

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

YURI BARROS FÁVARO

**FOTOATIVIDADE DE ÓXIDOS MISTOS Nb₂O₅/TiO₂ APLICADOS NA
DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO**

DISSERTAÇÃO

PONTA GROSSA

2022

YURI BARROS FÁVARO

**FOTOATIVIDADE DE ÓXIDOS MISTOS Nb₂O₅/TiO₂ APLICADOS NA
DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO**

**Photoactivity of mixed oxides Nb₂O₅/TiO₂ applied in the degradation of
2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa.
Orientadora: Prof^a Dr^a Giane Gonçalves Lenzi

PONTA GROSSA

2022



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



**Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Ponta Grossa**



YURI BARROS FAVARO

**FOTOATIVIDADE DE ÓXIDOS MISTOS TiO_2/Nb_2O_5 APLICADOS NA DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA
ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Desenvolvimento De Processos.

Data de aprovação: 15 de Fevereiro de 2022

Prof.a Giane Goncalves Lenzi, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Eduardo Sidinei Chaves, Doutorado - Universidade Federal de Santa Catarina (Ufsc)

Prof Rodrigo Brackmann, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 15/02/2022.

AGRADECIMENTOS

À minha família, por todo amor e incentivo: a minha mãe, Elisny, meu pai, Jonas e minha irmã, Yoná, minhas avós e avôs, e minha esposa, Aline, agradeço por toda a companhia e apoio nos momentos difíceis.

Agradeço à minha orientadora, Prof^a Dr^a Giane Gonçalves Lenzi, a oportunidade do aprendizado, a dedicação, amizade, ensinamentos e confiança durante este período de mestrado, além dos outros mais já vividos. Parte do que sou hoje é por me espelhar em como tu és.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná e Fundação Araucária, por me proporcionar a oportunidade de realizar este trabalho e suporte financeiro.

Aos câmpus de Apucarana, Pato Branco e Ponta Grossa, pelas caracterizações realizadas.

Ao Prof. Dr. Rodrigo Brackmann, pela disponibilidade;

Aos meus amigos de laboratório, Maria Fuziki e Michel Zampieri e Eduardo Abreu, que, por diversas vezes me auxiliaram no desenvolvimento do trabalho, assim como a Lisandra Bueno, Mariane Hawerth e José de Napoli, pelas boas conversas.

Aos meus amigos próximos, que de alguma maneira, me apoiaram durante esse tempo, em especial ao Hebert Alegria e Rafael Veroni.

Aos membros da banca professor Dr. Rodrigo Brackmann e Dr. Eduardo Sidinei Chaves, por aceitarem fazer parte dessa etapa avaliativa e contribuições ao trabalho.

Enfim, a todos que de algum modo contribuíram para realização do presente trabalho.

Meus mais sinceros agradecimentos.

“A persistência é o menor caminho do êxito”.

Charles Chaplin

RESUMO

No presente trabalho, foram realizadas sínteses de óxidos de nióbio, titânio e mistos ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$), por duas metodologias de misturas químicas: sol-gel modificado e Pechini modificado. Os fotocatalisadores foram caracterizados por técnicas como: análise termogravimétrica (TGA), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia difusiva (EDS) e ponto de carga zero (PCZ). Os semicondutores foram aplicados para a degradação do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético, por processo fotocatalítico, orientado pelo planejamento experimental de composto central variando os parâmetros: pH, temperatura de calcinação e concentração de catalisador. Resultados como os apresentados pela fotólise com 88% de degradação do poluente, Nb_2O_5 e TiO_2 como valores acima de 98% de remoção, bem como os óxidos mistos em razões molares ($\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2 = 25:75, 50:50$ e $75:25$), em condições reacionais de pH 3,0 e concentração de catalisador $0,5 \text{ g L}^{-1}$, se mostraram significativos para a remoção do 2,4-D.

Palavras-chave: fotocatalise heterogênea; óxidos mistos; nióbio; titânio; catalisador sol-gel; agrotóxicos.

ABSTRACT

In the present work, syntheses of niobium, titanium and mixed oxides ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$) were carried out by two chemical mixture methodologies: modified sol-gel and modified Pechini. The photocatalysts were characterized by techniques such as: thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and zero charge point (PCZ). The semiconductors were applied for the degradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, by photocatalytic process, guided by the experimental design of central compound varying the parameters: pH, calcination temperature and catalyst concentration. Results such as those presented by photolysis with 88% degradation of the pollutant, Nb_2O_5 and TiO_2 as values above 98% removal, as well as mixed oxides in molar ratios ($\text{Nb}_2\text{O}_5: \text{TiO}_2 = 25:75, 50:50$ and $75:25$), under reaction conditions of pH 3.0 and catalyst concentration 0.5 g L^{-1} , proved to be significant for the removal of 2,4-D.

Keywords: heterogeneous; photocatalysis; mixed oxides; niobium; titanium; sol-gel catalyst. pesticides.

LISTA DE FIGURA

Figura 1 - Fórmula estrutural do ácido 2,4-D.....	21
Figura 2 – Esquema de separação das categorias dos processos oxidativos avançados ..	25
Figura 3 - Esquema representativo do mecanismo de fotocatalise heterogênea a partir da irradiação de uma partícula de semicondutor	26
Figura 4 - Estruturas do Nb ₂ O ₅	28
Figura 5 - Estruturas cristalinas do TiO ₂ (a) anatase, (b) rutilo e (c) bruquita.....	29
Figura 6 - Imagens de MEV do Nb ₂ O ₅ calcinado a 800 °C em diferentes ampliações (a) 100x e (b) 500x	48
Figura 7 - Mapeamento elemental da superfície do semicondutor Nb ₂ O ₅ calcinado a 800 °C e respectivo espectro por EDS	49
Figura 8 - Imagens de MEV do TiO ₂ calcinado a 400 °C em diferentes ampliações (a) 100x, (b) 500x e (c) 5000x	49
Figura 9 - Mapeamento elemental da superfície do semicondutor TiO ₂ calcinado a 400 °C e respectivo espectro por EDS	50
Figura 10 - Imagens de MEV do Nb ₂ O ₅ :TiO ₂ calcinado a 400 °C em diferentes ampliações (a) 100x, (b) 500x e (c) 5000x	50
Figura 11 - Mapeamento elemental da superfície do semicondutor misto de Nb ₂ O ₅ /TiO ₂ calcinado a 400 °C e respectivo espectro de EDS.....	51
Figura 12 - Imagens de MEV do (a) Nb ₂ O ₅ , (b) TiO ₂ e (c) Nb ₂ O ₅ /TiO ₂ em ampliação de 500x	52
Figura 13 - Comparação do espectro de mapeamento da superfície do semicondutor (a) Nb ₂ O ₅ , (b) TiO ₂ e (c) Nb ₂ O ₅ /TiO ₂ por EDS	52

LISTA DE FOTOGRAFIA

Fotografia 1 - Esquema para ensaios em batelada	42
Fotografia 2 - Amostras de catalisadores preparados pelos diferentes métodos de misturas químicas (a) metodologia sol-gel adaptado (b) metodologia Pechini modificado	44

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Rampa de aquecimento para calcinação conforme planejamento experimental.....	37
Gráfico 2 - Rampa de aquecimento para calcinação do TiO ₂ e óxido misto (a) tratamento térmico em 400 °C (b) tratamento térmico 600 °C e (c) tratamento térmico a 800 °C	38
Gráfico 3 - Difrátogramas de amostras de Nb ₂ O ₅ sintetizadas por dois métodos diferentes.	45
Gráfico 4 - Perfil de análise TGA/DTGA para o precursor do Nb ₂ O ₅ sintetizado por método sol-gel.....	47
Gráfico 5 - Perfil de análise TGA/DTGA para o precursor do Nb ₂ O ₅ sintetizado pelo método de Pechini modificado.....	47
Gráfico 6 - Curva de calibração para as amostras de 2,4-D.....	54
Gráfico 7 - Gráfico de Pareto de efeitos padronizados para (a) catalisadores sintetizados pelo método de Pechini modificado (b) catalisadores sintetizados pelo método de sol-gel modificado	55
Gráfico 8 - Comparação entre os valores observados experimentalmente vs valores previstos pelo modelo para a remoção do ácido 2,4-D após 120 min de exposição à radiação UV empregando (a) catalisadores sintetizados pelo método de Pechini modificado (b) catalisadores sintetizados método sol-gel modificado.	55
Gráfico 9- Remoção de 2,4-D ao longo do tempo (min) fixando temperatura de calcinação do catalisador em 480 °C e variando o pH e a concentração do catalisador (sintetizado por Pechini modificado)	57
Gráfico 10 - Remoção de 2,4-D ao longo do tempo (min) fixando temperatura de calcinação do catalisador em 480 °C e variando o pH e a concentração do catalisador (sintetizado por sol-gel modificado)	57
Gráfico 11 - Remoção de 2,4-D ao longo do tempo (min) fixando temperatura de calcinação do catalisador (719 °C) e variando a concentração de catalisador e pH (sintetizado por Pechini modificado)	58
Gráfico 12 - Remoção de 2,4-D ao longo do tempo (min) fixando temperatura de calcinação do catalisador (719 °C) e variando a concentração de catalisador e pH (sintetizado por sol-gel modificado)	59
Gráfico 13 - Remoção de 2,4-D ao longo do tempo (min) fixando a concentração de catalisador (0,5 g L ⁻¹) e temperatura de calcinação (600 °C) e variando o pH da solução de poluente (sintetizado por Pechini modificado).....	60
Gráfico 14 - Remoção de 2,4-D ao longo do tempo (min) fixando a concentração de catalisador (0,5 g L ⁻¹) e temperatura de calcinação (600 °C) e variando o pH da solução de poluente (sintetizado por sol-gel modificado)	60
Gráfico 15 - Remoção de 2,4-D ao longo do tempo (min) fixando a temperatura de calcinação (600 °C) e o pH (6,5) e variando concentração de catalisador (g L ⁻¹) (sintetizado por Pechini modificado)	61
Gráfico 16 - Remoção de 2,4-D ao longo do tempo (min) fixando a temperatura de calcinação (600 °C) e o pH (6,5) e variando concentração de catalisador (g L ⁻¹) (sintetizado por sol-gel modificado)	62
Gráfico 17 - Remoção de 2,4-D ao longo do tempo (min) fixando a concentração de catalisador (0,5 g L ⁻¹) e o pH (6,5) e variando a temperatura de calcinação (°C) (sintetizado por Pechini modificado)	63

Gráfico 18 - Remoção de 2,4-D ao longo do tempo (min) fixando a concentração de catalisador ($0,5 \text{ g L}^{-1}$) e o pH (6,5) e variando a temperatura de calcinação ($^{\circ}\text{C}$) (sintetizado por sol-gel modificado)	63
Gráfico 19 - Remoção de 2,4-D (%) ao longo do tempo utilizando os catalisadores de óxido misto de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ comparado à fotólise, catalisadores de TiO_2 e ao catalisador de Nb_2O_5	64
Gráfico 20 - Cromatogramas da reação no tempo 120 min comparados à solução estoque	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Consumo de agrotóxicos em escala mundial ($\times 10^3$ toneladas)	20
Tabela 2 - Variáveis e níveis referentes ao planejamento experimental	35
Tabela 3 - Matriz do planejamento experimental em estrela com 3 pontos centrais	35
Tabela 4 - Matriz do planejamento experimental em estrela com 3 pontos centrais	36
Tabela 5 - Valores de PCZ para as amostras dos semicondutores	53
Tabela 6 - Parâmetros de mérito.....	54
Tabela 7: Percentual obtido nos testes fotocatalíticos seguindo o planejamento experimental.....	56
Tabela 8 - Constante de velocidade das reações e tempos de meia vida.....	66

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Classificação dos agrotóxicos quanto ao tipo de praga a ser controlada e ao grupo químico pertencente	19
Quadro 2 - Classificação de toxicidade dos agrotóxicos	19
Quadro 3 - Ranking dos 10 pesticidas mais comercializados no Brasil no período de 2009 a 2020 (x 10³ ton).....	20
Quadro 4 - Limites de 2,4-D permitidos para manter as condições e os padrões de qualidade das águas.....	22
Quadro 5 - Estruturas das principais fases do Nb₂O₅ de acordo com o tratamento térmico	28
Quadro 6 - Estudos de degradação de poluentes pelo processo fotocatalítico	34

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	Objetivo geral	17
2.2	Objetivo específico	17
3	REFERENCIAL TEÓRICO	18
3.1	Agrotóxicos e herbicidas	18
3.1.1	Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)	21
3.2	Processos oxidativos avançados (POAs)	23
3.2.1	Fotocatálise Heterogênea	25
3.2.2	Catalisadores	27
<u>3.2.2.1</u>	<u>Pentóxido de Níbio (Nb₂O₅)</u>	<u>27</u>
<u>3.2.2.2</u>	<u>Dióxido de Titânio (TiO₂)</u>	<u>29</u>
3.3	Catalisadores <i>core-shell</i>	30
3.4	Síntese de catalisadores	31
3.4.1	Método das misturas químicas	31
3.5	Fatores que influenciam no processo fotocatalítico	32
4	MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1	Planejamento experimental	35
4.2	Reagentes	36
4.3	Síntese do catalisador	36
4.4	Caracterização dos catalisadores	39
4.4.1	Difratometria de raios X (DRX).....	39
4.4.2	Análise termogravimétrica e termodiferencial	40
4.4.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada à espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)	40
4.4.4	Ponto de carga zero (PCZ)	41
4.5	Testes de adsorção, fotolítico e fotocatalítico	41
4.5.1	Controle analítico e parâmetros de mérito	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1	Síntese dos catalisadores	44
5.1.1	Difratometria de raios X (DRX).....	45
5.1.2	Análise termogravimétrica e termodiferencial	46
5.1.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada à espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)	48
5.1.4	Ponto de carga zero (PCZ)	52

5.2	Fotocatálise heterogênea	53
5.2.1	Parâmetro de mérito	53
5.2.2	Planjamento experimental	54
5.2.3	Condições reacionais e escolha da síntese do Nb ₂ O ₅	56
5.2.4	Catalisadores Nb ₂ O ₅ :TiO ₂	64
6	CONCLUSÃO	68
	REFERÊNCIAS	69
	APÊNDICE A- Espectros de EDS e imagens de MEV	83
	APÊNDICE B- Ponto de carga zero (PCZ)	89

1 INTRODUÇÃO

Com a previsão de expansão da população mundial prevista para os próximos anos, a escassez de água potável se torna um assunto de extrema relevância, dada a relação entre os fatores. Dito isso, a baixa eficiência das estações de tratamento para novos contaminantes, como os agrotóxicos ou poluentes emergentes, pode afetar diretamente a população ao acesso a água própria para o consumo, porém tratamentos como os processos oxidativos avançados, estão se destacando como alternativas para minimização para tais problemas.

