



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE AZUL DE METILENO
UTILIZANDO PENTÓXIDO DE NIÓBIO EM SUSPENSÃO E EM
REATOR DE MEMBRANAS DO TIPO FIBRA OCA**

Eduardo de Paulo Ferreira

Uberlândia – MG

2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE AZUL DE METILENO
UTILIZANDO PENTÓXIDO DE NIÓBIO EM SUSPENSÃO E EM
REATOR DE MEMBRANAS DO TIPO FIBRA OCA**

Doutorando: Eduardo de Paulo Ferreira

Orientadora: Profa. Dra. Vicelma Luiz Cardoso

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Uberlândia – MG

2022

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

F383
2022

Ferreira, Eduardo de Paulo, 1991-
Degradação fotocatalítica de azul de metileno
utilizando pentóxido de nióbio em suspensão e em reator
de membranas do tipo fibra oca [recurso eletrônico] /
Eduardo de Paulo Ferreira. - 2022.

Orientadora: Vicelma Luiz Cardoso.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Pós-graduação em Engenharia Química.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2022.453>
Inclui bibliografia.

1. Engenharia química. I. Cardoso, Vicelma Luiz, 1960-,
(Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-
graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDU: 66.0

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Tese de Doutorado, 13/2022, PPGEQ				
Data:	12 de agosto de 2022	Hora de início:	08:30	Hora de encerramento:	11:30
Matrícula do Discente:	11823EQU001				
Nome do Discente:	Eduardo de Paulo Ferreira				
Título do Trabalho:	Degradação fotocatalítica de azul de metileno utilizando pentóxido de nióbio em suspensão e em reator de membranas do tipo fibra oca				
Área de concentração:	Desenvolvimento de Processos Químicos				
Linha de pesquisa:	Engenharia Bioquímica				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Processos de separação utilizando membranas				

Reuniu-se por meio de webconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Antonio José Gonçalves da Cruz - PPGEQ/UFSCar; José Roberto Delalibera Finzer - PPGEQ/UNIUBE; Patrícia Angélica Vieira - FEQUI/UFU; Miriam Maria de Resende - PPGEQ/UFU e Vicelma Luiz Cardoso - PPGEQ/UFU, orientadora do candidato.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Profa. Dra. Vicelma Luiz Cardoso, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Miriam Maria de Resende, Professor(a) do Magistério Superior**, em 12/08/2022, às 11:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Patrícia Angelica Vieira, Membro de Comissão**, em 12/08/2022, às 11:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Antonio José Gonçalves da Cruz, Usuário Externo**, em 12/08/2022, às 11:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vicelma Luiz Cardoso, Professor(a) do Magistério Superior**, em 12/08/2022, às 11:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **José Roberto Delalibera Finzer, Usuário Externo**, em 12/08/2022, às 12:44, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3826758** e o código CRC **CA27E5EF**.

Dedico este trabalho aos meus pais,
Pedro Paulo Ferreira (*in memoriam*) e
Maria Helena Melo Ferreira,
por todo o amor, carinho e apoio de sempre.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a **Deus** por iluminar o meu caminho e me dar forças e resiliência para que eu corra atrás dos meus objetivos.

Agradeço aos meus pais, **Pedro Paulo Ferreira** e **Maria Helena Melo Ferreira**, pelo amor de todos os dias e por serem o apoio que me mantém forte nos momentos difíceis.

Aos meus irmãos, **Leandro Henrique Ferreira** e **Mayra Cristina Ferreira**, por serem, além de irmãos, amigos e companheiros. Às minhas sobrinhas, **Geovanna**, **Duda** e **Tetê**, pelo carinho. Agradeço à toda minha família que sempre está ao meu lado.

Agradeço à minha orientadora, profa. Dra. **Vicelma Luiz Cardoso**, pela atenção dedicada na realização deste trabalho, pelo conhecimento e experiência compartilhados e por estar presente em toda essa minha jornada de pós-graduação, principalmente na parte final.

Agradeço ao grupo de pesquisa **Membraneiros**, à doutoranda **Stella** por fornecer o óxido de grafeno utilizado neste trabalho. Aos técnicos **Rafael Ramos Heilbuth**, pela ajuda nas análises das imagens obtidas por MEV, e **Ulysses**.

À **FEQUI** e ao laboratório **NUCBIO**, onde realizei meus experimentos. A todos os integrantes desse núcleo de pesquisa pela ajuda, companhia e amizade, em especial para Lidiane, Flávia, Thiago, Carol, Antônio, Sophia, Amanda e Igor.

Aos órgãos fomentadores **CAPES**, **CNPQ** e **FAPEMIG**.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	8
LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE TABELAS	14
RESUMO	16
ABSTRACT	17
CAPÍTULO 1	18
1. INTRODUÇÃO	18
CAPÍTULO 2	20
2. OBJETIVOS	20
2.1 Objetivo geral	20
2.2 Objetivos específicos	20
CAPÍTULO 3	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1 Degradação de corantes da indústria têxtil	22
3.2 Processos oxidativos avançados	24
3.3 Fotocatálise heterogênea	26
3.4 Pentóxido de nióbio	30
3.5 Fotorreatores de membranas	31
3.6 Tipos de membranas	32
3.7 Imobilização de catalisadores em membranas	36
3.8 Óxido de grafeno	38
CAPÍTULO 4	40
4. MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1 Materiais	40
4.2 Processo de moagem por via úmida	40

4.3	Preparação das membranas poliméricas e cerâmicas do tipo fibra oca	41
4.4	Síntese e deposição do óxido de grafeno	44
4.5	Caracterizações	45
4.5.1	Distribuição do tamanho de partículas por difração de laser	45
4.5.2	Área superficial específica	45
4.5.3	Análise termogravimétrica (TGA) e térmica diferencial (DTA)	45
4.5.4	Difração de raios X (DRX)	45
4.5.5	Espectroscopia Raman	46
4.5.6	Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS)	46
4.5.7	Caracterização da lâmpada para o processo fotocatalítico	46
4.6	Testes fotocatalíticos	47
4.7	Cinética de reação	48
CAPÍTULO 5		51
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
5.1	Caracterização dos pós Nb ₂ O ₅ AP e HI	51
5.1.1	Distribuição do tamanho de partículas e área superficial específica	51
5.1.2	Área superficial específica	52
5.1.3	Análise termogravimétrica (TGA) e térmica diferencial (DTA)	53
5.1.4	Difração de raios X (DRX)	54
5.1.5	Espectroscopia Raman	55
5.2	Caracterização das membranas MFO-AP	56
5.3	Caracterização das membranas MFO-HI	62
5.4	Testes fotocatalíticos utilizando os catalisadores na forma livre	66
5.5	Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para os catalisadores em fase livre	73
5.6	Testes fotocatalíticos utilizando as membranas MFO-AP	79
5.7	Testes fotocatalíticos utilizando as membranas MFO-HI	83

5.8 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para as membranas MFO-AP e MFO-HI	86
5.9 Reutilização das membranas MFO-AP e MFO-HI	89
CAPÍTULO 6	93
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA ETAPAS FUTURAS.....	93
6.1 Conclusões	93
6.1 Sugestões para etapas futuras.....	94
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura e modelo para uma molécula de corante azul de metileno.....	23
Figura 2: Representação dos mecanismos de fotoativação de uma partícula de material semiconductor.	27
Figura 3: Representação esquemática da seção transversal de diferentes tipos de morfologia de membranas simétricas e assimétricas.....	33
Figura 4: Esquema de um processo de extrusão para a produção de membranas com morfologia do tipo fibra oca.	34
Figura 5: Formas de imobilização de fotocatalisadores em membranas.....	36
Figura 6: Representação esquemática de um processo de revestimento por dip coating.	37
Figura 7: Esquema para um sistema de revestimento a vácuo de membranas com morfologia do tipo fibra oca com catalisador.	38
Figura 8: Fluxograma com as etapas realizadas para a fabricação da suspensão cerâmica.....	41
Figura 9: Esquematização da unidade experimental utilizada para produção das membranas do tipo fibra oca.	43
Figura 10: Esquema do módulo utilizado para os testes de degradação fotocatalítica do azul de metileno.....	47
Figura 11: Curvas TGA/DTA para o pó Nb ₂ O ₅ AP.	53
Figura 12: Curvas TGA/DTA para o pó Nb ₂ O ₅ HI.	53
Figura 13: Difractogramas de raios X dos pós Nb ₂ O ₅ AP e HI e da membrana MFO-AP sinterizada a 1200°C.....	54
Figura 14: Espectros de Raman da amostra dos pós Nb ₂ O ₅ AP e HI e da membrana MFO-AP sinterizada a 1200°C.....	55
Figura 15: Imagem obtida por MEV para a membrana MFO-AP utilizando vazões de 15 e 25 mL min ⁻¹ para suspensão cerâmica e líquido coagulante interno, respectivamente.	57
Figura 16: Imagens obtidas por MEV da membrana MFO-AP sem sinterizar: (a) seção transversal, (b) parede da membrana, (c) superfície externa e (d) superfície interna	58
Figura 17: Imagens obtidas por MEV da membrana MFO-AP sinterizada a 1200°C: (a) seção transversal, (b) parede da membrana, (c) superfície externa e (d) superfície interna.	59

Figura 18: (a) Membrana MFO-AP sinterizada a 1200°C, (b) MFO-AP sinterizada a 1200°C após deposição de óxido de grafeno.	61
Figura 19: Imagem da deposição de óxido de grafeno por filtração a vácuo sobre a membrana MFO-AP sinterizada a 1200°C.	61
Figura 20: Imagens obtidas por EDS para a membrana MFO-AP sinterizada a 1200°C após deposição de óxido de grafeno.	62
Figura 21: Imagem obtida por MEV para a membrana MFO-HI utilizando vazões de 15,0 e 25,0 mL min ⁻¹ para suspensão cerâmica e líquido coagulante interno, respectivamente	63
Figura 22: Imagens obtidas por MEV da membrana MFO-HI: (a) seção transversal, (b) parede da membrana, (c) superfície externa e (d) superfície interna.	64
Figura 23: (a) Membrana MFO-HI, (b) MFO-HI após deposição de óxido de grafeno.	65
Figura 24: Imagem da deposição de óxido de grafeno a vácuo sobre a membrana MFO-HI.	65
Figura 25: Imagens obtidas por EDS para membrana MFO-HI após deposição de óxido de grafeno.	66
Figura 26: Perfil de densidade luminosa da lâmpada utilizada como fonte de radiação UVC.	67
Figura 27: Degradação do corante azul de metileno em diferentes concentrações iniciais utilizando uma massa de 0,5 g de Nb ₂ O ₅ AP e pH 5.	68
Figura 28: Degradação do corante azul de metileno em diferentes concentrações iniciais utilizando uma massa de 0,5 g de Nb ₂ O ₅ HI e pH 5.	68
Figura 29: Degradação do corante azul de metileno em diferentes concentrações iniciais utilizando uma massa de 1 g de Nb ₂ O ₅ AP e pH 5.	69
Figura 30: Degradação do corante azul de metileno em diferentes concentrações iniciais utilizando uma massa de 1 g de Nb ₂ O ₅ HI e pH 5.	69
Figura 31: Resultado do processo de degradação fotocatalítica após 120 min: 0,5g Nb ₂ O ₅ HI, pH 5, concentração inicial de corante 10 mg L ⁻¹	70
Figura 32: Ajuste linear de pseudo-primeira ordem para o Nb ₂ O ₅ AP: 0,5 g e pH 5.	73
Figura 33: Ajuste linear de pseudo-primeira ordem para o Nb ₂ O ₅ AP: 1 g e pH 5.	74

Figura 34: Ajuste linear de pseudo-primeira ordem para o Nb ₂ O ₅ HI: 0,5 g e pH 5.	74
Figura 35: Ajuste linear de pseudo-primeira ordem para o Nb ₂ O ₅ HI: 1,0 g e pH 5.	75
Figura 36: Ajuste não linear de pseudo-primeira ordem para o Nb ₂ O ₅ AP: 0,5 g e pH 5.	75
Figura 37: Ajuste não linear de pseudo-primeira ordem para o Nb ₂ O ₅ AP: 1,0 g e pH 5.	76
Figura 38: Ajuste não linear de pseudo-primeira ordem para o Nb ₂ O ₅ HI: 0,5 g e pH 5.	76
Figura 39: Ajuste linear de pseudo-primeira ordem para o Nb ₂ O ₅ HI: 1,0 g e pH 5.	77
Figura 40: Degradação do corante azul de metileno utilizando 7 e 15 membranas MFO-AP com e sem deposição de OG e pH 5.....	80
Figura 41: Degradação do corante azul de metileno utilizando 7 e 15 membranas MFO-AP com e sem deposição de OG e pH 11.....	80
Figura 42: (a) MFO-HI e (b) MFO-HI adsorvida com azul de metileno.	83
Figura 43: Degradação do corante azul de metileno utilizando 7 e 15 membranas MFO-HI com deposição de OG e pH 11.....	84
Figura 44: Ajuste linear de pseudo-primeira ordem para as membranas MFO-AP e pH 11.....	87
Figura 45: Ajuste linear de pseudo-primeira ordem para as membranas MFO-HI e pH 11.....	87
Figura 46: Ajuste não linear de pseudo-primeira ordem para as membranas MFO-AP e pH 11.....	88
Figura 47: Ajuste não linear de pseudo-primeira ordem para as membranas MFO-HI e pH 11.....	88
Figura 48: Degradação fotocatalítica do azul de metileno utilizando 7 membranas MFO-AP com recobrimento de OG após 4 ciclos: pH 11, concentração inicial de azul de metileno de 10 mg L ⁻¹	90
Figura 49: Degradação fotocatalítica do azul de metileno utilizando 15 membranas MFO-HI com recobrimento de OG após 4 ciclos: pH 11, concentração inicial de azul de metileno de 10 mg L ⁻¹	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Vantagens e desvantagens dos métodos físico-químicos mais frequentemente utilizados na remoção de cor de efluentes têxteis.....	24
Tabela 2: Espécies produzidas em processos oxidativos avançados comumente utilizados.....	25
Tabela 3: Classificação dos principais sistemas de processos oxidativos avançados.....	26
Tabela 4: Composição final em massa da suspensão cerâmica utilizada para a produção das membranas MFO-AP.	42
Tabela 5: Composição final em massa da suspensão cerâmica utilizada para a produção das membranas MFO-HI.	42
Tabela 6: Distribuição do tamanho de partícula para os pós Nb ₂ O ₅ AP e HI antes e após o processo de moagem por via úmida.	51
Tabela 7: Resultados das análises de área superficial específica para os pós Nb ₂ O ₅ AP e HI.	52
Tabela 8: Porcentagem de degradação do corante azul de metileno a partir dos pós Nb ₂ O ₅ AP e HI em pH = 5.....	67
Tabela 9: Comparação da taxa de degradação do corante azul de metileno utilizando Nb ₂ O ₅ AP e Nb ₂ O ₅ HI com outros trabalhos da literatura que também utilizaram catalisadores a base de Nb ₂ O ₅	72
Tabela 10: Constantes de pseudo-primeira ordem (<i>k_{app}</i>) para os sistemas utilizando os catalisadores em fase livre.	77
Tabela 11: Porcentagem de degradação do corante azul de metileno utilizando membranas MFO-AP nos pH 5 e 11 com e sem deposição de OG.....	81
Tabela 12: Porcentagem de degradação do corante azul de metileno nas concentrações 10, 30 e 50 mg L ⁻¹ utilizando membranas com deposição de OG e pH 11.	84
Tabela 13: Constantes de pseudo-primeira ordem para os sistemas utilizando as membranas MFO-AP e MFO-HI.....	86

LISTA DE ABREVIATURAS, SIMBOLOS E SIGLAS

AM	Azul de metileno
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
DRX	Difração de raios X
DTA	Análise térmica diferencial
DMSO	Dimetilsulfóxido
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFO-AP	Membranas produzidas com o pó Nb ₂ O ₅ de alta pureza e sinterizadas a 1200°C
MFO-HI	Membranas produzidas com o pó Nb ₂ O ₅ hidratado
Nb ₂ O ₅ AP	Pó Nb ₂ O ₅ de alta pureza
Nb ₂ O ₅ HI	Pó Nb ₂ O ₅ hidratado
OG	Óxido de grafeno
POA	Processos oxidativos avançados
TGA	Análise termogravimétrica
UVC	Radiação ultravioleta do tipo C

RESUMO

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é um dos semicondutores mais promissores a ser utilizado em fotocatalise devido a sua estabilidade química e física, versatilidade, baixo potencial de toxicidade e atividade fotocatalítica. Um dos principais fatores limitantes nos processos de fotocatalise heterogênea na forma livre reside na dificuldade de recuperação do catalisador. A utilização de membranas com catalisadores imobilizados em sua estrutura vem se mostrando como uma alternativa para superar as limitações da recuperação do material. Membranas com geometria do tipo fibra oca apresentam maior área por volume de membrana, o que garante uma maior eficiência quando comparadas às membranas planas. Neste trabalho o Nb_2O_5 foi proposto como catalisador em processos de fotodegradação do corante azul de metileno utilizando luz ultravioleta C (UVC) como fonte de incidência luminosa. Os ensaios fotocatalíticos foram investigados utilizando o Nb_2O_5 nas fases amorfa e monoclinica, tanto na forma livre em solução quanto imobilizado em membranas com morfologia do tipo fibra oca. Um processo de moagem por via úmida foi realizado de forma a reduzir o diâmetro médio de partícula dos pós para que membranas com geometria do tipo fibra oca pudessem ser formadas. As membranas foram produzidas pelo processo de extrusão utilizando vazões de 10 e 15 mL min^{-1} para a suspensão cerâmica e o líquido coagulante interno, respectivamente. O uso de solvente como coagulante interno produziu membranas porosas com vastas regiões de microcanais. Para os testes fotocatalíticos dos pós em fase livre o azul de metileno foi degradado totalmente após 120 min a partir de 1 g de Nb_2O_5 amorfo a uma concentração inicial de 10 mg L^{-1} de corante em pH 5. A maior porcentagem de degradação para o pó na fase monoclinica (60,1%) foi obtida para 1 g de catalisador em 10 mg L^{-1} de corante após 240 min. Os resultados evidenciaram a influência da estrutura cristalina do material na taxa de degradação do azul de metileno. Nos ensaios utilizando as membranas produzidas com Nb_2O_5 monoclinico houve 100% de degradação do corante após 210 min de experimento para uma concentração de azul de metileno de 10 mg L^{-1} em pH 11 quando 7 membranas recobertas com óxido de grafeno foram utilizadas. As membranas produzidas com o pó Nb_2O_5 amorfo apresentaram maior degradação do azul de metileno (92% após 240 min) quando 15 membranas cobertas com óxido de grafeno foram utilizadas para uma concentração de 10 mg L^{-1} de corante em pH 11. O modelo de pseudo-primeira ordem foi proposto para descrever os mecanismos de degradação analisados, apresentando valores para o coeficiente de determinação próximos da unidade. As membranas foram submetidas a ensaios de reuso por 4 ciclos sob as mesmas condições experimentais e sem nenhum tratamento entre um ciclo e outro. Os valores obtidos mostraram que houve uma redução na porcentagem de degradação do corante de cerca de 10% para ambas as membranas comparando-se os resultados obtidos ao fim do primeiro e do quarto reuso. Os resultados observados evidenciam a potencial aplicação das membranas produzidas em sistemas que demandam várias etapas de fotodegradação.

Palavras-chave: pentóxido de nióbio, fotocatalise heterogênea, azul de metileno, membranas com morfologia do tipo fibra oca, óxido de grafeno.

ABSTRACT

Niobium pentoxide (Nb_2O_5) is one of the most promising semiconductors to be used in photocatalysis due to its chemical and physical stability, versatility, non-toxicity and photocatalytic activity. One of the main limiting factors in heterogeneous photocatalysis processes in suspension lies on the difficulty of recovering the catalyst. The use of membranes with catalysts immobilized in their structure has been shown to be an alternative to overcome the limitations of material recovery. Membranes with hollow fiber geometry have a larger area per membrane volume, which guarantees greater efficiency when compared to flat membranes. In this study, Nb_2O_5 was proposed as a catalyst in photodegradation processes of methylene blue dye using UVC light as a light source. The photocatalytic assays were investigated using Nb_2O_5 in the amorphous and monoclinic phases, in suspension solution and immobilized in membranes with hollow fiber morphology. A wet ball milling process was carried out in order to reduce the average particle diameter of the powders so membranes with hollow fiber geometry could be formed. The membranes were produced by the extrusion process using flow rates of 10 and 15 mL min^{-1} for the ceramic suspension and the internal coagulant liquid, respectively. The use of solvent as an internal coagulant produced porous membranes with regions of microchannels. For the photocatalytic tests using the powders in suspension, methylene blue was completely degraded after 120 min using 1 g of amorphous Nb_2O_5 at an initial concentration of 10 mg L^{-1} of dye at pH 5. The highest percentage of degradation for the powder in the monoclinic phase (60.1%) was acquired using 1 g of catalyst in 10 mg L^{-1} of dye after 240 min. The results showed the influence of the material's crystalline structure on the methylene blue degradation rate. In analyses using membranes produced by monoclinic Nb_2O_5 there was 100% dye degradation after 210 min of experiment for methylene blue concentration of 10 mg L^{-1} at pH 11 when 7 membranes coated with graphene oxide were used. The membranes produced with the amorphous Nb_2O_5 powder showed greater degradation of methylene blue (92% after 240 min) when 15 membranes coated with graphene oxide were used for a concentration of 10 mg L^{-1} of dye at pH 11. The pseudo-first order model was proposed to describe the degradation processes, showing values for the coefficient of determination close to unity. The membranes were submitted to reuse tests for 4 cycles using the same experimental conditions and without any treatment between each cycle. The values obtained showed that there was a reduction in the percentage of dye degradation of about 10% for both membranes, comparing the results obtained at the end of the first and fourth reuse. The observed results evidence the potential application of the produced membranes in systems that need several steps of photodegradation.

Keywords: niobium pentoxide, heterogeneous photocatalysis, methylene blue, hollow fiber membranes, graphene oxide.

1. INTRODUÇÃO

Os corantes são estáveis aos processos naturais de degradação devido a suas estruturas aromáticas. Por essa razão, sua remoção tem implicado no uso de diferentes técnicas de tratamento (THAKUR et al., 2017). Dentre elas, os processos oxidativos avançados (POA) vêm se mostrando com uma alternativa promissora a ser utilizada na degradação de compostos poluentes em águas residuais. Os subprodutos reacionais gerados pelos POA possuem baixa toxicidade, podendo alcançar a completa mineralização do poluente (KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018).

Dentre os POA a fotocatalise heterogênea é a mais utilizada. Essa técnica tem mostrado vantagens quando comparada às técnicas tradicionais devido a sua alta eficiência, rapidez na oxidação dos poluentes e pela não formação de produtos policíclicos (IBHADON; FITZPATRICK, 2013). Além disso, possibilita a utilização de diversas fontes de irradiação, sejam naturais, como a luz do sol, ou artificiais, como a luz ultravioleta, emissão por mercúrio ou mesmo no visível (WINIARZ et al., 1999).

Desde o surgimento da fotocatalise como uma opção viável para a oxidação de compostos orgânicos poluentes, esforços têm sido feitos para desenvolver catalisadores de forma a melhorar as conversões de reação e aumentar a atividade fotocatalítica desses materiais. Fotocatalisadores de óxidos semicondutores têm sido desenvolvidos e estudados devido a sua baixa toxicidade, ao seu baixo custo e por promoverem uma remoção altamente eficiente de poluentes. (SUBRAMANIAM et al., 2019; SU et al., 2021).

Nos últimos anos, catalisadores estão sendo imobilizados em membranas para uma posterior aplicação em processos de degradação fotocatalítica de compostos orgânicos (MOLINARI et al., 2019). Os catalisadores podem ser depositados na superfície das membranas ou utilizados durante o processo de produção, ficando alojados em sua matriz, produzindo membranas compostas. A etapa de imobilização de fotocatalisadores em membranas apresenta como principal vantagem a facilidade na recuperação do material após o processo de fotocatalise, implicando em uma maior facilidade operacional quando comparada aos processos que utilizam o catalisador na forma livre em suspensão (DZINUN et al., 2016a)

Os polímeros, pelo seu baixo custo, são os materiais mais empregados na fabricação de membranas. Porém, em sistemas que requeiram condições tais como elevadas temperaturas ou meios altamente ácidos ou básicos, as membranas poliméricas possuem aplicação limitada. Sendo assim, membranas cerâmicas estão sendo desenvolvidas e utilizadas em tais processos. As vantagens das membranas cerâmicas incluem sua alta resistência a altas pressões e elevada estabilidade térmica e química (SMID et al., 1996; LIN; DING, 2020).

Para a produção de membranas, o processo de inversão de fases é o mais utilizado devido a possibilidade da obtenção de uma grande variedade de morfologias para as membranas produzidas. (LEE, M.; WANG, B.; LI, K., 2016). Já em relação à geometria, membranas com morfologia do tipo fibra oca são amplamente empregadas por exibirem uma maior área de superfície por volume de membrana, resultando em uma maior produtividade quando comparadas a membranas com geometria plana (WANG et al., 2021).

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é um óxido metálico que apresenta um grande polimorfismo e gera diferentes fases e estruturas cristalinas. O Nb_2O_5 é um semicondutor típico do tipo n que tem sido amplamente estudado para aplicação como fotocatalisador devido a suas propriedades eletrônicas, excelente estabilidade térmica e química, por possuir baixo potencial de toxicidade, abundância, vasta morfologia e polimorfismo (NUNES et al., 2020).

O Brasil é o maior produtor de nióbio do mundo, sendo que cerca de 99,0% das reservas desse material são localizadas no país (GIBSON; KELEBEK; AGHAMIRIAN, 2015). Esse metal é comercializado em sua forma concentrada, como ferronióbio e como pentóxido de nióbio. Entretanto, por não dispor de tecnologia suficiente para aplicar esse material internamente, cerca de 95% da produção de nióbio é direcionada à exportação (SOUZA, R. M. F. D.; FERNANDES; GUERRA, 2013).

Por sua vasta abundância no Brasil, novas utilizações para suas formas comercializadas são bem-vindas e devem ser incentivadas. Sendo assim, sua forma de óxido (Nb_2O_5) está sendo proposta neste trabalho como material fotocatalítico a ser utilizado na degradação do corante azul de metileno.

CAPÍTULO 2

2. OBJETIVOS

Os objetivos desse trabalho são apresentados em dois grupos: os objetivos gerais e os objetivos específicos.

2.1 Objetivo geral

Avaliar a degradação fotocatalítica do corante azul de metileno utilizando como catalisadores Nb_2O_5 em diferentes estruturas cristalinas tanto em um sistema livre quanto imobilizados em membranas do tipo fibra oca.

2.2 Objetivos específicos

- Usar o processo de moagem por via úmida para reduzir a granulometria dos pós de Nb_2O_5 antes de utilizá-los na produção de membranas com morfologia do tipo fibra oca e nos processos fotocatalíticos de degradação do azul de metileno;
- Caracterizar os pós de Nb_2O_5 quanto à distribuição do tamanho de partícula por difração de laser, área superficial específica, análises termogravimétricas e térmica diferencial, difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman;
- Avaliar o efeito dos parâmetros utilizados na etapa de extrusão das membranas do tipo fibra oca produzidas com os pós de Nb_2O_5 : vazões da suspensão cerâmica e do líquido coagulante interno, composição da suspensão cerâmica e natureza do líquido coagulante interno;
- Caracterizar as membranas do tipo fibra oca produzidas com os pós de Nb_2O_5 por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e investigar os efeitos dos parâmetros de extrusão na morfologia das membranas formadas;
- Promover o recobrimento das membranas do tipo fibra oca com óxido de grafeno utilizando como métodos de deposição as técnicas de *dip coating* e de filtração a vácuo;
- Avaliar a degradação do corante azul de metileno no processo fotocatalítico por meio da ação dos catalisadores Nb_2O_5 nas seguintes condições: incidência de iluminação

ultravioleta C (UVC), temperatura constante de 25°C, pH 5 e concentrações iniciais do corante de 10, 30 e 50,0 mg L⁻¹;

- Investigar a degradação do corante azul de metileno no processo fotocatalítico utilizando as membranas produzidas a partir dos pós Nb₂O₅ sob as seguintes condições: incidência de iluminação UVC, temperatura constante de 25°C, pH inicial de 5 e 11, concentrações iniciais do corante de 10, 30 e 50 mg L⁻¹, efeito do número de membranas utilizadas no sistema e influência do recobrimento de óxido de grafeno sobre as membranas;

- Descrever a cinética das reações fotocatalíticas para os pós de Nb₂O₅ e para as membranas produzidas a partir do modelo simplificado de pseudo-primeira ordem proposto por Langmuir-Hinshelwood (L-H);

- Investigar a eficiência do processo de fotocatalise após o reuso das membranas do tipo fibra oca produzidas: realizar 4 ciclos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Degradação de corantes da indústria têxtil

As principais indústrias responsáveis pela liberação de corantes no meio ambiente são: as indústrias têxteis, que geram mais da metade (54%) das águas residuais contaminadas com corantes; indústrias de tingimento (21%); indústrias de papel e celulose (10%); indústrias de tintas e couro (8%); e indústrias de fabricação de corantes (7%) (DE GISI et al., 2016).

A indústria têxtil é uma das mais antigas indústrias globais, utilizando diferentes tipos de corantes em suas etapas de produção. Os efluentes dos corantes exibem alta toxicidade e carcinogenicidade para os seres vivos, incluindo seres humanos. Além disso, devido a alta complexidade das moléculas de corante e sua resistência à digestão aeróbica, à oxidantes, à luz e calor, as águas residuais da indústria têxtil são difíceis de tratar (SILVA et al., 2018; TAHER et al., 2021).

Os corantes são constituídos de moléculas pequenas formadas por dois grupos principais: o grupo funcional, que permite a fixação do corante à fibra, e o grupo cromóforo, responsável pela cor. Os corantes podem ser classificados conforme sua estrutura molecular e de acordo com a forma de fixação da cor na fibra. Quanto à forma de coloração, os principais grupos em que podem ser classificados são: diretos, reativos, azoicos, ácidos, à cuba (ou corantes vat), de enxofre, dispersivos, pré-metálicos e branqueadores. Dentre as diferentes categorias de corantes, os azo corantes merecem destaque por serem considerados recalcitrantes, não biodegradáveis e persistentes (DUAN et al., 2021).

O azul de metileno (AM) é uma das substâncias mais utilizadas como corante pelas indústrias. Além de apresentar um potencial cancerígeno para algumas espécies aquáticas, o AM pode causar convulsões, irritação e sensibilidade da pele e taquicardia em seres humanos, sendo considerado um composto tóxico e biologicamente perigoso (DE OLIVEIRA GUIDOLIN et al., 2021).

O AM é um azo corante heterocíclico aromático básico com peso molecular de $319,85 \text{ g mol}^{-1}$, catiônico e que apresenta fórmula molecular $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS}$. É um composto

carregado positivamente, formando uma solução estável em água em temperatura ambiente (KHAN, I. et al., 2022). Um modelo e estrutura para o AM são mostrados na Figura 1.

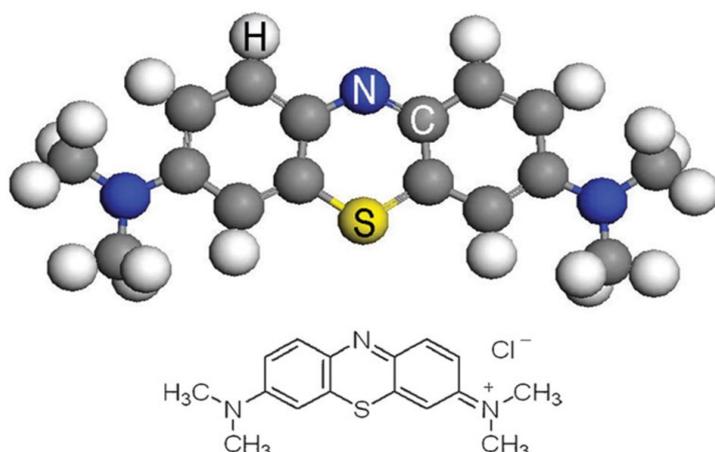


Figura 1: Estrutura e modelo para uma molécula de corante azul de metileno.

Fonte: ZHANG, J. et al. (2011).

Corantes azo presentes em efluentes têxteis são normalmente degradados por técnicas biológicas e físico-químicas. Nesse sentido, cada técnica apresenta suas vantagens e limitações a depender da natureza do corante a ser degradado, do custo dos produtos necessários, da composição e concentração das águas residuais, dentre outros. Os subprodutos formados durante o processo de remoção de cor também controlam a viabilidade da técnica de remoção de corante utilizada, sendo que o uso de uma etapa individual muitas vezes pode não ser suficiente para se atingir a degradação ou remoção completa do corante (SELVARAJ et al., 2021).

Os processos biológicos são baseados na remoção de espécies contaminantes por meio da atividade biológica. Dentre os principais dispositivos biológicos merecem destaque a oxidação anaeróbia (reatores anaeróbios de fluxo ascendente), aeróbia (sistemas de lodos ativados, filtros biológicos e lagoas de estabilização) e mista (digestão de lodo e fossas sépticas) (VON SPERLING, 1996).

A necessidade de grande área requerida, o alto custo de implantação, a formação de biomassa, a ineficiência na degradação de compostos que apresentam elevada massa molecular e também a presença de compostos não biodegradáveis estão entre as principais desvantagens associadas aos processos biológicos (LEDKOWICZ; GONERA, 1999).

Os tratamentos físico-químicos apresentam resultados com uma maior porcentagem de remoção de poluentes quando comparados aos tratamentos biológicos. Porém, também há problemas associados ao uso desses tratamentos (GEORGIU et al., 2002). A Tabela 1 mostra uma comparação entre as principais vantagens e desvantagens observadas entre diferentes processos físico-químicos utilizados para degradação de corantes.

Tabela 1: Vantagens e desvantagens dos métodos físico-químicos mais frequentemente utilizados na remoção de cor de efluentes têxteis.

Método físico-químicos	Vantagens	Desvantagens
Método fotoquímico	Não há formação de lodos	Formação de subprodutos
Carvão ativado	Boa remoção de grande variedade de corantes	Apenas transfere o poluente de fase
Sílica gel	Remoção efetiva de corantes básicos	Longos tempos de retenção
Troca iônica	Regeneração do adsorvente	Ineficaz para alguns corantes
Eletrocoagulação	Economicamente viável	Considerável formação de lodos
Reagente de Fenton	Remoção efetiva de cor	Formação de lodos
Tratamento eletroquímico	Produtos finais de baixa toxicidade	Elevados custos de energia elétrica
Aparas de madeira	Boa adsorção de corantes ácidos	Longos tempos de retenção
Filtração por membrana	Remoção efetiva de todos os tipos de corante	Formação de lodos muito concentrados
Ozônio	Aplicação no estado gasoso	Tempo de meia-vida reduzido (20 min)

Fonte: ROBINSON et al. (2001).

