016.

HONG, Y.; LI, C.; ZHANG, G. et al. Efficient and stable Nb₂O₅ modified g-C₃N₄ photocatalyst for removal of antibiotic pollutant. **Chemical Engineering Journal**, v. 299, p.74-84, set. 2016.

HUANG, N.; WANG, T.; WANG, W.; WU, Q.; LI, A.; HU, H. UV/chlorine as an advanced oxidation process for the degradation of benzalkonium chloride: Synergistic effect, transformation products and toxicity evaluation. **Water Research**, 114, pp.246-253. May 2017.

HUANG, X.; LIU, X. Morphology control of highly efficient visible-light driven carbon-doped POM photocatalysts. **Applied Surface Science**, p.144527, nov. 2019.

HUANG, Z.; SONG, J.; PAN, L. et al. Tungsten Oxides for Photocatalysis, Electrochemistry, and Phototherapy. **Advanced Materials**, v. 27, n. 36, p.5309-5327, 19 ago. 2015.

IBAMA. INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Mercúrio Metálico**. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/areas-tematicas-qa/mercurio-metalico-v2>>. Acesso: 20 abril de 2015.

IBHADON, A.; FITZPATRICK, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. **Catalysts**, v. 3, n. 1, p.189-218, 1 mar. 2013.

IDREES, F.; CAO, C.; BUTT, F. et al. Facile synthesis of novel Nb₃O₇F nanoflowers, their optical and photocatalytic properties. **Crystengcomm**, v. 15, n. 40, p.8146-8146, 2013.

INAGAKI, C. S.; REIS, A.; OLIVEIRA, N. et al. Use of SiO₂/TiO₂ nanostructured composites in textile dyes and their photodegradation in response to natural sunlight. **Química Nova**, p.1-11, 2015.

ISHCHENKO, O.; ROGÉ, V.; LAMBLIN, G.; LENOBLE, D. TiO₂- and ZnO-Based Materials for Photocatalysis: Material Properties, Device Architecture and Emerging Concepts. **Semiconductor Photocatalysis - Materials, Mechanisms and Applications**. 2016.

ITO, H.; ONITSUKA, S.; GAPPA, R. et al. Fabrication of Amorphous Silicon Carbide Films from Decomposition of Tetramethylsilane using ECR plasma of Ar. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 441, p.012039-012040, 13 jun. 2013.

JAHAN, S. et al. Toxicity evaluation of ZnO and TiO₂ nanomaterials in hydroponic red bean (*Vigna angularis*) plant: Physiology, biochemistry and kinetic transport. **Journal of Environmental Sciences**, v. 72, p.140-152, out. 2018.

JAIN, A.; VAYA, D. Photocatalytic activity of TiO₂ nanomaterial. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 62, n. 4, p.3683-3690, dez. 2017.

JALLOULI, N.; ELGHNIJI, K.; TRABELSI, H.; KSIBI, M. Photocatalytic degradation of paracetamol on TiO₂ nanoparticles and TiO₂/cellulosic fiber under UV and sunlight irradiation. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p.3640-3645, maio 2017.

JALALY, M.; GOTOR, F. J.; SAYAGUÉS, M. J. Mechanically induced combustion synthesis of niobium carbonitride nanoparticles. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 267, p.106-112, nov. 2018.

JANA, S.; DAS, S.; GANGOPADHYAY, S. et al. A Clue to Understand Environmental Influence on Friction and Wear of Diamond-Like Nanocomposite Thin Film. **Advances in Tribology**, v. 2013, p.1-7, 2013.

JI, R.; ZHENG, Y.; ZOU, Z. et al. Utilization of mineral wool waste and waste glass for synthesis of foam glass at low temperature. **Construction and Building Materials**, v. 215, p.623-632, ago. 2019.

JOHNSON, N. C.; MANCHESTER, S; SARIN, L; GAO, Y; KULAOTS, I; HURT R. H. et al. Mercury Vapor Release from Broken Compact Fluorescent Lamps and In Situ Capture by New Nanomaterial Sorbents. **Environment Science Technology**, Rhode Island, v. 42, n. 15, p. 5772-5778, 2008.

KALIRAJAN, M.; RANJEETH, R. VINOTHAN, R.; VIDYAVATHY, S.; SRINIVASAN, N. Influence of glass wastes on the microstructural evolution and crystallization kinetics of glass-ceramic glaze. **Ceramics International**, p.1-8, set. 2016.