Sendo um dos potenciais agravantes, os agrotóxicos, compostos químicos sintéticos utilizados para controle de pragas na lavoura, estão sendo cada vez mais utilizados na agricultura. No mundo, houve um aumento na utilização de aproximadamente 79% em 25 anos. O consumo anual no Brasil, teve um aumento de 128% no período de 2009 a 2020, tendo como um dos principais compostos utilizados, o ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), com um acréscimo de 375% no mesmo período.

Este crescente uso de pesticidas, especialmente dos herbicidas, pode contribuir com contaminação de corpos d'água na região da aplicação, chegando até à lençóis freáticos. A *World Health Organization* (WHO) impõe um limite máximo de detecção em água de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ enquanto a legislação brasileira estabelece níveis até 300x a mais que este valor para descarte do 2,4-D em águas. A ingestão do contaminante, seja pela água contaminada ou por outros meios, por animais, incluindo humanos, pode provocar malefícios devido a sua toxicidade, como em relatórios reportado pelo *International Agency for Research on Cancer* (IARC). Dada toda essa problemática, faz-se necessária a utilização de novas tecnologias, como os processos oxidativos avançados, para o tratamento desse contaminante.

Os processos oxidativos avançados (POAs) estão em constante evolução proporcionando condições para potencializar o tratamento destes contaminantes presentes no meio aquoso que não são facilmente removidos via tratamentos convencionais e são prejudiciais aos organismos vivos, como o caso dos contaminantes emergentes e agrotóxicos, em especial, o herbicida ácido 2,4-D. Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea vem recebendo cada vez mais destaque no campo de pesquisa como uma adequada alternativa de tratamento. O processo tem por principal característica a geração de radicais hidroxila, a partir da irradiação na partícula de um semicondutor (fotocatalisador), que oxida moléculas orgânicas, transformando-as em dióxido de carbono, íons inorgânicos e água. Os fotocatalisadores mais utilizados que são tomados como bases comparativas, são o dióxido de titânio (TiO_2) e o óxido de zinco (ZnO). E, em pesquisas recentes, o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) está sendo usado como alternativa em

processos fotocatalíticos, por ser acessível e apresentar características semelhantes a esses semicondutores.

O Nb_2O_5 é um semicondutor do tipo-n e possui *band gap* de 3,4 eV, próximo ao TiO_2 , com 3,2 eV, óxido muito utilizado nos processos oxidativos. Além da utilização do Nb_2O_5 estar em grande ascensão e possuir um elevado potencial para diversas aplicações, o Brasil é o maior minerador, exportador e detentor das reservas do minério no mundo, com, aproximadamente, 96% do total.

As aplicações do minério estão se expandindo desde a indústria automobilística, civil e metalúrgica, até estudos como fotocatalisadores para processos oxidativos avançados. Para uso do nióbio como semicondutor em fotocatalise heterogênea é necessária análise de sínteses, como o método das misturas químicas (sol-gel), para potencializar a sua aplicabilidade e eficiência no processo.

O método sol-gel possui vantagens em relação a outros métodos de síntese, como por exemplo, a elevada área superficial no catalisador obtida para os materiais, o que favorece o processo de oxidação. Vale ressaltar que o método de Pechini modificado, também conhecido como método dos precursores poliméricos, consiste em uma síntese do tipo de sol-gel que fornece à mistura química uma homogeneidade a nível atômico. Ambos os métodos foram utilizados no presente trabalho, sendo aplicados, primeiramente, para síntese do Nb_2O_5 . Foi avaliada a metodologia de melhor performance para a continuidade do projeto, assim, optou-se pelo método sol-gel modificado para a síntese do TiO_2 e do óxido misto ($\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$) em razões molares de (100:00), (75:25), (50:50), (25:75) e (00:100).

O presente trabalho teve por propósito aplicar o fotocatalisador Nb_2O_5 , sintetizado por duas metodologias de misturas químicas: sol-gel modificado e Pechini modificado, TiO_2 pelo método sol-gel modificado, assim como os óxidos mistos ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$), em razões molares, para a remoção do contaminante herbicida ácido 2,4-D, via fotocatalise heterogênea.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho teve por objetivo estudar o processo de degradação, do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (ácido 2,4-D), em meio aquoso, via processo fotocatalítico heterogêneo, utilizando como catalisador, pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), dióxido de titânio (TiO_2) e os óxidos mistos ($\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$) em razões molares de (100:00; 75:25; 50:50; 25:75; 00:100).

2.2 Objetivo específico

- Sintetizar o fotocatalisador Nb_2O_5 via metodologia das misturas químicas de sol-gel modificado e Pechini modificado;
- Sintetizar o TiO_2 e os óxidos mistos ($\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$) em razões molares de (100:00; 75:25; 50:50; 25:75; 00:100) por metodologia sol-gel modificado;
- Caracterizar os catalisadores por diferentes técnicas como: difratometria de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TGA), ponto de carga zero (PCZ), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS);
- Aplicar os fotocatalisadores de Nb_2O_5 no processo de fotocatalise heterogênea, em diferentes condições reacionais, para degradação do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético;
- Aplicar os fotocatalisadores TiO_2 e $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ no processo fotocatalítico com as melhores condições reacionais obtidas.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Agrotóxicos e herbicidas

Os agrotóxicos são caracterizados como produtos químicos sintéticos empregados para o combate de pragas (insetos, parasitas, fungos) com o intuito de conter doenças que venham a ser geradas por tais vetores, bem como o de controlar o crescimento da vegetação em que foi aplicado, sendo ele de uso tanto agrícola quanto não agrícola (INCA, 2019). Pode-se definir agrotóxicos perante a lei nº 7.802, art. 2º, de 11 de julho de 1989, como sendo:

Agrotóxicos e afins: a) os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também em ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora e da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos; b) substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores do crescimento (BRASIL, 1989).

Os defensivos agrícolas possuem uma divisão primária quanto ao tipo de praga a ser controlada e posteriormente uma subdivisão quanto ao grupo químico ao qual pertencem de acordo com a *World Health Organization* (WHO) como é possível acompanhar no Quadro 1. Além disso, cada tipo de pesticida possui uma classificação relacionada ao seu grau de toxicidade aguda levando em conta a dosagem letal média (DL_{50}), que representa um indicativo da quantidade (normalmente expressa em $mg\ kg^{-1}$) de seu ingrediente ativo que é necessária para matar 50% dos animais que foram testados (WHO, 2019).

A classificação de toxicidade pela ANVISA é alinhada com o sistema de classificação realizado pela *Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals* (GHS), que foi atualizado em 2019, conforme Quadro 2. Com dados complementares da WHO, é possível analisar a maneira em que estão separadas as categorias por meio do intervalo do DL_{50} via dermal e oral, cores e símbolos utilizados. Com o art. 38 da Resolução da Diretoria Colegiada –RDC nº 294, de 29 de julho de 2019, a ANVISA determina o grau de toxicidade de cada tipo de produto de acordo com o laudo de toxicidade emitido pela empresa responsável (ANVISA, 2019; WHO, 2019).

Quadro 1 - Classificação dos agrotóxicos quanto ao tipo de praga a ser controlada e ao grupo químico pertencente

Classificação quanto ao tipo da praga a ser controlada	Classificação quanto ao grupo químico	Exemplos
Inseticidas (controle de inseto)	Inorgânicos e Organofosforados	Fosfato de alumínio, arsenato de cálcio, Fenitrothion, Paration, Melation, Metil-paration.
Fungicidas (controle de fungos)	Inorgânicos e Fentalamidas	Calda Bordalesa, Enxofre, Captafol, Captam.
Herbicidas (controle de plantas invasoras)	Fenoxiacéticos e Glifosato	CMPP, ácido 2,4-D, 2,4,5-T, Round-up.
Desfolhantes (controle das folhas indesejadas)	Dipiridilos e Dinitrofenóis	Diquat, Paraquat, Dinoseb, DNOC.
Fumigantes (controle das bactérias do solo)	Hidrocarbonetos halogenados	Brometo de metila, Cloropicrina, Formaldeídos.

Fonte: WHO (2019)

No mundo há uma crescente quantidade de agrotóxicos sendo utilizados, cerca de 2,29 milhões de toneladas em 1991 e atingindo aproximadamente 4,2 milhões de toneladas em 2019. Um país que se destaca em aumento significativo é o Brasil, segundo dados extraídos da *Food and Agriculture Organization of the United Nations* (FAO), o país consumia aproximadamente sete vezes menos pesticidas em relação aos Estados Unidos em 1991, e em 2015, os países, praticamente, se equivalem em uso, como mostrado na Tabela 1 (FAO, 2019).

Quadro 2 - Classificação de toxicidade dos agrotóxicos

Categorias	Classificação	Cor da faixa	Dose Letal (DL ₅₀) para um rato (mg kg ⁻¹)	
			Oral	Dermal
1	Extremamente Tóxico	Vermelho	< 5	< 50
2	Altamente Tóxico	Vermelho	5 - 50	5 - 200
3	Moderadamente Tóxico	Amarelo	50 - 2.000	200 - 2.000
4	Pouco Tóxico	Azul	> 2.000	> 2.000
5	Improvável Causar Danos Agudos	Azul	> 5.000	> 5.000
Não Classificado	Não Classificado	Verde	-	-

Fonte: ANVISA (2019) e WHO (2019)

Dados da FAO e do Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) divergem em alguns números referentes ao Brasil, sendo os números registrados pelo IBAMA superiores aos da FAO. Por exemplo, no ano de 2019, a FAO reportou que o Brasil consumiu cerca de 375 mil toneladas de pesticidas, enquanto a instituição nacional mostra um uso de aproximadamente 621,02 mil toneladas de agrotóxicos, ou seja, o país teria consumido aproximadamente 65% a mais, atingindo números ainda mais preocupantes (IBAMA, 2020).

Tabela 1 - Consumo de agrotóxicos em escala mundial (x 10³ toneladas)

País	1991	1995	1999	2003	2007	2011	2019	Percentual Mundial (2015)
Argentina	26	41	63	63	77	112	208	5,1%
Brasil	58	93	129	181	285	345	375	9,2%
China	787	1.079	1.287	1.351	1.620	1.792	1.789	43,6%
Índia	73	60	47	40	26	50	56	1,4%
Canadá	29	32	42	35	45	66	76	1,8%
EUA	396	427	429	420	391	391	408	9,9%
México	27	27	27	16	47	52	46	1,1%
Japão	80	80	80	68	62	54	53	1,3%
Alemanha	31	29	33	35	41	43	47	1,1%
França	95	90	107	78	76	62	71	1,7%
Itália	93	80	82	88	78	68	61	1,5%
Mundo	2.290	2.675	3.034	3.150	3.583	3.953	4.098	-

Fonte: FAO (2019)

Dados extraídos dos boletins disponibilizados pelo IBAMA mostram que há uma expansão, em especial, no uso dos agrotóxicos Atrazina, Ácido 2,4-D e Glifosatos, como mostrado na Quadro 3, no período de 2009 a 2012 em território brasileiro. Porém, dados mais recentes, e em intervalo maior, de 2005 a 2014, reportam que o consumo dos agrotóxicos citados fora superior a três ou mais vezes ao final deste intervalo de tempo (IBAMA, 2020; SIDRA, 2016).

Quadro 3 - Ranking dos 10 pesticidas mais comercializados no Brasil no período de 2009 a 2020 (x 10³ ton)

Posição	Pesticida	2009	Pesticida	2012	Pesticida	2016	Pesticida	2020
1°	Glifosato + Sais	118,48	Glifosato + Sais	134,12	Glifosato + Sais	185,87	Glifosato + Sais	246,02
2°	Óleo Mineral	32,63	Óleo Mineral	40,97	Ácido 2,4-D	53,46	Ácido 2,4-D	57,60
3°	Óleo Vegetal	13,42	Ácido 2,4-D	19,45	Mancozebe	33,23	Mancozebe	50,52
4°	Ácido 2,4-D	12,12	Atrazina	27,14	Atrazina	28,61	Atrazina	33,32
5°	Enxofre	11,51	Óleo Vegetal	17,77	Óleo Mineral	28,38	Acefato	29,98
6°	Metamidofós	10,77	Acefato	13,08	Acefato	24,86	Clorotalonil	24,19
7°	Atrazina	10,13	Enxofre	9,68	Dicloreto de Paraquate	11,64	Melationa	15,70
8°	Carbendazim	6,71	Diuron	8,50	Estér Metílico	9,46	Enxofre	11,39
9°	Acefato	5,20	Carbendazim	8,00	Imidaclopr.	9,17	Imidacloprido	9,40
10°	Tiofanato-metílico	3,75	Mancozebe	7,13	Óleo Vegetal	8,15	Clopirifós	8,86
	BRASIL	300,35		384,50		543,92		686,35

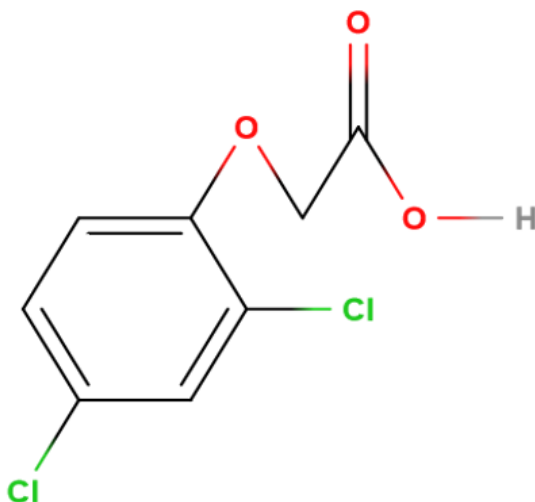
Fonte: IBAMA (2021)

Segundo dados do IBAMA (2021), a partir do ano de 2012, o uso de Mancozebe se destaca, tendo um uso de cerca de 7,13 mil toneladas em 2012 para mais de 50 mil toneladas em 2020, saindo de 10º para 3º pesticida mais utilizado no país. O uso do glifosato aumentou em mais de 100 mil toneladas e o 2,4-D mais de 30 mil toneladas no mesmo período no Brasil. Entre a 4ª e 10ª posições há diversos defensivos agrícolas que se alternam e outros que aparecem em períodos, valendo a ressalva da diversidade de opções encontradas no mercado.

3.1.1 Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)

O herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético, também conhecido como ácido 2,4-D, é integrante da família dos fenóis de sua classe, sendo principalmente utilizado na agricultura para controle de ervas daninhas de folhas largas. Possui massa molecular de 221 g mol^{-1} , coloração branca, estado físico em cristais sólidos, com ponto de fusão entre $138 \text{ }^\circ\text{C}$ e $141 \text{ }^\circ\text{C}$, tendo solubilidade em aproximadamente 569 mg L^{-1} de H_2O a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e sua forma estrutural, é apresentada na Figura 1 (EPA, 2005; BUS e HAMMOND, 2007). No ano de 2014, no Brasil, foram comercializadas aproximadamente 36.500 toneladas de 2,4-D ácido (SIDRA, 2016).