O elevado teor de compostos aromáticos presente na estrutura das moléculas de corantes faz com que técnicas convencionais de tratamentos físico-químicos e biológicos possam não ser tão eficientes para sua degradação. Sendo assim, vários processos têm sido sugeridos para resolver o problema de remoção de corantes dos efluentes (SELVARAJ et al., 2021). Dentre os processos mais recentes que estão sendo estudados para degradação de corantes em fase aquosa destacam-se os denominados processos oxidativos avançados (POA).

3.2 Processos oxidativos avançados

O princípio básico dos POA envolve a produção de radicais hidroxila, que podem ser gerados a partir de ozônio, peróxido de hidrogênio (H_2O_2), fotocatalise, oxidantes em

combinação com o uso de radiação ultravioleta (UV), dentre outros (OTURAN; AARON, 2014). A Tabela 2 mostra as espécies reativas produzidas em diferentes tipos de POA.

Tabela 2: Espécies produzidas em processos oxidativos avançados comumente utilizados.

Processos oxidativos avançados	Espécies produzidas
Reagente de Fenton	HO•, HO ₂ •
Ozônio	HO•, HO ₂ •, HO ₃ •, O ₂ ^{-•} , O ₃ ^{-•}
O ₃ /H ₂ O ₂	HO•, O ₂ ^{-•} , O ₃ ^{-•}
Foto-Fenton	HO•
UV/O ₃ , UV/H ₂ O ₂ , UV/O ₃ /H ₂ O ₂	HO•, HO ₂ •/ O ₂ ^{-•} , O ₃ ^{-•}
Fotocatálise: UV/luz visível utilizando catalisadores	HO•, h ⁺ , O ₂ ^{-•} , e ⁻ , O ₂ , HO ₂ •, HOO•
γ-Radiólise	HO•, •H, e ⁻
V-UV (λ < 190 nm)	HO•, H ⁺ , e ⁻

Fonte: KRISHNAN et al. (2017).

Em alguns casos dois ou mais geradores de radicais são usados em combinação. No entanto é o grupo hidroxila que, com sua alta reatividade e elevado poder oxidante (E° = +2,8V), provoca a degradação completa ou parcial dos compostos orgânicos (DE CARVALHO et al., 2020).

A oxidação de compostos orgânicos pelo radical hidroxila pode ocorrer conforme três mecanismos. As reações do radical HO• pode se dar pelo sequestro de hidrogênio a partir de grupos N-H, C-H ou OH (Equação (1)), ou pelas interações radical-radical, por exemplo, pela adição de O₂ molecular levando à formação de radicais peroxila (Equação (2)). Ou ainda pode ocorrer por transferência direta de elétrons (Equação (3)), acarretando na produção de intermediários oxidados ou de CO₂, H₂O e ácidos inorgânicos, no caso de mineralização completa (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993; KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018).



Os POA podem ser divididos em dois grandes grupos: os que envolvem sistemas com reações homogêneas usando H₂O₂ e/ou luz ultravioleta (UV), e os que promovem reações

heterogêneas pela combinação de óxidos fotoativos como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , com a luz UV. Os principais sistemas de POA reportados na literatura estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Classificação dos principais sistemas de processos oxidativos avançados.

Processos oxidativos avançados	Sistemas homogêneos	O_3/UV	Com irradiação
		$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
		$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
		$\text{Fe}_2^+/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	Sem irradiação
		$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	
		$\text{Fe}_2^+/\text{H}_2\text{O}$	
		$\text{O}_3/\text{HO}^\cdot$	
	Sistemas heterogêneos	$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	Com irradiação
		TiO_2/UV	
Eletro-Fenton		Sem irradiação	

Fonte: Adaptado de HUANG, C.; CHEN; LI (2003).

Dentre os POA de sistemas heterogêneos merece destaque a fotocatalise heterogênea, que utiliza materiais semicondutores como fonte geradora de radicais hidroxilas. A vantagem desse processo em comparação aos métodos tradicionais reside na possibilidade da completa conversão de compostos tóxicos em atóxicos, e não apenas na transferência das moléculas do contaminante de uma fase para outra (AHMED et al., 2017).

3.3 Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise é um processo fotoquímico em que a incidência de uma fonte luminosa provoca a formação de espécies reativas capazes de aumentar a velocidade de reações, tais como degradação de poluentes orgânicos. A fotocatalise homogênea é um processo no qual o catalisador encontra-se dissolvido na solução formando uma única fase, enquanto que na fotocatalise heterogênea o catalisador e a espécie a ser degradada encontram-se em estados físicos diferentes, facilitando o processo de recuperação do material para um posterior reuso (LIKODIMOS, 2020).

Segundo a literatura o sucesso do processo fotocatalítico está associado à eficiência da fotoexcitação eletrônica, ao aumento da superfície ativa do catalisador e sua interação

com a molécula a ser degradada, à diminuição dos mecanismos de recombinação, dentre outros (DE JESUS et al., 2021).

No processo de fotocatalise a incidência de radiação em um material semiconductor induz a ocorrência de reações de oxirredução. O semiconductor apresenta uma estrutura de bandas de energia: a banda de valência (BV) — que é o nível de maior energia ocupado pelos elétrons — e a banda de condução (BC) — sendo o nível de mais baixa energia não ocupado por elétrons. Há uma separação energética entre a BV e a BC chamada de energia de *band gap* (LI, X. et al., 2020).

Uma vez que o material semiconductor é excitado por fótons com energia igual ou superior a sua energia de *band gap*, ocorre a transferência de elétrons da BV para a BC, promovendo uma separação de cargas no material semiconductor que acarreta na formação de pares fotoinduzidos chamados de pares de elétrons/vacâncias (e^-/h^+) (SADEGHFAR; GHAEDI; ZALIPOUR, 2021).

Uma grande porcentagem desses pares irá se recombinar, outros, porém, podem migrar para a superfície do fotocatalisador e iniciar uma série de reações com as espécies ali adsorvidas. As vacâncias surgidas na BV são responsáveis pelas reações de oxidação gerando radicais hidroxila que catalisam reações químicas e geram subprodutos não tóxicos. Já os elétrons excitados para a BC reduzem o oxigênio dissolvido na água para a formação de espécies reativas como ânions superóxido e peróxido, sendo reduzidos aos radicais hidroxila, oxidando compostos orgânicos a CO_2 e H_2O (Figura 2) (GARCIA-SEGURA; BRILLAS; REVIEWS, 2017).

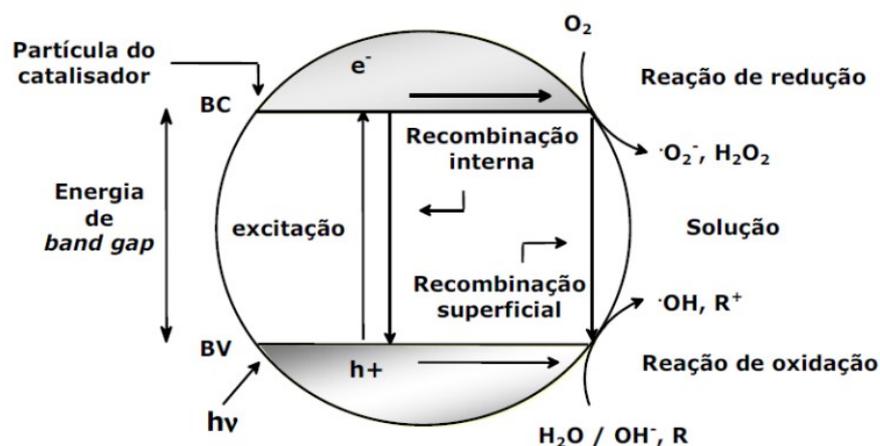


Figura 2: Representação dos mecanismos de fotoativação de uma partícula de material semiconductor. Fonte: Adaptado de MALAKOOTIAN; MANSURI (2015).

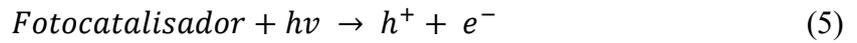
Uma das maiores limitações da fotocatalise heterogênea é devida à recombinação entre os elétrons e as vacâncias de banda. Quando a recombinação ocorre, o elétron excitado retorna à banda de valência sem reagir com as espécies adsorvidas, dissipando sua energia na forma de calor ou de luz, conforme mostrado na Equação (4) (VAYA; SUROLIA, 2020).



O oxigênio possui um importante papel em reações envolvendo semicondutores uma vez que ele aprisiona o elétron da banda de condução como íon radical superóxido, evitando a recombinação do par elétron-vacância e podendo desencadear uma série de reações, levando à formação e quebra do peróxido de hidrogênio (RAFIQ et al., 2021).

As principais reações que ocorrem com a ativação de um fotocatalisador são evidenciadas nas Equações (5) à (14) (DOS SANTOS et al., 2019; ZUORRO et al., 2019):

Fotoativação da partícula do fotocatalisador:



Geração de íons superóxidos:



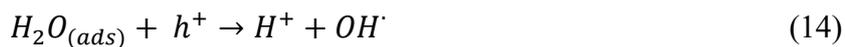
Formação de H_2O_2 a partir de $O_2^{\cdot-}$:



Formação de radicais hidroxila a partir de H_2O_2 :



Reação entre a vacância e a água adsorvida no material semiconductor:



A seleção do material fotocatalisador para remoção de poluentes depende de diferentes parâmetros, devendo ser levado em conta, principalmente, a interação entre o catalisador e as espécies químicas a serem degradadas, a eficiência do mecanismo de recombinação de cargas e o tipo de espécies reativas geradas pelos pares elétrons/vacâncias (HENSEN; OLSSON; KÜMMERER, 2019).

Sendo esses comportamentos fortemente dependentes da superfície do catalisador, diferentes estratégias estão sendo desenvolvida para melhorar o desempenho fotocatalítico, o que inclui revestimento com materiais a base de carbono, deposição de metais, adsorção de ânions e hibridização/dopagem entre diferentes semicondutores. Essas modificações afetam o rendimento quântico do processo fotocatalítico e/ou a taxa de absorção dos fótons. Além disso, podem aumentar o tempo de vida dos pares elétrons/vacâncias gerados (LODDO et al., 2018).

Sendo assim, esforços têm sido voltados para melhorar a taxas de conversão de reações e a atividade fotocatalítica dos catalisadores utilizados. Óxidos semicondutores estão sendo investigados para serem utilizados como fotocatalisadores devido a sua potencial aplicação a partir da utilização da radiação solar (SUBRAMANIAM et al., 2019).

A maioria dos trabalhos empregam TiO_2 , ZnS , ZnO e CdS como fotocatalisadores para degradação de moléculas de corantes. Dentre esses, o TiO_2 é o semicondutor mais amplamente investigado devido a sua atividade fotocatalítica, estabilidade química, baixo custo e não toxicidade (TIAN et al., 2014).

As propriedades fotocatalíticas de um semicondutor dependem da mobilidade e do tempo de meia vida dos pares de elétrons/vacâncias gerados, da posição dos níveis energéticos e dos coeficientes de absorção de luz. Além disso, a atividade fotocatalítica depende das propriedades físico-químicas do material semicondutor utilizado, de sua estrutura cristalina, distribuição de partícula e também da área superficial (IBHADON; FITZPATRICK, 2013).

Atualmente, catalisadores baseados em pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) estão sendo amplamente investigados para diferentes tipos de reação de oxidação. O Nb_2O_5 apresenta um *band gap* de cerca de 3,4 eV, absorvendo radiação na região do UV, além de mostrar elevada estabilidade e resistência à corrosão em diferentes sistemas ácidos e básicos. Essas

propriedades indicam a potencial aplicação deste material em fotocatalise para a degradação de contaminantes orgânicos (LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014).

3.4 Pentóxido de nióbio

Os óxidos de nióbio (NbO , NbO_2 e Nb_2O_5) são um grupo versátil de materiais que apresentam propriedades únicas com potencial aplicabilidade em diferentes áreas. Dentre eles, merece destaque Nb_2O_5 (LIKODIMOS, 2020).

O Nb_2O_5 é um material polimórfico que pode ser encontrado na sua fase amorfa ou em uma das suas diferentes estruturas cristalinas. A partir da sua fase amorfa o Nb_2O_5 pode ser transformado para suas fases de estrutura pseudo-hexagonal (TT- Nb_2O_5), ortorrômbica (T- Nb_2O_5) e monoclinica (H- Nb_2O_5) a partir de um aumento de temperatura (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016).

A fase TT- Nb_2O_5 é a que apresenta a estrutura menos termodinamicamente estável, enquanto que a fase H- Nb_2O_5 é a mais estável, podendo ser obtida a partir do aquecimento de qualquer polimorfo de Nb_2O_5 ou algum óxido estequiométrico (NbO_2 , NbO ou mesmo o Nb metálico) em temperaturas superiores a 1000°C em ar (BACH, 2009).

Em comparação com outros materiais semicondutores empregados em fotocatalise, tais como o TiO_2 e o ZnO , pode-se dizer que o Nb_2O_5 ainda apresenta poucos estudos na literatura. Entretanto, isso não invalida sua potencial aplicabilidade em processos de fotodegradação. As características da superfície do Nb_2O_5 favorecem sua capacidade de adsorção, o que facilita as conversões químicas. Além disso, a capacidade do Nb_2O_5 de difundir o oxigênio na sua superfície para formar as espécies superóxidos e hidroxila favorece as reações químicas (NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016; DE JESUS et al., 2021).

Vale ressaltar também que o Nb_2O_5 pode ser facilmente separado do sistema aquoso uma vez que seus hidrocoloides não são estáveis em água, ao contrário do TiO_2 , de difícil recuperabilidade para reuso (PRADO et al., 2008).

ZHAO, Y. et al. (2012) em seu trabalho mostraram que a degradação de AM utilizando Nb_2O_5 ocorre na superfície do catalisador, onde as moléculas do corante imobilizadas nos sítios são diretamente atacadas pelos pares e^-/h^+ fotoinduzidos, evidenciando que a adsorção da molécula de corante na superfície do Nb_2O_5 é um dos principais fatores que limitam sua atividade na degradação fotocatalítica de compostos orgânicos.

3.5 Fotorreatores de membranas

Alguns estudos indicam que a utilização de catalisadores suspensos em solução é mais eficiente na degradação de poluentes em comparação ao uso de catalisadores imobilizados em membranas. Isso se deve à maior área superficial ativa apresentada pelo catalisador em fase livre. Por outro lado, a recuperação do fotocatalisador em suspensão ao final do processo é difícil e economicamente desfavorável em termos de tempo e de custo (MASCOLO et al., 2007).

Para recuperar o catalisador são necessárias técnicas eficazes de separação sólido-líquido com longos tempos de sedimentação. Além disso, a etapa de recuperação também leva a uma perda significativa de massa de catalisador (KUNDU; KARAK, 2022).

Assim sendo, uma abordagem promissora para superar esses tipos de problemas é a combinação da aplicação do processo fotocatalítico com a utilização de membranas (YUSUF et al., 2020). As duas tecnologias podem ser facilmente integradas devido às condições semelhantes nas quais podem operar: temperaturas relativamente baixas, baixa concentração dos produtos químicos e baixa demanda de energia (LODDO et al., 2018). Além disso, a incorporação do catalisador na membrana não precisa de ligações covalentes para ocorrer, evitando, assim, possíveis modificações químicas dos materiais utilizados (UMAR; AZIZ; TREATMENT, 2013; DZINUN et al., 2016a).

Fotorreatores de membranas têm sido projetados para fotodegradação de contaminantes orgânicos, desintoxicação de metais pesados, separação de íons e inativação de vírus (KUMARI, P. et al., 2020). Em relação ao material usado na fabricação, as membranas utilizadas em fotorreatores geralmente são produzidas a partir de polímeros (polifluoreto de vinilideno, polisulfona, polietersulfona, acetato de celulose, etc.) ou de materiais inorgânicos (Al_2O_3 , aço inoxidável, nanotubos de carbono, dentre outros) (MOLINARI et al., 2019).

DZINUN et al. (2016b) investigaram a degradação de um composto desregulador endócrino de nonilfenol utilizando membranas de fluoreto de polivinilideno (PVDF) de camada dupla com morfologia do tipo fibra oca incorporadas com nanopartículas de TiO_2 . A presença do catalisador na camada externa das membranas aumentou significativamente a eficiência do processo fotocatalítico permitindo a eliminação do poluente sem a necessidade de etapas adicionais de separação para as partículas do catalisador.

Membranas fotocatalíticas podem ainda ser combinadas em processos de separação por filtração de forma a produzir um sistema híbrido. Durante a filtração impurezas ficam

retidas nos poros das membranas, acumulando-se em sua superfície, provocando incrustações e reduzindo a vazão da solução de alimentação a ser filtrada. O fotocatalisador imobilizado nas membranas pode degradar os incrustantes orgânicos, aumentando o tempo de vida das membranas (NASCIMBEN SANTOS et al., 2020). Durante a oxidação fotocatalítica dos poluentes as espécies reativas geradas ajudam a degradar os materiais incrustantes que estão aderidos à superfície das membranas em H₂O, CO₂ e ácidos minerais (MOLINARI; LAVORATO; ARGURIO, 2017).

CUI et al. (2019) produziram membranas de PVDF incorporadas com grafite-C₃N₄/Ag₃PO₄ e investigaram a remoção do contaminante Rodamina B. Os resultados mostraram que após uma hora de experimento o fluxo através das membranas reduziu em 20% para os testes realizados com as membranas constituídas apenas por PVDF e em 10% para as análises com as membranas incorporadas com os catalisadores.

De acordo com trabalhos de GANIYU et al. (2015), a separação de contaminantes através de membranas poliméricas puras, isentas de fotocatalisador, é possível. Porém, para que ocorra a degradação das moléculas do contaminante é necessária a presença do fotocatalisador.

3.6 Tipos de membranas

Segundo a literatura, as membranas podem ser classificadas de acordo com três parâmetros: morfologia, material de fabricação e geometria (LALIA et al., 2013).

Diferentes estruturas são obtidas conforme a necessidade para a aplicação das membranas. De um modo geral, quanto à morfologia, as membranas podem ser classificadas em densas e porosas, podendo ainda serem divididas em simétricas e assimétricas, como pode ser observado na Figura 3. Membranas simétricas apresentam uma estrutura porosa regular ao longo de sua seção transversal, enquanto que as assimétricas apresentam poros de formato irregular. Uma camada constituída de outro material diferente do utilizado para produzir as membranas pode ser depositada sobre sua superfície, formando membranas compostas (Baker, 2004; Habert, 2006)

Em relação ao material precursor utilizado para sua produção, as membranas podem ser classificadas em orgânicas e inorgânicas. Dentre os materiais orgânicos os polímeros são os mais utilizados uma vez que produzem membranas eficientes para diferentes aplicações com um baixo custo por meio de técnicas simples. Os materiais poliméricos mais utilizados

na fabricação de membranas são a polietersulfona, polisulfona (PS), PVDF e polietileno (PE) (TAN; RODRIGUE, 2019a).

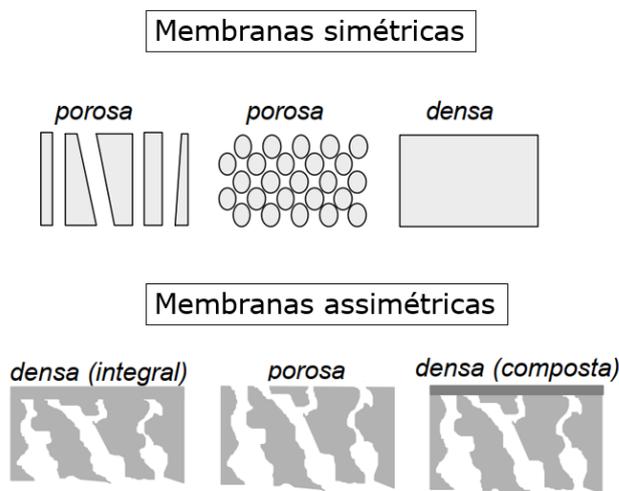


Figura 3: Representação esquemática da seção transversal de diferentes tipos de morfologia de membranas simétricas e assimétricas.

Fonte: Adaptado de HABERT et al. (2020).

Já as membranas inorgânicas geralmente são produzidas a partir de materiais cerâmicos (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 e ZrO_2 , dentre outros) e apresentam vantagens quando comparadas às poliméricas, que incluem alta estabilidade química e térmica, além de serem resistentes a elevadas pressões (SOMIYA, 2013).

Levando em conta a classificação quanto a forma geométrica as membranas podem ser divididas em planas ou com morfologia do tipo fibra oca. Existem várias técnicas para a produção de membranas, a depender da estrutura requerida, que podem utilizar tanto materiais orgânicos quanto inorgânicos (TAN; RODRIGUE, 2019b).

A técnica de inversão de fases é a mais utilizada para preparação de membranas poliméricas devido a sua facilidade na obtenção de membranas com morfologias variadas. A inversão de fases ocorre pela transformação de uma solução polimérica em estado líquido para o estado sólido. O processo tem início com uma desestabilização, que pode ser induzida pela evaporação do solvente utilizado ou pela adição de um não-solvente para o polímero (precipitação por imersão), levando à precipitação do material polimérico. Esse processo de instabilidade da solução tende a separar o polímero em pelo menos duas fases: uma pobre

em polímero (que dá origem aos poros) e outra rica em polímero (responsável pela formação da estrutura da membrana) (TAN; RODRIGUE, 2019a).

A instabilidade induzida pela evaporação do solvente é a técnica mais simples de preparação de membranas por inversão de fases. À medida que o solvente evapora, a concentração de polímero na solução aumenta até que a precipitação ocorra. Já quando a instabilidade é induzida por precipitação por imersão ocorre troca de massa por difusão, levando a precipitação induzida do material polimérico. Devido ao seu baixo custo e por ser ambientalmente correto, a água é na maioria das vezes utilizada como coagulante externo (MULDER, 2000; HABERT et al., 2020).

As membranas com morfologia do tipo fibra oca normalmente são produzidas pelo método de inversão de fases por precipitação por imersão, associado a um processo de extrusão, como mostrado na Figura 4 (WANG et al., 2021).

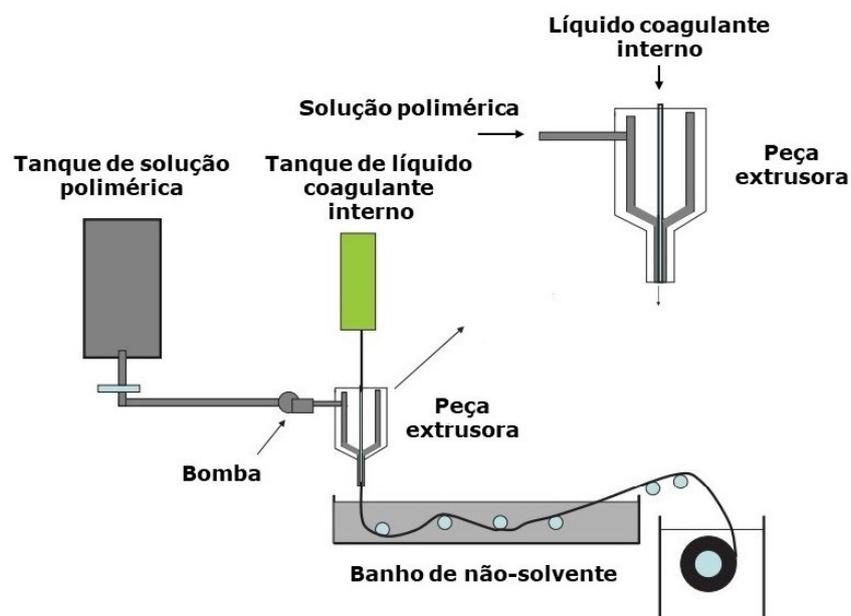


Figura 4: Esquema de um processo de extrusão para a produção de membranas com morfologia do tipo fibra oca.

Fonte: Adaptado de ROBESON (2012).

A solução constituída pelo polímero e solvente sofre o processo de extrusão em um banho contendo um líquido não-solvente ao polímero. A peça extrusora apresenta dois orifícios circulares concêntricos, um por onde escoam o líquido coagulante interno enquanto no outro escoam a suspensão polimérica. Após a imersão no banho ocorre a difusão do solvente para o

banho e a entrada no não-solvente na solução, promovendo a precipitação do polímero e formação das membranas (HASBULLAH et al., 2011).

As técnicas descritas para produção de membranas poliméricas também podem ser utilizadas para a fabricação de membranas cerâmicas, a partir de adaptações. Geralmente as membranas cerâmicas são produzidas na geometria do tipo fibra oca. Isso se deve ao fato de a geometria do tipo fibra oca apresentar vantagens quando comparada com a morfologia plana como, por exemplo, uma maior área por volume de membrana, o que acarreta em uma maior produtividade, e são autossuportáveis, facilitando o manuseio e a utilização em módulos e membranas (MATSUURA, 1993; HO, 2003).

Para a produção de membranas cerâmicas com morfologia do tipo fibra oca o material cerâmico é adicionado à suspensão contendo polímero, solvente e aditivos, seguindo para o processo de extrusão. Após a extrusão uma etapa de sinterização é incluída de forma a promover a degradação do polímero da estrutura da membrana, formando uma membrana constituída apenas pelo material cerâmico (GARCÍA-FERNÁNDEZ, L. et al., 2017).

Conforme disposto na literatura, três etapas devem ser destacadas no processo de sinterização utilizado para produção de membranas cerâmicas: pré-sinterização, termólise e sinterização final (LI, K, 2010).

A etapa de pré-sinterização ocorre em temperaturas entre 200 a 300°C com o objetivo de remover possível umidade na membrana. Essa parte do processo de sinterização deve ser feita de forma lenta, de forma a evitar possíveis rachaduras nas paredes da membrana geradas por tensões de pressão de vapor (LI, KANG, 2007).

Na segunda etapa, termólise, ocorre a degradação do polímero e de dispersantes, quando utilizados. Um controle adequado da temperatura também deve ser garantido de forma a promover a remoção completa do material polimérico sem provocar fissuras ou expansão dos poros, deformando a estrutura da membrana (LI, K, 2010).

Por fim, na sinterização final ocorre a densificação das partículas, garantindo a resistência mecânica e estabilidade necessárias às membranas produzidas. A temperatura utilizada nessa etapa do processo depende do material cerâmico empregado. Membranas produzidas com Al_2O_3 , por exemplo, demandam temperaturas acima de 1350°C para produzir membranas com resistência mecânica adequada para aplicações (LI, KANG, 2007).

Nas últimas décadas as membranas cerâmicas e poliméricas têm sido cada vez mais utilizadas devido as suas propriedades mecânicas, estabilidade química, alta eficiência na minimização de poluentes, alto poder fotocatalítico, dentre outros processos. Dentre eles,

destaca-se o processo fotocatalítico de separação de poluentes orgânicos sob luz visível e radiação UV utilizando membranas, uma vez que pode ocorrer sem qualquer consumo químico. Este processo é especialmente importante para a remoção de diferentes tipos de poluentes ambientais (DADVAR et al., 2017).

3.7 Imobilização de catalisadores em membranas

Vários métodos têm sido desenvolvidos e otimizados para a fabricação de reatores de membranas. Em relação ao procedimento de imobilização dos fotocatalisadores, estes podem ser: 1) depositados ao longo da superfície/estrutura da membrana ou 2) misturados na suspensão polimérica utilizada para sua fabricação, ficando incorporados na matriz da membrana durante o processo de fabricação (KUVAREGA; MAMBA, 2016).

A incorporação de catalisadores na matriz das membranas durante o processo de fabricação promove a formação de membranas compostas. A adição de materiais como TiO_2 , CuO , ZnO e nanotubos de carbono tem demonstrado uma elevação no desempenho do processo fotocatalítico de degradação de poluentes orgânicos (MISHRA et al., 2021).

NGANG et al. (2012) incorporaram partículas de TiO_2 na suspensão polimérica utilizada para fabricação de membranas e produziram membranas de matriz composta por PVDF/ TiO_2 . Os autores perceberam um aumento no desempenho da remoção de AM em processos de filtração devido à adição do catalisador na matriz das membranas produzidas.

A depender da estrutura da membrana e da técnica utilizada, os catalisadores podem ser imobilizados em diferentes regiões: ao longo de toda a estrutura da membrana, podem ser incorporados em finos filmes compostos depositados sobre a superfície, ou ainda podem ser depositados diretamente sobre a superfície das membranas (Figura 5).

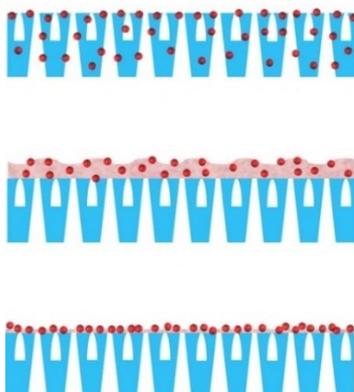


Figura 5: Formas de imobilização de fotocatalisadores em membranas.

Fonte: Adaptado de YIN; DENG (2015).

Existem diferentes métodos para a deposição de filmes finos impregnados com fotocatalisadores sobre a superfície de membranas, sendo a técnica de *dip coating* a mais utilizada (SAKARKAR; MUTHUKUMARAN; JEGATHEESAN, 2021).

A técnica de revestimento por *dip coating* é a mais empregada por ser simples, de baixo custo e de fácil reprodução. A técnica envolve a deposição de um filme líquido sobre um substrato (Figura 6). Em seguida, com a retirada do substrato da solução, um filme líquido homogêneo é formado sobre a sua superfície da membrana. Após a secagem à temperatura ambiente os solventes voláteis da solução são eliminados, ocorrendo reações químicas e formando uma camada de revestimento. A espessura dessa camada pode ser controlada pela variação da viscosidade da solução, pelo ângulo ao qual o substrato é retirado da suspensão com catalisador e pela taxa de evaporação do solvente (NEACŞU et al., 2016)

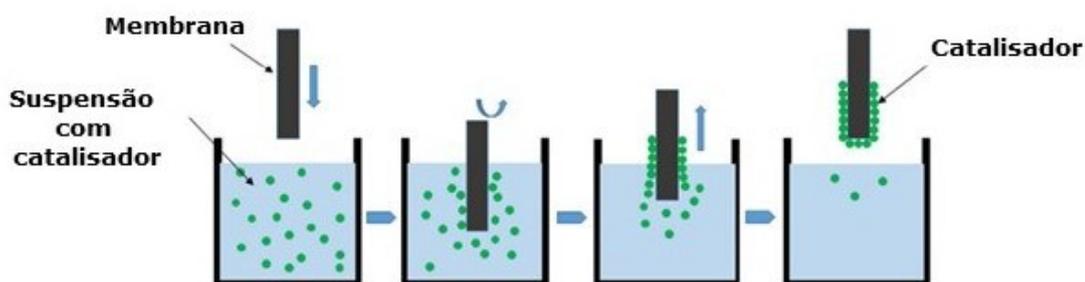


Figura 6: Representação esquemática de um processo de revestimento por *dip coating*.

Fonte: Adaptado de NEACŞU et al. (2016).

Para a deposição direta do catalisador sobre a superfície das membranas um método de filtração acionada por pressão é utilizado conforme mostrado na Figura 7. Uma solução contendo o catalisador disperso é filtrada através da superfície da membrana. O uso da pressão permite que a parte líquida da solução passe através da estrutura da membrana, formando uma camada fina de catalisador sobre a superfície, cuja espessura pode ser controlada pela variação do tempo de filtração e da pressão operacional (MOLINARI et al., 2002).

Outras técnicas de deposição/imobilização estão sendo desenvolvidas e relatadas na literatura. ZHENG, X. et al. (2021) utilizaram a técnica de *electrospinning* para produzir fibras poliméricas de PVDF incorporadas com $\text{TiO}_2\text{-C}_3\text{N}_4$ como catalisadores para o processo de degradação de tetraciclina sob irradiação de luz visível.

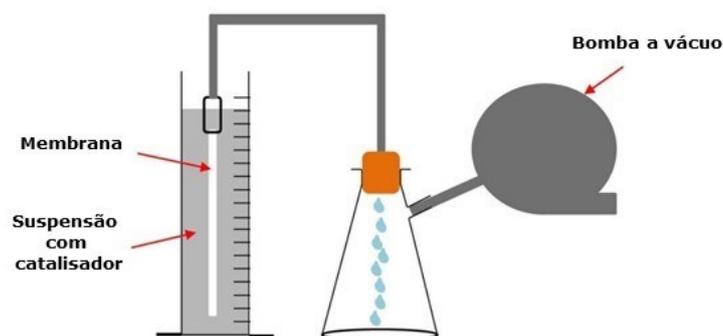


Figura 7: Esquema para um sistema de revestimento a vácuo de membranas com morfologia do tipo fibra oca com catalisador.

Fonte: Adaptado de BT ISHAK; HASHIM; OTHMAN (2020).

Já LI, N. et al. (2017) utilizaram a técnica de deposição de camada atômica e modificaram a superfície de membranas de PVDF por meio de um revestimento tridimensional com os catalisadores TiO_2/ZnO na superfície das membranas e nas paredes dos poros.

3.8 Óxido de grafeno

Recentemente tem crescido o número de estudos relacionados a processos de fotodegradação utilizando óxido de grafeno (OG). O óxido de grafeno é uma camada única de átomos de carbono formada por ligações sp^2 com uma grande quantidade de grupos oxifuncionais em sua superfície. Por apresentar uma grande área superficial ($\sim 2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e devido as suas funcionalidades e propriedades elétricas e mecânicas, o OG vem tendo seu uso intensamente investigado para diversas aplicações. Dentre elas, a aprimoração do processo fotocatalítico da degradação de corantes industriais (OJHA; THAREJA, 2020).

A dopagem de OG com óxidos metálicos e semicondutores tem se mostrado um método eficaz para reduzir as energias de *band gap* da banda de valência e da banda de condução de forma a criar um nível de energia intermediário e uma taxa de recombinação mais adequada de pares e^-/h^+ . Além disso, ocorre a geração de sítios mais ativos para uma melhor adsorção dos compostos a serem degradados, potencializando ainda mais o processo de degradação fotocatalítica (ZHU; CHEN; LIU, 2011).

O OG também apresenta excelentes propriedades de transporte de elétrons, contribuindo, assim, para uma boa adsorção e separação espacial de cargas em estruturas

híbridas. Atua também como um bom aceptor de elétrons, aumentando a transferência de elétrons fotoinduzida e promovendo melhores atividades fotocatalíticas (KHAN, F. et al., 2020).

Dessa forma, a combinação da abordagem de fotocatalise utilizando reator de membranas compostas com a adição de catalisadores e OG para a degradação de poluentes orgânicos tem sido sistematicamente explorada (DADVAR et al., 2017; ZHANG, J. et al., 2021).