KANG, X.; LIU, S.; DAI, Z. et al. Titanium Dioxide: From Engineering to Applications. **Catalysts**, v. 9, n. 2, p.191-200, 19 fev. 2019.

KAO, L. C.; KAN, W. C.; MAARTIN-ARANDA, M. R. et al. SiO₂ supported niobium oxides with active acid sites for the catalytic acetalization of glycerol. **Catalysis Today**, p.1-10, ago. 2019.

KARIMI-SHAMSABADI, M.; NEZAMZADEH-EJHIEH, A. Comparative study on the increased photoactivity of coupled and supported manganese-silver oxides onto a natural zeolite nano-particles. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 418-419, p.103-114, jul. 2016.

KATAL, R.; MASUDY-PANAH, S.; KONG, E.; KHIAMI, N. D.; FARAHANI, M. H. D. A.; GONG, X. Nanocrystal-engineered thin CuO film photocatalyst for visible-light-driven photocatalytic degradation of organic pollutant in aqueous solution. **Catalysis Today**, v. 340, p.236-244, jan. 2020.

KAZMINA, O. V.; VERESHCHAGIN, V. I.; SEMUKHIN, B. S. Structure and strength of foam-glass-crystalline materials produced from a glass granulate. **Glass Physics and Chemistry**, v. 37, n. 4, p.371-377, ago. 2011.

KAZMINA, O.V.; TOKAREVA, A.Y.; VERESHCHAGIN, V.I. Using quartzofeldspathic waste to obtain foamed glass material. **Resource-efficient Technologies**, v. 2, n. 1, p.23-29, mar. 2016.

KHAOULANI, S. CHAKER, H.; CADET, C.; BYCHKOV, E.; CHERIF, L.; BENGUEDDACH, A.; FOURMENTIN, S. Wastewater treatment by cyclodextrin polymers and noble metal/mesoporous TiO₂ photocatalysts. **Comptes Rendus Chimie**, v. 18, n. 1, p.23-31, jan. 2015.

KOLOZOF, P.; FLOROU, A.; SPYROU, A. et al. In-situ tailoring of the electrocatalytic properties of screen-printed graphite electrodes with sparked generated molybdenum nanoparticles for the simultaneous voltammetric determination of sunset yellow and tartrazine. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 304, p.127268-127269, fev. 2020.

KÖNIG, J.; PETERSEN, R. R.; YUE, Y. Influence of the glass–calcium carbonate mixture's characteristics on the foaming process and the properties of the foam glass. **Journal Of The European Ceramic Society**. p. 1591-1598. jun. 2014.

KÖNIG, J.; PETERSEN, R. R.; YUE, Y. Influence of the glass particle size on the foaming process and physical characteristics of foam glasses. **Journal of Non-crystalline Solids**, v. 447, p.190-197, set. 2016.

KUMAR, S. G; RAO, K. S. R. K. Zinc oxide based photocatalysis: tailoring surface-bulk structure and related interfacial charge carrier dynamics for better environmental applications. **Rsc Advances**, v. 5, n. 5, p.3306-3351, 2015.

LACERDA, E. H. C.; MONTEIRO, F. C.; KLOSS, J. R. et al. Bentonite clay modified with Nb₂O₅: An efficient and reused photocatalyst for the degradation of reactive textile dye. **Journal Of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 388, p.112084-112085, fev. 2020.

LEITE, E. R.; VILA, C.; BETTINI, J.; LONGO, E. Synthesis of niobia nanocrystals with controlled morphology. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 37, p. 18088–18090, 2006.

LI, X., LV, D., CHEN, K. “Effects of graphite additive on dielectric properties and microwave absorption properties of zinc-containing foam glass,” **Journal of Non-Crystalline Solids**, vol. 358, no. 21, pp. 2917–2921, 2012.

LI, W.; HAI, X.; HAN, L.; MAO, J.; TIAN, M. Does urbanization intensify regional water scarcity? Evidence and implications from a megaregion of China. **Journal of Cleaner Production**, v. 244, p.118592, jan. 2020.

LO, M. K. F.; DAZZI, A.; MARCOTT, C. et al. Nanoscale Chemical-Mechanical Characterization of Nanoelectronic Low-kDielectric/Cu Interconnects. **Ecs Journal of Solid State Science and Technology**, v. 5, n. 4, p.3018-3024, 15 out. 2015.

LOPES, O. F; MENDONÇA, V.; SILVA, F. et al. Niobium oxides: an overview of the synthesis of Nb₂O₅ and its application in heterogeneous photocatalysis. **Química Nova**, 2015.