Figura 1 - Fórmula estrutural do ácido 2,4-D



Fonte: Autoria Própria (2022) (MolView)

Algumas marcas comerciais do herbicida ácido 2,4-D, como 2,4-D Amina 840 SL (ALBAUGH, 2017) e Norton (NORTOX S/A, 2020) o classificam como produto perigoso ou muito perigoso ao meio ambiente. Para a WHO, quanto a saúde animal e vegetal, a classificação é dada pela toxicidade do composto. No caso do 2,4-D, possui uma classificação considerada classe II, ou seja, apresenta danos moderados à saúde (WHO, 2003), porém no Brasil, pela legislação da ANVISA, art. 38 de 2019, o herbicida é classificado como classe I, ou seja,

extremamente tóxica a saúde animal e vegetal. Desta forma, o constante uso do pesticida no solo, pode trazer possíveis contaminações ao meio ambiente.

Quando em contato com o ar, solo ou fontes de água, o ácido 2,4-D possui um tempo de meia via variado, sendo considerado rápido quando em contato com o ar podendo ser removido em apenas 1 dia por foto-oxidação, e de uma a seis semanas em solos ácidos em solos ácidos. Porém, ao atingir lençóis freáticos, arroios ou outras fontes de água, a biodegradação no sistema é considerada lenta (CETESB, 2020).

Segundo a Resolução nº 357, de março de 2005, do CONAMA (Conselho Nacional Do Meio Ambiente), os índices máximos permitidos do ácido 2,4-D para manter as condições e padrões de qualidade das águas doces, salinas e salobras para consumo humano, estão disponíveis no Quadro 4. A nível comparativo aos índices europeus, canadenses e estadunidenses, que seguem os padrões da WHO, a tolerância máxima é de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ (WHO, 2003), e os valores limite brasileiros no pós-tratamento na classe 3 (consumo humano) para água doce e classe 1 (contato primário e pesca) para água salina, atingem até de 300 vezes os limites da WHO.

Quadro 4 - Limites de 2,4-D permitidos para manter as condições e os padrões de qualidade das águas

Água Doce	Limite máximo ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Classe I – Consumo humano após tratamento simplificado.	4,0
Classe III – Consumo humano após tratamento convencional ou avançado.	30,0
Água Salina	Limite máximo ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Classe I – Recreação de contato primário e pesca.	30,0
Água Salobra	Limite máximo ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Classe I – Consumo humano após tratamento convencional ou avançado e recreação de contato primário.	10,0

Fonte: CONAMA (2015)

Com o consumo de água não tratada adequadamente e os contatos diretos o poluente, os riscos à exposição do ácido 2,4-D é a propensão ao aumento das chances de desenvolvimento de sarcoma de tecidos moles, ou seja, de geração de nódulos cancerígenos. Desta maneira, a *International Agency for Research on Cancer* (IARC) classifica o herbicida como pertencente ao grupo 2B, isto é, possível carcinogênico para humanos com indicativos epidemiológicos e experimentais de carcinogenicidade (IARC, 2018).

Tan *et al.* (2018) realizaram uma pesquisa com sêmens de homens entre 25 e 35 anos com parâmetros normais para reprodução. Após serem tratados e colocados em condições que

simulavam o ambiente de reprodução feminina, alíquotas de 50 μL foram misturadas com concentrações de ácido 2,4-D que variaram de 10 nM a 200 μM , desta maneira pôde-se avaliar e concluir que a mobilidade dos espermatozoides foi reduzida em cerca de 20% de sua capacidade normal.

Em casos de ingestão do herbicida, pode haver o desenvolvimento de lesão corrosiva, taquicardia, fraqueza muscular e toxicidade neurológica, assim afetando o sistema nervoso, como foi identificado no caso de um menino de 14 anos de idade, que apresentou tais sintomas após ingestão de 50 mL de ácido 2,4-D, além de vômitos com sangue. Tais sintomas também foram reconhecidos na situação de um homem de 22 anos que ingeriu cerca de 400 mL do mesmo tipo de herbicida, e ainda apresentou sinais de rabdomiólise com CPK (creatina quinase) superior a 4.593 U/L, sendo o valor padrão inferior a 100 U/L (PASTORE NETO *et al.*, 2018). Apesar dos cuidados, infelizmente, o paciente do primeiro caso veio a óbito após parada cardíaca e, no segundo caso, o rapaz deixou o hospital após 5 dias internado (SINGLA *et al.*, 2017; OGHABIAN *et al.*, 2014).

Os possíveis prejuízos causados pelo 2,4-D pela forma direta são complexos de se evitar, porém para a ingestão indireta, como contaminação das fontes de água pelo herbicida, é possível, quando submetido a tratamentos específicos, como a fotocatalise heterogênea, utilizando fotocatalisadores como $\text{TiO}_2@\text{CuFe}_2\text{O}_4$ (GOLSHAN *et al.*, 2018), TiO_2 sintetizado por metodologia sol-gel (NOBRE *et al.*, 2019), Mn impregnado com ZnO/OG (EBRAHIMI *et al.*, 2020). E, ainda em estudos, como o de Indira *et al.* (2021), que sintetizaram nanocompósito de óxido de Ti/Nb para a degradação do herbicida abordado.

3.2 Processos oxidativos avançados (POAs)

Os métodos convencionais que são empregados nas estações de tratamento de água (ETA) e esgoto (ETE) não comportam um trato adequado de parte dos poluentes presentes nas águas, tanto de consumo quanto de descarte. Dada esta situação, em meados da década de 1970, pesquisas começaram a ser realizadas e novas tecnologias desenvolvidas, dando início a um conceito chamado de processos oxidativos avançados (POAs), que tem se mostrando como alternativa na aplicação de pesquisas para o tratamento dos efluentes, tornando-se uma ótima e eficaz opção para remoção dos contaminantes (KANAKARAJU *et al.*, 2018; SERNA-GALVIS *et al.*, 2019).

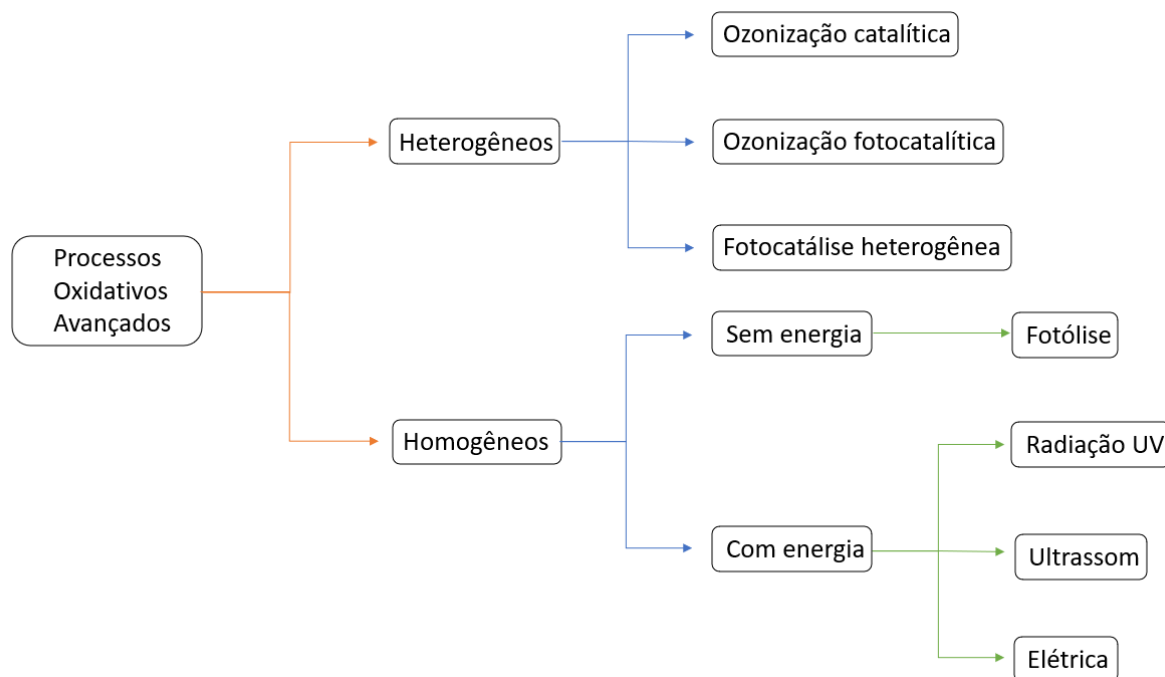
Os POAs são tecnologias consideradas limpas baseadas na utilização de agentes fortemente oxidantes e não seletivos, como o radical hidroxila (HO^\bullet) com potencial redox de $E^\circ = 2,8 \text{ V}$. Parte dos compostos primários e seus intermediários podem ser mineralizados,

tornando-se CO_2 , H_2O e íons, devido a sua oxidação por ação dos radicais HO^\bullet produzidos. O radical hidroxila pode ser gerado no sistema por meio de processos envolvendo ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), radiação ultravioleta (UV) e semicondutores (CHEN *et al.*, 2016; JIANG *et al.*, 2013; XIANG *et al.*, 2016). Ainda, radicais como superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), hidroperoxila (HO_2^\bullet) e alcóxi (RO^\bullet) podem auxiliar na degradação dos compostos (ANDREOZZI *et al.*, 1999; WANG e XU, 2012).

Os POAs são divididos em categorias de acordo com os métodos de obtenção de radicais, como indicado na Figura 2, porém há outro tipo de separação, que os POAs como sistemas homogêneos e heterogêneos. Os sistemas homogêneos são caracterizados por não utilizar catalisadores sólidos e podem ser subdivididos em fotólise direta, onde a mineralização do poluente ocorre somente na presença de radiação, e nos geradores de radicais hidroxilas, onde são utilizados agentes altamente oxidantes, como o ozônio e o peróxido de hidrogênio, podendo ser aplicados ou não com radiação.

Os sistemas heterogêneos, são baseados principalmente no uso de semicondutores como catalisadores, pois na presença da radiação UV os fótons são absorvidos fazendo os elétrons (e^-), presentes na banda de valência (BV), serem promovidos para a banda de condução (BC), tornando apta a formação do par elétron-lacuna (e^-/h^+), cujas cargas podem se recombinar, liberando calor, bem como reagir com os compostos adsorvidos na superfície do catalisador, produzindo assim as reações redox (KAUR *et al.*, 2016; NOGUEIRA e JARDIM, 1998; WANG e XU, 2012; ZENG *et al.*, 2013)

Figura 2 – Esquema de separação das categorias dos processos oxidativos avançados



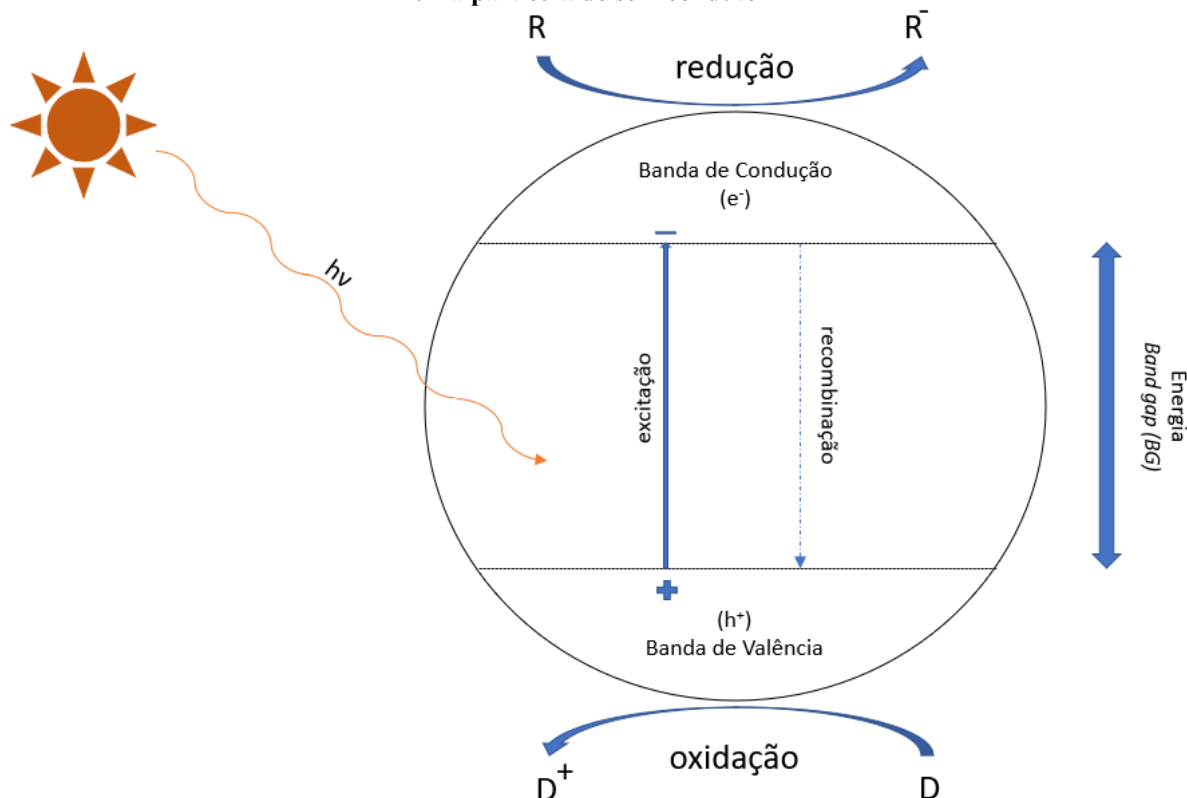
Fonte: Autoria própria (2022)

A principal vantagem destes processos está na eficácia de degradação dos compostos orgânicos, em grande parte, tóxicos ou prejudiciais ao meio ambiente de alguma forma. A desvantagem está nos custos para a aplicação do processo em escala maior, pois a fonte de radiação UV e os valores dos catalisadores podem ser inviáveis financeiramente. Porém, a aplicação de semicondutores eficiente e fontes renováveis de energia para se associar a radiação UV são caminhos a serem considerados (BAHNEMANN, 2004; LOURES, 2013).

3.2.1 Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise heterogênea é um processo que gera espécies oxidantes e redutoras em uma partícula ao mesmo tempo (FRIEDMANN *et al.*, 2016). Os semicondutores são fundamentais no processo, pois tem por característica a presença de duas regiões: a banda de valência (BV), de menor energia e a banda de condução (BC), de maior energia. Entre elas, há uma zona chamada de *band gap*. Há a possibilidade da geração de pares elétrons/lacuna quando determinada condição é imposta, tal como a absorção de fótons. Caso a energia do fóton seja igual ou superior à energia de *band gap* (BG), elétrons (e^-) são promovidos da BV para a BC, dando origem a lacunas (h^+) na BV, conforme o esquema na Figura 3 (BORA e MEWADA, 2017; GISBERTZ e PIEBER, 2020).