CAPÍTULO 4

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Para as análises de degradação fotocatalítica desse trabalho foram utilizados o corante azul de metileno (Isofar, Rio de Janeiro, Brasil), uma lâmpada HNS L 36W 2G11 (Osram, Brasil) como fonte de radiação ultravioleta do tipo C (UVC) e os pós de pentóxido de nióbio de alta pureza (Std HP, 98,5%) e hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, HY340), ambos cedidos pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). Polietilenoglicol 30-dipoli-hidroxiestearato (Arlacel P135, Croda, Brasil), polietersulfona (PES, Verdal 3000P, Solvay) e dimetilsulfóxido (DMSO, Vetec, Brasil) foram usados como dispersante, ligante plastificante e solvente, respectivamente, para formar a suspensão para produção das membranas. Água de estação de tratamento de água (ETA) foi utilizada como não-solvente ao polímero no banho de precipitação, enquanto que dimetilsulfóxido foi usado como coagulante interno para a formação do precursor das membranas do tipo fibra oca.

4.2 Processo de moagem por via úmida

A granulometria do material empregado é um dos parâmetros que mais afeta o processo de produção de membranas cerâmicas, devendo o tamanho da partícula do material utilizado ser analisado. A moagem através de um moinho de bolas é uma técnica amplamente empregada em laboratórios de pesquisa para redução do tamanho de materiais. A etapa de moagem por via úmida foi aplicada para redução do tamanho de partícula dos pós utilizados nesse trabalho.

A água foi utilizada como líquido durante o processo de moagem por se tratar de um material inerte em relação ao Nb_2O_5 , evitando possíveis reações indesejadas. O vaso e as esferas utilizados são constituídos pelo mesmo material (porcelana), sendo que esferas com dois diâmetros diferentes (1 e 2,5 cm) foram utilizadas de forma a maximizar o processo de moagem. 2/3 do volume do vaso foi preenchido com água, 1/3 com as esferas de porcelana e 1,3 kg de pó foi utilizado de forma a se obter partículas com diâmetro médio menor. O

processo de moagem por via úmida dos pós foi realizado por 48 h ininterruptas. Ao final, o material foi recuperado através de etapas de decantação e evaporação da água utilizada na moagem.

4.3 Preparação das membranas poliméricas e cerâmicas do tipo fibra oca

As membranas do tipo fibra oca foram produzidas nos Laboratório de Análises Bioquímicas e Laboratório de Processos de Separação por Membranas da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia por meio do método de inversão de fases por precipitação por imersão a partir de adaptações do trabalho de KINGSBURY; LI (2009).

A Figura 8 mostra um fluxograma das etapas do processo utilizado para a produção das membranas com morfologia do tipo fibra oca. Para a preparação da suspensão cerâmica primeiramente o dispersante (Arlacel) foi dissolvido no solvente (DMSO) aplicando agitação magnética a 120 rpm, antes que o pó de Nb_2O_5 fosse adicionado. Feito isso a suspensão cerâmica foi colocada sob agitação em um moinho de bolas durante o período de 48 h. Passado esse tempo de agitação, o polímero (Polietersulfona) foi acrescentado à suspensão, a qual foi novamente colocada no moinho de bolas por mais 48 h para homogeneização. Antes da extrusão, a suspensão foi desgaseificada utilizando uma bomba de vácuo até que bolhas formadas durante o processo de agitação fossem eliminadas (aproximadamente 2 h).



Figura 8: Fluxograma com as etapas realizadas para a fabricação da suspensão cerâmica.

Doravante, as membranas produzidas com o pó Nb_2O_5 hidratado (Nb_2O_5 HI) foram nomeadas MFO-HI enquanto que as membranas produzidas com o pó Nb_2O_5 de alta pureza (Nb_2O_5 AP) e sinterizadas a 1200°C foram denominadas por MFO-AP.

As proporções dos materiais empregados na composição da suspensão para produção das membranas e os parâmetros utilizados no processo de extrusão foram definidos de acordo com testes previamente realizados (DE PAULO FERREIRA et al., 2019; FERREIRA

et al., 2019). Para as membranas MFO-AP as proporções de pó, solvente, polímero e dispersante foram mantidas as mesmas dos testes prévios, sendo os valores apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Composição final em massa da suspensão cerâmica utilizada para a produção das membranas MFO-AP.

	MFO-AP
Arlacel (%)	0,40
DMSO (%)	33,6
Polietersulfona (%)	6
Nb₂O₅ AP (%)	60

Já para as membranas produzidas com o pó Nb₂O₅ HI adaptações foram necessárias no processo até se obter uma suspensão cerâmica com viscosidade adequada de forma a possibilitar a formação de membranas homogêneas com morfologia do tipo fibra oca e com contorno interno regular. As proporções que foram utilizadas para a suspensão estão mostradas na Tabela 5.

Tabela 5: Composição final em massa da suspensão cerâmica utilizada para a produção das membranas MFO-HI.

	MFO-HI
Arlacel (%)	0,65
DMSO (%)	54,3
Polietersulfona (%)	9,7
Nb₂O₅ HI (%)	35,35

Imediatamente após a desgaseificação a suspensão cerâmica foi submetida ao processo de extrusão através de uma peça extrusora de tubo de orifício (diâmetro externo: 3 mm e diâmetro interno: 1,2 mm) e imersa no banho coagulante de água. Os fluxos da suspensão cerâmica e do coagulante interno (DMSO) foram controlados utilizando bombas individuais (Harvard Apparatus, modelo XHF).

Após extrusão, as membranas foram deixadas no banho coagulante por 48 h para garantir uma inversão de fase completa. Por fim, as membranas foram cortadas manualmente

no comprimento desejado, lavadas com água a fim de se remover possíveis vestígios de solvente, dispostas em plano horizontal e deixadas secar a temperatura ambiente por 48 h. Uma esquematização da unidade experimental de produção de membranas do tipo fibra oca utilizada está ilustrada na Figura 9.

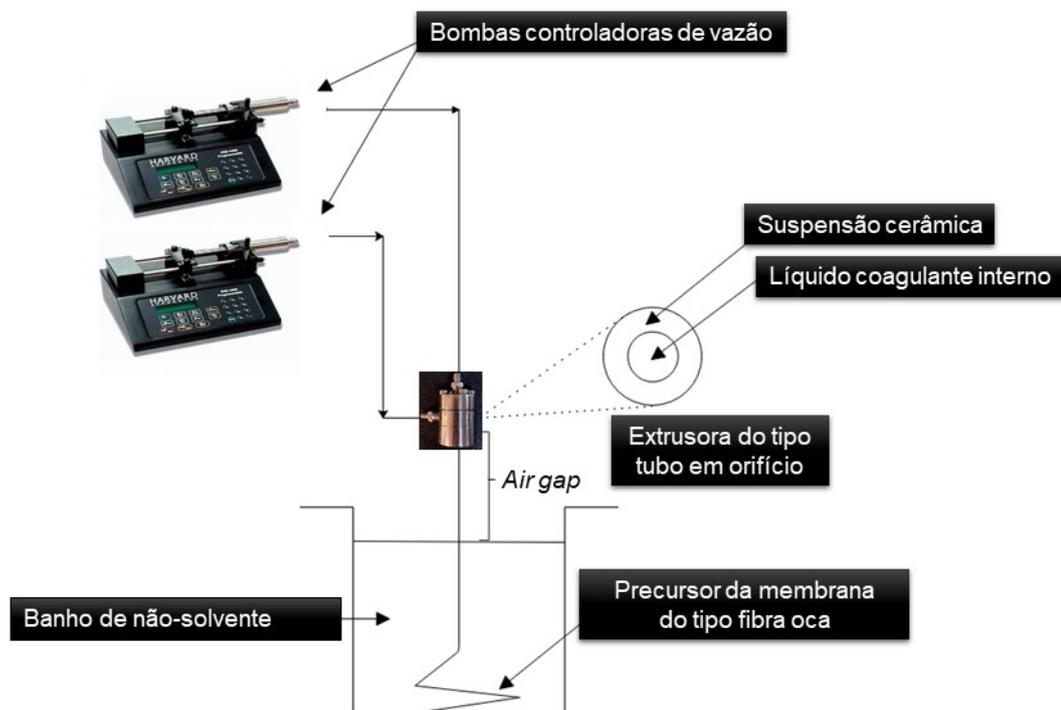


Figura 9: Esquematização da unidade experimental utilizada para produção das membranas do tipo fibra oca.

Para a produção das membranas cerâmica utilizando o pó Nb_2O_5 AP uma etapa de sinterização foi necessária. As membranas foram sinterizadas utilizando um forno tipo mufla (Jung, modelo LF00614) na temperatura de 1200°C , sendo esse valor selecionado como sendo o melhor depois de já ter sido sistematicamente investigado em ensaios anteriores, de forma a se obter uma membrana com resistência mecânica ideal para aplicações (DE PAULO FERREIRA et al., 2019).

Para o processo de sinterização a temperatura foi aumentada da temperatura ambiente (25°C) até 300°C a uma taxa de 2°C min^{-1} , onde permaneceu por 5 h, com o intuito de eliminar traços de água e/ou líquidos residuais no precursor. Então, de 300°C para 600°C à taxa de 1°C min^{-1} , onde ficou nessa temperatura pelo período de uma hora para garantir total remoção do polímero. O último passo foi elevar a temperatura de 600°C para 1200°C , onde um tempo de 5 h foi utilizado para finalizar o processo de sinterização. A temperatura foi então reduzida novamente para a temperatura ambiente a uma taxa de 5°C min^{-1} . Essa rampa

de temperatura é semelhante à usada no preparo de membranas do tipo fibra oca do trabalho de KINGSBURY; LI (2009).

Para extrusão as condições analisadas foram 10 e 15 mL min⁻¹ e 15 e 25 mL min⁻¹ para os fluxos da suspensão cerâmica e do líquido coagulante interno, respectivamente, para as membranas.

Além da composição da suspensão cerâmica e dos fluxos utilizados no processo de extrusão, outros fatores que interferem na morfologia da membrana produzida são a utilização ou não de uma região de *air gap* entre a extrusora e o banho coagulante, e a composição do líquido coagulante interno utilizado durante o processo de extrusão.

Nos estudos anteriores onde foram produzidas membranas cerâmicas utilizando o pó Nb₂O₅ de alta pureza foi utilizada água deionizada como líquido coagulante interno (DE PAULO FERREIRA et al., 2019), que promoveu a formação de membranas resistentes, porém com uma estrutura pouco filamentosa. Segundo estudos da literatura, a utilização de um líquido que não seja precipitante para o polímero da suspensão cerâmica acarreta na formação de membranas com estruturas mais filamentosas (GARCÍA-FERNÁNDEZ, L et al., 2017; ARZANI et al., 2021).

Sendo assim, de forma a produzir membranas do tipo fibra oca com regiões com muitos microcanais, ideais para a impregnação de fotocatalisadores e utilização em processos e filtração, as membranas MFO-AP e MFO-HI foram produzidas utilizando DMSO como líquido coagulante interno e sem a utilização de uma região de *air gap*.

4.4 Síntese e deposição do óxido de grafeno

O OG foi preparado por oxidação e esfoliação de pó de grafite através do método de Hummer modificado (SMITH et al., 2019; DE MOURA SILVA et al., 2020). A suspensão aquosa de OG foi produzida no Laboratório de Separação por Membranas da FEQUI/UFU conforme metodologia apresentada por Moura Silva et al. (2020) e foi cedido para realização dessa pesquisa. Para deposição as membranas foram cortadas no comprimento de 6 cm e uma suspensão aquosa de OG com concentração de 0,01 g L⁻¹ foi utilizada. Essa concentração foi determinada por meio de testes preliminares conforme a literatura (ABA et al., 2015).

A deposição de OG nas membranas MFO-HI foi realizada através do processo simples de imersão, onde as membranas foram imersas por 10 s na solução de OG e retiradas. Já para as membranas MFO-AP um processo de filtração a vácuo foi necessário para a

deposição do OG. Uma das extremidades abertas da membrana foi vedada enquanto que a outra foi conectada a uma bomba a vácuo. Em seguida, a bomba foi mantida a uma pressão constante de 50 mmHg, sendo a membrana mantida imersa na solução de OG por 10 min. Por fim, as membranas foram secas à temperatura de 45°C por um período de 24 h.

4.5 Caracterizações

Nesta seção serão descritas as técnicas utilizadas para a caracterização dos pós Nb₂O₅ AP e HI, bem como para a caracterização das membranas MFO-AP e MFO-HI.

4.5.1 Distribuição do tamanho de partículas por difração de laser

Para a técnica de análise do tamanho de partículas foi utilizado um analisador do tamanho de partícula a laser Malvern Mastersizer 2000.

4.5.2 Área superficial específica

A determinação da área superficial específica, do volume e do diâmetro dos poros dos pós Nb₂O₅ AP e HI foi feita utilizando o método de Brauner-Emmet-Teller (BET) por meio do equipamento ASAP 2020 Plus.

4.5.3 Análise termogravimétrica (TGA) e térmica diferencial (DTA)

Com o intuito de se determinar a variação de massa da amostra dos pós de Nb₂O₅ hidratado e de alta pureza, foram realizadas análises TGA e DTA através de um analisador termogravimétrico modelo DTG-60H, marca Shimadzu, sob atmosfera de nitrogênio (20 mL min⁻¹), com uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ de 30 a 1200°C. As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química (LAMIQ) da UFU.

4.5.4 Difração de raios X (DRX)

Para as análises de DRX os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Shimadzu (modelo XDR600) com fonte de radiação Cu-K α , utilizando 40 kV de voltagem

e corrente de 30 mA. A varredura foi feita com passo de 0,02° variando 2θ entre 10° e 80°. As fases foram identificadas utilizando o banco de dados PDF (*Powder Diffraction File*) do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

4.5.5 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman permite avaliar os modos vibracionais de grupos funcionais moleculares por meio de um espectro em função do número de onda. Neste trabalho as ligações nióbio-oxigênio foram verificadas em relação às suas configurações nas estruturas cristalinas.

As análises de espectroscopia de Raman foram realizadas a temperatura ambiente usando um microscópio LabRAM HR Evolution operando em 532 nm para recolher a radiação dispersa.

4.5.6 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

Para as investigações morfológicas por MEV as amostras foram primeiramente cobertas com ouro utilizando um equipamento de pulverização a vácuo (LEICA EM SCD050) por 120 segundos a 50 mA, para posteriormente as análises serem realizadas através de um microscópio eletrônico de varredura (Carl Zeiss, modelo EVO MA 10).

O mesmo microscópio eletrônico de varredura foi utilizado para as análises por EDS. O sistema EDS foi equipado com um detector INCA PentaFET-Precision de derivada de silício. Foi utilizada uma tensão de aceleração de 20 kV e uma corrente de 3,0 nA. Para evitar o carregamento da amostra, todas as amostras também foram revestidas com uma camada de ouro. As análises dos espectros EDS foram realizadas com o software INCA.

4.5.7 Caracterização da lâmpada para o processo fotocatalítico

A lâmpada utilizada como fonte de radiação UVC teve seu espectro luminoso determinado por espectrômetro óptico (Ocean Optics Spectra Suite).

4.6 Testes fotocatalíticos

Para os testes fotocatalíticos foi utilizado um reator do tipo pirex encamisado de volume 0,8 L, uma mesa agitadora, uma lâmpada como fonte de radiação UVC e um banho refrigerado de forma a manter a temperatura constante em torno de 25°C. A Figura 10 mostra um esquema do sistema utilizado.

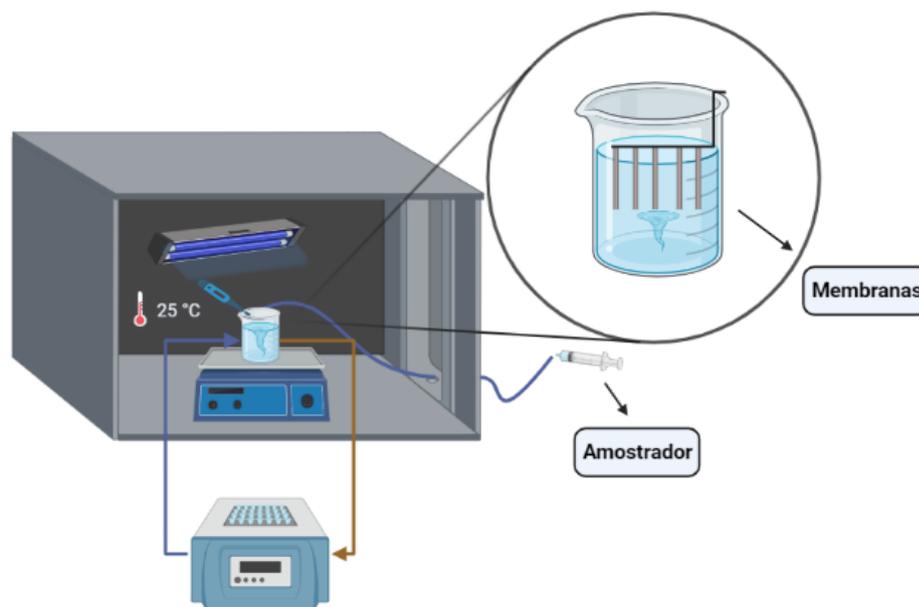


Figura 10: Esquema do módulo utilizado para os testes de degradação fotocatalítica do azul de metileno.

A degradação fotocatalítica do corante AM foi investigada para os pós Nb_2O_5 AP e HI moídos e em fase livre, e também imobilizados nas membranas do tipo fibra oca produzidas.

Para os testes de fotodegradação as concentrações iniciais de AM analisadas foram de 10, 30 e 50 mg L^{-1} , preparadas para um volume de 0,5 L de solução. Essas concentrações foram baseadas a partir de estudos da literatura. Já os valores de pH investigados foram de 5 e 11, induzidos por uma solução de NaOH 0,1 M, determinados após testes preliminares (DE MORAES et al., 2018c).

Para os catalisadores usados em sua forma livre, 0,5 e 1 g foram as massas analisadas para os pós de Nb_2O_5 AP e HI moídos. Já as membranas foram cortadas em pedaços de 6 cm

de comprimento e utilizadas nas quantidades de 7 e 15 membranas durante cada teste fotocatalítico.

Previamente aos ensaios, foi realizado um período de fase escura de 1 h de forma que o catalisador atingisse o equilíbrio de adsorção-dessorção com a solução de AM. Esse tempo está de acordo com a literatura para ensaios utilizando o Nb₂O₅ como catalisador (GÓMEZ; RODRÍGUEZ-PÁEZ; CERAMICS, 2018). Após esse período de equilíbrio, a lâmpada foi ligada para que o processo de degradação fotocatalítica fosse iniciado. Os testes foram investigados durante o período de 240 min.

Nos ensaios de reuso das membranas a fase escura não foi realizada novamente. A reutilização foi repetida por três ciclos e as membranas não foram submetidas a nenhum tratamento entre cada ciclo.

A porcentagem de degradação do corante azul de metileno foi calculada utilizando-se a Equação (15) (DOS SANTOS et al., 2019):

$$\text{Degradação (\%)} = \frac{(C_0 - C) \times 100}{C_0} \quad (15)$$

Onde C_0 é a concentração (mg L⁻¹) ao final de 1 h da fase escura para o equilíbrio de adsorção/dessorção e C é a concentração (mg L⁻¹) no instante t . Alíquotas de 3 mL foram coletadas em intervalos regulares, sendo a concentração de corante determinada espectrofotometricamente a partir de um comprimento de onda de 670,3 nm.

4.7 Cinética de reação

Processos de degradação fotocatalítica de corantes têm sido descritos por modelos de leis de ordem zero, primeira e de segunda ordens. Além disso, é comum encontrar o prefixo “pseudo” acompanhando da ordem cinética para quando há reagentes em excesso, partindo-se do princípio que a concentração para esses reagentes é considerada constante durante o processo de degradação, não afetando a velocidade (DE MORAES et al., 2019).

O modelo comumente utilizado para descrever a cinética de reações fotocatalíticas é o proposto por Langmuir-Hinshelwood (L-H). De acordo com o modelo, a relação entre a velocidade de degradação (r) e a concentração do contaminante em água (C) a um dado tempo pode ser expressa conforme a Equação (16) (ANNAMALAI; SHIN, 2022).

$$r = \frac{-dC}{dt} = \frac{k_r K_{ad} C}{1 + K_{ad} C} \quad (16)$$

A maioria dos processos de fotodegradação de corantes é descrita pela lei cinética de pseudo-primeira ordem. Esse modelo pode ser obtido pela simplificação da Equação 16 considerando-se que para soluções muito diluídas $K_{ad}C \ll 1$. O resultado pode ser expresso pelas Equações (17) e por sua forma integrada, Equação(18) (DRIOLI; GIORNO, 2010; DE MORAES et al., 2018b).

$$r = \frac{-dC}{dt} = k_r K_{ad} C = k_{app} t \quad (17)$$

$$C = C_0 \exp(-k_{app} t) \quad (18)$$

Onde temos que C_0 e C são as concentrações (mg L^{-1}) inicial e no tempo t (s) e k_{app} é a velocidade específica aparente da reação (min^{-1}). De forma a se obter uma relação linear entre a concentração do substrato e o tempo, a Equação (18) pode ser expressa pelo modelo de pseudo-primeira ordem linearizado, que corresponde à Equação (19).

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app} t \quad (19)$$

A constante da Equação 19 pode ser determinada graficamente a partir do gráfico $\ln(C_0/C)$ versus t , sendo a constante k_{app} calculada quantificado o coeficiente angular da reta.

De forma a validar o melhor ajuste de modelo cinético, foi realizado também o ajuste não linear para o modelo proposto a partir da Equação 18. Para isso foi aplicado o coeficiente de determinação (R^2) como função de erro estatístico, representado pela Equação (20) (SUWANNAHONG et al., 2021).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (C_{i,exp} - C_{i,cal})^2}{\sum_{i=1}^n (C_{i,exp} - \overline{C_{i,exp}})^2} \quad (20)$$

Onde $C_{i,exp}$ são os valores dos dados experimentais, $C_{i,cal}$ são os valores dos dados calculados teoricamente e $\overline{C_{i,exp}}$ é o valor médio de $C_{i,exp}$.

As condições experimentais, juntamente com a avaliação do melhor ajuste segundo a correlação dos pontos experimentais, são um bom indicativo para avaliar quantitativamente as cinéticas de degradação dos catalisadores utilizados (AZIZ et al., 2018).

CAPÍTULO 5

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização dos pós Nb₂O₅ AP e HI

As características do material utilizado tanto no processo de degradação fotocatalítica quanto na produção das membranas do tipo fibra oca são de suma relevância uma vez que influenciam em tais processos. Assim sendo, foi realizada a caracterização dos pós Nb₂O₅ AP e HI. Os resultados serão discutidos nas seções a seguir.

5.1.1 Distribuição do tamanho de partículas e área superficial específica

A eficiência do processo de moagem por via úmida normalmente costuma ser maior do que pelo processo por via seca em se tratando do uso de materiais de reduzida granulometria (DANA; HURLBUT JR, 1974; DE PAULAA et al., 2014). Dessa forma, a moagem por via úmida foi a técnica escolhida para redução da granulometria dos pós Nb₂O₅ de alta pureza (Nb₂O₅ AP) e hidratado (Nb₂O₅ HI).

A distribuição do tamanho de partícula para os pós foi verificada por análise a laser, sendo os resultados obtidos antes e depois do processo de moagem por via úmida para os pós Nb₂O₅ AP e HI apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Distribuição do tamanho de partícula para os pós Nb₂O₅ AP e HI antes e após o processo de moagem por via úmida.

	Nb ₂ O ₅ AP		Nb ₂ O ₅ HI	
	Antes	Após moagem	Antes	Após moagem
D ₁₀ (µm)	14,31	0,26	12,5	0,18
D ₅₀ (µm)	51,76	0,51	42,9	0,70
D ₉₀ (µm)	133,57	5,36	137,19	89,7

Pela análise da Tabela 6 é perceptível a eficiência do processo de moagem por via úmida, que apresentou uma redução do tamanho médio de partícula para o pó Nb₂O₅ AP de

51,76 μm para 0,51 μm , enquanto que o pó Nb_2O_5 HI sofreu uma redução de 42,9 μm para 0,70 μm . É possível perceber também uma maior variação na distribuição das partículas após o processo de moagem para o pó Nb_2O_5 HI quando comparado com o pó Nb_2O_5 AP, o que indica que este apresentou uma distribuição mais homogênea para o tamanho dos seus grãos após a moagem em comparação com aquele.

Materiais com uma alta variação na distribuição do tamanho de suas partículas, assim como um elevado tamanho médio dos grãos influenciam diretamente na morfologia das membranas produzidas pelo processo de extrusão. Estudos anteriores mostraram que membranas produzidas utilizando Nb_2O_5 como material precursor necessitam de um pó com baixo tamanho de partículas (DE PAULO FERREIRA et al., 2019; FERREIRA et al., 2019). Esse resultado vai ao encontro dos obtidos na literatura, onde membranas cerâmicas do tipo fibra oca são produzidas a partir de diferentes materiais com um tamanho médio de partícula de aproximadamente 1 μm (LEE, M.; WANG, B.; LI, K. J. J. O. M. S., 2016; DE MOURA SILVA et al., 2020; BESSA et al., 2022).

5.1.2 Área superficial específica

A área superficial específica do catalisador é de se esperar que esteja relacionada com a atividade fotocatalítica do material utilizado. Sendo assim, a análise de adsorção/dessorção foi realizada de modo a se determinar a área superficial (A_{BET}), o volume de poro (V_p) e o tamanho da partícula (d_p) para os pós após o processo de moagem por via úmida. Os resultados estão dispostos na Tabela 7.

Tabela 7: Resultados das análises de área superficial específica para os pós Nb_2O_5 AP e HI.

Amostra	A_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	d_p (nm)
Nb_2O_5 AP	0,26	0,004	55,91
Nb_2O_5 HI	94,32	0,164	6,97

Pelos resultados da Tabela 7 obtidos pode-se perceber que o pó Nb_2O_5 HI apresentou uma maior área superficial específica quando comparado com o pó Nb_2O_5 AP. Materiais com maior área superficial específica levam a uma melhor capacidade de adsorção e a uma maior eficiência em processos de fotodegradação uma vez que, geralmente, a fotocatalise

heterogênea ocorre na superfície do catalisador ou em sua região de interface (CHENG et al., 2014).

5.1.3 Análise termogravimétrica (TGA) e térmica diferencial (DTA)

As curvas TGA/DTA para as amostras dos pós Nb_2O_5 AP e HI estão representadas nas Figuras 11 e 12, respectivamente. As análises foram conduzidas de forma a investigar a pureza e o grau de hidratação dos materiais.

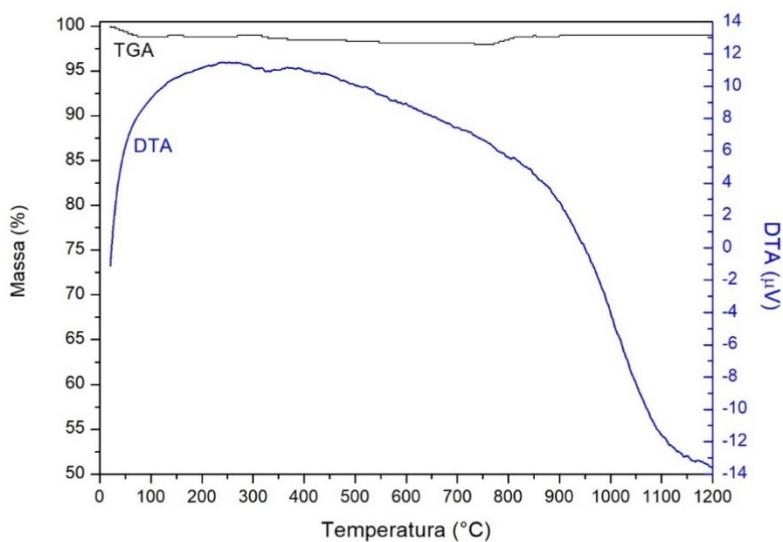


Figura 11: Curvas TGA/DTA para o pó Nb_2O_5 AP.

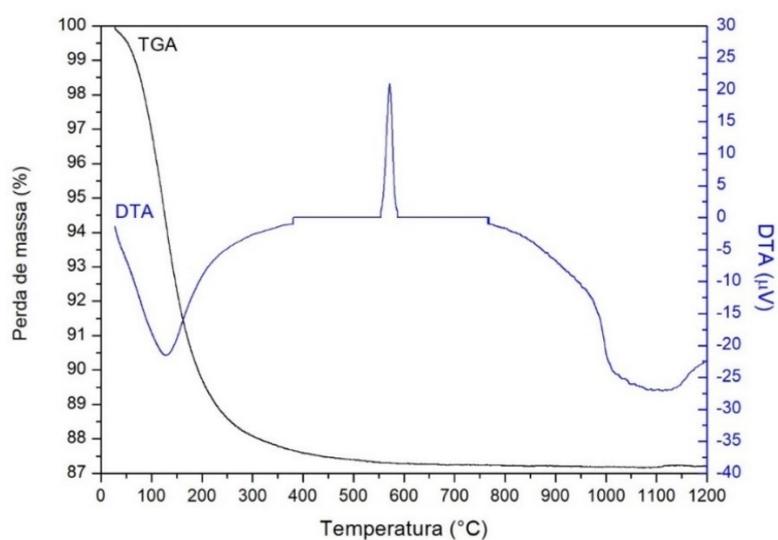


Figura 12: Curvas TGA/DTA para o pó Nb_2O_5 HI.

Na Figura 11 observa-se que a curva TGA para a amostra do pó Nb_2O_5 AP mostra uma variação mássica muito pequena em relação à temperatura. Tal variação pode ser considerada desprezível e confirma a estabilidade térmica do material e sua alta pureza. A curva DTA não apresentou picos que pudessem ser diretamente relacionados a mudanças físicas ou químicas da amostra.

Na curva TGA da Figura 12 percebe-se uma etapa com perda de massa de cerca de 11,5%, da temperatura inicial até 600°C , associada a um processo endotérmico de perda de moléculas de água da estrutura do material. A partir desse ponto a curva mostrou uma estabilidade da amostra. Por se tratar de um óxido hidratado, essa maior perda de massa por desidratação em relação à amostra de alta pureza já era esperada. Na curva DTA da Figura 12 um pico exotérmico na temperatura de cerca de 600°C pode ser observado, relacionado a cristalização do material da fase amorfa para a fase TT- Nb_2O_5 . Esses eventos físicos relacionados à picos exotérmicos não envolvem perda de massa e são evidenciados apenas nas curvas DTA.

5.1.4 Difração de raios X (DRX)

A fim de se determinar a fase cristalina que se encontra os materiais, padrões de DRX dos pós utilizados e da membrana sinterizada a 1200°C encontram-se dispostos na Figura 13.

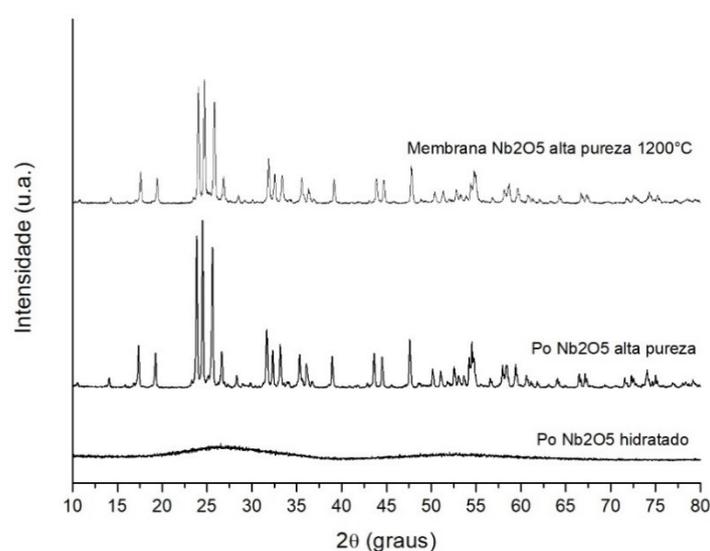


Figura 13: Difratogramas de raios X dos pós Nb_2O_5 AP e HI e da membrana MFO-AP sinterizada a 1200°C .

Os resultados das análises de DRX da Figura 13 mostram que tanto a amostra do pó Nb_2O_5 AP quanto da membrana MFO-AP apresentaram as mesmas curvas, cujos picos estão relacionados à estrutura monoclinica, característica da fase $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$, de acordo com o cartão PDF nº 72-1121 (PILAREK; PELCZARSKA; SZCZYGIEL, 2017).

A fase cristalina monoclinica $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ é a mais estável e, quando adquirida pelo material, torna-se irreversível, não permitindo uma mudança para outros polimorfos (SOARES et al., 2011; GRAÇA et al., 2013; HERVAL et al., 2015; KIM et al., 2017). Uma fase cristalina estável é ideal para um processo de fabricação de membranas, uma vez que mudanças na estrutura do material podem acarretar variações na morfologia da membrana, dificultando sua fabricação homogênea.

O resultado da Figura 12 para o pó Nb_2O_5 HI não apresentou picos em sua curva, indicando que o material se encontra na fase amorfa. Outros trabalhos também verificaram que o Nb_2O_5 quando com grupos H_2O em sua estrutura apresenta ausência de fase cristalina (CHAN et al., 2017b).

5.1.5 Espectroscopia Raman

Por se tratar de uma técnica sensível a mudanças na estrutura dos materiais e com o objetivo de complementar as análises de DRX, a espectroscopia Raman foi utilizada para as amostras dos pós e também para a membrana MFO-AP sinterizada a 1200°C . Os resultados são mostrados na Figura 14.

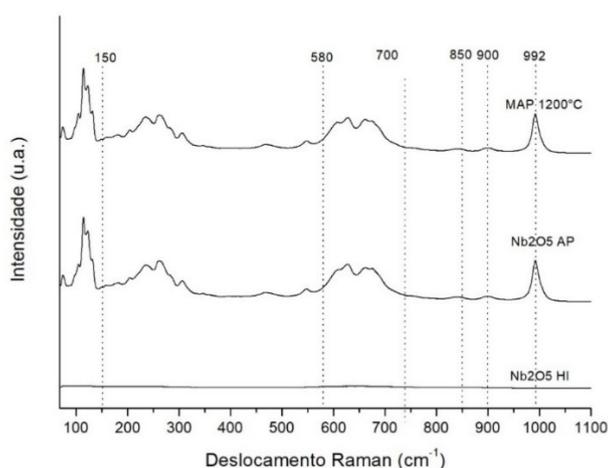


Figura 14: Espectros de Raman da amostra dos pós Nb_2O_5 AP e HI e da membrana MFO-AP sinterizada a 1200°C .

Os óxidos de nióbio normalmente possuem coordenação octaédrica (NbO_6), que pode ser distorcida em diferentes ângulos. Algumas fases desses compostos, entretanto, podem apresentar os poliedros NbO_7 e NbO_8 , que são hepta e octacoordenados, respectivamente. Essas estruturas distintas podem ser identificadas através de espectroscopia Raman (KO; WEISSMAN, 1990).