LIU, G.; LIU, Y.; TANG, L. et al. Semiconductor-enhanced Raman scattering sensors via quasi-three-dimensional Au/Si/Au structures. **Nanophotonics**, v. 8, n. 6, p.1095-1107, 21 maio 2019.

LIU, J. et al. Black NiO-TiO₂ nanorods for solar photocatalysis: Recognition of electronic structure and reaction mechanism. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 224, p.705-714, maio 2018.

LIU, S.; ZHANG, N.; TANG, Z. et al. Synthesis of One-Dimensional CdS@TiO₂ Core–Shell Nanocomposites Photocatalyst for Selective Redox: The Dual Role of TiO₂ Shell. **Acs Applied Materials & Interfaces**, v. 4, n. 11, p.6378-6385, 13 nov. 2012.

LU, J. et al. TiO₂ nanoparticles in the marine environment: Impact on the toxicity of phenanthrene and Cd²⁺ to marine zooplankton *Artemia salina*. **Science of the Total Environment**, v. 615, p.375-380, fev. 2018.

LU, Yi.; ZHANG, X.; CHU, Y.; YU, H.; HUO, M.; QU, J.; CRITTENDEN, J.; HUO, H.; YUAN, X. Cu₂O nanocrystals/TiO₂ microspheres film on a rotating disk containing long-afterglow phosphor for enhanced round-the-clock photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 224, p.239-248, maio 2018.

LUNGE, S., THAKRE, D., KAMBLE, S., LABHSETWAR, N. AND RAYALU, S. Alumina supported carbon composite material with exceptionally high defluoridation property from eggshell waste. **Journal of Hazardous Materials**, 237-238, p.161-169. 2012.

MA, X. et al. Tight Ultrafiltration Ceramic Membrane for Separation of Dyes and Mixed Salts (both NaCl/Na₂SO₄) in Textile Wastewater Treatment. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 24, p.7070-7079, 8 jun. 2017.

MANCOSU, Noemi et al. Water Scarcity and Future Challenges for Food Production. **Water**, v. 7, n. 12, p.975-992, 10 mar. 2015.

MANDAL, S. K.; DUTTA, K.; PAL, S. et al. Engineering of ZnO/rGO nanocomposite photocatalyst towards rapid degradation of toxic dyes. **Materials Chemistry And Physics**, v. 223, p.456-465, fev. 2019.

MARTINS, C. H.; CESTARI, W. Estudo de caso de logística reversa de lâmpadas fluorescentes pós-consumo: sistema de armazenagem em uma instituição de ensino. **Revista Diálogos: extensão: metodologias e inclusão**, Brasília, v. 20, n. 1, p.61-71, nov. 2016.

MARTINS, N.; RORIZ, C. L.; MORALES, P.; BARROS, L.; FERREIRA, I. Food colorants: Challenges, opportunities and current desires of agro-industries to ensure consumer expectations and regulatory practices. **Trends in Food Science & Technology**, v. 52, p.1-15, jun. 2016.

MAHAPATRA, N. N. Textile dyes. New Delhi: Taylor & Francis Group, 2016. 199 p.

MATULIK, A. G. KERSTETTER, D. W., HAMMERSCHLAG, N., DIVOLL, T., HAMMERSCHMIDT, C. R.; EVERS, D. C. Bioaccumulation and biomagnification of mercury and methylmercury in four sympatric coastal sharks in a protected subtropical lagoon. **Marine Pollution Bulletin**, v. 116, n. 1-2, p.357-364, mar. 2017.

MENDES, R.C.; DILARRI, G.; PELEGRINI, R.T. Aplicação da biomassa *Saccharomyces cerevisiae* como agente adsorvente do corante Direct Orange 2GL e os possíveis mecanismos de interações adsorbato/adsorvente. **Revista Matéria**, v. 20, n. 4, p. 898-908. 2015.

MONDAL, Mr.; DE, S. Treatment of textile plant effluent by hollow fiber nanofiltration membrane and multi-component steady state modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 285, p.304-318, fev. 2016.

MONDAL, S. K.; SAHA, A. K.; SINHA, A. Removal of ciprofloxacin using modified advanced oxidation processes: Kinetics, pathways and process optimization. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p.1203-1214, jan. 2018.

MONTALVO-QUIROS, S. et al. Combination of bioanalytical approaches and quantitative proteomics for the elucidation of the toxicity mechanisms associated to TiO₂ nanoparticles exposure in human keratinocytes. **Food and Chemical Toxicology**, v. 127, p.197-205, maio 2019.