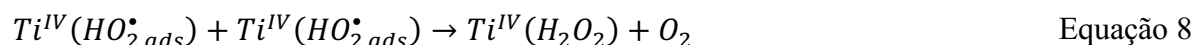
Figura 3 - Esquema representativo do mecanismo de fotocatalise heterogênea a partir da irradiação de uma partícula de semiconductor



Fonte: Autoria própria (2022)

O mecanismo do processo da fotocatalise é compreendido, com a molécula do composto orgânico podendo ser ou não adsorvidas nos sítios ativos do catalisador (Equação 5), porém não o torna uma etapa obrigatória para o início do processo. Quando o sistema recebe o primeiro fóton de energia igual ou superior à energia de BG, seja de maneira artificial ou natural, ele é absorvido pelo catalisador gerando o par elétron/lacuna (Equação 1), cujas cargas podem se recombinar, retornando à estabilidade energética (Equação 9) ou as lacunas podem reagir com água formando radicais hidroxila (Equações 2 e 3), bem como os elétrons (e^-) podem reduzir o catalisador (Equação 4). Porém, quando se adiciona O_2 ao sistema, esse composto pode agir como receptor de elétrons, formando superóxidos (Equação 6) e, por consequência, levando à geração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (Equações 7 e 8) (FUJISHIMA *et al.*, 2008; ZIOLLI e JARDIM, 1998; ZÚÑIGA-BENÍTEZ *et al.*, 2018).





Muitos semicondutores são utilizados na fotocatalise heterogênea, porém o TiO_2 é o mais utilizado devida suas características de alta estabilidade, não tóxico, energia de *band gap* de 3,2 eV e custo relativamente baixo (BALAKRISHAN e JOHN, 2020). Além do TiO_2 , catalisadores como ZnO (LIU *et al.*, 2019; QI *et al.*;2020; SAAD *et al.*, 2020), CdO (JEEJAMOL *et al.*, 2018; KARTHIK, 2017), Nb_2O_5 (ABREU *et al.*, 2021; DU *et al.*, 2021; JESUS *et al.*, 2021; SU *et al.*, 2021), Cu_2O (KUSIOR *et al.*, 2019; LU *et al.*, 2018), Fe_3O_4 (ATLA *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2022) entre outros fotocatalisadores.

3.2.2 Catalisadores

3.2.2.1 Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5)

O Brasil é detentor de mais de 96% das reservas mundiais de nióbio e configura como o maior exportador do minério no mundo chegando a 80% de todo o setor, sendo de grande importância para o Produto Interno Bruto (PIB) ocupando a terceira posição em exportação dos minérios nacionais. As maiores reservas de nióbio estão alocadas em Minas Gerais, na cidade de Araxá, no triângulo mineiro e Catalão-Goiás, que juntas produziram aproximadamente 227 mil toneladas beneficiadas em 2019, gerando cerca de 700 milhões de reais (ANM, 2020; BRASIL, 2010; CBMM, 2019).

O nióbio é um elemento químico, pertencente à família 5A da tabela periódica, tendo número atômico 41 e massa atômica 92,9064 u. Possui um elétron extra na camada d, fortalecendo a ligação metal-metal, além de elevar seu ponto de fusão, ebulição e entalpia de atomização. Na forma de óxido, tem uma coloração branca, estável em ar atmosférico, insolúvel em água e mais estável à redução do que o óxido de vanádio, metal pertencente à mesma família. O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é um semicondutor do tipo “n”, o que significa que o nível em que os elétrons estão alocados [nível Fermi: nível entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC)] está próximo à BC, ou seja, devido à proximidade é facilitada a promoção dos elétrons de um nível para outro (BACCARO e GUTZ, 2018; LOPES *et al.*, 2015; NOWAK e ZIOLEK, 1999).

Na estrutura cristalina do Nb_2O_5 , geralmente são encontrados octaedros de NbO_6 , que possuem a possibilidade de serem alteradas em diferentes ângulos, porém também são encontrados átomos de nióbio hepta-coordenadas (NbO_7), bem como octa-coordenados (NbO_8), o que se pode afirmar que o óxido possui alta complexidade estrutural devido ao polimorfismo. Além destas características, o Nb_2O_5 também se mostra estável quimicamente, atóxico, com boa atividade catalítica e energia de *band-gap* de 3,4 eV, valor que se equipara ao semicondutor óxido de titânio (TiO_2) de 3,2 eV, que é muito empregado em POAs (KALAN *et al.*, 2016; LOPES *et al.*, 2015; NOWAK e ZIOLEK, 1999, YAN *et al.*, 2016).

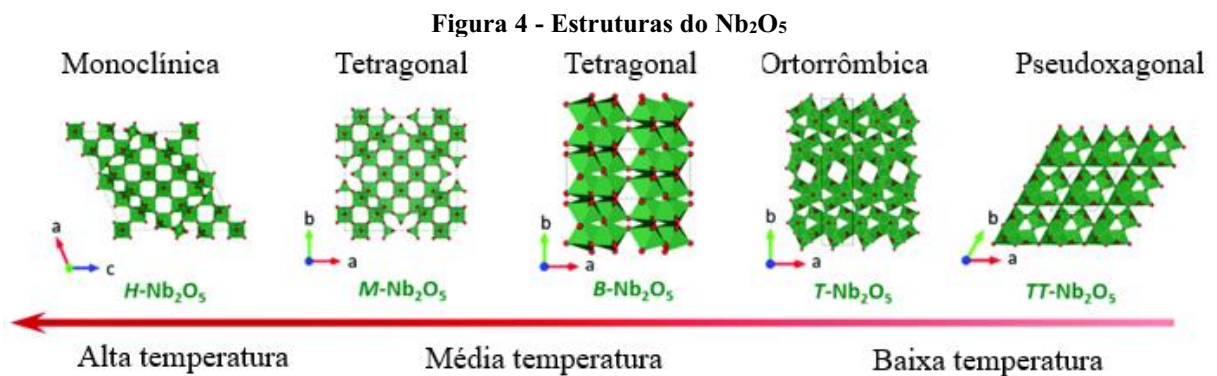
O polimorfismo do Nb_2O_5 varia de acordo com as impurezas presentes em sua estrutura e com a temperatura de seu tratamento térmico, sendo listadas mais de 15 formas diferentes na literatura. O estado amorfo do Nb_2O_5 pode ser obtido em temperaturas de até ~ 400 °C; para temperaturas de ~ 500 °C há formação da forma TT (do alemão: *Tief-Tief*, da tradução: baixo-baixo); a forma T (*Tief*, trad. baixo) em ~ 600 °C; em temperaturas de calcinação consideradas médias para o Nb_2O_5 , ~ 800 °C é obtida a forma B ou M (*Blätter* ou *Medium*, trad. folhas/prato ou médio, respectivamente); e temperaturas acima de 1100 °C está a forma H (*Hoch*, trad. alto). As estruturas cristalinas para cada fase encontram-se no Quadro 5 (FALK *et al.*, 2017; KO e WEISSMAN, 1990; SHEN *et al.*, 2021; EMEKA *et al.*, 2020).

Quadro 5 - Estruturas das principais fases do Nb_2O_5 de acordo com o tratamento térmico

Fase	Estrutura	Temperatura (°C)
TT	Pseudo-hexagonal	~ 500
T	Ortorrômbica	~ 600
B ou M	Tetragonal	~ 800
H	Monoclínica	~ 1100

Fonte: Emeka *et al.* (2020) e Falk *et al.* (2017)

As representações das estruturas do pentóxido de nióbio são apresentadas na Figura 4.



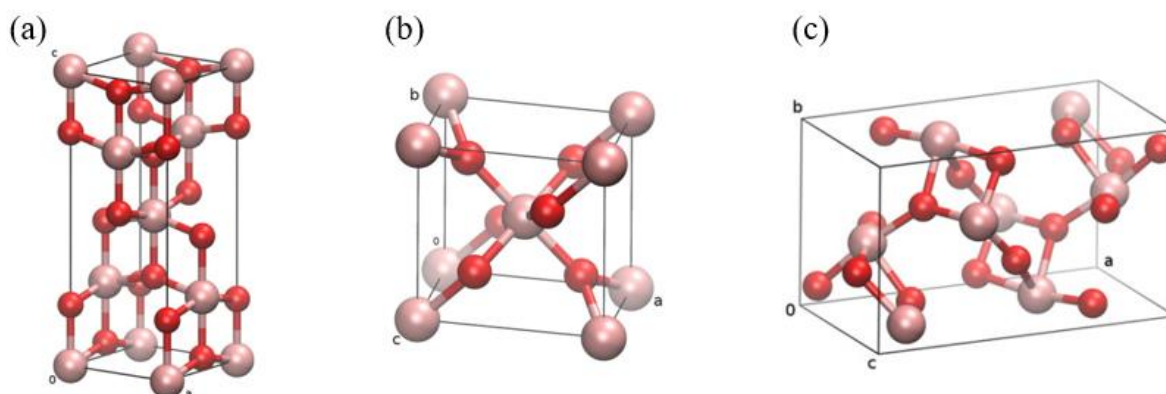
Fonte: Shen *et al.* (2021)

A partir do início dos anos 1990, os óxidos de nióbio vêm sendo estudados cada vez mais nos processos de catálise heterogênea, tanto na forma mássica como suportes catalíticos em reações como a degradação de poluentes de hidrocarbonetos, hidrocarbonetos clorados, fenóis, aldeídos, ácidos orgânicos, ésteres, dentre outros (SU *et al.*, 2021), assim como os pesticidas, assunto abordado no presente trabalho, tendo sucesso em seus resultados.

3.2.2.2 Dióxido de Titânio (TiO₂)

As propriedades do TiO₂ como a sua relativa energia de *band gap*, alta estabilidade química, atoxicidade, custo relativamente baixo, além de sua máxima adsorção de radiação estar nas regiões do ultravioleta (entre 100 nm e 400 nm) e do visível (entre 400 nm e 700 nm), fazem dele um dos semicondutores mais utilizados em processos fotocatalíticos (LINSEBIGLE *et al.*, 1995; MARQUES *et al.*, 2013). O TiO₂ possui três fases polimorfas, sendo elas, anatase, rutilo e bruquita, com fases cristalinas tetragonal bipiramidal, tetragonal prismático e ortorrômbica, respectivamente, como pode-se visualizar Figura 5 (ALLEN *et al.*, 2018; MOELLMANN, 2012; SENDOGDULAR e GOUMA, 2018).

Figura 5 - Estruturas cristalinas do TiO₂ (a) anatase, (b) rutilo e (c) bruquita



Fonte: Moellmann *et al.* (2012)

Das estruturas mais comuns do TiO₂, a mais estável é a fase rutilo, sendo as fases anatase e bruquita, metaestáveis, que se convertem a rutilo conforme o tratamento térmico aplicado, porém a temperatura não é fixa, pois depende das condições de síntese do catalisador, presença de impurezas e atmosfera presente durante a calcinação (DUBEY, 2018; HU *et al.*, 2003). A fase bruquita é a mais complexa de se obter, devido à complexidade de síntese (HEZAM *et al.*, 2019). Dadas as variantes, é possível obter anatase do produto amorfo por meio de calcinação em temperaturas de 400 °C, uma mistura de anatase e rutilo em temperaturas de até 600 °C e na

faixa de temperaturas compreendidas 600 °C e 1100 °C geralmente obtém-se somente rutilo (DUBEY, 2018; SALEIRO *et al.*, 2010).

Há uma relação entre as composições das fases do dióxido de titânio e a atividade fotocatalítica (OVENSTONE e YANAGISAWA, 1999). O TiO₂ comercial, P25, por exemplo, é composto por 80% de anatase e 20% de rutilo, e possui elevada atividade fotocatalítica (TICHAPONDWA *et al.*, 2020; UDDIN *et al.*, 2020). No entanto, há trabalhos que reportam maior eficiência quando empregada anatase pura quando comparada ao rutilo puro, como no caso de Hwang *et al.* (2021), que estudaram a dependência da geração de radicais hidroxilas no mecanismo de oxidação comparando anatase *vs* rutilo para degradação do composto Tetrametilamonio, e nos estudos de Singh e Mehata (2019), na degradação de corante Rodamina B, que obtiveram conclusão similar. Já na degradação do herbicida ácido 2,4-D, Sandeep *et al.* (2018) apresentaram que a fase anatase se mostrou mais eficiente se comparada a fase rutilo, atingindo remoção de 96% do contaminante sob radiação artificial e 83% sob radiação natural.

O TiO₂ pode ser sintetizado por diversas metodologias, tais como o método das misturas químicas, conhecida também, por sol-gel (PANT *et al.*, 2019), métodos físicos, como a impregnação (HOU *et al.*, 2019) ou na síntese de *core-shell*, podendo ser utilizado como *core* ou *shell* (GAO *et al.*, 2020).

3.3 Catalisadores *core-shell*

Catalisadores do tipo *core-shell* vêm sendo amplamente investigados nos últimos anos, com aplicabilidade na evolução de hidrogênio, na área biomédica, em células a combustível, processos fotocatalíticos, entre outros (HU *et al.*, 2019). Essas estruturas são constituídas de um núcleo (material interno), chamado de *core*, e de uma camada externa, chamada de *shell*. As partículas, podem ser compostas desde apenas um material para o *core* e outro para o *shell* até possuir múltiplos núcleos e múltiplas cascas, assim como núcleos ocos e espaços vazios em camadas internas (CHAUDHURI e PARIJA, 2012; LU *et al.*, 2019).

A composição do *core-shell* varia de acordo com a sua aplicação, dada as interações dos materiais que formam sua estrutura. Há dois principais tipos, sendo o tipo I chamado de materiais *shell* com lacunas de banda superior e o tipo II, chamado *core-shell* tipo *band gap* escalonado. No tipo I, tanto a banda de condução (BC) quanto a banda de valência (BV) de um semicondutor estão dentro da lacuna de energia do outro semicondutor, ou seja, o valor de energia da BC do semicondutor 1 é maior do que a do semicondutor 2 e a energia da BV de 1 é menor que a de 2. No Tipo II, os estados de energia mais baixos para os elétrons e lacunas

estão em semicondutores distintos, ou seja, a energia da BC do semicondutor 1 é menor que a do semicondutor 2 e a energia de BV de 1 é menor que a energia de 2, esse último tipo de formato tende, espacialmente, a separar os elétrons e as lacunas em diferentes lados da heterojunção (IVANOV *et al.*, 2007).

3.4 Síntese de catalisadores

3.4.1 Método das misturas químicas

Os catalisadores preparados pela metodologia sol-gel, possuem vantagens em suas características, como uma elevada área superficial, alta estabilidade mecânica e baixa capacidade de expansão em diferentes solventes. Dá-se este nome ao processo devido as suas etapas, em que, primeiramente, as partículas coloidais dispersas no sistema devem estar estáveis em um meio, para que possa ocorrer reações de hidrólise e posteriormente, uma condensação, que levará à formação de um gel, que, quando seco (todo o solvente é removido), se torna o xerogel (ALFAYA e KUBOTA, 2002; HENCH e WEST, 1990).