Na Figura 14 a ausência de picos para a curva do pó Nb_2O_5 HI evidencia a natureza amorfa do material, confirmando os resultados obtidos nas análises por DRX. As curvas para o pó Nb_2O_5 AP e para a membrana MFO-AP são semelhantes, com os picos evidenciados correspondendo à fase cristalina de estrutura monoclinica (PILAREK et al., 2017).

As bandas em torno de $30\text{-}150\text{ cm}^{-1}$ estão relacionadas às vibrações dos octaedros como um todo (SIDOROV et al., 2004). A banda bem definida em $\sim 992\text{ cm}^{-1}$ e a banda em 900 cm^{-1} são atribuídas a modos de estiramentos simétrico e antissimétrico da ligação dupla terminal $\text{Nb}=\text{O}$, respectivamente (JEHNG, JIH MIRN; WACHS, ISRAEL E, 1991; JEHNG, JIH MIRN; WACHS, ISRAEL E., 1991; CHAN et al., 2017a). As bandas que ocorrem no intervalo de $580\text{ e }700\text{ cm}^{-1}$ são características dos modos de alongamento das estruturas de NbO_6 levemente distorcidas (BRAYNER; BOZON-VERDURAZ, 2003; CHAN et al., 2017a) e a banda centrada em cerca de 850 cm^{-1} está relacionada com ligações $\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb}$ colineares de NbO_6 compartilhado por canto (BALACHANDRAN; EROR, 1982; CHAN et al., 2017a).

5.2 Caracterização das membranas MFO-AP

Em estudos prévios foi investigada a influência dos parâmetros utilizados no processo de extrusão de membranas do tipo fibra oca produzidas a partir do pó Nb_2O_5 de alta pureza (DE PAULO FERREIRA et al., 2019; FERREIRA et al., 2019).

Os parâmetros de extrusão são variáveis que interferem significativamente na morfologia das membranas produzidas, principalmente as vazões empregadas no processo e a natureza do líquido coagulante interno utilizado, além da viscosidade da suspensão produzida (WAN et al., 2017). Com o intuito de se investigar a influência dos parâmetros de extrusão utilizados na morfologia das membranas MFO-AP produzidas, imagens foram obtidas por MEV.

As vazões de $10\text{ e }15\text{ mL min}^{-1}$ e de $15\text{ e }25\text{ mL min}^{-1}$ para suspensão cerâmica e líquido coagulante interno foram investigadas na produção das membranas. Na Figura 15, para membranas produzidas com vazões de $15\text{ e }25\text{ mL min}^{-1}$, fica evidente uma morfologia

irregular. É possível perceber que houve a formação de microcanais ao longo da parede da membrana devido ao processo de inversão de fases. Porém, as vazões utilizadas não foram ideais de forma a se obter uma estrutura regular.

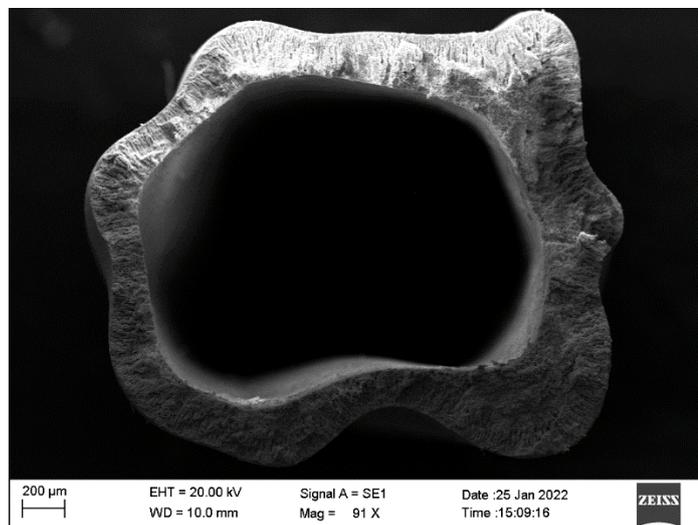


Figura 15: Imagem obtida por MEV para a membrana MFO-AP utilizando vazões de 15 e 25 mL min⁻¹ para suspensão cerâmica e líquido coagulante interno, respectivamente.

A geometria do lúmen interno da membrana é determinada tanto pela taxa de precipitação quanto pela força compressiva do coagulante interno contra a alta viscosidade da suspensão cerâmica (LI, T. et al., 2017). As vazões durante o processo de extrusão devem ser suficientes para fornecer força necessária para a formação de um contorno interno circular e de uma parede de espessura homogênea. Caso contrário, membranas com geometria deformada são obtidas (LI, L. et al., 2016).

Quando vazões de 10 e 15 mL min⁻¹ foram utilizadas, conforme pode ser observado na Figura 16, membranas com geometria regular do tipo fibra oca foram obtidas.

Nos estudos prévios também foram utilizadas vazões de 10 e 15 mL min⁻¹ e 15 e 25 mL min⁻¹ para suspensão cerâmica e líquido coagulante interno no processo de produção das membranas. Porém, os estudos evidenciaram que as vazões baixas não produziram membranas com estrutura do tipo fibra oca, já as vazões de 15 e 25 mL min⁻¹ mostraram-se ideais para formação de membranas com morfologia regular (DE PAULO FERREIRA et al., 2019).

Esses resultados são contrários aos observados para a produção das membranas MFO-AP. Essa diferença em relação às vazões que se mostraram adequadas para produção das membranas com geometria regular pode ser atribuída ao fato de que nos estudos prévios

água foi utilizada como líquido coagulante interno durante o processo de extrusão, enquanto que as membranas MFO-AP foram produzidas utilizando-se DMSO como líquido interno.

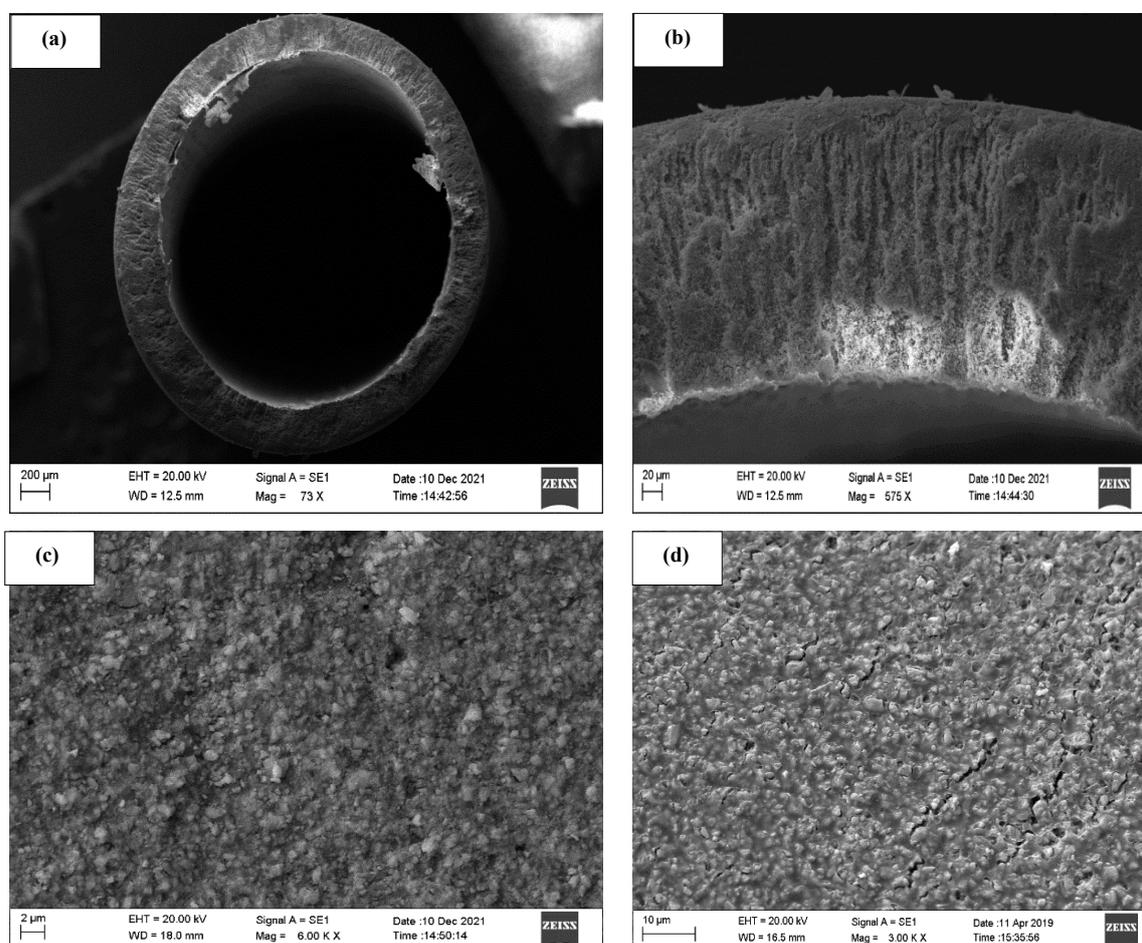


Figura 16: Imagens obtidas por MEV da membrana MFO-AP sem sinterizar: (a) seção transversal, (b) parede da membrana, (c) superfície externa e (d) superfície interna

Esses estudos evidenciam a influência da natureza do líquido coagulante interno no processo de produção de membranas com morfologia do tipo fibra oca a partir do pó Nb_2O_5 de alta pureza.

A Figura 16 (a) mostra que um precursor com morfologia do tipo fibra oca de diâmetro externo de $2,563 \pm 0,051$ mm e diâmetro interno de $2,037 \pm 0,064$ mm foi obtido. Através do método de inversão de fases, devido a um fenômeno hidrodinamicamente instável, a troca solvente/não-solvente ocorre quando o precursor das membranas é formado no banho de coagulação de água, levando à precipitação da fase polimérica (LEE et al., 2015).

Essa precipitação polimérica pode ser interpretada pela teoria de instabilidade de Rayleigh-Taylor. De acordo com ADDAD; PANINE (1999) a instabilidade hidrodinâmica de Rayleigh-Taylor se origina da diferença de densidade entre a solução polimérica e o banho coagulante. De fato, a suspensão cerâmica e o não-solvente (água) apresentam diferenças de densidade e viscosidade, que leva a uma instabilidade na interface da solução/não-solvente.

A Figura 17 mostra imagens obtidas por MEV para a membrana MFO-AP submetida ao processo de sinterização a 1200°C, utilizando vazões de 10 e 15 mL min⁻¹ para suspensão cerâmica e líquido coagulante interno, respectivamente.

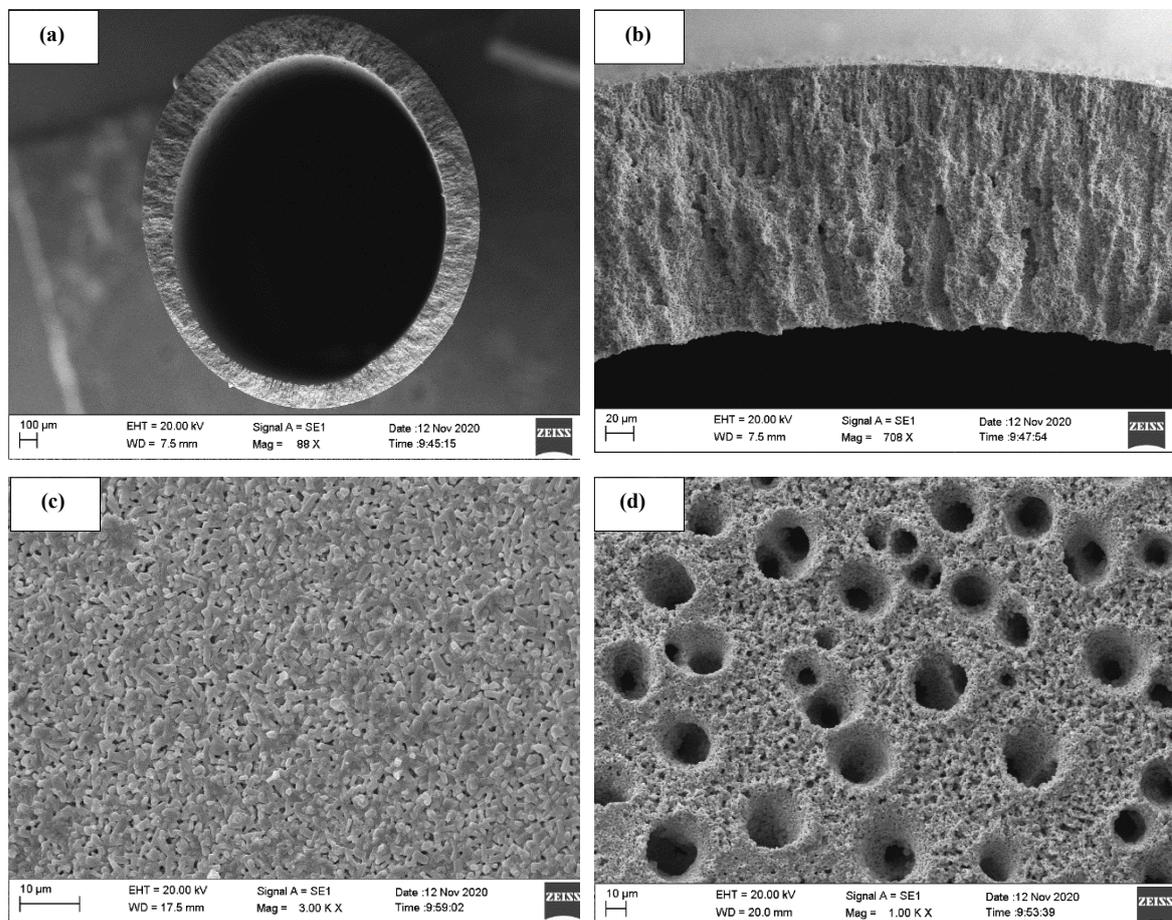


Figura 17: Imagens obtidas por MEV da membrana MFO-AP sinterizada a 1200°C: (a) seção transversal, (b) parede da membrana, (c) superfície externa e (d) superfície interna.

A Figura 17 (a) mostra que após o processo de sinterização a membrana MFO-AP apresentou diâmetro externo de $2,054 \pm 0,042$ mm e diâmetro interno de $1,598 \pm 0,089$ mm. Nas Figuras 17 (c) e (d) pode ser observado que, quando a membrana foi sinterizada a

1200°C, a fase polimérica foi totalmente eliminada uma vez que o ponto de degradação do polímero (~ 600°C) foi superado. Os espaços antes ocupados pelo polímero transformaram-se em vazios entre as partículas de Nb₂O₅.

É possível perceber na Figura 17 (c) que os grãos começaram o processo de densificação, aglutinando-se e adquirindo uma estrutura mais alongada. Estrutura essa já observada nos estudos anteriores (DE PAULO FERREIRA et al., 2019). Esse processo de coalescência e de aglutinação dos grãos é responsável por proporcionar o aumento da resistência mecânica necessária para o fácil manuseio das membranas cerâmicas (WU et al., 2013).

Já na Figura 17 (d) é notável a formação de orifícios originados pelo escoamento do DMSO ao longo da espessura da membrana que deram origem aos microcanais observados. Segundo a literatura, a natureza do líquido coagulante interno escolhido não só provoca alterações na morfologia das membranas produzidas, como também influencia na formação de mais ou menos regiões com microcanais (TERRA et al., 2019; DE MOURA SILVA et al., 2020).

Percebe-se pela Figura 16 (d) a formação de microcanais que se originam a partir da superfície interna da membrana, seguindo um caminho radial até a sua superfície externa, correspondendo ao caminho percorrido pelo solvente.

Resultados semelhantes foram observados nos trabalhos de GARCÍA-FERNÁNDEZ, L. et al. (2017), que produziram membranas cerâmicas com morfologia do tipo fibra oca a partir de alumina (Al₂O₃). Imagens por MEV mostraram que quando foi utilizado solvente como líquido coagulante interno no processo de extrusão houve a formação de microcanais maiores e em maior quantidade do que quando água foi utilizada como coagulante interno. Os pesquisadores perceberam que os microcanais também se iniciaram a partir da parte interna da membrana indo no sentido da parte externa. A viscosidade da suspensão cerâmica utilizada também foi atribuída como parâmetro determinante na morfologia das membranas obtidas.

De forma a se analisar a deposição de OG sobre a superfície das membranas, imagens para as membranas MFO-AP sinterizadas a 1200°C após deposição são mostradas nas Figuras 18 e 19. Imagens por EDS (Figura 20) também foram obtidas de forma a se observar o efeito do processo deposição ao longo da seção transversal das membranas.

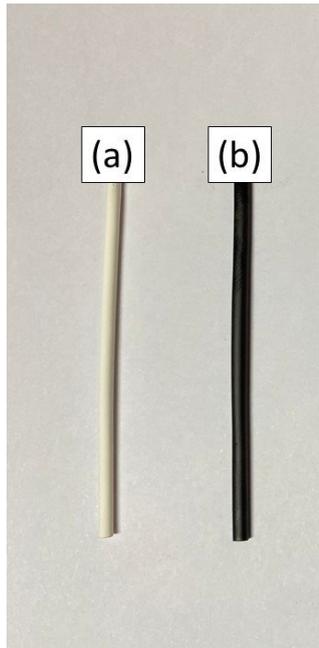


Figura 18: (a) Membrana MFO-AP sinterizada a 1200°C, (b) MFO-AP sinterizada a 1200°C após deposição de óxido de grafeno.

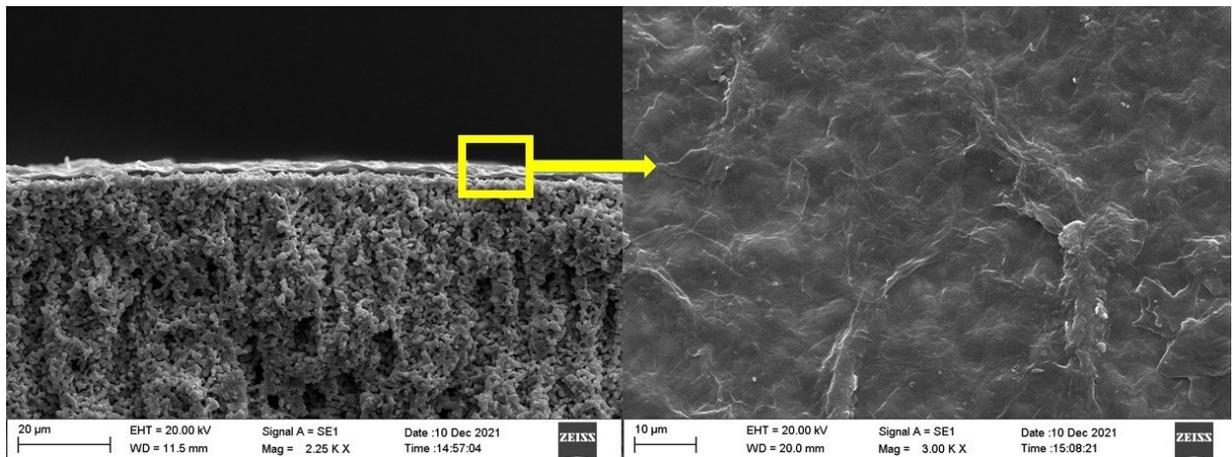


Figura 19: Imagem da deposição de óxido de grafeno por filtração a vácuo sobre a membrana MFO-AP sinterizada a 1200°C.

O OG utilizado nesse trabalho foi caracterizado previamente (RIBEIRO et al., 2022). Na Figura 18 é perceptível a mudança de cor da membrana MFO-AP devido à deposição do OG. Na Figura 19 uma fina camada de OG sobre a superfície da membrana pode ser percebida, sendo que a imagem mostrando uma aproximação maior evidencia que a membrana foi toda recoberta, não apresentando interstícios entre as folhas de OG.

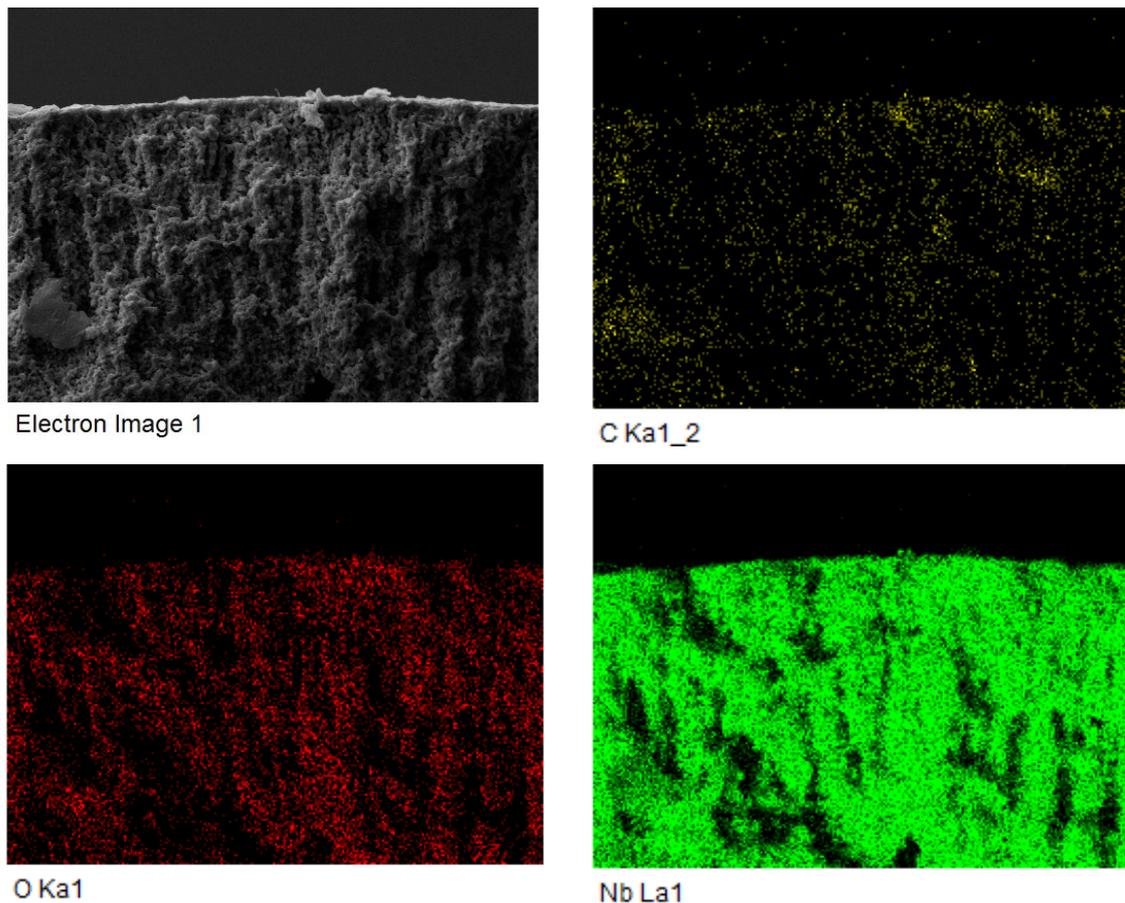


Figura 20: Imagens obtidas por EDS para a membrana MFO-AP sinterizada a 1200°C após deposição de óxido de grafeno.

Na Figura 20 as imagens produzidas por meio de EDS mostram que o OG penetrou por toda a estrutura da membrana, onde é mostrada a distribuição de C ao longo da membrana. A morfologia com microcanais obtida no processo de extrusão serviu de depósito para as partículas de OG, o que pode influenciar na eficiência dos processos fotocatalíticos.

5.3 Caracterização das membranas MFO-HI

Os mesmos parâmetros utilizados para produção das membranas MFO-AP foram investigados na produção das membranas MFO-HI. Foram testadas as vazões de 10 e 15 mL min⁻¹ e 15 e 25 mL min⁻¹ para suspensão cerâmica e líquido coagulante interno (DMSO) durante o processo de extrusão. Com o objetivo de se entender melhor a morfologia das membranas formadas, imagens foram obtidas por MEV.

A utilização de vazões de 15 e 25 mL min⁻¹ para suspensão cerâmica e líquido coagulante no processo de extrusão das membranas MFO-HI também não foi adequada para formação de uma morfologia homogênea conforme pode ser observado na Figura 21.

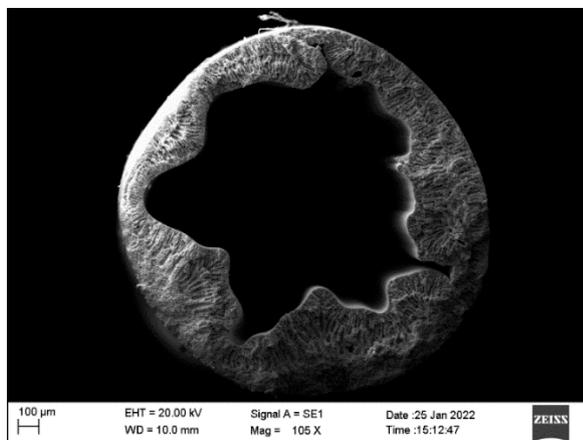


Figura 21: Imagem obtida por MEV para a membrana MFO-HI utilizando vazões de 15,0 e 25,0 mL min⁻¹ para suspensão cerâmica e líquido coagulante interno, respectivamente

Por outro lado, quando vazões de 10 e 15 mL min⁻¹ foram utilizadas uma geometria do tipo fibra oca regular foi obtida, conforme pode ser observado na Figura 22.

A composição da suspensão utilizada e os parâmetros de extrusão foram apropriados para produzir a geometria do tipo fibra oca, conforme observado na Figura 22 (a). O precursor produzido apresentou diâmetro externo de $2,513 \pm 0,047$ mm e diâmetro interno de $1,994 \pm 0,071$ mm. Na Figura 22 (b), que mostra a seção transversal da parede da membrana, podemos perceber a formação de microcanais que se originam tanto da parte interna quanto da externa, indo em sentido ao centro da parede da membrana.

Os mesmos parâmetros de extrusão foram empregados para fabricação das membranas utilizando Nb₂O₅ nas fases amorfa e monoclinica, gerando membranas com morfologias diferentes. A partir desses resultados pode-se evidenciar a influência da estrutura cristalina do polimorfo utilizado na produção de membranas como também da composição da suspensão utilizada no processo de extrusão.

Nas Figuras 22 (c) e (d) percebe-se que nas superfícies externa e interna da membrana os grãos de Nb₂O₅ foram envolvidos pelo polímero que sofreu precipitação, semelhante ao observado na produção das membranas MFO-AP.

As membranas MFO-HI não foram sinterizadas a 1200°C uma vez que, quando submetido a temperaturas acima de 1000°C, o Nb₂O₅ adquire sua fase monoclinica, a mesma fase do pó Nb₂O₅ de alta pureza. Além disso, testes de sinterização preliminares mostraram

que para temperaturas inferiores a 1000°C as membranas MFO-HI não apresentaram resistência mecânica adequada para aplicações. Dessa forma, com o objetivo de se investigar o efeito do Nb₂O₅ em sua fase amorfa, a membrana MFO-HI foi utilizada em sua forma polimérica de matriz composta para os ensaios de fotocatalise desse trabalho.

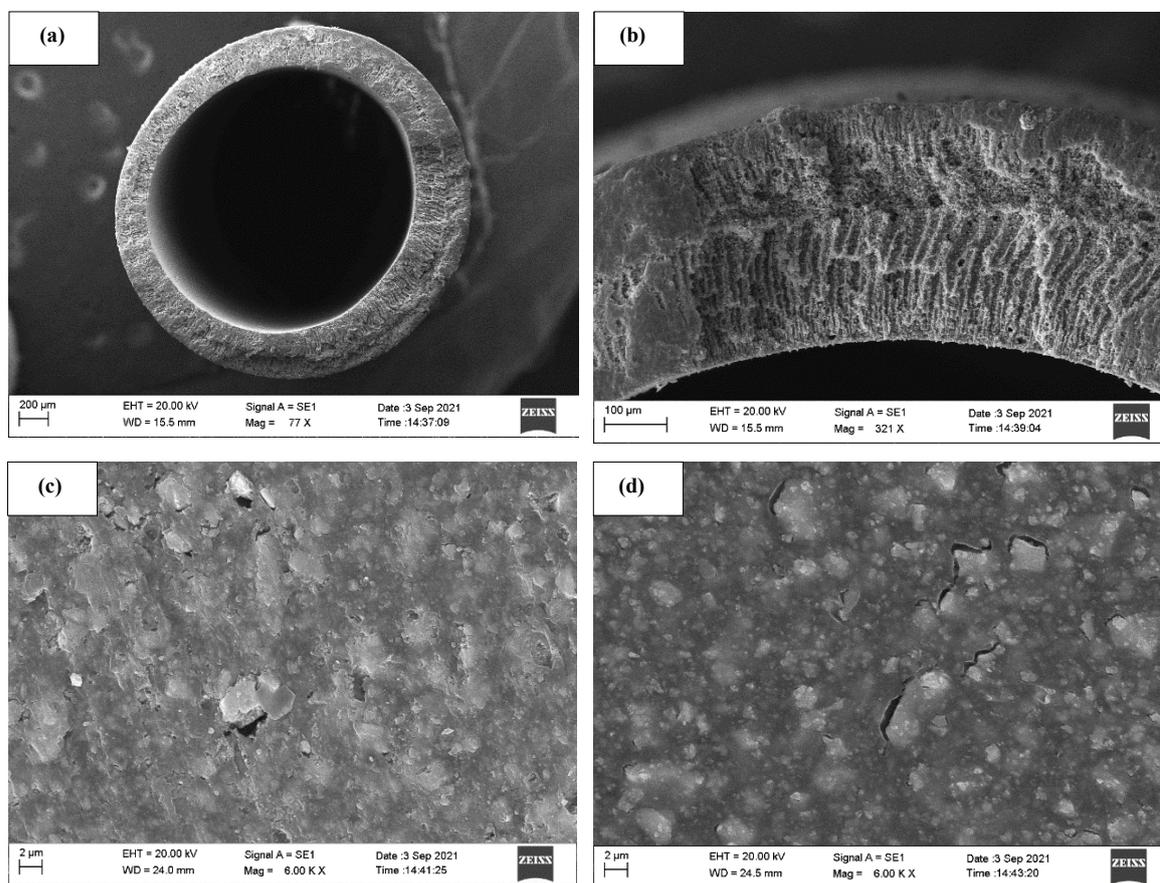


Figura 22: Imagens obtidas por MEV da membrana MFO-HI: (a) seção transversal, (b) parede da membrana, (c) superfície externa e (d) superfície interna.

De acordo com a literatura, a polietersulfona apresenta uma grande afinidade com o OG (FAHMI et al., 2018). Testes preliminares mostraram que não haveria necessidade de se utilizar o vácuo para deposição do OG sobre a superfície das membranas. Assim sendo, as membranas foram impregnadas com OG por simples imersão em solução aquosa do material. Imagens para as membranas após processo de deposição de OG são mostradas nas Figuras 23 e 24, sendo que a Figura 25 mostra imagens obtidas por EDS.

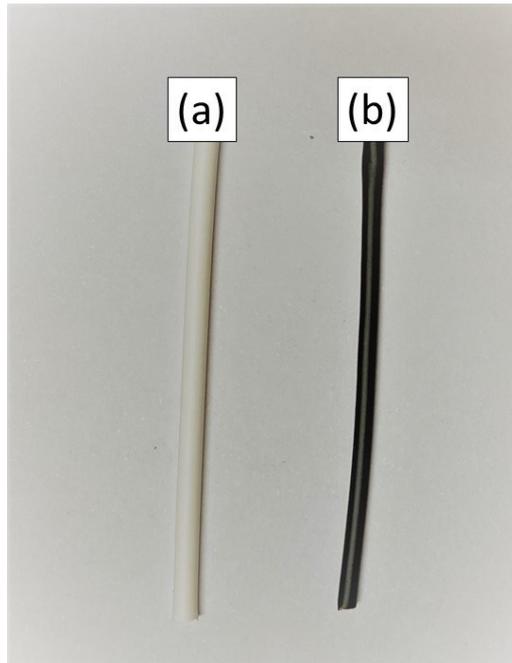


Figura 23: (a) Membrana MFO-HI, (b) MFO-HI após deposição de óxido de grafeno.

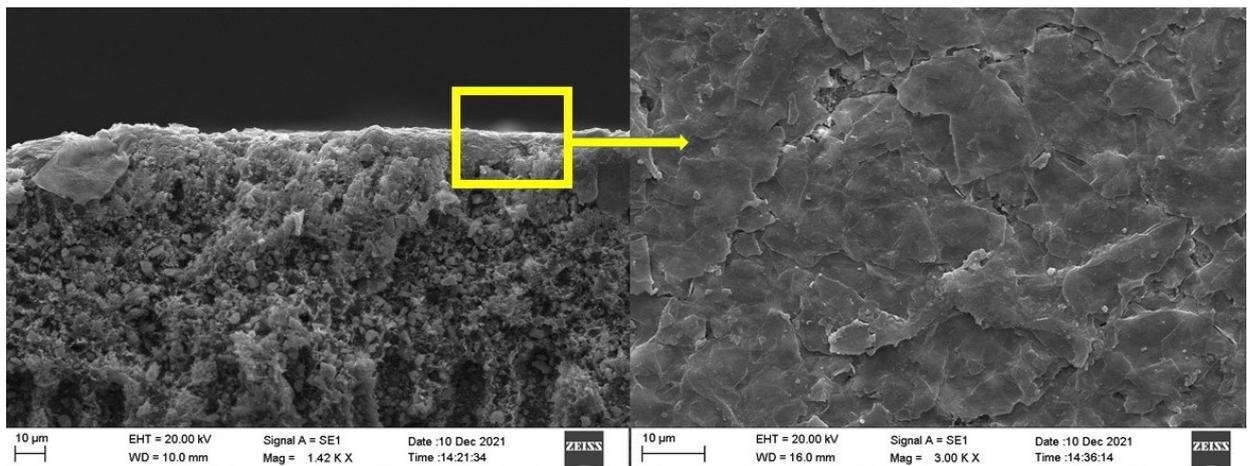


Figura 24: Imagem da deposição de óxido de grafeno a vácuo sobre a membrana MFO-HI.

Nas Figuras 23 e 24 é possível perceber a camada de OG depositada sobre a superfície da membrana. Pela imagem de maior aproximação da superfície externa da membrana pode-se notar que a deposição não cobriu 100% da superfície, apresentando folhas de OG com alguns pequenos interstícios entre elas, onde é possível observar os grãos de Nb_2O_5 envolvidos no material polimérico. Entretanto, cabe destacar que esses espaços entre as folhas de OG não afetaram a eficiência do processo nem provocaram desprendimento do material durante a realização dos experimentos.