MORAIS, L. A.; ADÁN, C., ARAÚJO, A. S.; GUEDES, A. P. M. A; MARUGÁN, J. Photocatalytic Activity of Suspended and Immobilized Niobium Oxide for Methanol Oxidation and *Escherichia coli* Inactivation. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 19, n. 2, p.1-10, 1 jan. 2016.

MORAIS, L. A; ADÁN, C.; ARAÚJO, A. S.; GUEDES, A. P. M. A; MARUGÁN, J.. Synthesis, Characterization, and Photonic Efficiency of Novel Photocatalytic Niobium Oxide Materials. **Global Challenges**, v. 1, n. 9, p.1700066-1700067, 2 nov. 2017.

MOSADDEGH, E. et al. Preparation and characterization of nano-CaO based on eggshell waste: Novel and green catalytic approach to highly efficient synthesis

of pyrano[4,3-b]pyrans. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 35, n. 3, p.351-356, mar. 2014.

MOURA, E. M. de J. **Descarga de Águas Residuais não Domésticas em Sistemas de Drenagem Urbanos**. 2008. 166 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia do Ambiente, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2008.

MUGONI C., MONTORSI, M.; SILIGARDI, C.; ANDREOLA, F.; LANCELLOTTI, I.; BERNARDO, E.; BARBIERI, L. Design of glass foams with low environmental impact. **Ceramics International**. vol 41 n 3 p. 3400–3408, apr 2015.

MUTHIRULAN, P.; MEENAKSHISUNDARARAM, M.; KANNAN, N. Beneficial role of ZnO photocatalyst supported with porous activated carbon for the mineralization of alizarin cyanin green dye in aqueous solution. **Journal of Advanced Research**, v. 4, n. 6, p.479-484, nov. 2013.

NAIR, R.G.; BHARADWAJ, P.J.; SAMDARSHI, S.K. Design improvement and performance evaluation of solar photocatalytic reactor for industrial effluent treatment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 134, p.301-307, dez. 2016.

NASRULLAH, M.; SINGH, L.; MOHAMAD, Z.; NORSITA, S.; KRISHNAN, S.; WAHIDA, N.; ZULARISAM, A. Treatment of palm oil mill effluent by electrocoagulation with presence of hydrogen peroxide as oxidizing agent and polialuminum chloride as coagulant-aid. **Water Resources and Industry**, v. 17, p.7-10, jun. 2017.

NAVARRO, P.; GABALDÓN, J. A.; GÓMEZ-LÓPEZ, V. M. Degradation of an azo dye by a fast and innovative pulsed light/H₂O₂ advanced oxidation process. **Dyes and Pigments**, v. 136, p.887-892, jan. 2017.

NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M.p.f.. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. **Progress in Materials Science**, v. 80, p.1-37, jul. 2016.

NUNES, J.A. **Tratamento físico-químico de águas residuárias industriais**. 6ª Edição. Gráfica Editora J. Andrade. Aracaju-Sergipe. 2012.

OLIVEIRA, C.; ALVES, A.; MADEIRA, L.M.. Treatment of water networks (waters and deposits) contaminated with chlorfenvinphos by oxidation with Fenton's reagent. **Chemical Engineering Journal**, v. 241, p.190-199, abr. 2014.

OLIVEIRA, D. A.; BENELLI, P.; AMANTE, E.R. A literature review on adding value to solid residues: egg shells. **Journal of Cleaner Production**, v. 46, p.42-47, maio 2013.

OMIDVAR, A. Catalytic role of transition metals supported on niobium oxide in O₂ activation. **Applied Surface Science**, v. 434, p.1239-1247, mar. 2018.

ØSTERGAARD, M.; PETERSEN, R.; KÖNIG, J.; YUE, Y. Effect of alkali phosphate content on foaming of CRT panel glass using Mn₃O₄ and carbon as foaming agents. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 482, p.217-222, feb 2018.

PANT, D.; SINGH, P. Pollution due to hazardous glass waste. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 4, p.2414-2436, 27 nov. 2013.