Quando se trata da aplicação do métodos sol-gel, alguns fatores no processo podem afetar significativamente a constituição do catalisador, como a escolha adequada e a concentração do precursor alcóxido, gerando um aumento das partículas, condições de reação e tratamento térmico, alterando a sua estrutura morfológica e até mesmo a energia de band gap (CAO *et al.*, 2017; CASTRO *et al.*, 2016; CATAURO *et al.*, 2018).

Um método sol-gel conhecido e aplicado é o Pechini modificado que também pode ser chamado de método dos precursores poliméricos. Descrito em 1967, por Pechini, o método consiste em basicamente duas etapas, geração de um complexo metal-citrato, oriundo da quelação de íons metálicos em ácido carboxílico multifuncional, normalmente ácido cítrico, seguido de uma poliesterificação do complexo gerado na primeira etapa por meio da adição de poliálcoois, tal como etilenoglicol (KAKIHANA e YOSHIMURA, 1999; MOTAVALLIAN *et al.*, 2018; PECHINI, 1967; SERRA *et al.*, 2000). Se comparado a outras técnicas de preparação, o método Pechini se destaca pela homogeneidade da mistura química a nível molecular, estequiometria facilitada para sistemas complexos e simplicidade no processo garantindo uma boa reprodutibilidade (BRAGA *et al.*, 2019; SANTOS *et al.*, 2005).

Por meio deste método, é viável a produção de muitos tipos de óxidos, tais como o ZnO (CAHINO *et al.*, 2019; RODRIGUES *et al.*, 2019) TiO₂ (ARAÚJO *et al.*, 2018; OLIVEIRA *et al.*, 2020) e Nb₂O₅ (SANTOS *et al.*, 2021; RABA-PÁEZ *et al.*, 2015, 2016; TRACTZ *et al.*, 2021). Além desses óxidos, a síntese de ferritas, que possuem propriedades magnéticas, também

pode ser realizada pelo método dos precursores poliméricos. Quando revestido com outro óxido, como o Nb_2O_5 , é possível obter um núcleo ou *core* magnético cuja recuperação do meio reacional após as reações é facilitada com um auxílio de um ímã (DANG *et al.*, 2016; NERIS *et al.*, 2018).

3.5 Fatores que influenciam no processo fotocatalítico

Alguns parâmetros podem afetar o desempenho fotocatalítico, tanto de forma positiva quanto negativa, tais como o pH do meio, concentração de catalisador utilizado para a reação, temperatura de calcinação do semicondutor e demais outros.

O pH é um parâmetro importante que pode afetar a eficiência da degradação do poluente no processo fotocatalítico, pois controla o tamanho dos agregados gerados e as propriedades de carga superficial do semicondutor, ou seja, a superfície do catalisador utilizado pode ser carregada negativa ou positivamente (MIRZAEI *et al.*, 2019; SIN *et al.*, 2013). Dentro do contexto, a propriedade de carga do poluente é importante, pois quando o pH do meio for maior que o seu valor de pKa, ele perde um próton e fica eletronegativo, assim se o catalisador possui mesma carga que o contaminante a eficácia da degradação é diminuída pela repulsão das cargas. Entretanto, quando o pH é menor que o valor do respectivo pKa, a solubilidade em água diminui e aumenta a adsorção no fotocatalisador (TALEBIAN *et al.*, 2012).

A concentração de catalisador na solução para o processo fotocatalítico é um parâmetro muito importante para avaliar a taxa de remoção dos poluentes, sendo proporcionais até atingir uma concentração ideal já que é observado que o aumento da massa de semicondutor proporciona um aumento no número de sítios ativos para que ocorra a geração de pares elétron-lacuna, conseqüentemente, a produção de radicais hidroxila que facilitam a degradação do contaminante (PATIL *et al.*, 2010). Porém, concentração em excesso de fotocatalisador pode prejudicar a reação fotocatalítica com o espalhamento da luz devido à turbidez conferida à suspensão, reduzindo a absorção de radiação pelo poluente. Deste modo, um equilíbrio deve ser encontrado para que haja uma otimização no processo de modo a evitar uma redução de eficiência e desperdício de material (MIRZAEI *et al.*, 2019).

A temperatura de calcinação tem por finalidade a remoção da água que possa estar ligada quimicamente ao catalisador e a formação de óxidos. A elevação da temperatura e o tempo de retenção da amostra durante a calcinação podem mudar as propriedades estruturais e morfológicas do material, podendo eliminar as irregularidades dos poros, melhorando os sítios disponíveis para o processo fotocatalítico (LUZ *et al.*, 2018).

No Quadro 6, é reportado alguns parâmetros ótimos reacionais para dados de degradação de alguns poluentes quando aplicados em processo de fotocatalise heterogênea.

Quadro 6 - Estudos de degradação de poluentes pelo processo fotocatalítico

Referencial Literário	Tipo de Catalisador	Contaminante (CE)	[CE] (mg L ⁻¹)	Tempo de reação (min)	pH	[cat] (mg L ⁻¹)	Degradação (%)
NOBRE <i>et al.</i> (2019)	TiO ₂	Ácido 2,4-D	20	120	3	600	100
ILIEV <i>et al.</i> (2018)	Au/WO ₃ /TiO ₂ /RGO		300	150	7	1000	100
GOLSHAN <i>et al.</i> (2018)	TiO ₂ @CuFe ₂ O ₄		10	60	6,5	100	99,2
OROOJI <i>et al.</i> (2020)	Fe ₃ O ₄ @TiO ₂ /Cu ₂ O		50	60	5	400	100
LEE e ABDULLAH (2015)	ZnO/γ-Fe ₂ O ₃		20	250	-	200	50
LEE <i>et al.</i> (2016)	CuO/TiO ₂		25	60	-	1000	38
LÓPEZ-AYALA <i>et al.</i> (2015)	Fe ₂ O ₃ /CuO/TiO ₂		10	60	6,8	500	100
NATARAJAN <i>et al.</i> (2021)	TiO ₂ /OG		50	140	-	250	100
KAMARUDIN <i>et al.</i> (2020)	Ag _{UAE} -HD		10	180	3	10	99,78
HUANG <i>et al.</i> (2016)	GO/TiO ₂		50	900	-	800	90
SANDEEP <i>et al.</i> (2018)	TiO ₂ e P25		50	240	-	400	96
ABDENNOURI <i>et al.</i> (2015)	Pt/TiO ₂		20	90	-	150	100
ABREU <i>et al.</i> (2021)	Nb ₂ O ₅		Ac. Acetilsalisílico	10	120	4	1000
		Paracetamol	47				
		Ibuprofeno	44				
		17α-etinilestradiol	85				
OSMAN <i>et al.</i> (2021)	Ag ₃ PO ₄ /Nb ₂ O ₅	Alaranjado de metila	10	60	-	500	96
FIDELIS <i>et al.</i> (2019)	Fe/Nb ₂ O ₅ /UV	2.8-Diclorodibenzeno-p-dioxina	10	80	7	1000	100
LACERDA <i>et al.</i> (2020)	Nb ₂ O ₅ /Bentonita	Azul 19	30	240	3	500	98
GÓMEZ e PÁEZ-RODRÍGUES (2018)	Nb ₂ O ₅	Azul de metileno	50	60	9	100	59,8
WANG <i>et al.</i> (2021)	Fe/Nb ₂ O ₅	Rhodamine B	10	150	-	100	98,4
COLPINI <i>et al.</i> (2020)	Nb ₂ O ₅	Azul de metileno	10	150	3	750	98

Fonte: Autoria Própria

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Planejamento experimental

Com objetivo de otimizar as condições de operação a partir do processo que envolve múltiplos fatores, foi adotado o planejamento experimental chamado de planejamento composto central (PCC), tendo partes fatoriais 2^k , onde k é o número de variáveis independentes ou fatores, pontos centrais (PC), variando de 3 a 5 (PCs) para a determinação do erro experimental, e $2k$ pontos axiais (usados $\pm \alpha$). Foi avaliada 3 (três) variáveis independentes, logo $k = 3$ e, portanto, $2^3 = 8$. Será realizada uma triplicata nos pontos centrais e os pontos axiais $2 \times 3 = 6$. Para a determinação de α , é utilizado o conceito de rotabilidade do sistema, tendo $\alpha = \sqrt[4]{2^k}$, assim, o valor de α para o experimento é aproximadamente 1,68 (MONTGOMERY, 2012).

As variáveis independentes tratadas no trabalho são a temperatura de calcinação (conforme análise termogravimétrica - item 5.1.2), a concentração do catalisador no meio e o pH da solução. Na Tabela 2 pode-se observar os níveis considerados para cada um dos fatores e na Tabela 3, o planejamento experimental.

Tabela 2 - Variáveis e níveis referentes ao planejamento experimental

Variáveis Independentes	Níveis Experimentais				
	- α	- 1	0	+ 1	+ α
Temperatura Calcinação (°C) (x_1)	400	480	600	719	800
Concentração de Catalisador (g.L ⁻¹) (x_2)	0,0	0,2	0,5	0,8	1,0
pH (x_3)	3,0	4,4	6,5	8,5	10,0

Fonte: Autoria própria (2022)

Tabela 3 - Matriz do planejamento experimental em estrela com 3 pontos centrais

(continua)

Ensaio	Temp. Calcinação (x_1)	[Catalisador] (x_2)	pH (x_3)
1	480 (-1)	0,2 (-1)	4,4 (-1)
2	719 (+1)	0,2 (-1)	4,4 (-1)
3	480 (-1)	0,8 (+1)	4,4 (-1)
4	719 (+1)	0,8 (+1)	4,4 (-1)
5	480 (-1)	0,2 (-1)	8,5 (+1)
6	719 (+1)	0,2 (-1)	8,5 (+1)

Tabela 3 - Matriz do planejamento experimental em estrela com 3 pontos centrais (conclusão)

Ensaio	Temp. Calcinação (x ₁)	[Catalisador] (x ₂)	pH (x ₃)
7	480 (-1)	0,8 (+1)	8,5 (+1)
8	719 (+1)	0,8 (+1)	8,5 (+1)
9	400 (-α)	0,5 (0)	6,5 (0)
10	800 (+α)	0,5 (0)	6,5 (0)
11	600 (0)	0 (-α)	6,5 (0)
12	600 (0)	1 (+α)	6,5 (0)
13	600 (0)	0,5 (0)	3 (-α)
14	600 (0)	0,5 (0)	10 (+α)
15	600 (0)	0,5 (0)	6,5 (0)
16	600 (0)	0,5 (0)	6,5 (0)
17	600 (0)	0,5 (0)	6,5 (0)

Fonte: Aatoria própria (2022)

4.2 Reagentes

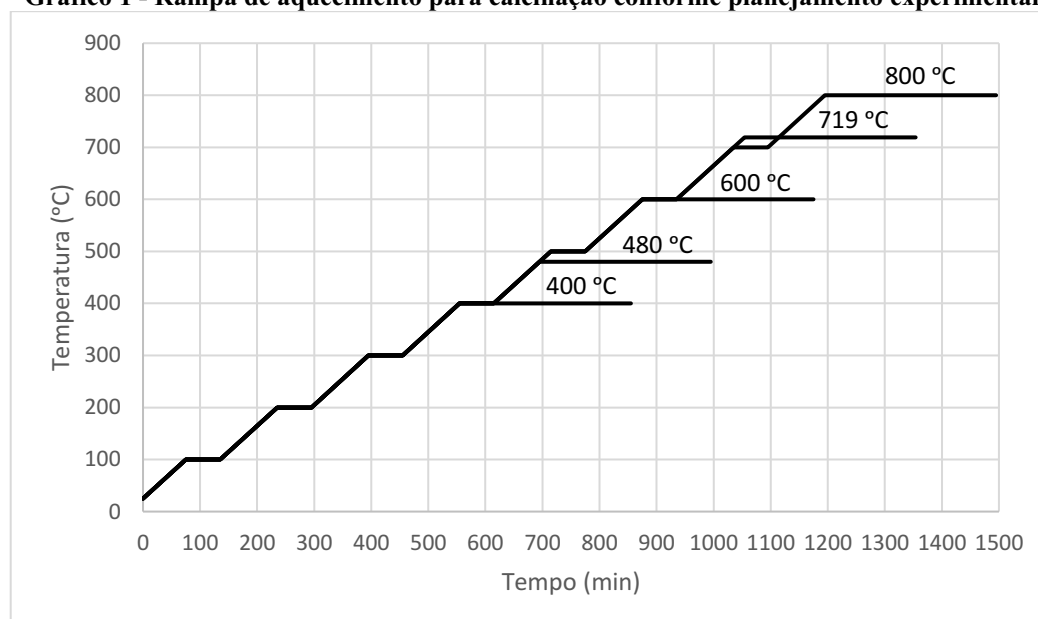
Como contaminante, foi usado o ácido 2,4-diclorofenoxiacético (99%, ACROS). Na fase de síntese do Nb₂O₅ foi aplicado dois métodos de misturas químicas o sol-gel modificado e Pechini modificado. No sol-gel modificado, foram utilizados Cloreto de Nióbio (CBMM), álcool isopropílico (99,8%, Neon), Tween 20 U.S.P (Synth) e água ultrapura (MilliQ). Na produção pelo método de Pechini modificado, utilizaram-se oxalato amoniacal de nióbio (CBMM), ácido cítrico anidro (99,5%, Perquim), monoetilenoglicol (99,5%, Dinâmica) e água ultrapura (MiliQ). Para a síntese do TiO₂ foi escolhido o método sol-gel modificado, sendo necessário, isopropóxido de titânio (IV) (97%, Aldrich), Tween 20 U.S.P (Synth), álcool isopropílico (99,8%, Neon) e água ultrapura (MilliQ), assim como para a síntese do óxido misto, porém com a adição em razão molar de Nb₂O₅:TiO₂ em 75:25; 50:50; 25:75.

4.3 Síntese do catalisador

O pentóxido de nióbio foi sintetizado por dois métodos de misturas químicas: sol-gel modificado e de Pechini modificado. Na síntese via Pechini modificado, empregou-se, como fonte de Nb, o oxalato amoniacal de nióbio cedido pela CBMM cuja constituição apresentava 23% a proporção de pentóxido de nióbio (Nb₂O₅). Desta maneira, uma solução contendo Nb diluído em água ultrapura foi feita, bem como uma solução de ácido cítrico (AC). Ambas foram misturadas em uma razão molar AC:Nb (3:1) e a temperatura elevada para 60 °C, permanecendo sob agitação magnética por 30 min. Passado esse tempo, etilenoglicol (EG) foi adicionado à

mistura em uma proporção molar 40:60 (EG:AC), que teve a temperatura ajustada para 90 °C que permaneceu até a formação de uma resina polimérica escura, que no início do processo, era de coloração branca. Na sequência, a resina foi transferida para cadinhos e então submetida ao tratamento térmico, com taxa de elevação de temperatura de 1 °C min, com permanência de 60 min nos patamares e de 300 min ao atingir a temperatura desejada, conforme a Gráfico 1. Todo o processo foi realizado no interior da capela de exaustão em função da liberação de vapores.