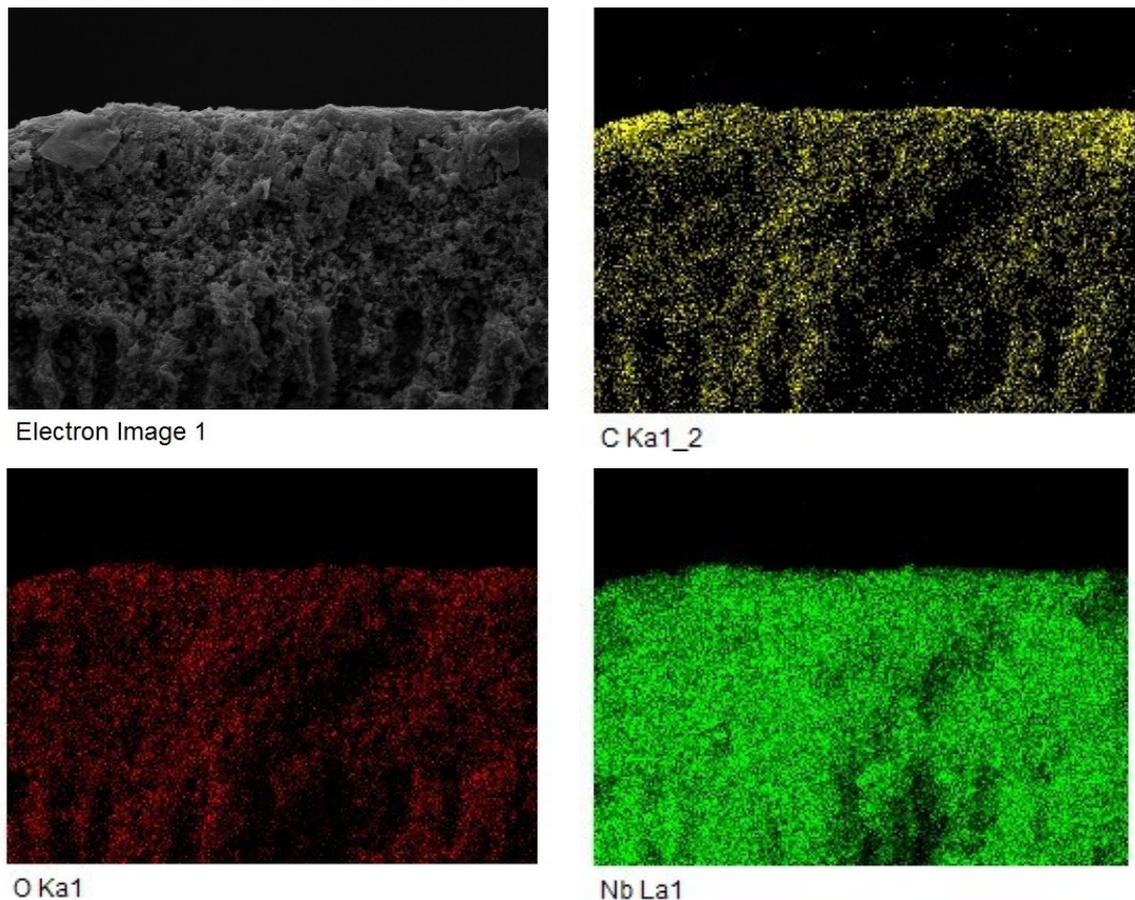


Figura 25: Imagens obtidas por EDS para membrana MFO-HI após deposição de óxido de grafeno.

Pelas imagens da Figura 25 obtidas por EDS fica evidente que o OG também impregnou por toda a estrutura da membrana, como foi observado para a membrana MFO-AP. Isso possibilitou uma maior quantidade de OG depositado nas membranas, o que pode levar a maximizar o processo de degradação fotocatalítica.

5.4 Testes fotocatalíticos utilizando os catalisadores na forma livre

Nessa seção serão apresentados os resultados para as análises relacionadas aos ensaios fotocatalíticos utilizando os pós Nb_2O_5 AP e HI na forma livre

A Figura 26 mostra o perfil de densidade luminosa da lâmpada utilizada como fonte de radiação UVC nos processos fotocatalíticos.

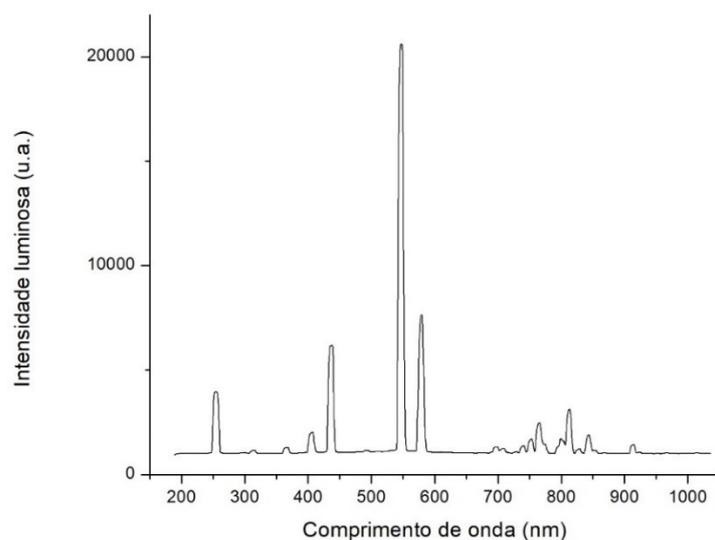


Figura 26: Perfil de densidade luminosa da lâmpada utilizada como fonte de radiação UVC.

É possível perceber que a lâmpada utilizada apresenta emissão de radiação na região UVC (100-280 nm), com emissão no comprimento de onda em 254 nm. De acordo com trabalhos de DE MORAES et al. (2018c) e DE MORAES et al. (2019), o desempenho do Nb_2O_5 como fotocatalisador na degradação de compostos orgânicos é mais eficiente quando exposto à emissão de radiação do tipo UVC. Sendo assim, a radiação UVC foi escolhida para ser utilizada nas análises dos ensaios fotocatalíticos desse trabalho.

Nos ensaios de fotodegradação foram utilizadas massas de 0,5 e 1 g dos catalisadores e concentrações iniciais de AM de 10, 30 e 50 mg L^{-1} . O volume da solução foi de 0,5 L e pH inicial 5. As Figuras 27 e 28 mostram os resultados obtidos utilizando 0,5 g de Nb_2O_5 AP e HI, respectivamente. Já as Figuras 29 e 30 mostram os resultados obtidos utilizando 1 g para ambos os catalisadores. A Tabela 8 mostra o percentual máximo de degradação obtido em cada ensaio.

Tabela 8: Porcentagem de degradação do corante azul de metileno a partir dos pós Nb_2O_5 AP e HI em pH = 5.

	0,5 g de catalisador			1 g de catalisador		
	Concentração inicial de azul de metileno (mg L^{-1})			Concentração inicial de azul de metileno (mg L^{-1})		
	10	30	50	10	30	50
Nb_2O_5 AP	50,8	12,1	10,8	60,1	22,4	17,9
Nb_2O_5 HI	100	32,2	26,7	100	90,2	35,5

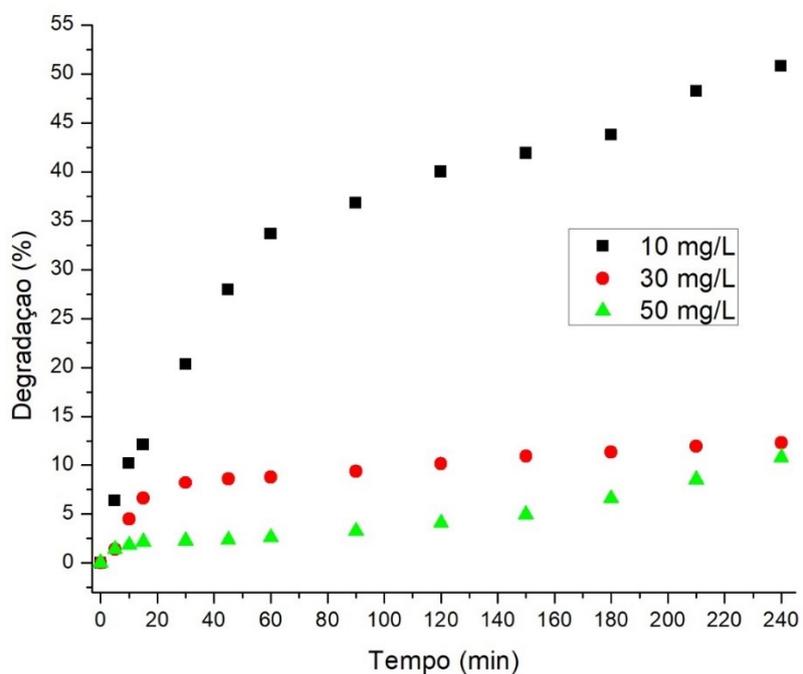


Figura 27: Degradação do corante azul de metileno em diferentes concentrações iniciais utilizando uma massa de 0,5 g de Nb₂O₅ AP e pH 5.

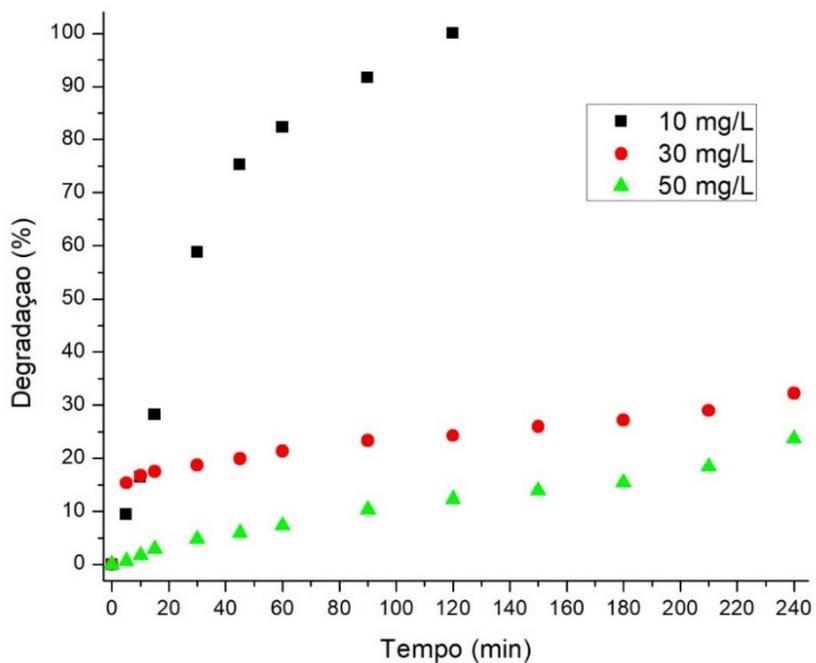


Figura 28: Degradação do corante azul de metileno em diferentes concentrações iniciais utilizando uma massa de 0,5 g de Nb₂O₅ HI e pH 5.

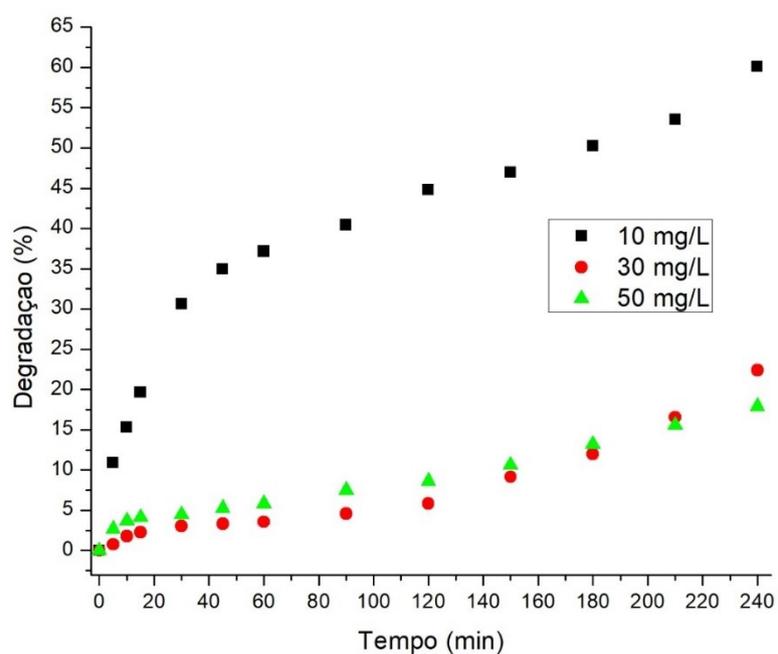


Figura 29: Degradação do corante azul de metileno em diferentes concentrações iniciais utilizando uma massa de 1 g de Nb₂O₅ AP e pH 5.

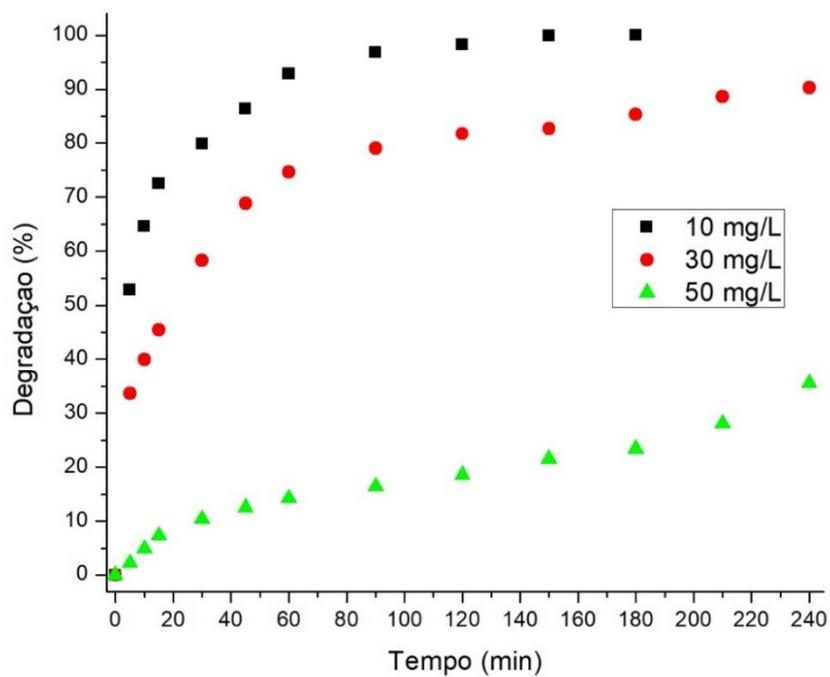


Figura 30: Degradação do corante azul de metileno em diferentes concentrações iniciais utilizando uma massa de 1 g de Nb₂O₅ HI e pH 5.

Pelos dados da Tabela 8 fica evidente que o uso de uma maior quantidade de massa para ambos os catalisadores testados resultou em uma maior degradação do corante. Esses desempenhos aprimorados podem ser explicados devido ao aumento do número de sítios ativos resultante em uma maior área superficial específica de Nb_2O_5 disponível quando mais massa de catalisador é utilizada, acelerando assim a geração fotocatalítica de oxidantes na solução (DOS SANTOS et al., 2019).

Em relação à concentração inicial de AM, pode ser observado pelas curvas dos gráficos que um aumento na concentração inicial do corante provoca uma diminuição na porcentagem de degradação para ambos os catalisadores. Um aumento da concentração do AM acarreta em um aumento da adsorção de suas moléculas sobre a superfície do catalisador. Desse modo, poucos sítios ativos ficam disponíveis para adsorver íons OH^- e gerar radicais hidroxila. Além disso, concentrações elevadas de corante interferem na incidência da radiação UVC até a superfície do catalisador, reduzindo a eficiência da degradação no processo fotocatalítico (JAMIL et al., 2017; DE MORAES et al., 2018c).

Pode ser observado que a melhor eficiência na degradação fotocatalítica do AM foi obtida utilizando-se o Nb_2O_5 HI como catalisador. Na Figura 28 é possível verificar que o corante foi totalmente degradado após 120 min do início do experimento quando uma massa de 0,5 g de catalisador foi utilizada (o resultado do experimento é mostrado na Figura 31). Já na Figura 30 podemos perceber que para uma massa de 1 g de catalisador a degradação completa do AM aconteceu depois de decorridos 180 min.



Figura 31: Resultado do processo de degradação fotocatalítica após 120 min: 0,5g Nb_2O_5 HI, pH 5, concentração inicial de corante 10 mg L^{-1} .

Nas análises para o pó de Nb₂O₅ AP pode-se perceber que não houve em nenhuma das condições investigadas uma degradação completa do corante. Os melhores resultados para a fotodegradação foram obtidos para uma concentração de 10 mg L⁻¹ de AM utilizando-se 0,5 e 1 g de catalisador, sendo de 50,8% e 60,1%, respectivamente.

Normalmente catalisadores que apresentam maior área superficial específica apresentam um melhor desempenho na degradação fotocatalítica, uma vez que facilitam a adsorção de poluentes (ZHAO, W. et al., 2016). Pelos resultados obtidos pelas análises da área superficial para os catalisadores é possível perceber que o pó Nb₂O₅ HI apresenta maior área superficial específica, o que pode ter influenciado para uma maior fotodegradação do AM.

DE MORAES et al. (2018c) também investigaram a degradação de AM utilizando Nb₂O₅ nas estruturas amorfa e monoclinica como catalisadores empregando radiações UVC e UVA. Os resultados mostraram um maior percentual de moléculas de corante degradadas quando o Nb₂O₅ na fase amorfa, cuja fórmula molecular é Nb₂O₅·*n*H₂O, foi utilizado como catalisador. Os estudos evidenciaram que para o Nb₂O₅ na fase amorfa os principais radicais ativos no mecanismo fotocatalítico estudado são os radical superóxido (O_2^-) e o oxigênio (O_2), com o radical hidroxila (OH^-) também contribuindo. Essa dependência de radicais à base de oxigênio é devida às propriedades semicondutoras do material, que levam à adsorção de moléculas de oxigênio na superfície do catalisador em condições ambientais (LIU et al., 2015b).

As análises mostraram que o e^- gerado no processo fotocatalítico é capaz de reduzir o O_2 adsorvido sobre a superfície do catalisador em radicais que, então, podem ser convertidos em O_2^- , enquanto que o radical H^+ gerado reage com o H_2O ligado à superfície para produzir radicais OH^- (NOSAKA; NOSAKA, 2017).

Já para o Nb₂O₅ na fase monoclinica o principal mecanismo responsável pelo processo de fotodegradação está relacionado ao radical OH^- . Uma possível explicação para essa mudança de mecanismo quando comparado com o material amorfo pode ser atribuída à incorporação das moléculas de oxigênio adsorvidas na estrutura cristalina do material durante o processo de sinterização. Essa incorporação provavelmente dificultou na formação de radicais O_2^- e O_2 , provocando uma menor fotodegradação do corante (BIELAŃSKI; NAJBAR, 1972).

A Tabela 9 apresenta uma comparação da eficiência do processo de degradação dos pós Nb₂O₅ AP e Nb₂O₅ HI com outros trabalhos da literatura que também investigaram a degradação do corante AM a utilizando Nb₂O₅ como catalisador.

Como pode ser observado a taxa de degradação de AM alcançada nesse trabalho apresenta-se eficiente quando comparada a outras pesquisas. Pela Tabela 9 pode-se perceber também que o tipo de estrutura na qual o Nb₂O₅ é utilizado (pó, nanofios, nanoplacas, dopado com outros materiais), a fonte de incidência luminosa para o processo de fotodegradação e a concentração inicial de AM influenciam significativamente na taxa de degradação.

Tabela 9: Comparação da taxa de degradação do corante azul de metileno utilizando Nb₂O₅ AP e Nb₂O₅ HI com outros trabalhos da literatura que também utilizaram catalisadores a base de Nb₂O₅.

Referência	Catalisador	Fonte de incidência luminosa	Concentração de AM (mg L ⁻¹)	Taxa de degradação
Este trabalho	Nb ₂ O ₅ AP	Lâmpada UVC (25 W)	10,0	60% (240 min)
Este trabalho	Nb ₂ O ₅ HI	Lâmpada UVC (25 W)	10,0	100% (120 min)
KHAIRNAR, S.; PATIL, R.; SHRIVASTAVA, V. (2018)	Nb ₂ O ₅	Lâmpada de Hg (100 W)	10,0	90% (120 min)
GÓMEZ; RODRÍGUEZ-PÁEZ; CERAMICS (2018)	Nb ₂ O ₅	Lâmpada UV	50,0	60% (60 min)
DO PRADO; OLIVEIRA (2017)	Nb ₂ O ₅	Lâmpada UV	20,0	95% (120 min)
DE MORAES et al. (2018c)	Nb ₂ O ₅	Lâmpada UVC (25 W)	10,0	100% (120 min)
DANISH; PANDEY (2016)	Filmes de Nb ₂ O ₅	Lâmpada de Hg (300 W)	4,0	70% (480 min)
NAKAGOMI et al. (2019)	Nb ₂ O ₅	2 lâmpadas de 24W	80,0	40% (80 min)
DA SILVA et al. (2016)	Nanopartículas Nb ₂ O ₅ - TiO ₂	Luz UV	10,0	100% (240 min)
HUANG, F. et al. (2017)	Nb ₂ O ₅ /Nb ₃ O ₇ F	Lâmpada de Xe (380–780 nm)	10,0	100% (80 min)
DE MORAES et al. (2018a)	Xerogel de carbono-Nb ₂ O ₅	Luz visível	10,0	60% (300 min)
FERRAZ, NATHÁLIA PEREIRA et al. (2020)	CeO ₂ /Nb ₂ O ₅	Luz UV	50,0	98% (150 min)

ZARRIN; HESHMATPOUR (2018)	TiO ₂ /Nb ₂ O ₅ /r- GO	Lâmpada de Xe (300 W)	20,0	97% (240 min)
ZHANG, Z. et al. (2018)	Nanofios de Nb ₂ O ₅	Luz UV	20,0	92% (120 min)
LIU et al. (2015a)	Nanoplacas de Nb ₂ O ₅	Lâmpada de mercúrio (100 W)	2,5	~92% (60 min)
FERRAZ, NATHÁLIA P. et al. (2017)	Nb ₂ O ₅ /TiO ₂	Lâmpada fluorescente 15 W (390– 720 nm)	50,0	84% (150 min)

5.5 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para os catalisadores em fase livre

As Figuras 32, 33, 34 e 35 apresentam os resultados obtidos para os ajustes lineares de pseudo-primeira ordem para os sistemas de degradação fotocatalítica estudados. Já as Figuras 36, 37, 38 e 39 mostram os resultados para os ajustes não lineares. Os resultados calculados para a constante cinética de pseudo-primeira ordem (k_{app}) estão mostrados na Tabela 10.

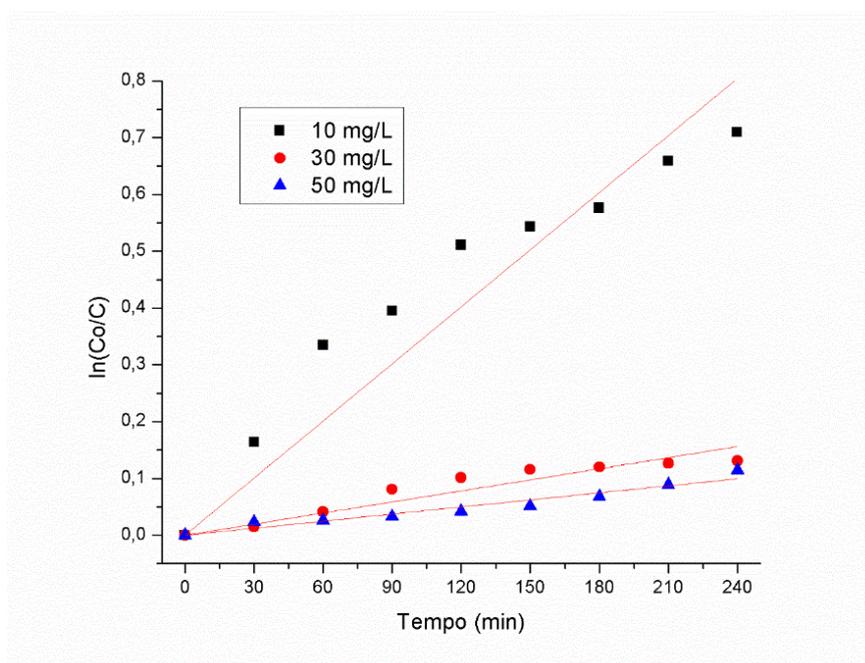


Figura 32: Ajuste linear de pseudo-primeira ordem para o Nb₂O₅ AP: 0,5 g e pH 5.

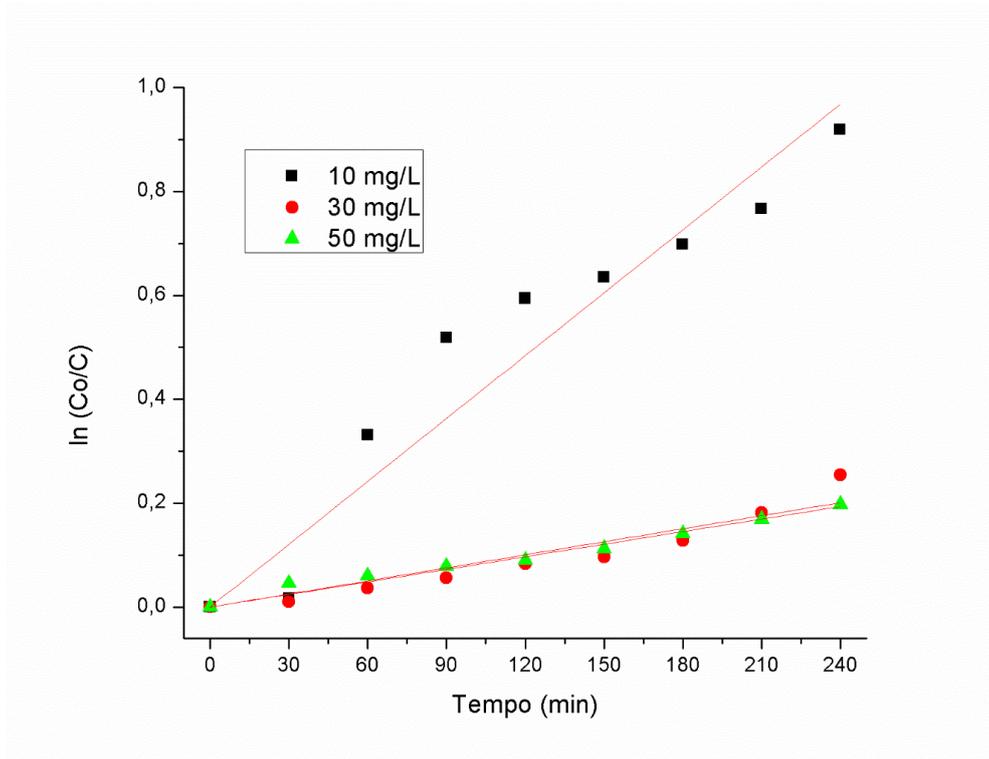


Figura 33: Ajuste linear de pseudo-primeira ordem para o Nb_2O_5 AP: 1 g e pH 5.

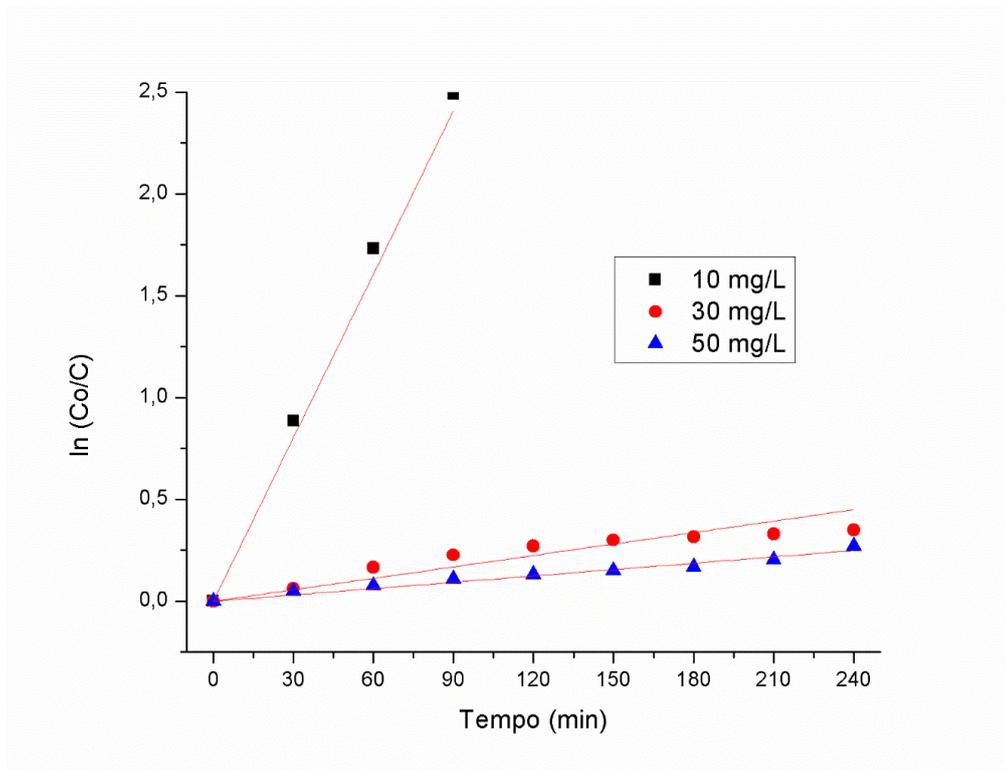


Figura 34: Ajuste linear de pseudo-primeira ordem para o Nb_2O_5 HI: 0,5 g e pH 5.

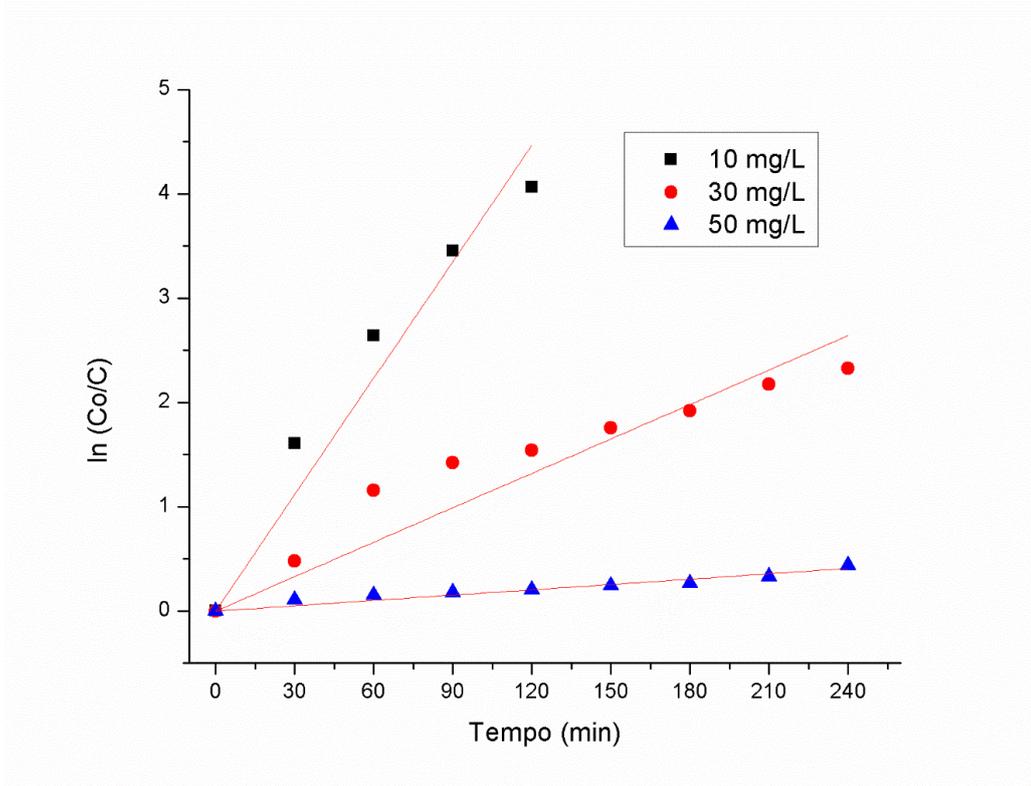


Figura 35: Ajuste linear de pseudo-primeira ordem para o Nb₂O₅ HI: 1,0 g e pH 5.

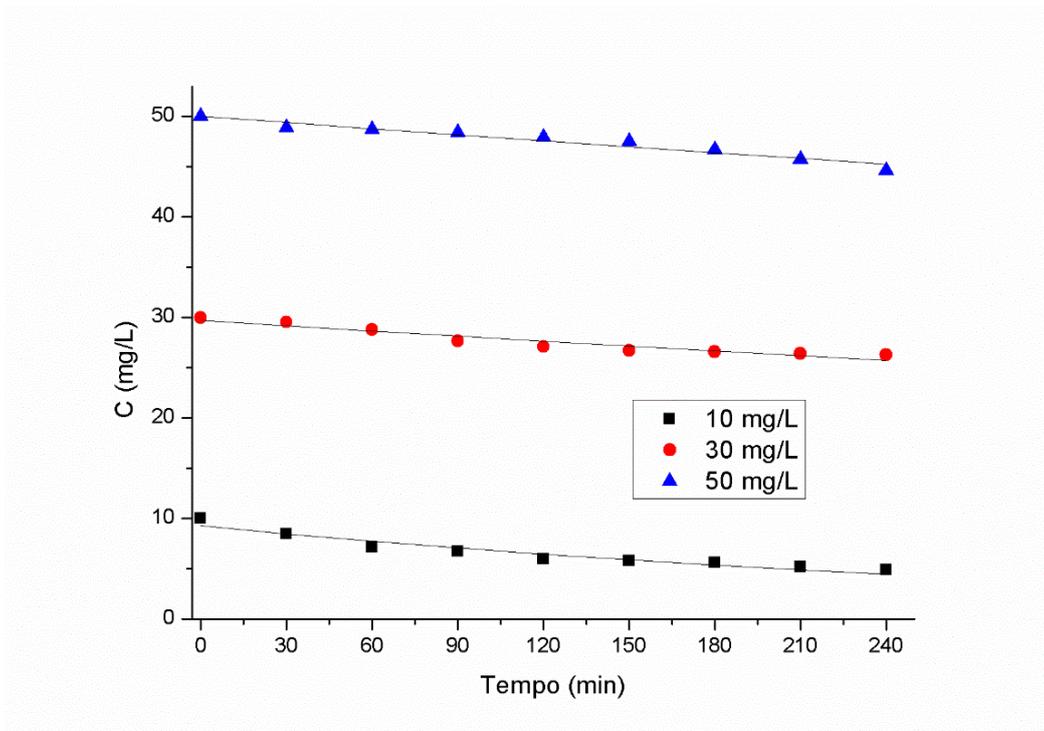


Figura 36: Ajuste não linear de pseudo-primeira ordem para o Nb₂O₅ AP: 0,5 g e pH 5.