- PAWLOWSKI, L. Effect of mercury and lead on the total environment. **Environmental Protection Engineering**, v. 37, n. 1, p. 105-117. 2011.
- PEREIRA, R. R.; AQUINO, F.; FERRIER, A. et al. Nanostructured rare earth doped Nb₂O₅: Structural, optical properties and their correlation with photonic applications. **Journal of Luminescence**, v. 170, p.707-717, fev. 2016.
- PETERSEN, R. R.; KÖNIG, J.; YUE, Y. The viscosity window of the silicate glass foam production. **Journal of Non-crystalline Solids**, v. 456, p.49-54, jan. 2017.
- PHAM, T.; LEE, B. Disinfection of Staphylococcus aureus in indoor aerosols using Cu–TiO₂ deposited on glass fiber under visible light irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 307-308, p.16-22, jul. 2015.
- POKORNY, A.; VICENZI, J.; BERGMANN, C. P. Influence of Heating Rate on the Microstructure of Glass Foams. **Waste Management & Research (ISWA)**, v. 1, p. 1-8, 2010.
- POPOV, A.I.; ZHOLOBAK, N. M.; BALKO, O.I. et al. Photo-induced toxicity of tungsten oxide photochromic nanoparticles. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 178, p.395-403, jan. 2018.
- PRADO, N. T. do et al. Enhanced catalytic activity for fructose conversion on nanostructured niobium oxide after hydrothermal treatment: Effect of morphology and porous structure. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 422, p.23-34, out. 2016.
- PRIYA, A.; SENTHIL, R. A.; SELVI, A. et al. A study of photocatalytic and photoelectrochemical activity of as-synthesized WO₃/g-C₃N₄ composite photocatalysts for AO7 degradation. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 3, p.43-50, 2020.
- PU, Y. et al. Au Nanostructure-Decorated TiO₂ Nanowires Exhibiting Photoactivity Across Entire UV-visible Region for Photoelectrochemical Water Splitting. **Nano Letters**, v. 13, n. 8, p.3817-3823, 2 ago. 2013.
- QIN, J.; CHEN, N.; FENG, C.; CHEN, H.; LI, M.; GAO, Y. Fabrication of a Narrow-Band-Gap Ag₆Si₂O₇/BiOBr Composite with High Stability and Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. **Catalysis Letters**, v. 148, n. 9, p.2777-2788, 23 jul. 2018.
- 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, 10 out. 2016.
- RAFATI, Ali et al. Using vitamin E to prevent the impairment in behavioral test, cell loss and dendrite changes in medial prefrontal cortex induced by tartrazine in rats. **Acta Histochemica**, v. 119, n. 2, p.172-180, mar. 2017.
- RANGEL, E. M.; MACHADO, F. M.; MELO, C. C. N; CARVALHO, C. de O.; OSÓRIO, A. G.; RODRIGUES, D. L. C. Produção de espumas vítreas de baixo impacto ambiental. **Revista Brasileira de Engenharia e Sustentabilidade**, Pelotas, v. 3, n. 1, p.1-6, jun. 2017.
- RANGEL, E. M.; CARVALHO, C. de O.; ARSAND, D. R. Síntese de espuma vítrea com óxido de zinco imobilizado para fotodegradação de alizarina s em

solução aquosa. **Periódico Tchê Química**, Porto Alegre, v. 15, n. 29, p. 75-81, jan. 2018.

RANGEL, E. M.; MELO, C.C.N.; CARVALHO, C.O; OSÓRIO, A. G; MACHADO, F.M. Espumas vítreas produzidas a partir de resíduos sólidos. **Matéria** (rio de Janeiro), v. 23, n. 1, p.1-10, 5 mar. 2018.

RANGEL, E. M.; MELO, C. C. N. de; MACHADO, F. M. Ceramic foam decorated with ZnO for photodegradation of Rhodamine B dye. **Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 58, n. 3, p.134-140, maio 2019.

RASHAD, A. M. Recycled waste glass as fine aggregate replacement in cementitious materials based on Portland cement. **Construction and Building Materials**, v. 72, p.340-357, dez. 2014.

RAUBACH, C. W.; SANTANA, Y.; FERRER, M. et al. Photocatalytic activity of semiconductor sulfide heterostructures. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 31, p.11111, 2013.

RAUBACH, C. W; POLASTRO, L.; FERRER, M. et al. Influence of solvent on the morphology and photocatalytic properties of ZnS decorated CeO₂ nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 115, n. 21, p.213514, 7 jun. 2014.

RECK, I. M. et al. Removal of tartrazine from aqueous solutions using adsorbents based on activated carbon and Moringa oleifera seeds. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p.85-97, jan. 2018.

REN, Y.; DONG, Y.; FENG, Y.; XU, J. Compositing Two-Dimensional Materials with TiO₂ for Photocatalysis. **Catalysts**, v. 8, n. 12, p.590, 28 nov. 2018.