Gráfico 1 - Rampa de aquecimento para calcinação conforme planejamento experimental

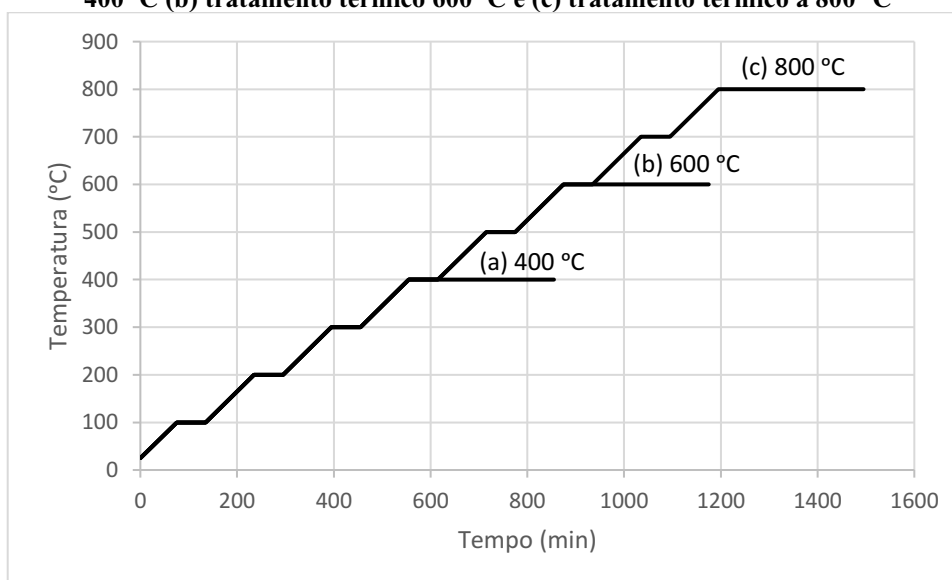


Fonte: Autoria própria (2022)

Para a síntese do Nb_2O_5 pela método sol-gel modificado, foi adotado a metodologia seguida por Castro *et al.* (2016). O processo foi realizado em atmosfera inerte de Argônio devido à alta reatividade do pentacloreto de nióbio em ar atmosférico. O isopropóxido de nióbio ($\text{C}_{15}\text{H}_{35}\text{NbO}_5$) foi gerado a partir da dissolução do pentacloreto de nióbio (NbCl_5) em álcool isopropílico, em proporção molar (20:25) durante 40 min em constante agitação para garantir a total dissolução do NbCl_5 ; durante a mistura, observou-se a liberação de vapores de HCl e, sob agitação, uma alteração na cor da solução de amarelo para incolor. Após esta etapa, para cada 20 mols de Nb^{+5} , 30 g do surfactante Tween 20 foram adicionados à solução de $\text{C}_{15}\text{H}_{35}\text{NbO}_5$ e 15 mols de água ultrapura, tudo isso sob agitação constante até formação de um gel. A mistura foi envelhecida por 72 h e então seca em estufa a 100 °C. Na sequência, a amostra foi submetida ao tratamento térmico empregado na síntese pelo método de Pechini modificado, conforme o Gráfico 1.

Para a síntese do dióxido de titânio (TiO_2), foi empregada a metodologia sol-gel modificado. Assim, em atmosfera inerte de Argônio a fim de evitar a reação do isopropóxido de titânio (IV) em ar atmosférico, foi adicionada álcool isopropílico razão molar (20:25) sob agitação até a formação de uma mistura homogênea incolor. Na sequência, acrescentou-se o surfactante Tween 20 seguindo a proporção de 30g para cada mol de Ti, e, por fim, água ultrapura em razão molar (1:15). A mistura foi agitada até formação de um gel e deixada envelhecer por 72 h, e então seco a 100 °C e tratado termicamente a (a) 400 °C, (b) 600 °C e (c) 800 °C, como apresentado no Gráfico 2, com taxa de aquecimento de 1 °C min, mantendo por 60 min nos patamares e por 300 min na temperatura final desejada.

Gráfico 2 - Rampa de aquecimento para calcinação do TiO_2 e óxido misto (a) tratamento térmico em 400 °C (b) tratamento térmico 600 °C e (c) tratamento térmico a 800 °C



Fonte: Autoria própria (2022)

Para a síntese do óxido misto ($\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$), foi empregada a metodologia sol-gel modificada. Para a base de cálculo, foi levado em consideração a proporção molar de Nb e Ti referente à massa total, variando em (75:25), (50:50) e (25:75), assim o isopropóxido de titânio (IV) foi misturado ao álcool isopropílico em razão molar (20:25) sob agitação até sua mistura estar homogênea e incolor. Na sequência, acrescentou-se o surfactante Tween 20 seguindo a proporção de 30 g para cada mol de Ti, e, por fim, a água ultrapura em razão molar (1:15). A mistura foi agitada até a formação de um gel e envelhecida por 72 horas, então seco a 100 °C e tratado termicamente a 400 °C em procedimento apresentado no Gráfico 2 (a).

4.4 Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores sintetizados foram caracterizados pelas técnicas de difratometria de raios X, que permite avaliar a cristalinidade dos materiais; análise termogravimétrica (TGA), processo que indica melhores condições de calcinação do catalisador; microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada à espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para análise da morfologia e distribuição dos elementos.

4.4.1 Difratometria de raios X (DRX)

Como referenciado por Schmal (2011), os raios X são ondas eletromagnéticas que possuem o comprimento de onda da mesma ordem de grandeza da separação dos átomos condensados de uma matéria, podendo ser utilizadas em diversas técnicas, sendo uma delas, a difratometria de raios X. Esta é uma técnica aplicada para identificação de materiais desconhecidos, análise de fases e determinação, do tamanho de cristalitos e inferência da cristalinidade do material. Na análise, as ondas de raios X são incididas sobre um material, interagindo com o mesmo por meio das oscilações nas cargas geradas pelo material, emitindo radiação e se tornando uma nova fonte de radiação X, se espalhando em diversas direções podendo ser de caráter destrutivo ou construtivo, de acordo com a diferença de fase entre elas. A divergência das fases é criada pela distância percorrida pelas ondas em planos atômicos diferentes. Pela Lei de Bragg (equação 10), pode-se relacionar o ângulo de incidência da radiação (θ) e a distância entre estes planos atômicos (d), sendo n um número inteiro e λ o comprimento de onda. Assim os difratogramas podem ser gerados em função da variação angular do raio incidente e dos padrões obtidos pelo registro de intensidade.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad \text{Equação 10}$$

As análises de DRX, foram realizadas na Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) - campus Pato Branco, em um equipamento MiniFlex 600, corrente de 15 mA e tensão de 40 kV, com radiação Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Os intervalos de varreduras dos difratogramas foram de $2\theta = 5 - 90^\circ$, com passo de $0,05^\circ$ e tempo de 2 segundos.

Segundo Bond (1987), o tamanho dos cristalitos pode ser calculado pela equação de Scherrer (equação 11).

$$d_m = \frac{k \cdot \lambda}{\cos(\varnothing) \cdot L} \quad \text{Equação 11}$$

Onde: d_m é o tamanho médio do cristalito, k a constante adimensional de Scherrer, λ é o comprimento de onda (nm), \varnothing é o ângulo de difração (rad) e L é a largura à meia altura do pico (rad) (BOND, 1987).

As fases cristalinas puderam ser identificadas via comparação dos difratogramas obtidos com os presentes no bando de dados ICDD (*The International Centre for Diffraction Data*).

4.4.2 Análise termogravimétrica e termodiferencial

A análise termogravimétrica permite definir o ganho ou a perda de massa a partir do aquecimento de uma amostra à temperatura programada em meio inerte ou reativo. Com o auxílio de uma termobalança e uma microbalança pode-se acompanhar a perda da massa e, quando acoplado a um espectrômetro de massa, a evolução dos gases formados. É possível, por meio dessa técnica, avaliar diferentes transformações na amostra analisada como decomposição, perda de massa durante a calcinação; combustão, perda de massa por queima de carbono; formação de coque, ganho de massa por deposição de carbono; e redução de óxidos na presença de hidrogênio ou oxidação na presença de oxigênio (SCHMAL, 2011).

As análises de termogravimétricas, foram realizadas na Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) - campus Pato Branco, em um equipamento TA Instruments, modelo SDT Q-600, com um intervalo de temperatura de análise de 30 a 800 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min em atmosfera de nitrogênio e fluxo de 100 mL min.

4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada à espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)

Por meio da microscopia eletrônica de varredura, o MEV, é realizada a caracterização da morfologia e topografia superficial de um material. A imagem produzida pelo MEV é formada a partir da interação entre os átomos do material e o feixe de elétrons incidente sobre a amostra, produzindo a emissão e espelhamento de radiação com os elétrons secundários. Pelos raios X gerados, é possível obter espectros de EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*), que torna possível mapear a composição química elementar da superfície do material (SCHMAL, 2011).

No presente trabalho, as amostras de catalisadores foram analisadas empregando o microscópio eletrônico de varredura Tescan, Vega 3 LMU equipado com detector de energia dispersiva (EDS) Oxford, AZTec Energy X-Act da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – campus Ponta Grossa.

4.4.4 Ponto de carga zero (PCZ)

Ponto de carga zero ou ponto de carga nulo, como também é conhecido, indica o valor de pH na superfície de um catalisador ou sólido que corresponde a uma carga eletricamente nula. Assim em meios em que o valor de pH é superior ao valor de PCZ da amostra, esta tende a ser negativamente carregada ao passo que valores de pH inferiores ao valor de PCZ deixam o material positivamente carregado (DODOO-ARHIN *et al.*, 2018; PARKS, 1964).

Os pontos de carga zero dos catalisadores, foram determinados a partir da metodologia sugerida por Andronic *et al.* (2016). Para a análise, em 100 mL de solução de NaOH 0,1 M foram adicionados 0,02 g de catalisador, permanecendo sob agitação até a estabilização do pH da solução, assim foi titulado com solução de HNO₃ 0,1 M. Para cada alíquota adicionada de ácido nítrico o pH da amostra foi anotado, quando o equilíbrio foi atingido. Uma curva de pH da solução e sua derivada vs o volume acumulado de HNO₃ foi criada para se obter o pH_{pcz}, como mostrado na Equação 12.

$$pH_{PCZ} = \frac{pKa_1 + pKa_2}{2} \quad \text{Equação 12}$$

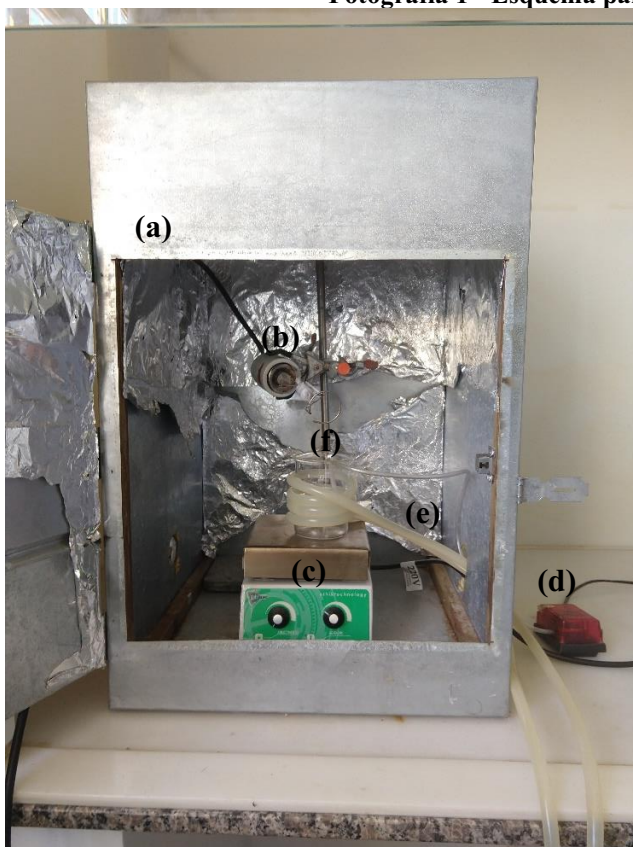
Os valores dos vales formados pela curva da derivada do pH da solução equivalem a um valor de pKa e, com uma média ponderada, foi encontrado o valor de pH_{pcz}.

4.5 Testes de adsorção, fotolítico e fotocatalítico

Os testes fotocatalíticos foram realizados dentro de uma câmara metálica, com seu interior revestido de papel alumínio, empregando um agitador magnético (TECNAL, TE-424), um béquer de 250 mL, envolto com uma mangueira contendo água oriunda do banho ultratermostático (Solab, Modelo SL-152/10), usada como sistema de refrigeração da solução à temperatura de aproximadamente 25 °C, uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W (com comprimento de onda de cerca de 250 nm), com seu bulbo removido a fim de evitar interferências na irradiação (deixada a uma distância de 10,5 cm da solução do poluente) e uma bomba de ar (5 cm³ min⁻¹) para fazer a oxigenação do sistema, como ilustrado na Fotografia 1.

Para os ensaios em batelada, uma solução do contaminante 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético) de 10 mg L^{-1} foi preparada a partir de uma solução-mãe de 1000 mg L^{-1} , que teve seu pH, bem como a quantidade de catalisador ajustados conforme o planejamento experimental. Anteriormente à etapa de fotocatalise, foi realizada a etapa de adsorção, onde a mistura (contaminante mais catalisador) foi mantida no escuro por 30 min, sendo retiradas alíquotas nos tempos de 0 (antes da adição do catalisador), 10, 20 e 30 min, os mesmos tempos de retirada de alíquotas empregados nos trabalhos de Abreu *et al.* (2021) e Fidelis *et al.* (2019). Assim, pôde-se iniciar o processo fotocatalítico com amostras sendo coletadas nos tempos de 5, 10, 15, 30, 60 e 120 min e, de forma análoga, ao processo de fotólise, em que a solução fica exposta a radiação artificial, porém não utilizando catalisador. As alíquotas coletadas do meio reacional foram filtradas com filtro seringa (nylon 22,45 mm) para garantir a de separação do catalisador e analisadas no cromatógrafo líquido de alta resolução (HPLC).

Fotografia 1 - Esquema para ensaios em batelada



Legenda:

- (a) Câmara fotocatalítica;
- (b) Lâmpada vapor de mercúrio 250 W;
- (c) Agitador magnético;
- (d) Bomba de ar;
- (e) Entrada e saída do banho ultratermostático;
- (f) Béquer.