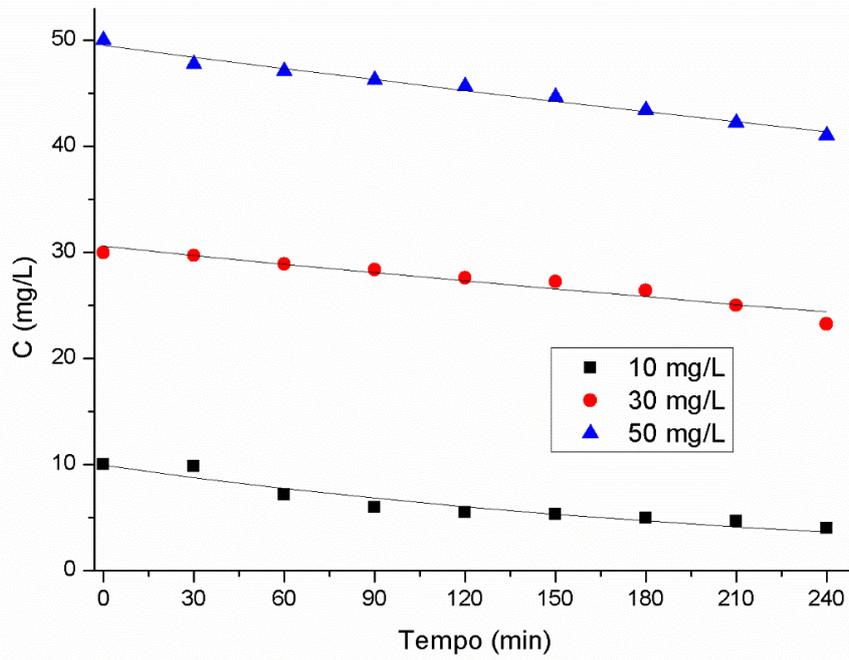


Figura 37: Ajuste não linear de pseudo-primeira ordem para o Nb_2O_5 AP: 1,0 g e pH 5.

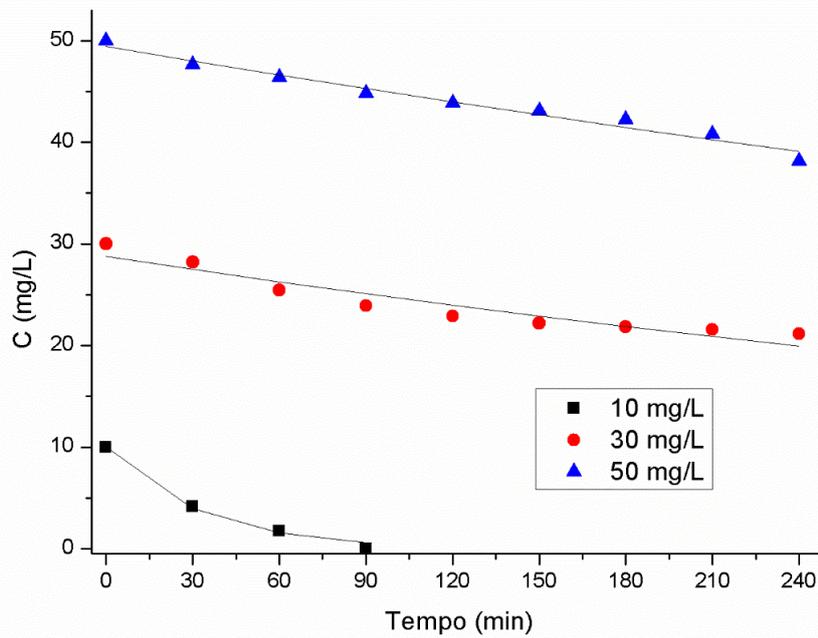


Figura 38: Ajuste não linear de pseudo-primeira ordem para o Nb_2O_5 HI: 0,5 g e pH 5.

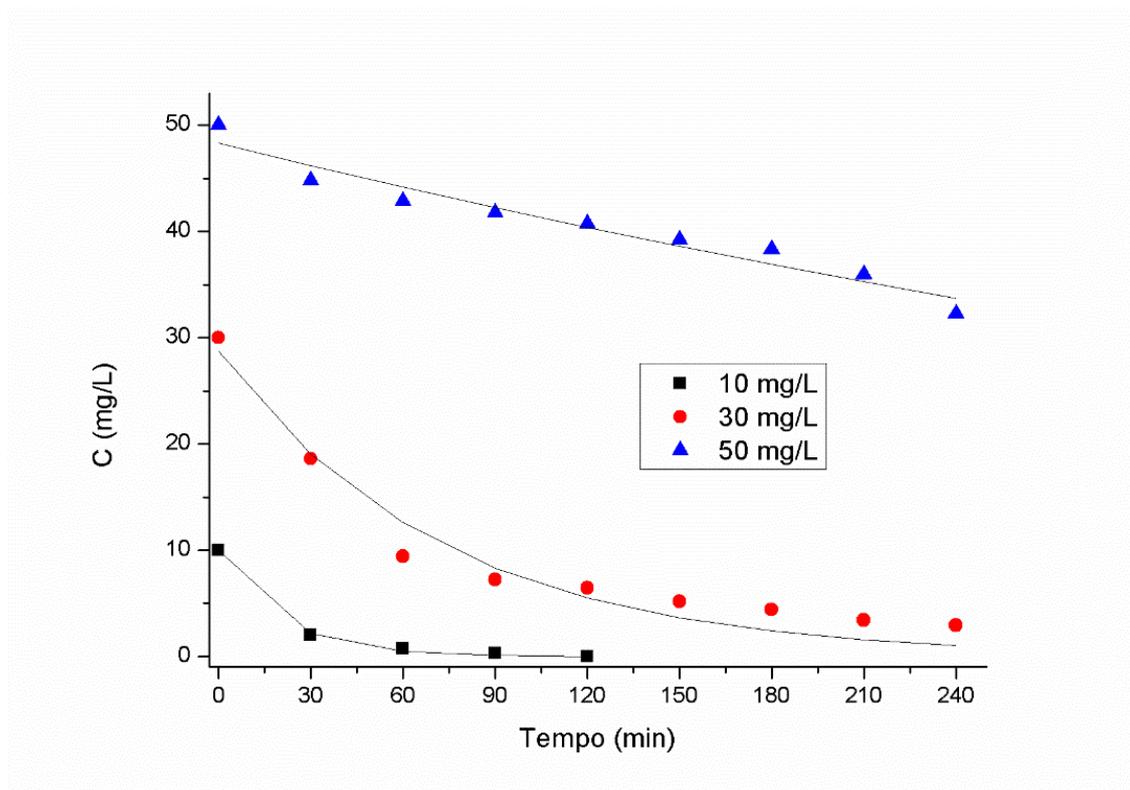


Figura 39: Ajuste linear de pseudo-primeira ordem para o Nb₂O₅ HI: 1,0 g e pH 5.

Tabela 10: Constantes de pseudo-primeira ordem (k_{app}) para os sistemas utilizando os catalisadores em fase livre.

Amostra	Massa (g)	C_0 (mg L ⁻¹)	Ajuste linear		Ajuste não linear	
			k_{app} (min ⁻¹)	R ²	k_{app} (min ⁻¹)	R ²
Nb ₂ O ₅ AP	0,5	10	0,0034 ± 3,8139E-5	0,97	0,0031 ± 2,635E-5	0,93
		30	0,0007 ± 1,9901E-5	0,98	0,0005 ± 3,1019E-4	0,92
		50	0,0004 ± 1,9495 E-4	0,97	0,0004 ± 1,1553E-5	0,94
	1,0	10	0,0041 ± 2,1147 E-4	0,98	0,0041 ± 1,2709E-4	0,92
		30	0,0008 ± 6,0368E-5	0,96	0,0009 ± 1,3638E-4	0,93
		50	0,0008 ± 3,06612E-5	0,99	0,0008 ± 2,9102E-5	0,98
Nb ₂ O ₅ HI	0,5	10	0,0281 ± 3,8277 E-4	0,99	0,0308 ± 3,7724E-4	0,99
		30	0,0017 ± 1,1656 E-4	0,97	0,0015 ± 6,0168E-4	0,90
		50	0,0010 ± 2,2951 E-5	0,98	0,0009 ± 2,8391E-5	0,97
	1,0	10	0,0372 ± 2,314 E-3	0,98	0,0511 ± 2,9475E-4	0,99
		30	0,011 ± 6,5641 E-4	0,97	0,0137 ± 1,8123E-4	0,96
		50	0,0017 ± 8,3623E-5	0,98	0,0015 ± 4,7299E-4	0,94

As curvas $\ln(C_0/C)$ mostram uma relação com tendência linear com o tempo de reação do AM, sendo os valores de R^2 próximos de 1 para os ajustes linearizados investigados conforme observado na Tabela 10.

Os resultados obtidos para as constantes cinéticas pelo modelo não linear apresentam valores de R^2 que variam entre 0,90 a 0,99. Fazendo uma comparação entre os modelos linear e não linear e tomando como referência os valores para o coeficiente de determinação obtidos, o modelo linearizado representa melhor os sistemas fotocatalíticos investigados.

Pode-se perceber pelos resultados apresentados na Tabela 10 que um aumento na concentração de AM provoca uma redução na constante cinética de reação dos modelos proposto para ambos os catalisadores testados, sendo as constantes com menores valores as do catalisador Nb_2O_5 AP. Para os resultados obtidos a partir dos experimentos de degradação realizados, menores percentuais de degradação das moléculas de AM foram obtidos utilizando-se o Nb_2O_5 AP como catalisador.

Nos estudos de DE MORAES et al. (2018c) a constante de pseudo-primeira ordem para a fotodegradação de 10 mg L^{-1} de azul de metileno utilizando Nb_2O_5 na fase hidratada sob luz UVC foi de $0,0333 \text{ min}^{-1}$, indo ao encontro do valor estimado nesse trabalho ($0,0281 \text{ min}^{-1}$). Por outro lado, ao analisarem o catalisador Nb_2O_5 na fase monoclinica obtiveram o valor de $0,0169 \text{ min}^{-1}$, enquanto que nesse trabalho o valor encontrado para a constante foi de $0,0034 \text{ min}^{-1}$. O motivo para essa diferença pode ser atribuído à diferença nos valores de área superficial específica dos materiais utilizados: enquanto nesse trabalho a área superficial para o Nb_2O_5 nas fases monoclinica e hidratada foram $0,26$ e $94,32 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, no trabalho dos citados autores foram utilizados materiais de área superficial específica com valores de 45 e $90 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para as fases monoclinica e hidratada, respectivamente.

HASHEMZADEH; RAHIMI; GAFFARINEJAD (2013) investigaram o efeito da fotodegradação de AM utilizando Nb_2O_5 comercial na fase monoclinica, utilizando $0,25 \text{ g}$ de catalisador em uma concentração de corante de 5 mg L^{-1} e encontraram $22 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ para o valor da constante cinética. O modelo linear de pseudo-primeira ordem também foi satisfatoriamente ajustado para os resultados de degradação de AM utilizando Nb_2O_5 em outros trabalhos da literatura (KHAIRNAR, S. D.; PATIL, M. R.; SHRIVASTAVA, V. S. J. I. J. O. C., 2018; TRONCOSO; TONETTO, 2021)

KUMARI, N. et al. (2020) mostraram em sua pesquisa que a fase cristalina do Nb_2O_5 utilizado como catalisador e sua área superficial específica influenciam muito na fotodegradação e, conseqüentemente, na constante cinética de pseudo-primeira ordem da reação de degradação.

5.6 Testes fotocatalíticos utilizando as membranas MFO-AP

Uma vez que não há na literatura trabalhos relatando a produção de membranas do tipo fibra oca utilizando Nb_2O_5 como material precursor aplicadas em processos de degradação fotocatalítica de corantes, os ensaios utilizando os catalisadores na fase livre foram tomados como norteadores para os testes realizados com as membranas MFO-AP e MFO-HI.

Os resultados com os catalisadores em fase livre mostraram que um aumento da concentração do corante na solução provocou uma redução na porcentagem de degradação. Sendo assim, os ensaios realizados com as membranas partiram de uma concentração inicial de 10 mg L^{-1} de AM, valor que apresentou maior porcentagem de degradação das moléculas do corante para ambos os catalisadores. O volume de reação inicial foi mantido em 0,5 L.

Os parâmetros investigados foram: influência do número de membranas utilizadas no processo (7 e 15 membranas com 6 cm de comprimento cada), efeito do pH (5 e 11) e utilização de recobrimento de OG sobre a superfície das membranas.

Ensaio prévios utilizando 7, 10 e 15 membranas foram realizados, de forma a se definir 7 e 15 membranas para os testes a serem investigados nesse trabalho. Para a determinação dos valores de pH foram realizados testes preliminares baseados em estudos da literatura (PATIL, B. N.; NAIK, D. B.; SHRIVASTAVA, V. S., 2011).

A partir dos resultados obtidos por MEV para as membranas e dos valores calculados para os diâmetros, 7 e 15 membranas MFO-AP apresentaram área superficial de cerca de $86,254 \pm 1,782 \text{ mm}^2$ e $184,831 \pm 1,821 \text{ mm}^2$, respectivamente. Esses valores foram obtidos a partir do software ImageJ e estimados levando-se em conta apenas a área da superfície externa das membranas.

Os resultados obtidos para os ensaios utilizando as membranas MFO-AP estão mostrados nas Figuras 40 e 41 e sumarizados na Tabela 11.

Na Figura 40 temos as análises realizadas mantendo-se um pH inicial de 5. Fica evidente que um aumento do número de membranas acarreta em uma redução do percentual de degradação do corante tanto para as amostras com OG quanto para as amostras sem. Um percentual de degradação final de 22,11% e 17,28% foi obtido para o uso de 7 e 15 membranas sem OG, respectivamente, enquanto que com a deposição do OG o percentual de degradação foi de 47,83% e 28,72% para 7 e 15 membranas MFO-AP, respectivamente.

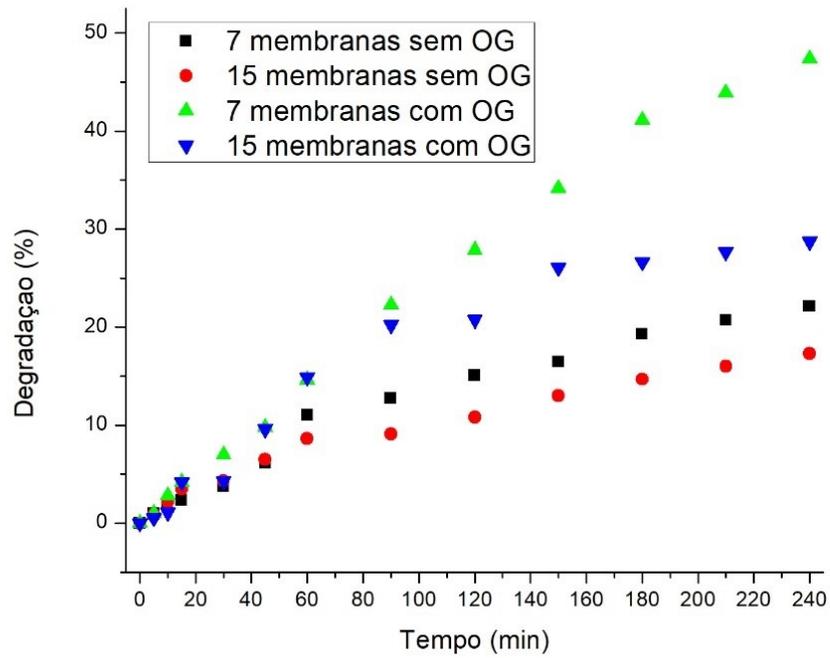


Figura 40: Degradação do corante azul de metileno utilizando 7 e 15 membranas MFO-AP com e sem deposição de OG e pH 5.

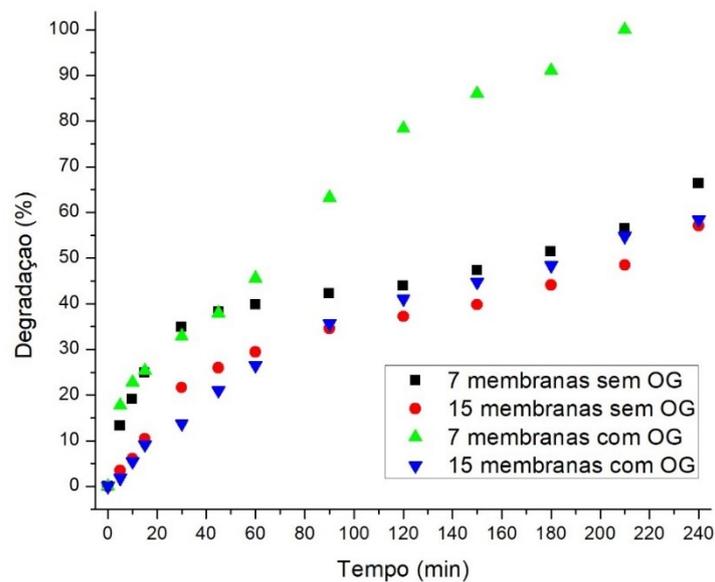


Figura 41: Degradação do corante azul de metileno utilizando 7 e 15 membranas MFO-AP com e sem deposição de OG e pH 11.

Tabela 11: Porcentagem de degradação do corante azul de metileno utilizando membranas MFO-AP nos pH 5 e 11 com e sem deposição de OG.

	pH 5		pH 11	
	Deposição de OG	Sem deposição de OG	Deposição de OG	Sem deposição de OG
7 membranas MFO-AP	47,83	22,11	100	66,37
15 membranas MFO-AP	28,72	17,28	58,43	57,13

SOUZA, R. P. et al. (2016) também observaram em seus estudos que a adição excessiva de catalisador causou um efeito negativo na degradação. A velocidade de reação tornou-se independente da massa de catalisador utilizada fazendo com que nem todas as partículas pudessem ser irradiadas, levando à supressão ou inibição do mecanismo de fotocatalise (RODRIGUES et al., 2008).

Na Figura 41, na qual são mostrados os resultados para os testes a um pH 11, também é evidente que o uso de 7 membranas resultou em maiores porcentagens de degradação do corante, conforme sumarizado na Tabela 11. Novamente, o uso do OG aumentou a eficiência do processo de degradação, sendo que quando 7 membranas MFO-AP foram utilizadas houve 100% de degradação do corante após 210 min de experimento.

Comparando os resultados obtidos entre as Figuras 40 e 41 fica evidente, também, a influência do pH nos ensaios. Os testes realizados em pH 11 apresentaram maiores porcentagens de degradação quando comparados aos resultados obtidos em pH 5 sobre as mesmas condições. Este efeito pode ser atribuído à geração mais eficiente de radicais hidroxila por Nb_2O_5 quando em uma concentração crescente de íons hidróxido (PATIL, B. N.; NAIK, D.; SHRIVASTAVA, V. J. D., 2011).

ZHANG, D. et al. (2019) produziram membranas compostas por PVDF/OG/ZnO e os resultados mostraram que a degradação de AM em meio mais básico (pH 9,5) foi maior do que em meio ácido (pH 3,5). Os autores associaram a maior eficiência na degradação do corante em meio alcalino pela maior quantidade de radicais $\cdot OH$ na solução em condições básicas, o que faz aumentar a quantidade de grupos OH^- adsorvidos na superfície do catalisador, aumentando a eficiência do processo de fotodegradação.

De acordo com a literatura o corante AM pode ser adsorvido muito melhor em meio básico em comparação com meio ácido devido a sua natureza catiônica. Em meio ácido há

uma grande quantidade de íons de hidrogênio na solução e as moléculas do corante disputam os sítios vazios da superfície do catalisador com esse excesso de íons (HUANG, T. et al., 2019).

Em relação ao uso do OG como material dopante junto ao Nb₂O₅ das membranas observa-se que há um aumento significativo nos valores obtidos para a degradação do corante. A deposição da camada de OG foi suficiente para funcionar como depósito e carreador de elétrons, de forma a aumentar a eficiência da fotodegradação do corante. Houve um aumento percentual na degradação do AM de cerca 114% em comparação com os resultados obtidos para o uso de 7 membranas e um aumento de cerca de 66% quando 15 membranas foram utilizadas.

A utilização de OG em sistemas de degradação fotocatalítica vem sendo sistematicamente investigada (OJHA; THAREJA, 2020). No processo de fotodegradação tanto a radiação proveniente de luz solar quanto de luz UV geram cargas na superfície do catalisador. Quando isso acontece o OG atua como um reservatório de elétrons sendo que os elétrons presentes em sua superfície reagem com o oxigênio dissolvido ou o oxigênio adsorvido para formar radicais superóxidos, participando e melhorando a eficiência de vários processos de degradação fotocatalítica (NIU et al., 2018; RAJENDER; KUMAR; GIRI, 2018; PADMANABHAN et al., 2021).

NGUYEN et al. (2020) investigaram a degradação dos corantes azul de metileno, rodamina B e alaranjado de metila a partir dos catalisadores TiO₂, ZnO, TiO₂/ZnO e TiO₂/ZnO/OG e observaram que a eficiência do processo fotocatalítico foi melhorada após adição de OG, que levou à diminuição da energia de *band gap* dos materiais e provocou um aumento da absorção de luz por mais tempo.

GAO; HU; MI (2014) analisaram a performance de membranas poliméricas produzidas a partir de polissulfona modificadas pela deposição de TiO₂ e OG sobre suas superfícies para a degradação do corante AM sobre incidência de radiação UV e solar. As membranas modificadas por TiO₂-OG exibiram um aumento significativo na cinética de reação de degradação do corante tanto sobre radiação UV (cerca de 60-80% mais rápida) quanto solar (3-4 vezes mais rápida).

Por meio dos resultados obtidos é possível inferir que o processo de deposição da camada de OG sobre a superfície da membrana foi responsável por aumentar o efeito de fotodegradação do corante.

5.7 Testes fotocatalíticos utilizando as membranas MFO-HI

Segundo a literatura membranas de polietersulfona possuem superfície negativamente carregada capaz de se combinar, por meio de atrações eletrostáticas, com as moléculas do corante AM, adsorvendo-o (ZHENG, L. et al., 2009). Por isso, quando ensaios de degradação do corante foram testados utilizando a membrana MFO-HI sem o recobrimento de OG o AM foi adsorvido completamente na membrana, tornando impraticável testes de modo a estudar efeitos da fotocatalise (Figura 42). Por outro lado, quando recobertas com o OG as membranas não exibiram a adsorção do AM. Sendo assim, foram realizados testes apenas com as membranas MFO-HI recobertas por OG.

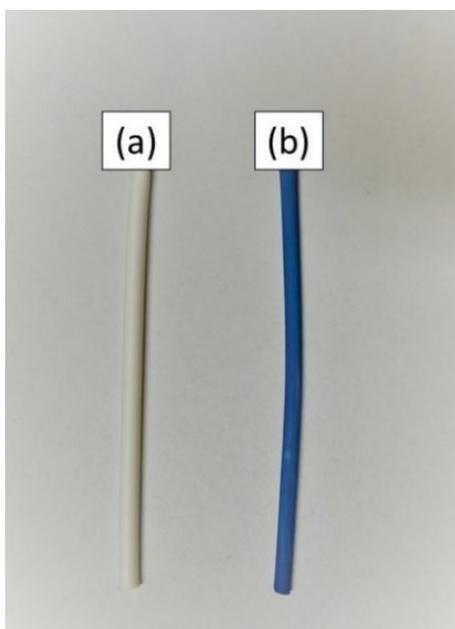


Figura 42: (a) MFO-HI e (b) MFO-HI adsorvida com azul de metileno.

Dos resultados obtidos com as análises para a membrana MFO-AP ficou evidente a influência do pH e do uso do recobrimento de OG no percentual de fotodegradação das moléculas de azul de metileno utilizando radiação UVC. Sendo assim, os ensaios fotocatalíticos para a membrana MFO-HI foram conduzidos com pH 11 e com a deposição de OG sobre a superfície das membranas.

A quantidade de massa de catalisador empregada nos processos de fotocatalise é um dos parâmetros que mais interfere na eficiência da degradação. Por isso, como a estrutura das membranas MFO-HI apresenta polímero além do catalisador, foi investigada também a influência do número de membranas no processo de fotodegradação.

A partir dos valores calculados para os diâmetros das membranas nas imagens obtidas por MEV, 7 e 15 membranas MFO-HI apresentaram área superficial de cerca de $105,562 \pm 1,978 \text{ mm}^2$ e $226,232 \pm 2,142 \text{ mm}^2$, respectivamente.

O volume inicial de solução testado também foi de 0,5 L, com um controle de temperatura a 25°C . Os resultados estão apresentados na Figura 43 e na Tabela 12.

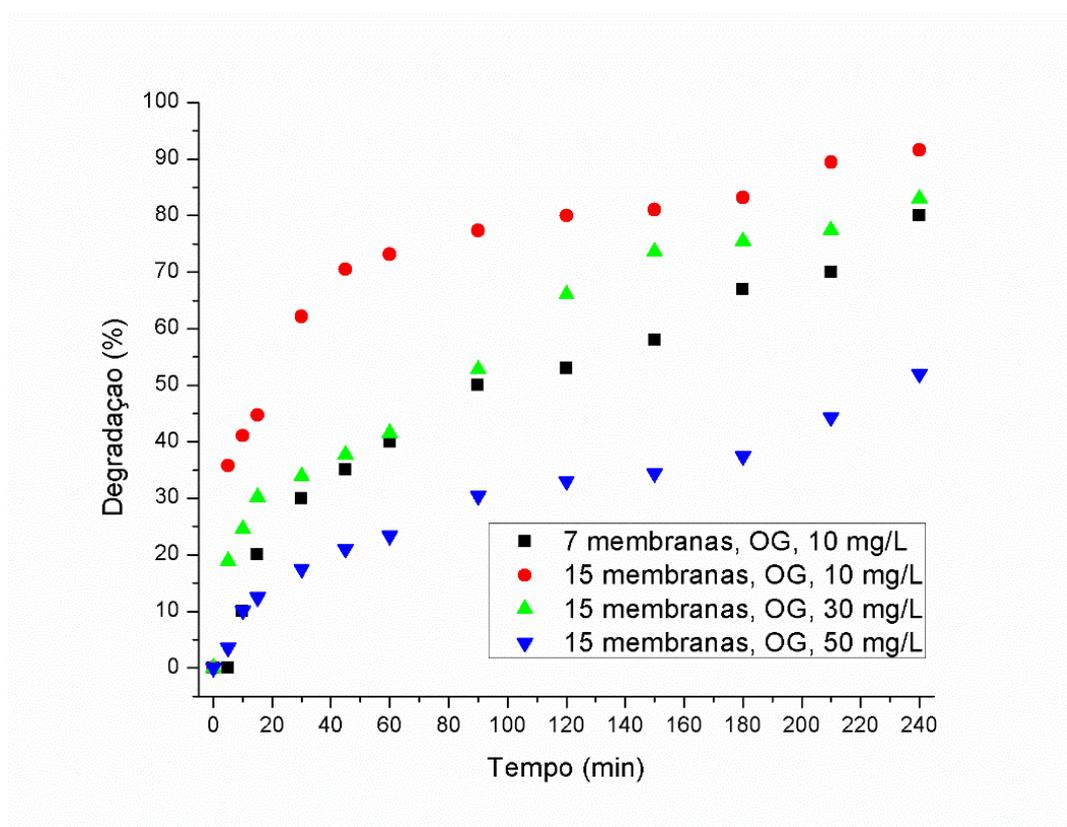


Figura 43: Degradação do corante azul de metileno utilizando 7 e 15 membranas MFO-HI com deposição de OG e pH 11.

Tabela 12: Porcentagem de degradação do corante azul de metileno nas concentrações 10, 30 e 50 mg L^{-1} utilizando membranas com deposição de OG e pH 11.

	Concentração azul de metileno (mg L^{-1})	Degradação (%)
7 membranas MFO-HI	10	80
15 membranas MFO-HI	10	92
	30	83
	50	52

Diferentemente dos resultados com os testes das membranas MFO-AP, os ensaios com as membranas MFO-HI apresentaram uma maior fotodegradação quando 15

membranas foram utilizadas. Isso pode ser associado ao fato de as membranas MFO-AP serem constituídas inteiramente de Nb_2O_5 , enquanto que as membranas MFO-HI apresentam polímero em sua composição, necessitando de uma maior quantidade de membranas de forma a se obter uma maior massa de catalisador e, com isso, uma maior porcentagem de degradação de AM.

RACHEL, A.; SUBRAHMANYAM, M.; BOULE, P. J. A. C. B. E. (2002) também perceberam que ao imobilizar o catalisador na matriz utilizada para produção de membranas houve uma menor área superficial do catalisador, levando a uma menor atividade fotocatalítica e, conseqüentemente, a uma menor degradação do poluente.

O uso de um sistema unificado constituído por fotocatalisadores imobilizados na matriz de membranas supera o problema de recuperação do material após o processo de degradação, uma vez que essa é uma etapa difícil e dispendiosa do processo. Entretanto, a imobilização do catalisador na matriz apresenta como deficiência a redução da área superficial do catalisador, o que leva a uma menor atividade fotocatalítica e menor eficiência no processo de degradação (SUBRAMANIAM et al., 2019).

Por outro lado, conforme os resultados obtidos para a membrana MFO-HI, o uso de uma maior quantidade de membranas pode suprir a baixa área superficial apresentada pelo catalisador quando imobilizado na matriz da membrana, promovendo uma taxa de degradação fotocatalítica mais elevada. SIMONE et al. (2017) produziram membranas compostas do tipo fibra oca incorporando partículas de TiO_2 na suspensão polimérica de PES antes do processo de extrusão, de forma a obter o catalisador imobilizado em sua matriz. Os resultados mostraram uma degradação do corante AM de mais de 95% incorporado a um processo de filtração com um fluxo de $50-70 L m^{-2} h^{-1}$ por meio de radiação de uma lâmpada UVA de 18W.

Da mesma forma que para os resultados obtidos com as membranas MFO-AP, a deposição de OG provocou um aumento na eficiência do processo fotocatalítico nas membranas MFO-HI. Quando 7 membranas foram utilizadas houve a degradação de 80% do corante, ao passo que quando 15 membranas foram usadas a degradação do AM foi de 91,6%.

Analisando o efeito do aumento da concentração de corante é visível que a eficiência da degradação das moléculas diminui com o aumento da concentração do AM. Resultado semelhante foi observado para a utilização dos catalisadores em estado livre.

5.8 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para as membranas MFO-AP e MFO-HI

De forma a entender melhor o comportamento cinético dos processos de fotodegradação, os modelos de pseudo-primeira ordem linear e não linear também foram utilizados para descrever os ensaios utilizando as membranas MFO-AP e MFO-HI nas concentrações de 10, 30 e 50 mg L⁻¹ de AM. Para isso, as condições escolhidas para as membranas MFO-AP foram: 7 membranas com deposição de OG e pH 11. Já para as membranas MFO-HI as condições foram de 15 membranas com deposição de OG e pH 11. Os resultados obtidos estão mostrados nas Figura 44, 45, 46 e 47, sendo sumarizados na Tabela 13.

Tabela 13: Constantes de pseudo-primeira ordem para os sistemas utilizando as membranas MFO-AP e MFO-HI.

Amostra	Número de membranas	C ₀ (mg L ⁻¹)	Ajuste linear		Ajuste não linear	
			(k _{app}) (min ⁻¹)	R ²	(k _{app}) (min ⁻¹)	R ²
MFO-HI	15	10	0,0115 ± 5,2212E-4	0,97	0,0119 ± 6,2878E-4	0,96
		30	0,0067 ± 2,8541E-4	0,98	0,0061 ± 4,1643E-4	0,95
		50	0,0029 ± 1,5637E-4	0,98	0,0022 ± 1,1942E-5	0,99
MFO-AP	7	10	0,0128 ± 3,5865E-4	0,99	0,0098 ± 3,7019E-4	0,93
		30	0,0077 ± 2,4993E-4	0,98	0,0079 ± 4,3706E-4	0,97
		50	0,0021 ± 4,6042E-5	0,99	0,0026 ± 2,3452E-4	0,94

As curvas ln (C₀/C), assim como para os testes com os catalisadores em fase livre, também evidenciaram uma relação linear com o tempo de reação para as análises e apresentaram valores de R² próximos de 1 para as amostras testadas. O ajuste não linear para as constantes de pseudo-primeira ordem mostrou resultados para o coeficiente de determinação que variam entre 0,93 a 0,99. Assim sendo, a partir dos valores obtidos para R² pode-se inferir que o modelo linear apresentou um melhor ajuste dos parâmetros do que o modelo não linearizado.

Pode-se perceber pelos resultados apresentados na Tabela 13 que um aumento na concentração de AM provoca uma redução na constante cinética de reação dos modelos propostos para ambas as membranas testadas, sendo que as constantes para a membrana MFO-AP foram as que apresentaram menores valores. Tais resultados estão condizentes

com os resultados obtidos a partir dos experimentos de degradação realizados, onde maiores percentuais de degradação das moléculas de AM foram obtidos para uma concentração inicial de corante de 10 mg L⁻¹ utilizando Nb₂O₅ HI com catalisador.

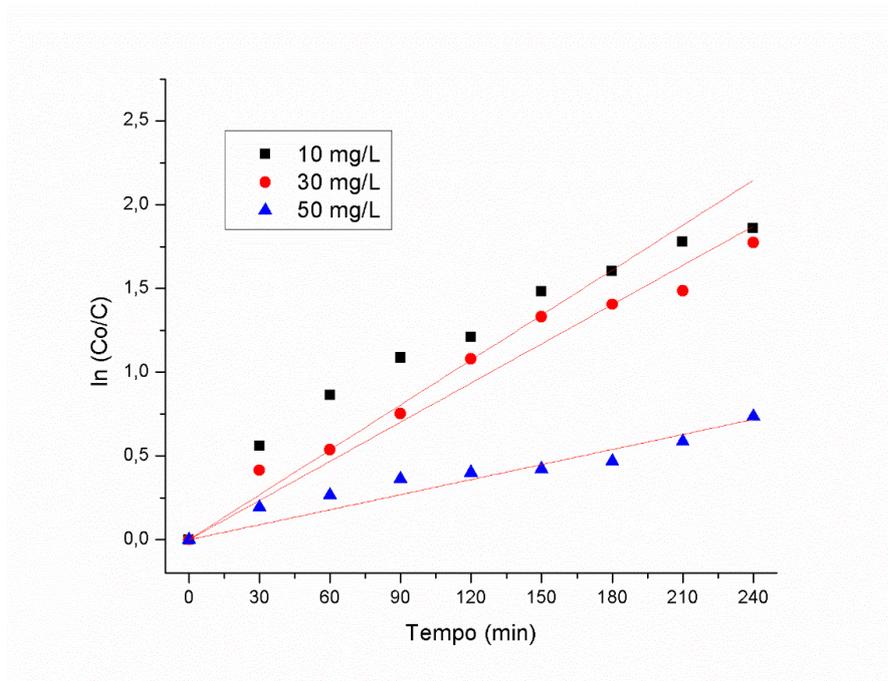


Figura 44: Ajuste linear de pseudo-primeira ordem para as membranas MFO-AP e pH 11.