RIBEIRO, C. S. **Síntese de catalisadores à base de bismuto e suas aplicações em fotocatalise heterogênea sob radiação visível**. 2016. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, UFRGS, Porto Alegre, 2016.

RODRIGUES, R.; MANDELLI, D.; GONÇALVES, N. S. et al. Acetalization of acetone with glycerol catalyzed by niobium-aluminum mixed oxides synthesized by a sol-gel process. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 422, p.122-130, out. 2016.

RODRÍGUEZ, E. M.; REY, A.; MENA, E.; BELTRÁN, F.J. Application of solar photocatalytic ozonation in water treatment using supported TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 254, p.237-245, out. 2019.

ROGÉ, V. **Etude, Fabrication et Caractérisation de nanostructures catalytiques de type ZnO/SnO₂ intégrées à des membranes modèles pour la dépollution de l'eau**. PhD Thesis, Université de Strasbourg. 2015.

SABIÃO, J. D.; ARANDA, R. L. G.; GONÇALVES, L. C. Logística Reversa no segmento de resíduos de garrafa de vidro: estudo de caso na Empresa Cacos de Vidro Mazzeto. **Revista FATEC Zona Sul**, v. 1, n. 3, p.1-21, out. 2016.

SADOLLAHKHANI, A.; IBUPOTO, Z. H.; ELHAG, S.; NUR, O.; WILLANDER, M. Photocatalytic properties of different morphologies of CuO for the degradation of Congo red organic dye. **Ceramics International**, v. 40, n. 7, p.11311-11317, ago. 2014.

SALEH, S. M. ZnO nanospheres based simple hydrothermal route for photocatalytic degradation of azo dye. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 211, p.141-147, mar. 2019.

SANTOS, A. J. dos; LIMA, M. D.; SILVA, D. R. et al. Influence of the water hardness on the performance of electro-Fenton approach: Decolorization and mineralization of Eriochrome Black T. **Electrochimica Acta**, v. 208, p.156-163, ago. 2016.

SANTOS, T. C.; ZOCCOLO, G. J.; MORALES, D. A. et al. Assessment of the breakdown products of solar/UV induced photolytic degradation of food dye tartrazine. **Food and Chemical Toxicology**, v. 68, p.307-315, jun. 2014.

SASMAL, N.; GARAI, M.; KARMAKAR, B. Preparation and characterization of novel foamed porous glass-ceramics. **Materials Characterization**, v. 103, p.90-100, maio 2015.

SBOUI, M. et al. Paper-TiO₂ composite: An effective photocatalyst for 2-propanol degradation in gas phase. **Journal Of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 350, p.142-151, jan. 2018.

SENDRA, M.; MORENO-GARIDO, I.; YESTE, M. P. et al. Toxicity of TiO₂, in nanoparticle or bulk form to freshwater and marine microalgae under visible light and UV-A radiation. **Environmental Pollution**, v. 227, p.39-48, ago. 2017.

SHAHEEN, B. S.; DEVENPORT, T.; SALEM, H.; HAILE, S. Rapid and controlled electrochemical synthesis of crystalline niobium oxide microcones. **Mrs Communications**, v. 5, n. 3, p.495-501, 26 jun. 2015.

SHEVCHENKO, V.; KOTSAY, G. Determination of glass waste allowable amount used as an additive to portland cement. **Znprzbis**, v., n. 3, 2015, p.403-410, 1 dez. 2015.

SHI, H.; FENG, K.; WANG, H.; CHEN, C.; ZHOU, H Influence of aluminium nitride as a foaming agent on the preparation of foam glass-ceramics from high-titanium blast furnace slag. **International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials**, v. 23, n. 5, p.595-600, maio 2016.

SHIRALIPOUR, Roohollah; LARKI, Arash. Pre-concentration and determination of tartrazine dye from aqueous solutions using modified cellulose nanosponges. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 135, p.123-129, jan. 2017.

SHORGOLI, A. A.; SHOKRI, M. Photocatalytic degradation of imidacloprid pesticide in aqueous solution by TiO₂ nanoparticles immobilized on the glass plate. **Chemical Engineering Communications**, v. 204, n. 9, p.1061-1069, 19 jun. 2017.

SILVA, G. H. da; CLEMENTE, Z., KHAN, L. et al. Toxicity assessment of TiO₂-MWCNT nanohybrid material with enhanced photocatalytic activity on Danio rerio (Zebrafish) embryos. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 165, p.136-143, dez. 2018.