Fonte: Autoria própria (2022)

4.5.1 Controle analítico e parâmetros de mérito

Para o controle analítico do poluente, utilizou-se um cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC) com uma pré-coluna, coluna C-18 (Phenomenex Luna 250 x 4,6 mm). Para

chegar aos parâmetros ótimos de análise, foram analisados diversos trabalhos na literatura, tais como de Sbano *et al.* (2013), Orooji *et al.* (2021), Zhang *et al.* (2018) e Cai *et al.* (2018), que obtiveram resultados satisfatórios de detecção do poluente quando determinados por HPLC. Assim, variou-se a porcentagem na fase móvel de água ultrapura com 0,1% (v/v) de ácido fosfórico e acetonitrila, bem como a sua vazão, tendo como parâmetros atingidos, uma fase móvel de (45:55) e vazão de 1 mL min⁻¹. O comprimento de onda utilizado foi em 225 nm, o tempo de retenção em aproximadamente 8 min e temperatura da coluna de 25 °C.

A quantificação do poluente foi realizada com uma triplicada da curva de calibração com pontos de concentrações de 2,5; 5; 10; 15; 25 e 50 mg L⁻¹ de 2,4-D, com o objetivo de determinar os parâmetros de mérito, tais como: limite de quantificação (LOQ), detecção (LOD) e precisão das medidas pelo desvio padrão relativo (RSD) (ANVISA, resolução nº 899/03).

O limite de quantificação (LOQ) é a menor quantidade de analito em uma amostra que pode ser quantificada com precisão em relação à flutuação do branco. O limite de detecção (LOD) é a menor quantidade de analito em uma amostra que pode ser detectada com precisão em relação à flutuação do branco. Ambas devem estar relacionadas ao desvio padrão relativo (RSD) que é uma estimativa de precisão do método estudado, não podendo ser superior a 5% (ANVISA, resolução nº 899/03; COELHO *et al.*, 2018).

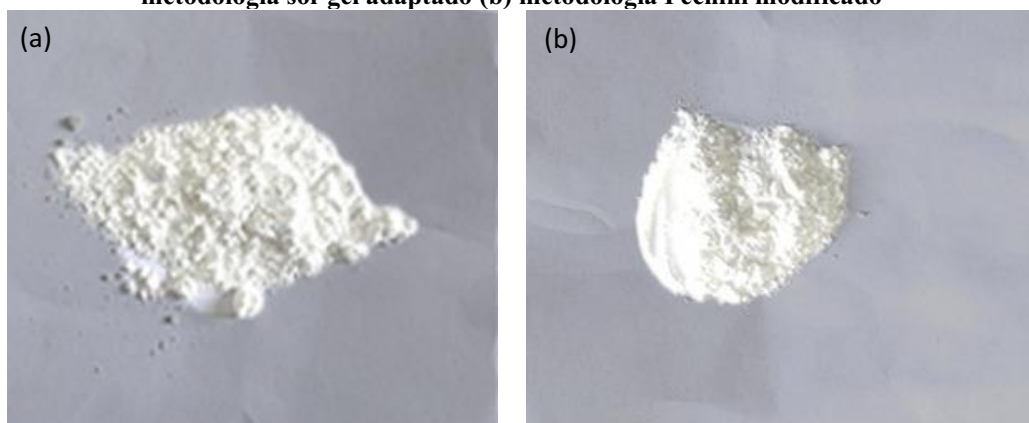
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese dos catalisadores

O projeto avaliou o desempenho dos fotocatalisadores de Nb_2O_5 sintetizados pelas metodologias de misturas químicas, sol-gel modificado e Pechini modificado, na remoção do poluente 2,4-D, seguindo um planejamento experimental. Dos testes realizados, foram determinadas as condições ótimas de reação (pH do meio, concentração de catalisador e temperatura de calcinação). O TiO_2 foi sintetizado pelo método sol-gel modificado, calcinado em temperaturas de 400 °C, 600 °C e 800 °C e aplicados nas melhores condições de pH da solução e concentração de catalisador, para avaliar sua melhor temperatura de calcinação na degradação do herbicida. A preparação do óxido misto ($\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$) foi baseada, também, na metodologia sol-gel modificado com razões molares de (75:25), (50:50) e (25:75), calcinados a uma temperatura de 400 °C e aplicados nas melhores condições de reação para remoção do ácido 2,4-diclorofenoxiacético.

Pela Fotografia 2, é visto que as amostras de Nb_2O_5 sintetizadas pelos métodos de Pechini modificado e sol-gel modificado, obtiveram a mesma coloração, mesmo após submetidas ao tratamento térmico, porém com texturas diferentes, com o primeiro apresentando um catalisador finamente dividido sem a presença de aglomerados e o segundo com uma textura mais granular.

Fotografia 2 - Amostras de catalisadores preparados pelos diferentes métodos de misturas químicas (a) metodologia sol-gel adaptado (b) metodologia Pechini modificado

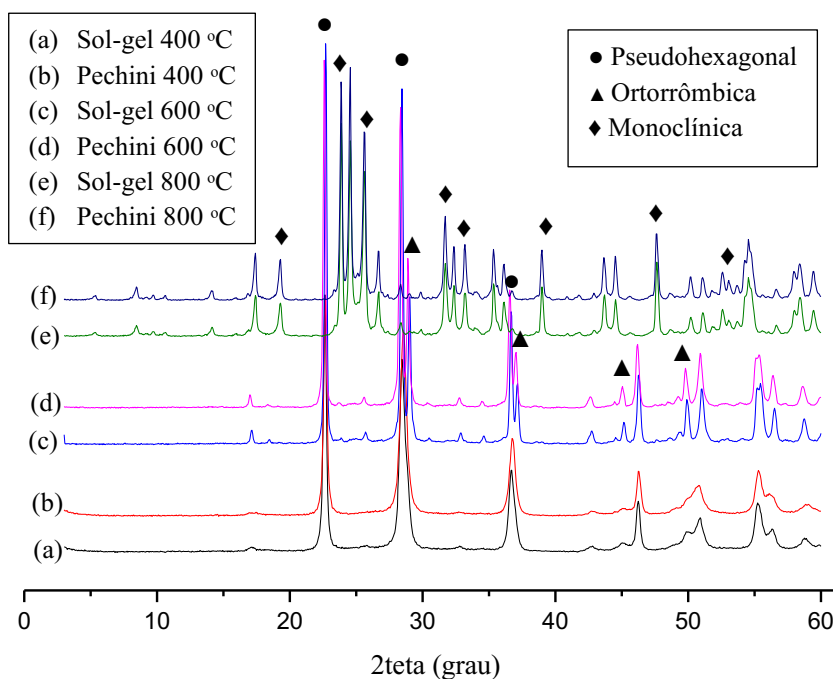


Fonte: Aatoria própria (2022)

5.1.1 Difractometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X obtidos para o pentóxido de nióbio sintetizado pelos métodos sol-gel modificado e Pechini modificado e calcinados a temperaturas de 400 °C, 600 °C e 800 °C, são apresentados na Gráfico 3.

Gráfico 3 - Difratomogramas de amostras de Nb₂O₅ sintetizadas por dois métodos diferentes.



Fonte: Autoria própria (2022)

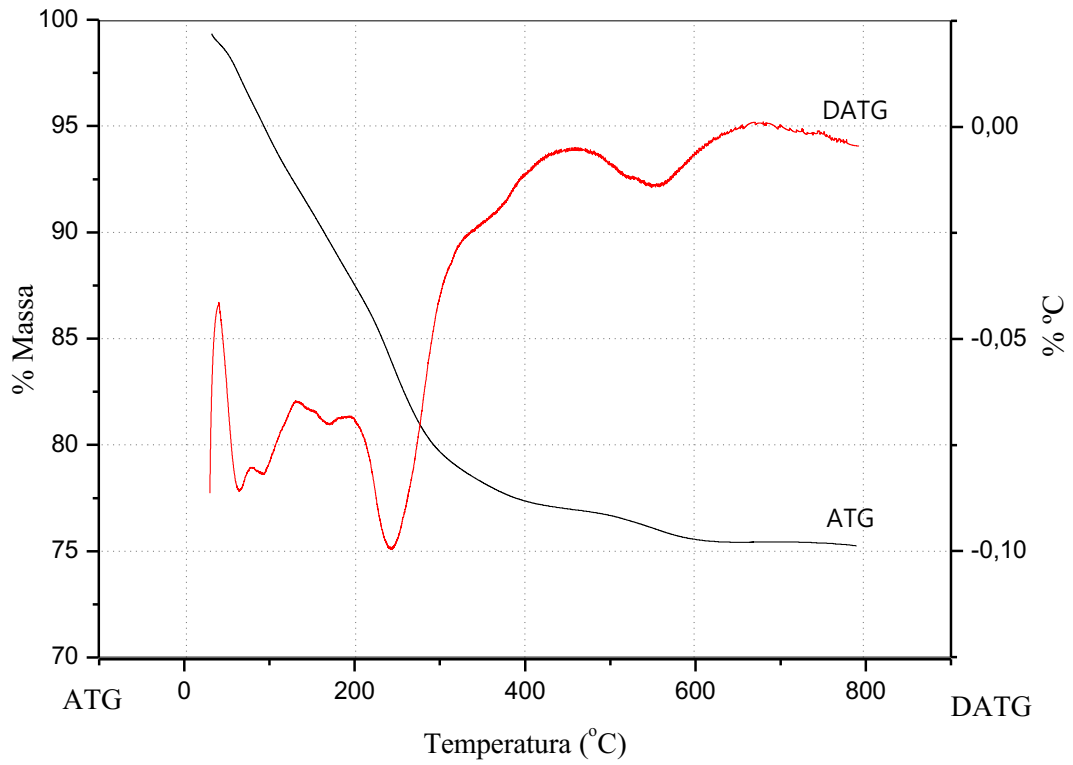
Os resultados de DRX das amostras de pentóxido de nióbio são semelhantes aos reportados por Liu *et al.* (2011) para as temperaturas de tratamento térmico investigadas. Em temperaturas de aproximadamente 400 °C, foi identificada uma estrutura predominantemente pseudo-hexagonal fase TT-Nb₂O₅ (ICDD 00-028-0317). Em temperaturas acima de 600 °C, o Nb₂O₅ apresentou uma estrutura predominantemente ortorrômbica, conhecida como T-Nb₂O₅ (ICDD 00-027-1313). Em temperaturas acima de 800 °C, a estrutura do óxido transita para a fase monoclinica (ICDD 00-037-1468), H-Nb₂O₅, como sugerido por Sotillo *et al.* (2021). Segundo Ücker *et al.* (2018), em seu trabalho, apresentou que o tamanho dos cristalitos cresce conforme o aumento da temperatura, em que apresenta tamanhos de 11,2 nm para amostras em 400 °C, 21,5 nm para amostras a 600 °C e 40,6 nm a 800 °C.

5.1.2 Análise termogravimétrica e termodiferencial

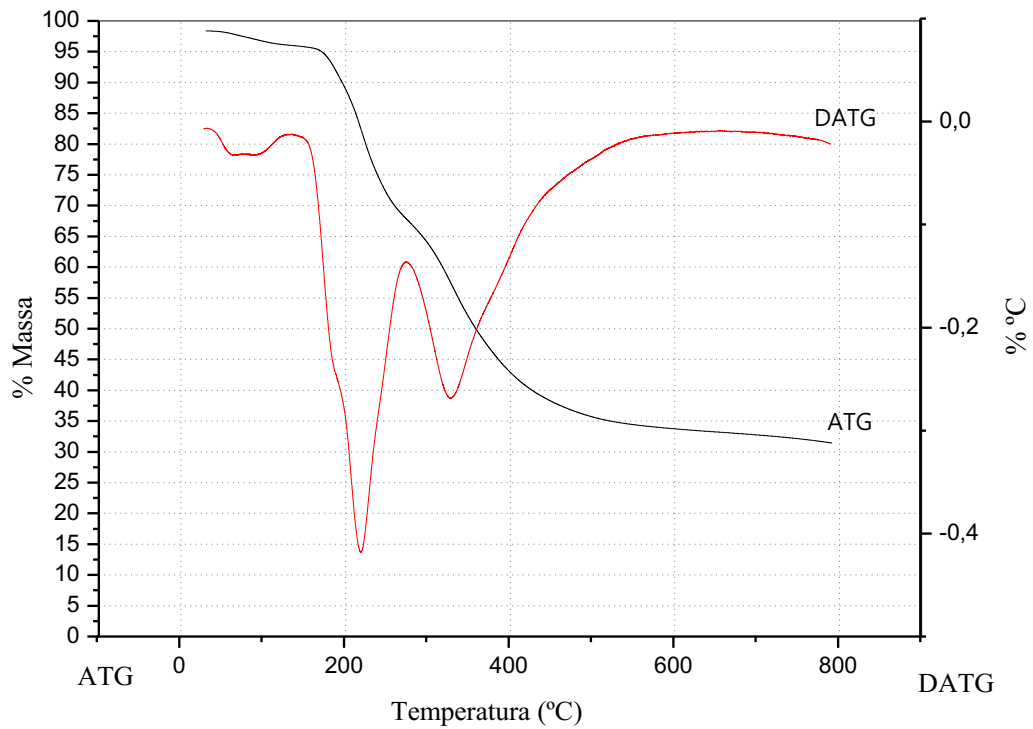
Os perfis de ATG/DATG obtidos para os precursores dos catalisadores sem o tratamento térmico (Nb_2O_5 por sol-gel modificado e Nb_2O_5 por Pechini modificado), estão apresentados na Gráfico 4 e Gráfico 5, respectivamente.

A decomposição do precursor do catalisador Nb_2O_5 obtido por metodologia sol-gel modificado (Gráfico 4) apresenta no seu perfil ATG/DATG basicamente duas regiões de perda de massa. Estas regiões encontram-se nas seguintes faixas de temperaturas: ambiente-400 °C e 400-600 °C, com máximos de temperaturas em 245 °C e 560 °C, respectivamente. As perdas de massa observadas na região inicial (temperatura ambiente até 400 °C) foram atribuídas à água adsorvida na superfície do catalisador, à perda de água das intercamadas e à dessorção dos dióis do Tween 20 (derivado do polioxietileno) e do álcool isopropílico. Por outro lado, o pico que aparece na região de 560 °C (região de alta temperatura) pode ser atribuído à água hidroxílica e cloro, proveniente do sal precursor, conduzindo à formação dos óxidos e à liberação de resíduos orgânicos ligados quimicamente na estrutura do gel, principalmente provenientes do Tween 20 e álcool isopropílico, usado como surfactante e solvente, respectivamente, na etapa de preparação do catalisador. A inexpressiva perda de massa (1,9% aproximadamente) observada para temperaturas superiores a 560 °C pode ser atribuída à eliminação gradual dos dióis residuais usados na preparação dos catalisadores que estão fortemente ligados ao pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), como mostrado de forma análoga por Gonçalves *et al.* (2006).