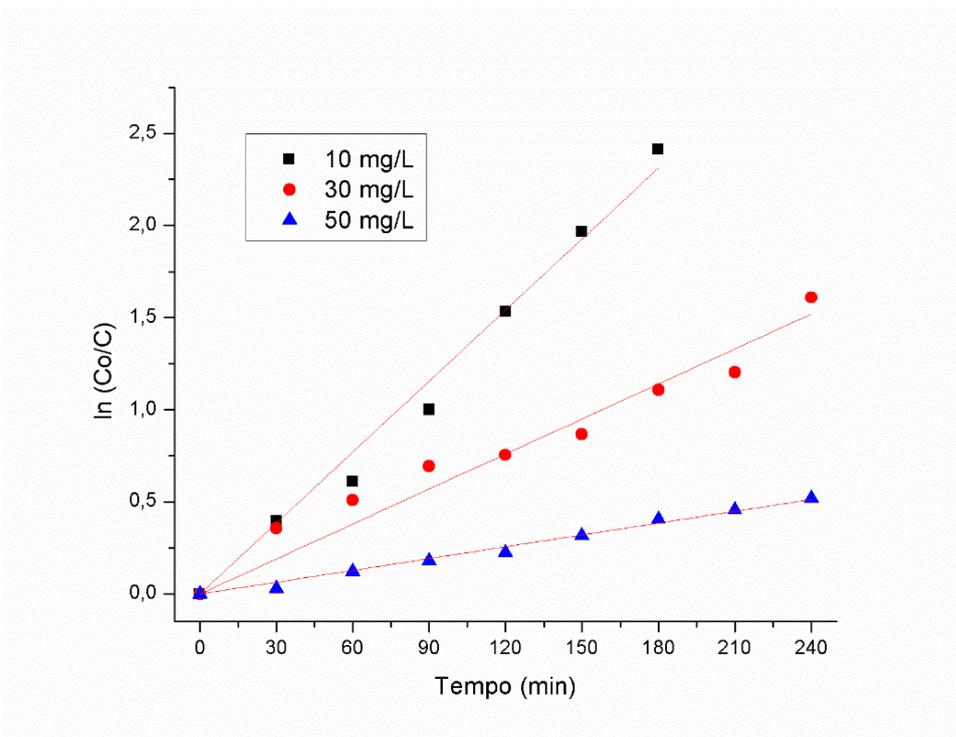


Figura 45: Ajuste linear de pseudo-primeira ordem para as membranas MFO-HI e pH 11.

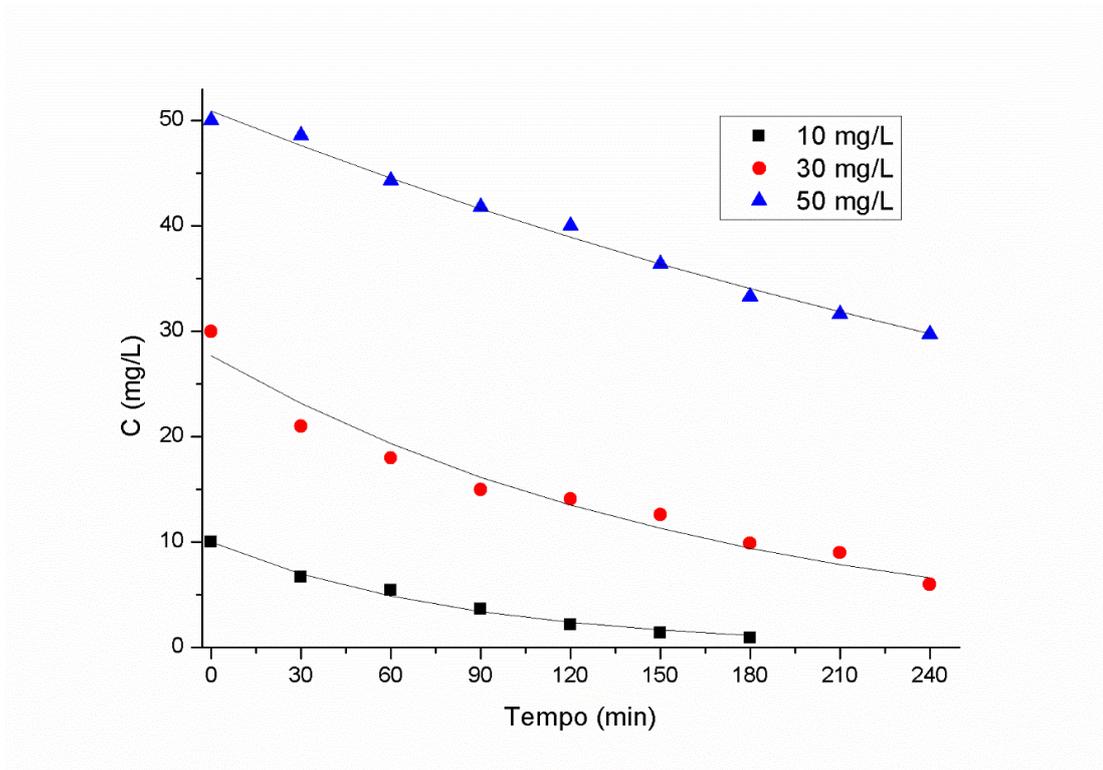


Figura 46: Ajuste não linear de pseudo-primeira ordem para as membranas MFO-AP e pH 11.

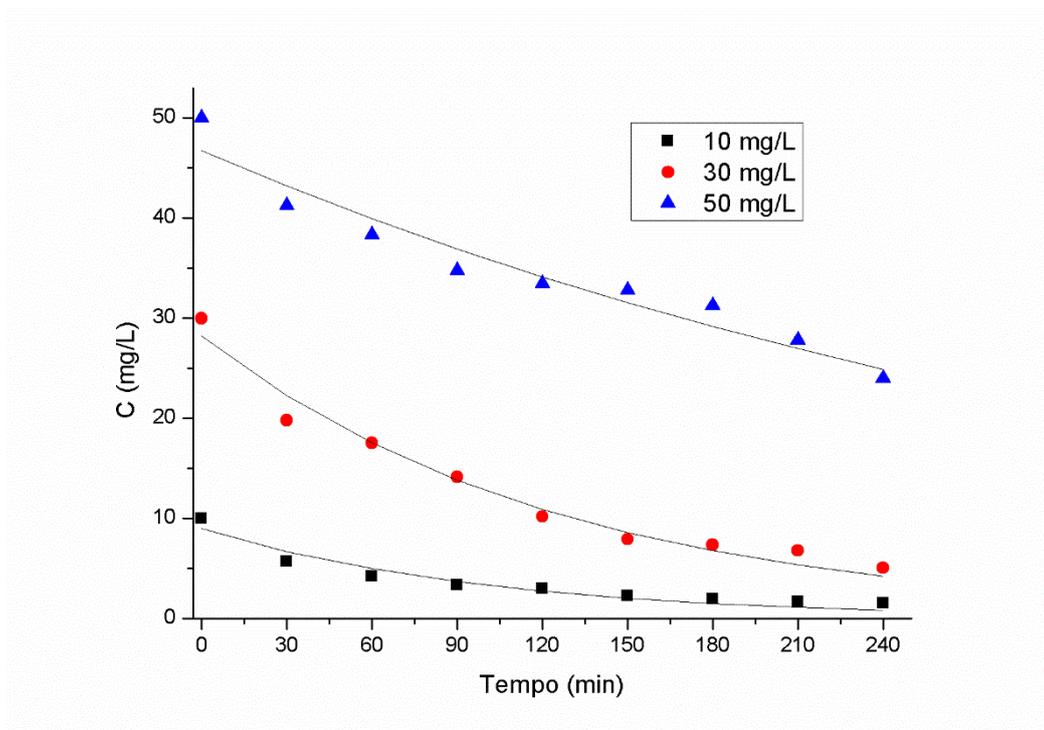


Figura 47: Ajuste não linear de pseudo-primeira ordem para as membranas MFO-HI e pH 11.

Comparando os resultados da Tabela 13 para as constantes cinéticas do tipo primeira-ordem das membranas com os resultados dos pós, a membrana MFO-AP apresentou uma constante maior ($0,0128 \pm 3,5865E-4 \text{ min}^{-1}$) quando comparada com a constante para o teste utilizando 1,0 g do pó Nb_2O_5 -AP ($0,003 \pm 2,26192 E-4 \text{ min}^{-1}$). O resultado está condizente, uma vez que os testes com as membranas MFO-AP apresentaram uma maior degradação do corante azul de metileno do que os testes fotocatalíticos utilizando o pó em fase livre.

Por outro lado, as membranas MFO-HI apresentaram uma constante menor ($0,011 \pm 1,01 E-3 \text{ min}^{-1}$) quando comparada com a constante do pó Nb_2O_5 HI ($0,026 \pm 1,11 E-3 \text{ min}^{-1}$) para um ensaio utilizando 0,5 g do material. Esse resultado também está de acordo com o esperado para os resultados obtidos, uma vez que o pó Nb_2O_5 HI apresentou uma degradação de 100% do AM em 120 min de experimento, enquanto que nos testes com as membranas houve uma degradação de 92,0 % após 240 min da investigação.

5.9 Reutilização das membranas MFO-AP e MFO-HI

Uma vez que a reutilização das membranas pode ser um importante indicador de avaliação para sua potencial aplicação em sistemas de fotorreatores de membranas, foram realizados ciclos de reuso das membranas já utilizadas. As 7 membranas MFO-AP cobertas com OG e as 15 membranas MFO-HI também cobertas com OG foram reutilizadas por mais três ciclos sob condições de pH 11,0 e concentração de AM de 10 mg L^{-1} . Tais parâmetros foram os escolhidos por serem os que apresentaram maiores porcentagens de degradação das moléculas de corante. Os resultados estão mostrados nas Figuras 48 e 49.

Como pode ser observado na Figura 48 para as membranas MFO-AP, mesmo após os 3 ciclos de reuso as membranas apresentaram capacidade de degradação de 90 %, o que representa uma perda de 10% quando comparada com a capacidade de degradação do AM do seu primeiro uso.

Em relação às membranas MFO-HI, quando comparados os percentuais de degradação do primeiro uso (92%) com a porcentagem degradada ao fim do quarto ciclo (83%), tem-se uma perda da capacidade de degradação das membranas de cerca de 9,8%.

Os resultados demonstram que a camada de deposição de OG foi eficiente e manteve-se estável e aderida à superfície das membranas mesmo depois de 4 ensaios de degradação fotocatalítica para as membranas MFO-AP e MFO-HI. Isso evidencia que as membranas produzidas podem ser viáveis para serem empregadas em aplicações que requeiram a sua utilização por vários ciclos.

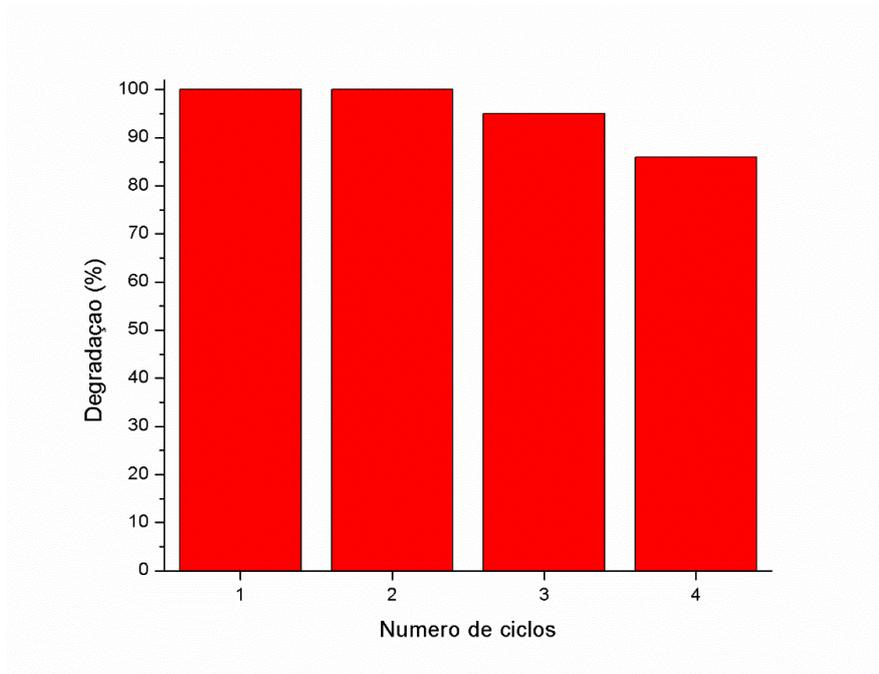


Figura 48: Degradação fotocatalítica do azul de metileno utilizando 7 membranas MFO-AP com recobrimento de OG após 4 ciclos: pH 11, concentração inicial de azul de metileno de 10 mg L⁻¹.

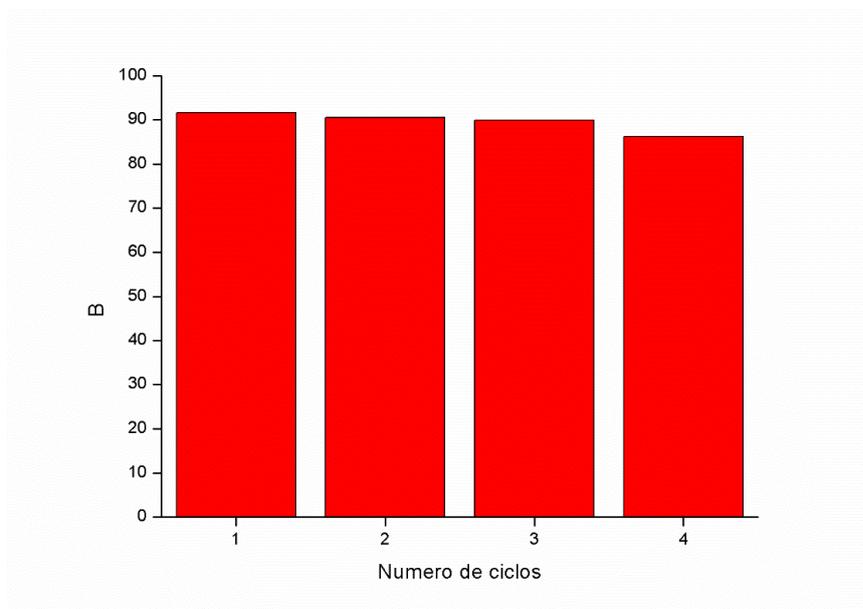


Figura 49: Degradação fotocatalítica do azul de metileno utilizando 15 membranas MFO-HI com recobrimento de OG após 4 ciclos: pH 11, concentração inicial de azul de metileno de 10 mg L⁻¹.

De acordo com a literatura, é de se esperar uma perda na eficiência do processo de degradação fotocatalítica com o a reutilização dos catalisadores. Segundo trabalho de RAO; SUBRAHMANYAM; BOULE (2004), a diminuição da eficiência da fotocatalise quando se utilizam catalisadores imobilizados pode ser causada tanto pela eliminação de algumas

partículas da superfície do catalisador durante a utilização quanto pela incrustação (*fouling*) da superfície do catalisador pela formação de subprodutos durante o curso do processo de degradação. Esse efeito pode ser minimizado quando esses subprodutos são destruídos, porém é difícil controlar sua completa eliminação.

JANANI et al. (2016) analisaram a capacidade regenerativa do uso de catalisador composto de óxido de grafeno-oxibrometo de bismuto magneticamente reduzido na degradação do azul de metileno. Os resultados mostraram uma eficiência na degradação do corante de 84,87%, 82,07% e 81,96% para o primeiro, segundo e terceiro ciclos, respectivamente para duas horas de experimento a uma concentração inicial de 50 mg L⁻¹ de AM. Pelo fato de o catalisador ter sido utilizado disperso na solução, uma etapa de recuperação do material a partir da utilização de um ímã e posterior lavagem do catalisador com etanol dissolvido em água se fez necessária entre um ciclo e outro para promover sua regeneração eficiente. A utilização de catalisadores imobilizados em membranas faz com que a etapa de regeneração seja desnecessária, implicando em uma facilidade operacional do processo de fotodegradação.

ZHANG, R. et al. (2021) investigaram por 5 vezes a reutilização de membranas nanofibras compostas Poliacrilonitrila(PAN)/β-ciclodextrina(β-CD)/TiO₂/OG para degradação dos corantes AM e alaranjado de metila. Durante os três primeiros ciclos, a eficiência de degradação do AM e do alaranjado de metila foi mantida em 80%, sendo que diminuiu para 68,42% e 65,13% após o quarto e quinto ciclo, respectivamente. Os autores atribuíram a redução na taxa de degradação à perda de partes das membranas durante os testes e à redução de massa na recuperação de TiO₂ durante os ensaios.

RACHEL, A.; SUBRAHMANYAM, M.; BOULE, P. (2002) investigaram a eficiência fotocatalítica do TiO₂ imobilizado em vários suportes (vidro, cimento e fibras inorgânicas), usando diferentes técnicas (*sputtering*, *sol-gel*, *dip-coating*) e compararam com a eficiência fotocatalítica do TiO₂ em suspensão e perceberam que em todos os casos a fixação de TiO₂ nos suportes sólidos reduziu sensivelmente a eficiência fotocatalítica do material.

Uma apresentação geral dos resultados obtidos para o processo de degradação fotocatalítica utilizando os catalisadores Nb₂O₅ AP e Nb₂O₅ HP e as membranas MFO-AP e MFO-HI pode ser observada na Tabela 14.

Tabela 14: Visão geral dos resultados para o processo de degradação fotocatalítica do AM utilizando os catalisadores Nb₂O₅ AP e Nb₂O₅ HP e as membranas MFO-AP e MFO-HI.

Amostra	Dosagem	pH	C ₀ (mg L ⁻¹)	Degradação (%)	k _{app} (min ⁻¹)	R ²
Nb ₂ O ₅ AP	0,5 g	5	10	50,8	0,0034 ± 3,8139E-5	0,97
			30	12,1	0,0007 ± 1,9901E-5	0,98
			50	10,8	0,0004 ± 1,9495 E-4	0,97
	1 g	5	10	60,1	0,0041 ± 2,1147 E-4	0,98
			30	22,4	0,0008 ± 6,0368E-5	0,96
			50	17,9	0,0008 ± 3,06612E-5	0,99
Nb ₂ O ₅ HI	0,5 g	5	10	100	0,0281 ± 3,8277 E-4	0,99
			30	32,2	0,0017 ± 1,1656 E-4	0,97
			50	26,7	0,0010 ± 2,2951 E-5	0,98
	1 g	5	10	100	0,0372 ± 2,314 E-3	0,98
			30	90,2	0,011 ± 6,5641 E-4	0,97
			50	35,5	0,0017 ± 8,3623E-5	0,98
MFO-AP	7 membranas sem OG	5	10	22,11	-	-
		11		66,37	-	-
	7 membranas com OG	5	10	47,83	-	-
		11		100	0,0128 ± 3,5865E-4	0,99
	15 membranas sem OG	5	10	17,28	-	-
		11	10	28,72	-	-
	15 membranas com OG	5	10	57,13	-	-
		11	30	58,43	-	-
MFO-HI	7 membranas com OG	11	10	80	-	-
	15 membranas com OG	11	10	92	0,0115 ± 5,2212E-4	0,97
			30	83	0,0067 ± 2,8541E-4	0,98
			50	52	0,0029 ± 1,5637E-4	0,98

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA ETAPAS FUTURAS

6.1 Conclusões

O processo de moagem por via úmida utilizado para reduzir o tamanho das partículas dos pós Nb_2O_5 foi eficiente, promovendo uma redução do tamanho médio de partícula que foi confirmado pelas análises de distribuição do tamanho de partícula por difração de laser e pela análise da área superficial específica.

As caracterizações dos pós por meio de análises de DRX e espectroscopia Raman evidenciaram a fase amorfa para o pó Nb_2O_5 hidratado e uma estrutura monoclinica para o pó Nb_2O_5 de alta pureza.

Foi possível produzir membranas com geometria do tipo fibra oca utilizando como material de partida os pós de Nb_2O_5 . Vazões de 15 e 25 mL min^{-1} para a suspensão cerâmica e o líquido coagulante interno, respectivamente, produziram membranas com um contorno interno deformado, enquanto que vazões de 10 e 15 mL min^{-1} formaram membranas com estrutura regular.

Por meio de imagens obtidas por MEV foi observado que as membranas MFO-AP apresentaram microcanais que se originaram a partir da parte interna, indo em um sentido radial em direção à parte externa das membranas. Já nas membranas MFO-HI os microcanais puderam ser observados partindo das superfícies externa e interna, em direção ao centro da parede das membranas. Esses resultados evidenciaram que a diferença de fase cristalina do pó Nb_2O_5 , a composição da suspensão cerâmica e os parâmetros utilizados no processo de extrusão afetaram a morfologia das membranas do tipo fibra oca produzidas.

A eficiência do processo de degradação fotocatalítica do corante azul de metileno foi maior para o pó Nb_2O_5 de fase amorfa do que para o de estrutura monoclinica nos ensaios utilizando os catalisadores em fase livre. Os resultados evidenciaram a influência da estrutura do Nb_2O_5 e da área superficial específica nos ensaios de fotocatalise.

A cinética de degradação dos pós mostrou que um aumento da concentração do AM provocou uma redução na taxa de degradação do corante tanto para o pó Nb_2O_5 de fase amorfa quanto para o de fase monoclinica. Maiores taxas de degradação foram observadas para a concentração de 10 mg L^{-1} do que para as concentrações de 30 e 50 mg L^{-1} de AM.

O melhor desempenho na degradação do corante para as membranas MFO-AP foi obtido quando 7 membranas com recobrimento de OG foram utilizadas em uma solução de AM de concentração inicial de 10 mg L^{-1} em pH 11. Houve 100% de degradação do corante após 210 min de experimento.

O recobrimento de OG sobre as membranas MFO-AP provocou um aumento significativo na taxa de degradação do AM. Foi observado um aumento percentual de cerca 114% para os resultados obtidos usando-se 7 membranas e um aumento de cerca de 66% quando 15 membranas foram utilizadas.

Os testes fotocatalíticos para as membranas MFO-HI apresentaram maior degradação do AM quando 15 membranas foram utilizadas ao invés de 7, evidenciando a influência da quantidade de massa de catalisador no processo de fotodegradação.

A maior taxa de degradação utilizando as membranas MFO-HI foi de 92%, obtida utilizando-se 15 membranas recobertas com OG, pH 11 e concentração de 10 mg L^{-1} de AM.

O reuso das membranas MFO-AP e MFO-HI mostraram uma redução na porcentagem de degradação, em comparação com o primeiro ensaio, de cerca de 10% ao final do quarto ciclo de reuso, para ambas as membranas. Esses resultados evidenciam a potencial aplicabilidade das membranas MFO-AP e MFO-HI em processos que necessitem de várias etapas.

6.1 Sugestões para etapas futuras

- Propor a utilização das membranas MFO-AP e MFO-HI em um sistema de reator de membranas que envolva, ao mesmo tempo, um processo de fotocatalise e de filtração de poluentes orgânicos através das membranas.
- Investigar o uso das membranas MFO-AP e MFO-HI na degradação de outros compostos orgânicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABA, N. F. D.; CHONG, J. Y.; WANG, B.; MATTEVI, C.; LI, K. J. J. O. M. S. Graphene oxide membranes on ceramic hollow fibers—Microstructural stability and nanofiltration performance. **Journal of Membrane Science**, v. 484, n., p. 87-94, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.03.001>.

ADDAD, J. C.; PANINE, P. Pore generation in asymmetric polymeric membranes Correlation with solvent mobilities. **Polymer Bulletin**, v. 42, n. 3, p. 345-352, 1999. <https://doi.org/10.1007/s002890050473>.

AHMED, M. B.; ZHOU, J. L.; NGO, H. H.; GUO, W.; THOMAIDIS, N. S.; XU, J. J. J. O. H. M. Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: a critical review. **Journal of Hazardous Materials** v. 323, n., p. 274-298, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.045>.

ANNAMALAI, S.; SHIN, W. S. Efficient degradation of trimethoprim with ball-milled nitrogen-doped biochar catalyst via persulfate activation. **Chemical Engineering Journal**, v. 440, n., p. 135815, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135815>.

ARZANI, F. A.; RIBEIRO NETO, A. C.; TERRA, N. M.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. J. E. P.; ENERGY, S. Influence of external mass transfer and support resistances for hydrogen permeation through composite palladium membranes. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, v., n., p. e13692, 2021. <https://doi.org/10.1002/ep.13692>.

AZIZ, F. F. A.; JALIL, A. A.; TRIWAHYONO, S.; MOHAMED, M. Controllable structure of fibrous SiO₂-ZSM-5 support decorated with TiO₂ catalysts for enhanced photodegradation of paracetamol. **Applied Surface Science**, v. 455, n., p. 84-95, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.183>.

BACH, D. **EELS investigations of stoichiometric niobium oxides and niobium-based capacitors**. Verlag nicht ermittelbar, 2009. <https://doi.org/10.5445/IR/1000012945>.

BALACHANDRAN, U.; EROR, N. G. Raman spectrum of the high temperature form of Nb₂O₅. **Journal of Materials Science Letters**, v. 1, n. 9, p. 374-376, 1982. <https://doi.org/10.1007/BF00724842>.

BESSA, L. P.; DE PAULO FERREIRA, E.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. M. J. J. O. T. E. C. S. Air-sintered silicon (Si)-bonded silicon carbide (SiC) hollow fiber membranes for oil/water separation. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 42, n. 2, p. 402-411, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.08.025>.

BIELAŃSKI, A.; NAJBAR, M. J. J. O. C. Adsorption species of oxygen on the surfaces of transition metal oxides. **Journal of Catalysis**, v. 25, n. 3, p. 398-406, 1972. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(72\)90241-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(72)90241-2).

BRAYNER, R.; BOZON-VERDURAZ, F. Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: morphology, structure, defects and quantum size effect. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, n. 7, p. 1457-1466, 2003. <https://doi.org/10.1039/B210055J>.

BT ISHAK, N. F.; HASHIM, N.; OTHMAN, M. H. Antifouling properties of hollow fibre alumina membrane incorporated with graphene oxide frameworks. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n., p. 104059, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104059>.

CHAN, X.; PU, T.; CHEN, X.; JAMES, A.; LEE, J.; PARISE, J. B.; KIM, D. H.; KIM, T. Effect of niobium oxide phase on the furfuryl alcohol dehydration. **Catalysis Communications**, v. 97, n., p. 65-69, 2017a. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.04.019>.

CHENG, H.; WANG, J.; ZHAO, Y.; HAN, X. Effect of phase composition, morphology, and specific surface area on the photocatalytic activity of TiO₂ nanomaterials. **RSC Advances**, v. 4, n. 87, p. 47031-47038, 2014. <https://doi.org/10.1039/C4RA05509H>.

CUI, Y.; YANG, L.; MENG, M.; ZHANG, Q.; LI, B.; WU, Y.; ZHANG, Y.; LANG, J.; LI, C. J. K. J. O. C. E. Facile preparation of antifouling g-C₃N₄/Ag₃PO₄ nanocomposite photocatalytic polyvinylidene fluoride membranes for effective removal of rhodamine B. **Korean Journal of Chemical Engineering** v. 36, n. 2, p. 236-247, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11814-018-0207-5>.

DA SILVA, A. L.; MUCHE, D. N. F.; DEY, S.; HOTZA, D.; CASTRO, R. H. R. Photocatalytic Nb₂O₅-doped TiO₂ nanoparticles for glazed ceramic tiles. **Ceramics International**, v. 42, n. 4, p. 5113-5122, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.12.029>

DADVAR, E.; KALANTARY, R. R.; AHMAD PANAHI, H.; PEYRAVI, M. J. J. O. C. Efficiency of polymeric membrane graphene oxide-TiO₂ for removal of azo dye. **Journal of Chemistry**, v. 2017, n., p., 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/6217987>.

DANA, J. D.; HURLBUT JR, C. Manual de Mineralogia, vol. 2. **Livros Técnicos e Científicos Editora SA, Rio de Janeiro**, v., n., p., 1974.

DANISH, M.; PANDEY, A. J. J. O. M. S. M. I. E. Influence of thickness and calcination under ammonia gas flow on topographical, optical and photocatalytic properties of Nb₂O₅ thin films prepared by sol-gel: a comparative study. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 7, p. 6939-6946, 2016. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4648-5>.

DE CARVALHO, G. S. G.; DE SIQUEIRA, M. M.; DO NASCIMENTO, M. P.; DE OLIVEIRA, M. A. L.; AMARANTE, G. W. J. H. Nb₂O₅ supported in mixed oxides catalyzed mineralization process of methylene blue. **Heliyon**, v. 6, n. 6, p. e04128, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04128>.

DE GISI, S.; LOFRANO, G.; GRASSI, M.; NOTARNICOLA, M. J. S. M.; TECHNOLOGIES. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 9, n., p. 10-40, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2016.06.002>.

DE JESUS, E. T.; MOREIRA, A. J.; SÁ, M. C.; FRESCHI, G. P. G.; JOYA, M. R.; LI, M. S.; PARIS, E. C. J. E. S.; RESEARCH, P. Potential of Nb₂O₅ nanofibers in photocatalytic degradation of organic pollutants. **J Environmental Science Paris, and Pollution Research**, v., n., p. 1-15, 2021. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-15435-8>.

DE MORAES, N. P.; BACANI, R.; DA SILVA, M. L. C. P.; CAMPOS, T. M. B.; THIM, G. P.; RODRIGUES, L. A. Effect of Nb/C ratio in the morphological, structural, optical and photocatalytic properties of novel and inexpensive Nb₂O₅/carbon xerogel composites. **Ceramics International**, v. 44, n. 6, p. 6645-6652, 2018a. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.073>.

DE MORAES, N. P.; SILVA, F. N.; DA SILVA, M. L. C. P.; CAMPOS, T. M. B.; THIM, G. P.; RODRIGUES, L. A. J. M. C.; PHYSICS. Methylene blue photodegradation employing hexagonal prism-shaped niobium oxide as heterogeneous catalyst: Effect of catalyst dosage, dye concentration, and radiation source. **Materials Chemistry and Physics**, v. 214, n., p. 95-106, 2018c. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.04.063>.

DE MORAES, N. P.; BACETTO, L. A.; PAIVA, L. K.; DOS SANTOS, G. S.; DA SILVA, M. L. C. P.; RODRIGUES, L. A. J. J. O. S.-G. S.; TECHNOLOGY. Novel and inexpensive Nb₂O₅/tannin-formaldehyde xerogel composites as substitutes for titanium dioxide in photocatalytic processes. **J Sol-Gel Sci Technol**, v. 89, n. 2, p. 571-585, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4905-6>.

DE MOURA SILVA, C. L.; RIBEIRO, S. R. F. L.; TERRA, N. M.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. M. J. I. J. O. H. E. Improved hydrogen permeation through thin Pd/Al₂O₃ composite membranes with graphene oxide as intermediate layer. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 43, p. 22990-23005, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.117>.

DE OLIVEIRA GUIDOLIN, T.; POSSOLLI, N. M.; POLLA, M. B.; WERMUTH, T. B.; DE OLIVEIRA, T. F.; ELLER, S.; MONTEDO, O. R. K.; ARCARO, S.; CECHINEL, M. A. P. J. J. O. C. P. Photocatalytic pathway on the degradation of methylene blue from aqueous solutions using magnetite nanoparticles. **Journal of Cleaner Production**, v. 318, n., p. 128556, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128556>.

DE PAULAA, L. F.; ALVESA, A. C.; ALVESA, H. C.; RIBEIROB, E. A.; MADURROC, A. G.; MADURROA, J. M. Diretrizes para a construção de um moinho de bolas para a moagem de sólidos em laboratórios. **Quim. Nova**, v. 37, n. 4, p. 736-739, 2014. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140114>.

DE PAULO FERREIRA, E.; BESSA, L. P.; DE SANTANA MAGALHÃES, F.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. M. J. J. O. T. E. C. S. Improved microstructure of asymmetric niobium pentoxide hollow fiber membranes. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, n. 7, p. 2436-2445, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.02.043>.

DO PRADO, N. T.; OLIVEIRA, L. C. A. Nanostructured niobium oxide synthesized by a new route using hydrothermal treatment: High efficiency in oxidation reactions. **Applied**

Catalysis B: Environmental, v. 205, n., p. 481-488, 2017. <https://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.067>.

DOS SANTOS, A. J.; BATISTA, L. M. B.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; ALVES, A. P. D. M.; GARCIA-SEGURA, S. J. C. Niobium oxide catalysts as emerging material for textile wastewater reuse: photocatalytic decolorization of azo dyes. **Catalyst**, v. 9, n. 12, p. 1070, 2019. <https://doi.org/10.3390/catal9121070>.

DRIOLI, E.; GIORNO, L. **Comprehensive membrane science and engineering**: Newnes, 2010, v.1. ISBN: 9780444637963. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/referencework/9780080932507/comprehensive-membrane-science-and-engineering#book-info>.

DUAN, X.; ZHOU, X.; WANG, R.; WANG, S.; REN, N.-Q.; HO, S.-H. J. C. E. J. Advanced oxidation processes for water disinfection: Features, mechanisms and prospects. **Chemical Engineering Journal**, v. 409, n., p. 128207, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128207>.

DZINUN, H.; OTHMAN, M. H. D.; ISMAIL, A. F.; PUTEH, M. H.; RAHMAN, M. A.; JAAFAR, J. Photocatalytic degradation of nonylphenol using co-extruded dual-layer hollow fibre membranes incorporated with a different ratio of TiO₂/PVDF. **Reactive and Functional Polymers**, v. 99, n., p. 80-87, 2016b. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2015.12.011>.

FAHMI, M. Z.; WATHONIYYAH, M.; KHASANAH, M.; RAHARDJO, Y.; WAFIROH, S.; ABDULLOH. Incorporation of graphene oxide in polyethersulfone mixed matrix membranes to enhance hemodialysis membrane performance. **RSC Advances**, v. 8, n. 2, p. 931-937, 2018. <https://dx.doi.org/10.1039/C7RA11247E>.

FERRAZ, N. P.; MARCOS, F. C. F.; NOGUEIRA, A. E.; MARTINS, A. S.; LANZA, M. R. V.; ASSAF, E. M.; ASENCIOS, Y. J. O. Hexagonal-Nb₂O₅/Anatase-TiO₂ mixtures and their applications in the removal of Methylene Blue dye under various conditions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 198, n., p. 331-340, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.06.029>.