SILVA, R. M. da; RODRIGUEZ, A. L.; LÓPEZ, D. A. R.; MAHLMANN, C. M. Estudo de isolante térmico confeccionado a partir de materiais nanocompósitos de matriz cerâmica agregado de resíduos industriais. **Rjp**, v. 5, n. 3, p.38-48, 11 dez. 2015. APESC - Associação Pro-Ensino em Santa Cruz do Sul.

SILVA, V. T. da. **Influência da dopagem com Cu²⁺ no TiO₂ em suas propriedades fotocatalíticas.** – Dissertação (mestrado) Araraquara : 117 f. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química. 2017

SIN, J. C.; CHIN, Y. H.; LAM, S. M. WO₃/Nb₂O₅ Nanoparticles-Decorated Hierarchical Porous ZnO Microspheres for Enhanced Photocatalytic Degradation of Palm Oil Mill Effluent and Simultaneous Production of Biogas. **Key Engineering Materials**, v. 821, p.379-385, set. 2019

SKRODCZKY, K.; ANTUNES, M. M, HAN, X. et al. Niobium pentoxide nanomaterials with distorted structures as efficient acid catalysts. **Communications Chemistry**, v. 2, n. 1, p.1-9, 13 nov. 2019.

SOUZA, J.S.; KRAMBROK, K.; PINHEIRO, M. V. B. et al. Visible-light photocatalytic activity of NH₄NO₃ ion-exchanged nitrogen-doped titanate and TiO₂ nanotubes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 394, p.48-56, nov. 2014.

SOUZA, M. T.; MAIA, B. G.O., TEIXEIRA, L. B., De OLIVEIRA, K. G., TEIXEIRA, A. H.B.; De OLIVEIRA, A. P. Novaes. Glass foams produced from glass bottles and eggshell wastes. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 111, p. 60-64, Oct. 2017.

STRIGUL, N.; KOUTSOSPYROS, A.; CHRISTODOULATOS, C. Tungsten speciation and toxicity: Acute toxicity of mono- and poly-tungstates to fish. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 73, n. 2, p.164-171, fev. 2010.

STURT, N. R.M.; VIEIRA, S. S.; MOURA, F. C.C. Catalytic activity of sulfated niobium oxide for oleic acid esterification. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p.102866-102869, fev. 2019.

TAKAI, Z. I.; KAUNDAL, R. S.; MUSTAFA, M. K.; et al. Gamma Ray and FTIR Studies in Zinc Doped Lead Borate Glasses for Radiation Shielding Application. **Materials Research**, v. 22, n. 1, p.1-10, 14 nov. 2018.

TAMAI, K.; HOSOKAWA, S.; TERAMURA, K. et al. Synthesis of niobium oxide nanoparticles with plate morphology utilizing solvothermal reaction and their performances for selective photooxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 182, p.469-475, mar. 2016.

THORNBURG, N. E.; NOTESTEIN, J. M.. Rate and Selectivity Control in Thioether and Alkene Oxidation with H₂O₂ over Phosphonate-Modified Niobium(V)-Silica Catalysts. **Chemcatchem**, v. 9, n. 19, p.3714-3724, 5 set. 2017.

TIAN, G.; FU, H.; JING, L. et al. Synthesis and photocatalytic activity of stable nanocrystalline TiO₂ with high crystallinity and large surface area. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 2-3, p.1122-1130, jan. 2009.

ÜCKER, C. L.; GULARTE, L. T.; FERNANDES, C. et al. Investigation of the properties of niobium pentoxide for use in dye-sensitized solar cells. **Journal of the American Ceramic Society**, out. 2018.

USHA, N., SIVAKUMAR, R., SANJEEVIRAJA, C.; ARIVANANDHAN, M. Niobium pentoxide (Nb₂O₅) thin films: rf Power and substrate temperature induced changes in physical properties. **Optik - International Journal for Light and Electron Optics**, 126(19), p.1945-1950. Oct 2015.