FERRAZ, N. P.; NOGUEIRA, A. E.; MARCOS, F. C. F.; MACHADO, V. A.; ROCCA, R. R.; ASSAF, E. M.; ASENCIOS, Y. J. O. CeO₂-Nb₂O₅ photocatalysts for degradation of organic pollutants in water. **Rare Metals**, v. 39, n. 3, p. 230-240, 2020. <https://dx.doi.org/10.1007/s12598-019-01282-7>.

FERREIRA, E. D. P.; BESSA, L. P.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. M. J. I. J. O. A. C. T. Influence of sintering temperature on the morphology of ceramic hollow fibers prepared from niobium pentoxide. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 16, n. 2, p. 781-790, 2019. <https://doi.org/10.1111/ijac.13118>.

GANIYU, S. O.; VAN HULLEBUSCH, E. D.; CRETIN, M.; ESPOSITO, G.; OTURAN, M. A. J. S.; TECHNOLOGY, P. Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: a critical review. **Separation and**

Purification Technology, 156, n., p. 891-914, 2015.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.09.059>.

GAO, Y.; HU, M.; MI, B. J. J. O. M. S. Membrane surface modification with TiO₂-graphene oxide for enhanced photocatalytic performance. **Journal of Membrane Science**, v. 455, n., p. 349-356, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.01.011>.

GARCÍA-FERNÁNDEZ, L.; WANG, B.; GARCÍA-PAYO, M. C.; LI, K.; KHAYET, M. Morphological design of alumina hollow fiber membranes for desalination by air gap membrane distillation. **Desalination**, v. 420, n., p. 226-240, 2017. <https://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.07.021>.

GARCIA-SEGURA, S.; BRILLAS, E. J. J. O. P.; REVIEWS, P. C. P. Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 31, n., p. 1-35, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2017.01.005>.

GEORGIU, D.; MELIDIS, P.; AIVASIDIS, A.; GIMOUHOPOULOS, K. J. D.; PIGMENTS. Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. **Dyes and Pigments**, v. 52, n. 2, p. 69-78, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(01\)00078-X](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(01)00078-X).

GIBSON, C.; KELEBEK, S.; AGHAMIRIAN, M. J. I. J. O. M. P. Niobium oxide mineral flotation: A review of relevant literature and the current state of industrial operations. **International Journal of Mineral Processing**, v. 137, n., p. 82-97, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.02.005>.

GÓMEZ, C. D.; RODRÍGUEZ-PÁEZ, J. E. J. P.; CERAMICS, A. O. The effect of the synthesis conditions on structure and photocatalytic activity of Nb₂O₅ nanostructures. **Processing and Application of Ceramics**, v. 12, n. 3, p. 218-229, 2018. <https://doi.org/10.2298/PAC1803218G>

GRAÇA, M.; MEIRELES, A.; NICO, C.; VALENTE, M. Nb₂O₅ nanosize powders prepared by sol-gel-Structure, morphology and dielectric properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 553, n., p. 177-182, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.128>.

HABERT, A.; BORGES, C.; KRONEMBERGER, F.; FERRAZ, H.; NOBREGA, R. Processos de separação por membranas. In: (Ed.). 2020, p.139-200.

HASBULLAH, H.; KUMBHARKAR, S.; ISMAIL, A. F.; LI, K. Preparation of polyaniline asymmetric hollow fiber membranes and investigation towards gas separation performance. **Journal of Membrane Science**, v. 366, n. 1-2, p. 116-124, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2010.09.050>.

HASHEMZADEH, F.; RAHIMI, R.; GAFFARINEJAD, A. J. I. J. O. A. C. S. R. Photocatalytic degradation of methylene blue and rhodamine B dyes by niobium oxide nanoparticles synthesized via hydrothermal method. **International Journal of Applied Chemical Sciences Research**, v. 1, n. 7, p. 95-102, 2013. ISSN: 2328-2827. Disponível em: <http://www.ijacsr.com/>

HENSEN, B.; OLSSON, O.; KÜMMERER, K. The role of irradiation source setups and indirect phototransformation: Kinetic aspects and the formation of transformation products of weakly sunlight-absorbing pesticides. **Science of The Total Environment**, v. 695, n., p. 133808, 2019. <https://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133808>.

HERVAL, L. K.; VON DREIFUS, D.; RABELO, A. C.; RODRIGUES, A. D.; PEREIRA, E. C.; GOBATO, Y. G.; DE OLIVEIRA, A. J.; DE GODOY, M. P. The role of defects on the structural and magnetic properties of Nb₂O₅. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 653, n., p. 358-362, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.019>.

HO, W. W. Recent developments and applications for hollow-fiber membranes. **Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers**, v. 34, n. 1, p. 75-89, 2003. <https://doi.org/10.1201/9780429288562-3>

HUANG, C.; CHEN, D. H.; LI, K. Photocatalytic oxidation of butyraldehyde over titania in air: By-product identification and reaction pathways. **Chemical Engineering Communications**, v. 190, n. 3, p. 373-392, 2003. <https://dx.doi.org/10.1080/00986440302133>.

HUANG, F.; ZHAO, H.; YAN, A.; LI, Z.; LIANG, H.; GAO, Q.; QIANG, Y. In situ thermal decomposition for preparation of Nb₃O₇F/Nb₂O₅ hybrid nanomaterials with enhanced photocatalytic performance. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 695, n., p. 489-495, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.113>.

HUANG, T.; YAN, M.; HE, K.; HUANG, Z.; ZENG, G.; CHEN, A.; PENG, M.; LI, H.; YUAN, L.; CHEN, G. Efficient removal of methylene blue from aqueous solutions using magnetic graphene oxide modified zeolite. **J Colloid Interface Sci**, v. 543, n., p. 43-51, 2019. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2019.02.030>.

IBHADON, A. O.; FITZPATRICK, P. J. C. Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications. **Catalyst**, v. 3, n. 1, p. 189-218, 2013. <https://doi.org/10.3390/catal3010189>.

JAMIL, M.; KHAN, Z. S.; ALI, A.; IQBAL, N. J. J. O. A.; COMPOUNDS. Studies on solution processed Graphene-Nb₂O₅ nanocomposite based photoanode for dye-sensitized solar cells. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 694, n., p. 401-407, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.300>.

JANANI, S.; KS, S. R.; ELLAPPAN, P.; MIRANDA, L. R. J. J. O. E. C. E. Photodegradation of methylene blue using magnetically reduced graphene oxide bismuth oxybromide composite. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 534-541, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.10.043>.

JEHNG, J. M.; WACHS, I. E. Molecular structures of supported niobium oxide catalysts under in situ conditions. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 95, n. 19, p. 7373-7379, 1991. <https://doi.org/10.1021/j100172a049>.

JEHNG, J. M.; WACHS, I. E. Structural chemistry and Raman spectra of niobium oxides. **Chemistry of Materials**, v. 3, n. 1, p. 100-107, 1991. <https://dx.doi.org/10.1021/cm00013a025>.

KANAKARAJU, D.; GLASS, B. D.; OELGEMÖLLER, M. J. J. O. E. M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: a review. **Journal of Environmental Management**, v. 219, n., p. 189-207, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.103>

KHAIRNAR, S.; PATIL, R.; SHRIVASTAVA, V. IRANIAN JOURNAL OF CATALYSIS Hydrothermally synthesized nanocrystalline Nb₂O₅ and its visible-light photocatalytic activity for the degradation of congo red and methylene blue. **Iranian Journal of Catalysis**, v. 8, n., p., 2018. Disponível em: http://ijc.iaush.ac.ir/article_609835.html.

KHAN, F.; KHAN, M. S.; KAMAL, S.; ARSHAD, M.; AHMAD, S. I.; NAMI, S. A. J. J. O. M. C. C. Recent advances in graphene oxide and reduced graphene oxide based nanocomposites for the photodegradation of dyes. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 8, n. 45, p. 15940-15955, 2020. <https://doi.org/10.1039/D0TC03684F>

KHAN, I.; SAEED, K.; ZEKKER, I.; ZHANG, B.; HENDI, A. H.; AHMAD, A.; AHMAD, S.; ZADA, N.; AHMAD, H.; SHAH, L. A.; SHAH, T.; KHAN, I. Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. **Water**, v. 14, n. 2, p. 242, 2022. <https://doi.org/10.3390/w14020242>.

KIM, K.; WOO, S.-G.; JO, Y. N.; LEE, J.; KIM, J.-H. Niobium oxide nanoparticle core–amorphous carbon shell structure for fast reversible lithium storage. **Electrochimica Acta**, v. 240, n., p. 316-322, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.04.051>.

KINGSBURY, B. F.; LI, K. A morphological study of ceramic hollow fibre membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 328, n. 1-2, p. 134-140, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.11.050>.

KO, E.; WEISSMAN, J. Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. **Catalysis Today**, v. 8, n. 1, p. 27-36, 1990. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(90\)87005-N](https://doi.org/10.1016/0920-5861(90)87005-N).

KRISHNAN, S.; RAWINDRAN, H.; SINNATHAMBI, C. M.; LIM, J. W. Comparison of various advanced oxidation processes used in remediation of industrial wastewater laden with recalcitrant pollutants. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 206, n., p. 012089, 2017. <https://dx.doi.org/10.1088/1757-899x/206/1/012089>.

KUMARI, N.; GAURAV, K.; SAMDARSHI, S.; BHATTACHARYYA, A.; PAUL, S.; RAJBONGSHI, B.; MOHANTY, K. J. S. E. M.; CELLS, S. Dependence of photoactivity of niobium pentoxide (Nb₂O₅) on crystalline phase and electrokinetic potential of the hydrocolloid. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 208, n., p. 110408, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110408>.

KUMARI, P.; BAHADUR, N.; DUMÉE, L. F. J. S.; TECHNOLOGY, P. Photo-catalytic membrane reactors for the remediation of persistent organic pollutants—A review. **Separation and Purification Technology**, v. 230, n., p. 115878, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115878>.

KUNDU, S.; KARAK, N. Polymeric photocatalytic membrane: An emerging solution for environmental remediation. **Chemical Engineering Journal**, v. 438, n., p. 135575, 2022. <https://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135575>.

KUVAREGA, A. T.; MAMBA, B. B. Photocatalytic membranes for efficient water treatment. In: (Ed.). **Semiconductor Photocatalysis-Materials, Mechanisms and Applications**: IntechOpen. <https://doi.org/2016.10.5772/62584>

LALIA, B. S.; KOCHKODAN, V.; HASHAIKEH, R.; HILAL, N. A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship. **Desalination**, v. 326, n., p. 77-95, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.06.016>.

LEDAKOWICZ, S.; GONERA, M. J. W. R. Optimisation of oxidants dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater. **Water Research**, v. 33, n. 11, p. 2511-2516, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00494-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00494-1).

LEE, M.; WANG, B.; WU, Z.; LI, K. Formation of micro-channels in ceramic membranes—Spatial structure, simulation, and potential use in water treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 483, n., p. 1-14, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.02.023>.

LEE, M.; WANG, B.; LI, K. New designs of ceramic hollow fibres toward broadened applications. **Journal of Membrane Science**, v. 503, n., p. 48-58, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.12.047>.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. J. C. R. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993. <https://doi.org/10.1021/cr00018a003>.

LI, K. **Ceramic Membranes for Separation and Reaction**: John Wiley & Sons, Ltd, 2007. <https://doi.org/10.1002/9780470319475>.

LI, K. 1.12—Ceramic Hollow Fiber Membranes and Their Applications. In: (Ed.). **Comprehensive Membrane Science and Engineering**: Elsevier Oxford, 2010, p.253-273. ISBN: 9780080932507. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/referencework/9780080932507/comprehensive-membrane-science-and-engineering>.

LI, L.; CHEN, M.; DONG, Y.; DONG, X.; CERNEAUX, S.; HAMPSHIRE, S.; CAO, J.; ZHU, L.; ZHU, Z.; LIU, J. A low-cost alumina-mullite composite hollow fiber ceramic membrane fabricated via phase-inversion and sintering method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 8, p. 2057-2066, 2016. <https://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.020>.

LI, N.; TIAN, Y.; ZHANG, J.; SUN, Z.; ZHAO, J.; ZHANG, J.; ZUO, W. Precisely-controlled modification of PVDF membranes with 3D TiO₂/ZnO nanolayer: enhanced anti-fouling performance by changing hydrophilicity and photocatalysis under visible light irradiation. **Journal of Membrane Science**, v. 528, n., p. 359-368, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.01.048>.

LI, T.; LU, X.; WANG, B.; WU, Z.; LI, K.; BRETT, D. J.; SHEARING, P. R. J. J. O. M. S. X-ray tomography-assisted study of a phase inversion process in ceramic hollow fiber systems—Towards practical structural design. **Journal of Membrane Science**, v. 528, n., p. 24-33, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.01.004>.

LI, X.; YU, J.; JIANG, C. J. I. S.; **TECHNOLOGY**. Principle and surface science of photocatalysis. v. 31, n., p. 1-38, 2020. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102890-2.00001-4>.

LIKODIMOS, V. Advanced Photocatalytic Materials. **Materials (Basel, Switzerland)**, v. 13, n. 4, p. 821, 2020. <https://dx.doi.org/10.3390/ma13040821>.

LIN, H.; DING, Y. J. J. O. P. S. **Polymeric membranes: chemistry, physics, and applications**: secondary title: Wiley Online Library, 2020. 58, 2433-2434 p. <https://doi.org/10.1002/pol.20200622>.

LIU, H.; GAO, N.; LIAO, M.; FANG, X. Hexagonal-like Nb₂O₅ Nanoplates-Based Photodetectors and Photocatalyst with High Performances. **Scientific Reports**, v. 5, n. 1, p. 7716, 2015a. <https://doi.org/10.1038/srep07716>.

LODDO, V.; BELLARDITA, M.; CAMERA-RODA, G.; PARRINO, F.; PALMISANO, L. Heterogeneous photocatalysis: A promising advanced oxidation process. In: (Ed.). **Current trends and future developments on (bio-) membranes**: Elsevier, 2018, p.1-43. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813549-5.00001-3>.

LOPES, O. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Synthesis of Nb₂O₅ nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A mechanistic study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, n., p. 800-808, 2014. <https://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.08.031>.

MALAKOOTIAN, M.; MANSURI, F. J. I. J. O. E. H. E. Hexavalent chromium removal by titanium dioxide photocatalytic reduction and the effect of phenol and humic acid on its removal efficiency. **Int J Env Health Eng**, v. 4, n. 1, p. 19, 2015. <https://doi.org/10.4103/2277-9183.157720>.

MASCOLO, G.; COMPARELLI, R.; CURRI, M.; LOVECCHIO, G.; LOPEZ, A.; AGOSTIANO, A. J. J. O. H. M. Photocatalytic degradation of methyl red by TiO₂: Comparison of the efficiency of immobilized nanoparticles versus conventional suspended catalyst. **International Journal of Environmental Health Engineering**, v. 142, n. 1-2, p. 130-137, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.068>

MATSUURA, T. **Synthetic membranes and membrane separation processes**: CRC press, 1993. <https://doi.org/10.1201/9781003068037>.

MISHRA, J. R.; PRADHAN, S.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. J. W. S., **SECURITY; SUSTAINABILITY**. Polymeric Nanocomposite Membranes for Water Filtration. v., n., p. 161-195, 2021. https://doi.org/10.1007/978-3-030-76008-3_7.

MOLINARI, R.; PALMISANO, L.; DRIOLI, E.; SCHIAVELLO, M. J. J. O. M. S. Studies on various reactor configurations for coupling photocatalysis and membrane processes in

water purification. **Journal of Membrane Science**, v. 206, n. 1-2, p. 399-415, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00785-2](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00785-2).

MOLINARI, R.; LAVORATO, C.; ARGURIO, P. J. C. T. Recent progress of photocatalytic membrane reactors in water treatment and in synthesis of organic compounds. A review. **Catalyst Today**, v. 281, n., p. 144-164, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.06.047>.

MOLINARI, R.; LAVORATO, C.; ARGURIO, P.; SZYMAŃSKI, K.; DAROWNA, D.; MOZIA, S. J. C. Overview of photocatalytic membrane reactors in organic synthesis, energy storage and environmental applications. **Catalyst**, v. 9, n. 3, p. 239, 2019. <https://doi.org/10.3390/catal9030239>.

MULDER, M. MEMBRANE PREPARATION | Phase Inversion Membranes. In: (Ed.). 2000, p.3331-3346. <https://doi.org/10.1016/B0-12-226770-2/05271-6>.

NAKAGOMI, F.; CERRUTI, S. E.; DE FREITAS, M. R.; FREITAS NETO, E. S.; DE ANDRADE, F. V.; SIQUEIRA, G. O. Niobium pentoxide produced by a novel method microwave assisted combustion synthesis. **Chemical Physics Letters**, v. 729, n., p. 37-41, 2019. <https://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.05.003>.

NASCIMBEN SANTOS, E.; LÁSZLÓ, Z.; HODÚR, C.; ARTHANAREESWARAN, G.; VERÉB, G. J. A. P. J. O. C. E. Photocatalytic membrane filtration and its advantages over conventional approaches in the treatment of oily wastewater: A review. **Asian Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 15, n. 5, p. e2533, 2020. <https://doi.org/10.1002/apj.2533>.

NEACȘU, I. A.; NICOARĂ, A. I.; VASILE, O. R.; VASILE, B. Ș. Inorganic micro-and nanostructured implants for tissue engineering. In: (Ed.). **Nanobiomaterials in Hard Tissue Engineering**: Elsevier, 2016, p.271-295. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-42862-0.00009-2>.

NGANG, H.; OOI, B.; AHMAD, A.; LAI, S. J. C. E. J. Preparation of PVDF–TiO₂ mixed-matrix membrane and its evaluation on dye adsorption and UV-cleaning properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 197, n., p. 359-367, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.050>.

NGUYEN, C. H.; TRAN, M. L.; VAN TRAN, T. T.; JUANG, R.-S. J. S.; **TECHNOLOGY, P.** Enhanced removal of various dyes from aqueous solutions by UV and simulated solar photocatalysis over TiO₂/ZnO/rGO composites. v. 232, n., p. 115962, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115962>.

NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. J. P. I. M. S. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. **Progress in Material Science**, v. 80, n., p. 1-37, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.02.001>.

NIU, X.; YAN, W.; ZHAO, H.; YANG, J. J. A. S. S. Synthesis of Nb doped TiO₂ nanotube/reduced graphene oxide heterostructure photocatalyst with high visible light photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 440, n., p. 804-813, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.069>.

NOSAKA, Y.; NOSAKA, A. Y. J. C. R. Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 17, p. 11302-11336, 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00161>.

NUNES, B. N.; LOPES, O. F.; PATROCINIO, A. O. T.; BAHNEMANN, D. W. J. C. Recent advances in niobium-based materials for photocatalytic solar fuel production. **Catalyst**, v. 10, n. 1, p. 126, 2020. <https://doi.org/10.3390/catal10010126>.

OJHA, A.; THAREJA, P. J. E. M. Graphene-based nanostructures for enhanced photocatalytic degradation of industrial dyes. **Emergent Materials**, v. 3, n. 2, p. 169-180, 2020. <https://doi.org/10.1007/s42247-020-00081-6>.

OTURAN, M. A.; AARON, J.-J. Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 23, p. 2577-2641, 2014. <https://dx.doi.org/10.1080/10643389.2013.829765>.

PADMANABHAN, N. T.; THOMAS, N.; LOUIS, J.; MATHEW, D. T.; GANGULY, P.; JOHN, H.; PILLAI, S. C. J. C. Graphene coupled TiO₂ photocatalysts for environmental applications: A review. **Chemosphere**, v., n., p. 129506, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129506>.

PATIL, B. N.; NAIK, D. B.; SHRIVASTAVA, V. S. Photocatalytic degradation of hazardous Ponceau-S dye from industrial wastewater using nanosized niobium pentoxide with carbon. **Desalination**, v. 269, n. 1, p. 276-283, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.11.014>.

PILAREK, B.; PELCZARSKA, A. J.; SZCZYGIEL, I. Characterization of niobium(v) oxide received from different sources. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 130, n. 1, p. 77-83, 2017. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6300-x>.

PRADO, A. G.; BOLZON, L. B.; PEDROSO, C. P.; MOURA, A. O.; COSTA, L. L. J. A. C. B. E. Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, n. 3-4, p. 219-224, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.01.024>.

RACHEL, A.; SUBRAHMANYAM, M.; BOULE, P. Comparison of photocatalytic efficiencies of TiO₂ in suspended and immobilised form for the photocatalytic degradation of nitrobenzenesulfonic acids. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 37, n. 4, p. 301-308, 2002. [https://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00007-3](https://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00007-3).

RAFIQ, A.; IKRAM, M.; ALI, S.; NIAZ, F.; KHAN, M.; KHAN, Q.; MAQBOOL, M. Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 97, n., p. 111-128, 2021. <https://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.02.017>.

RAJENDER, G.; KUMAR, J.; GIRI, P. J.. Interfacial charge transfer in oxygen deficient TiO₂-graphene quantum dot hybrid and its influence on the enhanced visible light photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 224, n., p. 960-972, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.042>.

RAO, K. V. S.; SUBRAHMANYAM, M.; BOULE, P. Immobilized TiO₂ photocatalyst during long-term use: decrease of its activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, n. 4, p. 239-249, 2004. <https://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.12.017>.

RIBEIRO, S. R. F. L.; BESSA, L. P.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. M. Enhanced hydrogen permeance through graphene oxide membrane deposited on asymmetric spinel hollow fiber substrate. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 16, p. 9616-9626, 2022. <https://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.049>.

ROBESON, L. M. 8.13 - Polymer Membranes. In: Matyjaszewski, K. e Möller, M. (Ed.). **Polymer Science: A Comprehensive Reference**. Amsterdam: Elsevier, 2012, p.325-347. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00060-1>.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresour Technol**, v. 77, n. 3, p. 247-255, 2001. [https://dx.doi.org/10.1016/s0960-8524\(00\)00080-8](https://dx.doi.org/10.1016/s0960-8524(00)00080-8).

RODRIGUES, A. C.; BOROSKI, M.; SHIMADA, N. S.; GARCIA, J. C.; NOZAKI, J.; HIOKA, N. J. J. O. P.; CHEMISTRY, P. A. Treatment of paper pulp and paper mill wastewater by coagulation–flocculation followed by heterogeneous photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**.194, n. 1, p. 1-10, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.07.007>.

SADEGHFAR, F.; GHAEDI, M.; ZALIPOUR, Z. Chapter 4 - Advanced oxidation. In: Ghaedi, M. (Ed.). **Interface Science and Technology**: Elsevier, 2021. v.32, p.225-324. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818806-4.00001-2>.

SAKARKAR, S.; MUTHUKUMARAN, S.; JEGATHEESAN, V. Tailoring the Effects of Titanium Dioxide (TiO₂) and Polyvinyl Alcohol (PVA) in the Separation and Antifouling Performance of Thin-Film Composite Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Membrane. **Membranes**, v. 11, n. 4, p. 241, 2021. <https://doi.org/10.3390/membranes11040241>

SELVARAJ, V.; KARTHIKA, T. S.; MANSIYA, C.; ALAGAR, M. J. J. O. M. S. An over review on recently developed techniques, mechanisms and intermediate involved in the advanced azo dye degradation for industrial applications. **Journal of Molecular Structure**, v. 1224, n., p. 129195, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129195>.

SIDOROV, N.; PALATNIKOV, M.; GOLUBYATNIK, N.; KALINNIKOV, V.; MAVRIN, B.; ASONOV, V.; OLEKHNOVICH, N.; RADYUSH, Y. V.; PUSHKAREV, A. Manifestation of a ferroelectric-antiferroelectric phase transition in Li_{0.12} Na_{0.88} Ta_{0.4} Nb_{0.6} O₃ in its Raman scattering spectra. **Optics and spectroscopy**, v. 97, n. 3, p. 388-393, 2004. <https://doi.org/10.1134/1.1803643>.

SILVA, L. G.; MOREIRA, F. C.; SOUZA, A. A.; SOUZA, S. M.; BOAVENTURA, R. A.; VILAR, V. J. J. Chemical and electrochemical advanced oxidation processes as a polishing step for textile wastewater treatment: A study regarding the discharge into the environment and the reuse in the textile industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 198, n., p. 430-442, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.001>.

SIMONE, S.; GALIANO, F.; FACCINI, M.; BOERRIGTER, M. E.; CHAUMETTE, C.; DRIOLI, E.; FIGOLI, A. Preparation and Characterization of Polymeric-Hybrid PES/TiO₂ Hollow Fiber Membranes for Potential Applications in Water Treatment. **Fibers**, v. 5, n. 2, p. 14, 2017. <https://doi.org/10.3390/fib5020014>.

SMID, J.; AVCI, C.; GÜNAY, V.; TERPSTRA, R.; VAN EIJK, J. Preparation and characterization of microporous ceramic hollow fibre membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 112, n. 1, p. 85-90, 1996. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00274-X](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00274-X).

SMITH, A. T.; LACHANCE, A. M.; ZENG, S.; LIU, B.; SUN, L. J. N. M. S. Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. **Nano Materials Science**, v. 1, n. 1, p. 31-47, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.02.004>.

SOARES, M.; LEITE, S.; NICO, C.; PERES, M.; FERNANDES, A.; GRAÇA, M.; MATOS, M.; MONTEIRO, R.; MONTEIRO, T.; COSTA, F. Effect of processing method on physical properties of Nb₂O₅. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 4, p. 501-506, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.10.024>.

SOMIYA, S. **Handbook of advanced ceramics: materials, applications, processing, and properties**: Academic press, 2013. <https://doi.org/10.1016/C2010-0-66261-4>.

SOUZA, R. M. F. D.; FERNANDES, L. E.; GUERRA, W. Nióbio. **Química Nova na Escola**, v. n. p. 68-69, 2013. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc35_1/11-EQ-13-11.pdf>.

SOUZA, R. P.; FREITAS, T. K. F. S.; DOMINGUES, F. S.; PEZOTI, O.; AMBROSIO, E.; FERRARI-LIMA, A. M.; GARCIA, J. C. Photocatalytic activity of TiO₂, ZnO and Nb₂O₅ applied to degradation of textile wastewater. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 329, n., p. 9-17, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.06.013>.

SU, K.; LIU, H.; GAO, Z.; FORNASIERO, P.; WANG, F. J. A. S. Nb₂O₅-Based Photocatalysts. **Advanced Science**, v. 8, n. 8, p. 2003156, 2021. <https://doi.org/10.1002/advs.202003156>.

SUBRAMANIAM, M. N.; GOH, P.-S.; LAU, W.-J.; NG, B.-C.; ISMAIL, A. F. Development of nanomaterial-based photocatalytic membrane for organic pollutants removal. In: (Ed.). **Advanced Nanomaterials for Membrane Synthesis and its Applications**: Elsevier, 2019, p.45-67. <https://doi.org/10.1016/C2017-0-01081-9>.

SUWANNAHONG, K.; WONGCHAREE, S.; KREETACHART, T.; SIRILAMDUAN, C.; RIOYO, J.; WONGPHAT, A. Evaluation of the Microsoft Excel Solver Spreadsheet-Based Program for Nonlinear Expressions of Adsorption Isotherm Models onto Magnetic Nanosorbent. **Applied Science**, v. 11, n. 16, p. 7432, 2021. <https://doi.org/10.3390/app11167432>.

TAHER, T.; YOSHIDA, A.; LESBANI, A.; KURNIA, I.; GUAN, G.; ABUDULA, A.; UEDA, W. J. J. O. H. M. Adsorptive removal and photocatalytic decomposition of cationic dyes on niobium oxide with deformed orthorhombic structure. **Journal of Hazardous Materials**, v. 415, n., p. 125635, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125635>.

TAN, X.; RODRIGUE, D. A Review on Porous Polymeric Membrane Preparation. Part I: Production Techniques with Polysulfone and Poly (Vinylidene Fluoride). **Polymers**, v. 11, n. 7, p. 1160, 2019a. <https://dx.doi.org/10.3390/polym11071160>.

TERRA, N. M.; MADRONA, G. S.; FERREIRA, F. B.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. H. M. J. F.; TECHNOLOGY, B. High performance of asymmetric alumina hollow fiber membranes for the clarification of genipap (*Genipa americana* L.) fruit extract. **Food and Bioprocess Technology**, v. 12, n. 1, p. 27-38, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11947-018-2185-3>.

THAKUR, M.; SHARMA, G.; AHAMAD, T.; GHFAR, A. A.; PATHANIA, D.; NAUSHAD, M. J. C.; BIOINTERFACES, S. B. Efficient photocatalytic degradation of toxic dyes from aqueous environment using gelatin-Zr (IV) phosphate nanocomposite and its antimicrobial activity. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 157, n., p. 456-463, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.06.018>.

TIAN, J.; ZHAO, Z.; KUMAR, A.; BOUGHTON, R. I.; LIU, H. J. C. S. R. Recent progress in design, synthesis, and applications of one-dimensional TiO₂ nanostructured surface heterostructures: a review. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 20, p. 6920-6937, 2014. <https://doi.org/10.1039/c4cs00180j>.

TRONCOSO, F. D.; TONETTO, G. M. J. S. E. R. Nb₂O₅ monolith as an efficient and reusable catalyst for textile wastewater treatment. **Sustainable Environment Research**, v. 31, n. 1, p. 1-14, 2021. <https://doi.org/10.1186/s42834-021-00109-4>.

UMAR, M.; AZIZ, H. A. J. O. P.-M., RISK; TREATMENT. Photocatalytic degradation of organic pollutants in water. v. 8, n., p. 196-197, 2013. <https://doi.org/10.5772/53699>.

VAYA, D.; SUROLIA, P. K. Semiconductor based photocatalytic degradation of pesticides: An overview. **Environmental Technology & Innovation**, v. 20, n., p. 101128, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101128>.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**: Editora UFMG, 1996, v.. ISBN: 9788542300536.

WAN, C. F.; YANG, T.; LIPSCOMB, G. G.; STOOKEY, D. J.; CHUNG, T.-S. Design and fabrication of hollow fiber membrane modules. **Journal of Membrane Science**, v. 538, n., p. 96-107, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.05.047>.

WANG, Z.-Y.; WANG, Q.; AKRAM, A.; SUN, S.-P. Hollow fibers for nanofiltration/organic solvent nanofiltration. In: (Ed.). **Hollow Fiber Membranes**: Elsevier, 2021, p.449-472. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821876-1.00019-6>.

WINIARZ, J. G.; ZHANG, L.; LAL, M.; FRIEND, C. S.; PRASAD, P. N. J. J. O. T. A. C. S. Observation of the photorefractive effect in a hybrid organic– inorganic nanocomposite. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, n. 22, p. 5287-5295, 1999. <https://doi.org/10.1021/ja983559w>.

WU, Z.; FAIZ, R.; LI, T.; KINGSBURY, B.; LI, K. A controlled sintering process for more permeable ceramic hollow fibre membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 446, n., p. 286-293, 2013. <https://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2013.05.040>.

YIN, J.; DENG, B. J. J. O. M. S. Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 479, n., p. 256-275, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.11.019>.

YUSUF, A.; SODIQ, A.; GIWA, A.; EKE, J.; PIKUDA, O.; DE LUCA, G.; DI SALVO, J. L.; CHAKRABORTY, S. J. A review of emerging trends in membrane science and technology for sustainable water treatment. **Journal of Cleaner Production**, v. 266, n., p. 121867, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121867>.

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, n., p. 147-159, 2018. <https://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.02.052>.

ZHANG, D.; DAI, F.; ZHANG, P.; AN, Z.; ZHAO, Y.; CHEN, L. The photodegradation of methylene blue in water with PVDF/GO/ZnO composite membrane. **Materials Science and Engineering: C**, v. 96, n., p. 684-692, 2019. <https://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.11.049>.

ZHANG, J.; ZHANG, Y.; LEI, Y.; PAN, C. Photocatalytic and degradation mechanisms of anatase TiO₂: a HRTEM study. **Catalysis Science & Technology**, v. 1, n. 2, p. 273-278, 2011. <https://dx.doi.org/10.1039/C0CY00051E>.

ZHANG, J.; TONG, H.; PEI, W.; LIU, W.; SHI, F.; LI, Y.; HUO, Y. J. C. Integrated photocatalysis-adsorption-membrane separation in rotating reactor for synergistic removal of RhB. **Chemosphere**, v. 270, n., p. 129424, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129424>.

ZHANG, R.; MA, Y.; LAN, W.; SAMEEN, D. E.; AHMED, S.; DAI, J.; QIN, W.; LI, S.; LIU, Y. Enhanced photocatalytic degradation of organic dyes by ultrasonic-assisted electrospray TiO₂/graphene oxide on polyacrylonitrile/ β -cyclodextrin nanofibrous membranes. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 70, n., p. 105343, 2021. <https://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105343>.

ZHANG, Z.; ZHANG, J.; CHUANJUN, Y.; JIANHENG, H.; SHIFU, Z. Controllable synthesis of high surface area Nb₂O₅ nanowires by polyamide. **The Institution of Engineering and Technology**, v. 13, n. 2, p. 175-179, 2018. <https://dx.doi.org/https://doi.org/10.1049/mnl.2017.0104>.

ZHAO, W.; ZHAO, W.; ZHU, G.; LIN, T.; XU, F.; HUANG, F. J. D. T. Black Nb₂O₅ nanorods with improved solar absorption and enhanced photocatalytic activity. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 9, p. 3888-3894, 2016. <https://doi.org/10.1039/C5DT04578A>.

ZHAO, Y.; ELEY, C.; HU, J.; FOORD, J. S.; YE, L.; HE, H.; TSANG, S. C. E. J. A. C. Shape-Dependent Acidity and Photocatalytic Activity of Nb₂O₅ Nanocrystals with an

Active TT (001) Surface. **Angewandte Chemie**, v. 124, n. 16, p. 3912-3915, 2012. <https://doi.org/10.1002/anie.201108580>.

ZHENG, L.; SU, Y.; WANG, L.; JIANG, Z. Adsorption and recovery of methylene blue from aqueous solution through ultrafiltration technique. **Separation and Purification Technology**, v. 68, n., p. 244-249, 2009. <https://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2009.05.010>.

ZHENG, X.; LIU, Y.; LIU, X.; LI, Q.; ZHENG, Y. A novel PVDF-TiO₂@g-C₃N₄ composite electrospun fiber for efficient photocatalytic degradation of tetracycline under visible light irradiation. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 210, n., p. 111866, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111866>.

ZHU, M.; CHEN, P.; LIU, M. J. A. N. Graphene oxide enwrapped Ag/AgX (X= Br, Cl) nanocomposite as a highly efficient visible-light plasmonic photocatalyst. **American Chemical Society**, v. 5, n. 6, p. 4529-4536, 2011. <https://doi.org/10.1021/mn200088x>.

ZUORRO, A.; LAVECCHIA, R.; MONACO, M. M.; IERVOLINO, G.; VAIANO, V. J. C. Photocatalytic degradation of azo dye reactive violet 5 on Fe-doped titania catalysts under visible light irradiation. **Catalyst**, v. 9, n. 8, p. 645, 2019. <https://doi.org/10.3390/catal9080645>.