- VASCONCELOS, D. V.; SILVA, L. L. S.; GUERRA, I. L.; CAMPOS, J. C. Estudo da tratabilidade de lixiviado gerado em um aterro controlado. **Ambiente e Água**, v. 12, n. 3, p.457-467, 2 maio 2017.
- VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v. 93, n. 1, p.154-168, jan. 2012.
- WANG, H; FENG, K., ZHOU, Y., SUN, Q.; SHI, H. Effects of Na₂B₄O₇•5H₂O on the properties of foam glass from waste glass and titania-bearing blast furnace slag. **Materials Letters**, v. 132, p.176-178, out. 2014.
- WANG, P.; CHEN, S.; GAO, S.; ZHANG, J.; WANG, H.; WU, Z. Niobium oxide confined by ceria nanotubes as a novel SCR catalyst with excellent resistance to potassium, phosphorus, and lead. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 231, p.299-309, set. 2018.
- WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p.3144-3151, 15 abr. 1972.
- YADAV, A. K.; SINGH, P. A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy. **Rsc Advances**, v. 5, n. 83, p.67583-67609, 2015.
- YAGUB, M. T; SEN, T.; AFROZE, S.; ANG, H. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172-184, 2014.
- YAMJALA, K.; NAINAR, M. S.; RAMISETTI, N. R. Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry – A review. **Food Chemistry**, v. 192, p.813-824, fev. 2016.
- YOSHIKAWA, A.; MATSUNAMI, H.; NANISHI, Y. **Development and Applications of Wide Bandgap Semiconductors**. *Wide Bandgap Semiconductors*. Springer. p. 2. ISBN 978-3-540-47235-3, 2007.
- YUSUFF, A. S.; OLATEJU, I. I.; ADESINA, O. A. TiO₂/anthill clay as a heterogeneous catalyst for solar photocatalytic degradation of textile wastewater: Catalyst characterization and optimization studies. **Materialia**, v. 8, p.100484, dez. 2019.
- ZANINI, F. A.; DOS SANTOS, F. A. R.; MATSUMURA, L. A.; NOVAZZI, L. F.; FRANCISCO, M. T.; PAIVA, T. M. Aplicação do processo Fenton para descontaminação de hidrocarbonetos aromáticos em água. **The Journal of Engineering And Exact Sciences**, v. 3, n. 2, p.184-196, 26 mar. 2017.
- ZARGOOSH, K.; ALIABADI, H. M. SrAl₂O₄: Eu²⁺: Dy³⁺/ WO₃/ polyester nanocomposite as a highly efficient and environmentally friendly photocatalyst for removal of dyes from industrial wastes. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 12, p.100273, dez. 2019.
- ZARRIN, S.; HESHMATPOUR, F.. Photocatalytic activity of TiO₂/Nb₂O₅/PANI and TiO₂/Nb₂O₅/RGO as new nanocomposites for degradation of organic pollutants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 351, p.147-159, jun. 2018.
- ZHANG, C. et al. A new type of continuous-flow heterogeneous electro-Fenton reactor for Tartrazine degradation. **Separation and Purification Technology**, v. 208, p.76-82, jan. 2019.

ZHANG, N.; XIN, Y.; WANG, X. et al. Iron-niobium composite oxides for selective catalytic reduction of NO with NH₃. *Catalysis Communications*, v. 97, p.111-115, jul. 2017.

ZHANG, Q.; LU, T.; BAI, D.; LIN, D.; YAO, S. Self-immobilization of a magnetic biosorbent and magnetic induction heated dye adsorption processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p.972-978, jan. 2016.

ZHANG, X.; ZHOU, Y.; XU, T. et al. Toxic effects of CuO, ZnO and TiO₂ nanoparticles in environmental concentration on the nitrogen removal, microbial activity and community of Anammox process. **Chemical Engineering Journal**, v. 332, p.42-48, jan. 2018.

ZHENG, Y.; ZHANG, Z.; LI, C. Beta-FeOOH-supported graphitic carbon nitride as an efficient visible light photocatalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 423, p.463-471, nov. 2016.

ZHU, H.; ROSENFELD, D.; ANJUM, D. et al. Green Synthesis of Ni-Nb oxide Catalysts for Low-Temperature Oxidative Dehydrogenation of Ethane. **Chemsuschem**, v. 8, n. 7, p.1254-1263, 5 mar. 2015.

ZHU, M.; JI, R., LI, Z.; WANG, H.; LIU, L.; ZHANG, Z. Preparation of glass ceramic foams for thermal insulation applications from coal fly ash and waste glass. **Construction and Building Materials**, v. 112, p.398-405, jun. 2016.

ZIOLEK, M.; SOBICZAK, I.; DECYK, P. et al. The ability of Nb₂O₅ and Ta₂O₅ to generate active oxygen in contact with hydrogen peroxide. **Catalysis Communications**, v. 37, p.85-91, jul. 2013.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p.319-325, jun. 1998.