A decomposição do precursor do catalisador Nb_2O_5 sintetizado pelo método de Pechini modificado (Gráfico 5) apresenta no seu perfil ATG/DATG basicamente três regiões de perda de massa, que se encontram nas seguintes faixas de temperaturas: ambiente-180°C, 180-290°C e 290-600°C, com máximos de temperaturas em 95, 210 e 320°C, respectivamente. As perdas de massa observadas na região inicial (temperatura ambiente até 180 °C) foram atribuídas à eliminação de água. As outras duas regiões foram associadas a decomposição dos componentes orgânicos e inorgânicos, como o etileno glicol e o ácido cítrico, como associado ao trabalho de Wu e Wang (2011).

Gráfico 4 - Perfil de análise TGA/DTGA para o precursor do Nb₂O₅ sintetizado por método sol-gel

Fonte: Autoria própria (2022)

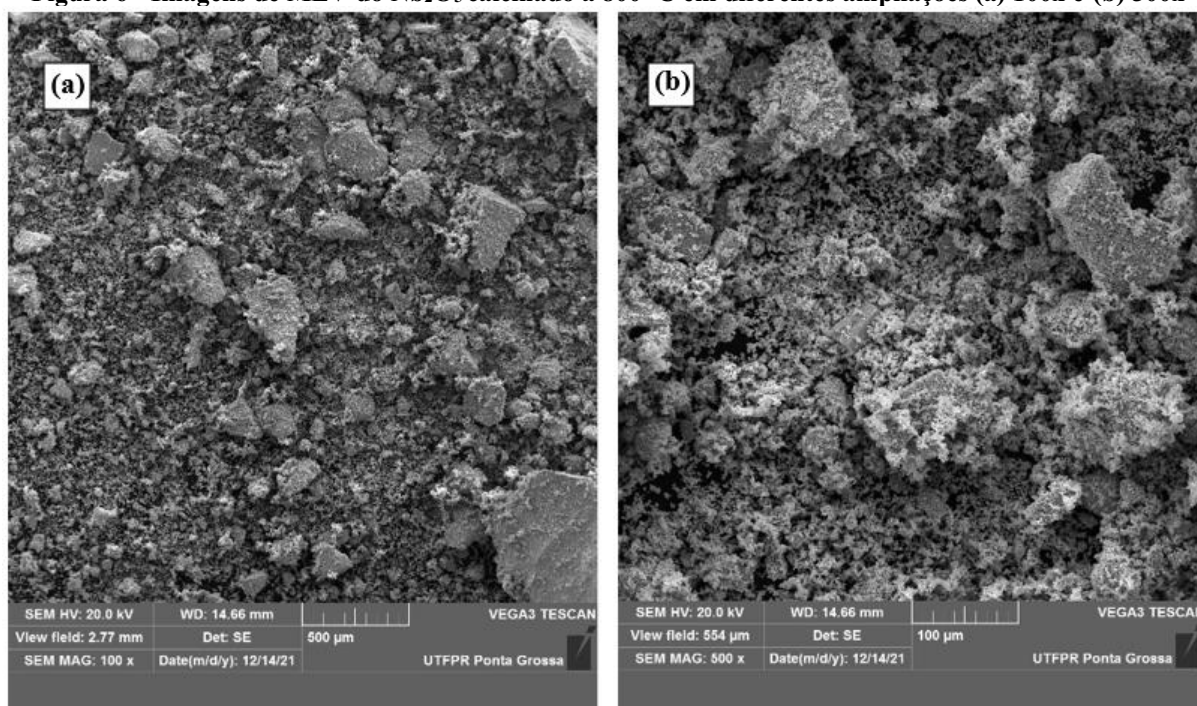
Gráfico 5 - Perfil de análise TGA/DTGA para o precursor do Nb₂O₅ sintetizado pelo método de Pechini modificado

Fonte: Autoria própria (2022)

5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada à espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)

A Figura 6, apresenta imagens geradas pelo MEV da amostra de Nb_2O_5 , calcinado a $800\text{ }^\circ\text{C}$ e sintetizado pela metodologia sol-gel modificado, com aproximação de 100x e 500x. Os itens (a) e (b) exibem irregularidades na superfície justificadas pela não homogeneidade na maceração do material, porém mostra-se bem particulado, principalmente no item (b). As demais imagens dos catalisadores de Nb_2O_5 puros sintetizados pela metodologia sol-gel modificado e Pechini modificado e calcinado em diferentes temperaturas, são apresentadas no Apêndice A.

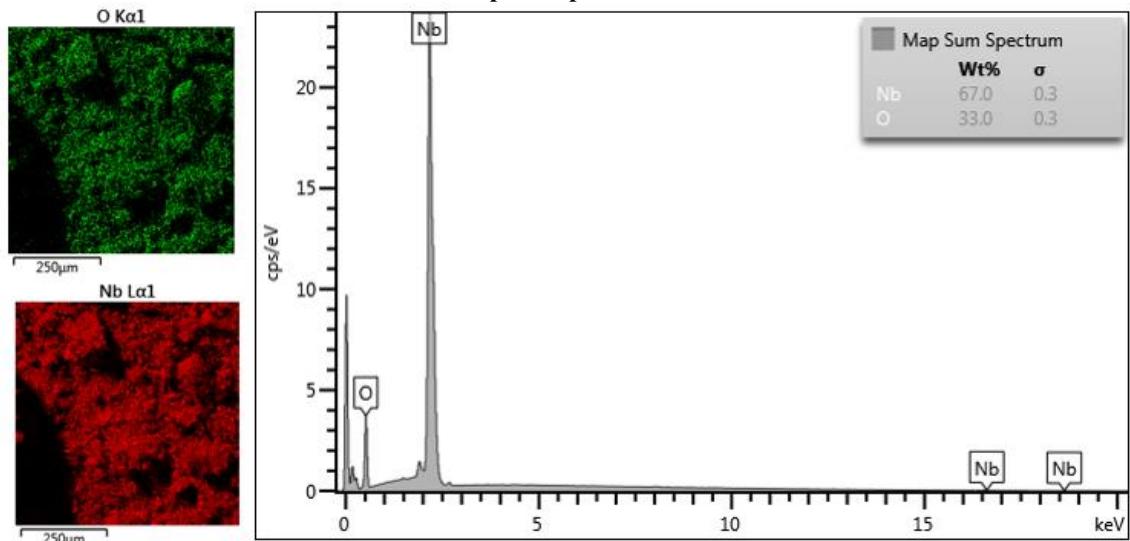
Figura 6 - Imagens de MEV do Nb_2O_5 calcinado a $800\text{ }^\circ\text{C}$ em diferentes ampliações (a) 100x e (b) 500x



Fonte: Autoria própria (2022)

Pela metodologia EDS, também foi possível obter o mapeamento de composição elementar superficial das partículas do Nb_2O_5 , conforme Figura 7, sendo possível a identificação dos elementos nióbio e oxigênio, indicando uma composição do Nb_2O_5 sintetizado. Os espectros de EDS para os demais catalisadores de Nb_2O_5 sintetizados estão disponíveis no Apêndice A.

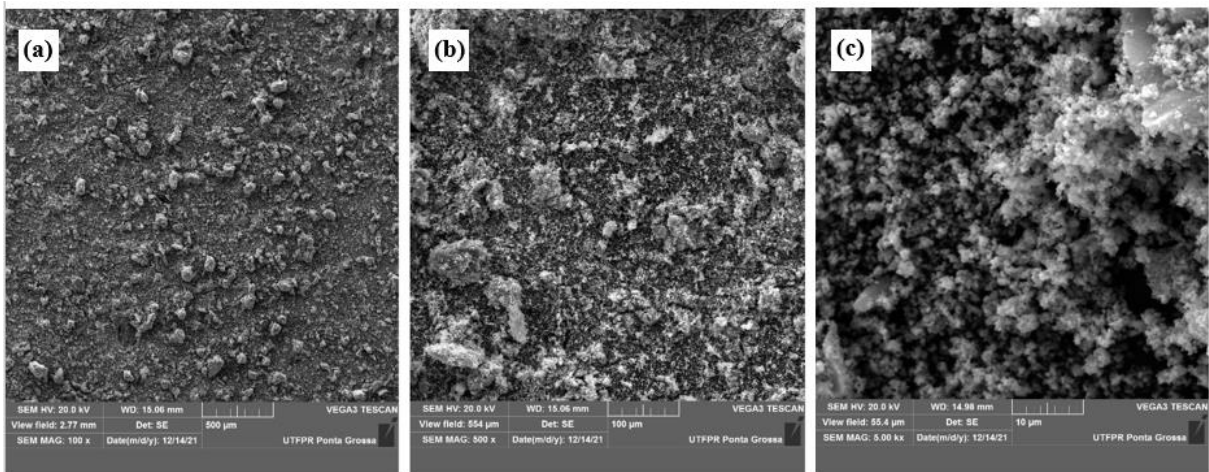
Figura 7 - Mapeamento elementar da superfície do semiconductor Nb_2O_5 calcinado a $800\text{ }^\circ\text{C}$ e respectivo espectro por EDS



Fonte: Autoria própria (2022)

A superfície do TiO_2 sintetizado pela metodologia sol-gel modificado e calcinado em temperatura de $400\text{ }^\circ\text{C}$, foi analisada pelas imagens de MEV em (a) 100x, (b) 500x e (c) 5000x, apresentando uma estrutura bem particulada. As imagens de MEV para o TiO_2 sintetizados e calcinados em temperatura de 600 ° e $800\text{ }^\circ\text{C}$, estão no Apêndice A.

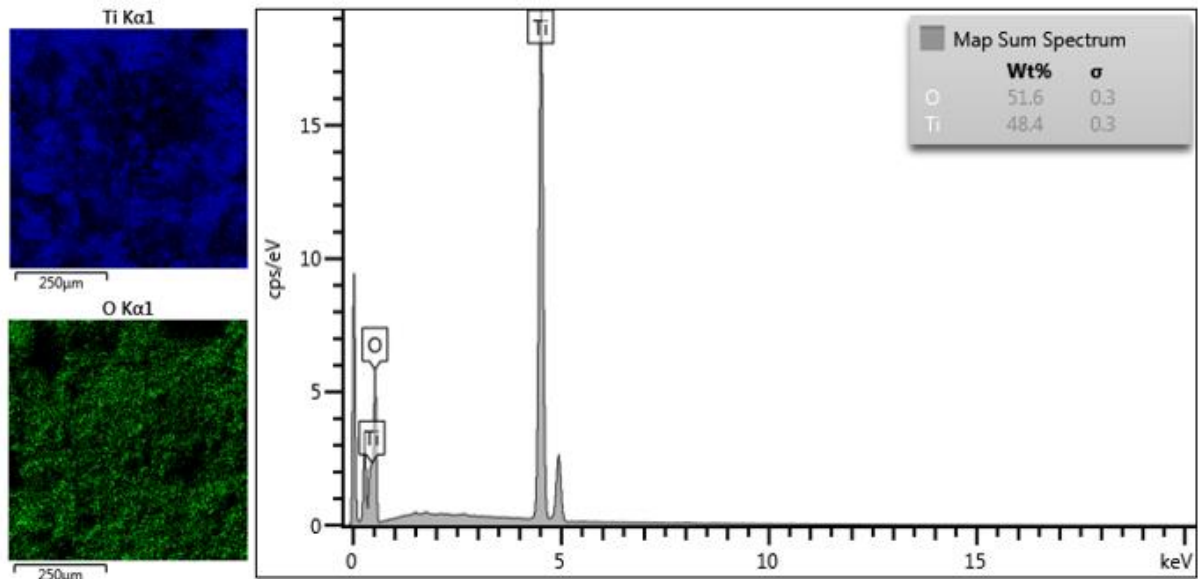
Figura 8 - Imagens de MEV do TiO_2 calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$ em diferentes ampliações (a) 100x, (b) 500x e (c) 5000x



Fonte: Autoria própria (2022)

O espectro de EDS e o mapeamento elementar da superfície da estrutura são mostrados na Figura 9, onde pode-se verificar a presença dos elementos Ti e O bem distribuídos ao longo da partícula analisada.

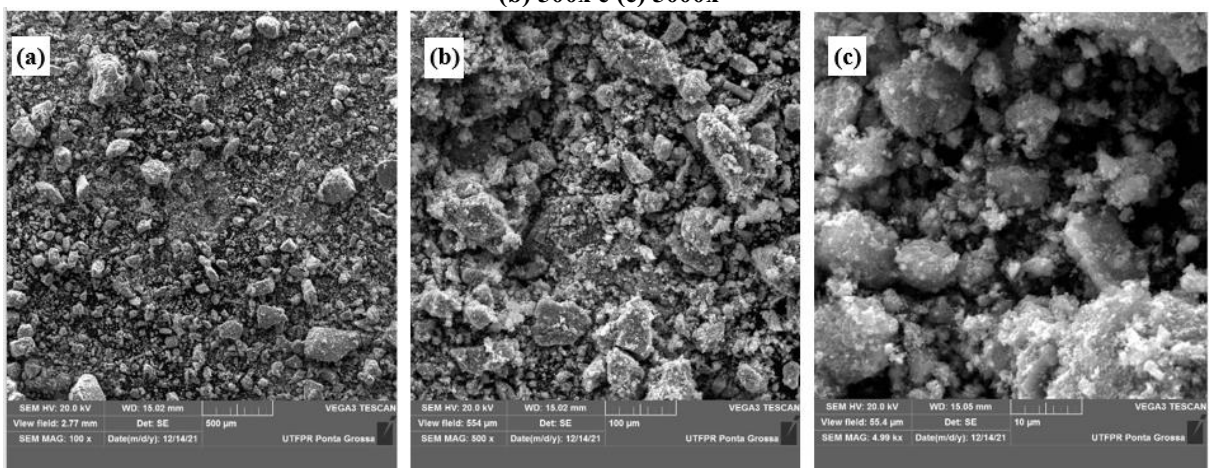
Figura 9 - Mapeamento elemental da superfície do semiconductor TiO_2 calcinado a 400°C e respectivo espectro por EDS



Fonte: Aatoria própria (2022)

O óxido misto ($\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$) em proporção molar de 25% Nb_2O_5 e 75% TiO_2 sintetizado pelo método sol-gel modificado e calcinado em temperatura de 400°C , apresentou em sua superfície, pela imagem de MEV (Figura 10), uma estrutura semelhante ao TiO_2 calcinado a 400°C . As imagens de MEV para os óxidos mistos ($\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$) em porcentagens de (75:25) e (50:50), calcinados a mesma temperatura, estão no Apêndice A.

Figura 10 - Imagens de MEV do $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ calcinado a 400°C em diferentes ampliações (a) 100x, (b) 500x e (c) 5000x

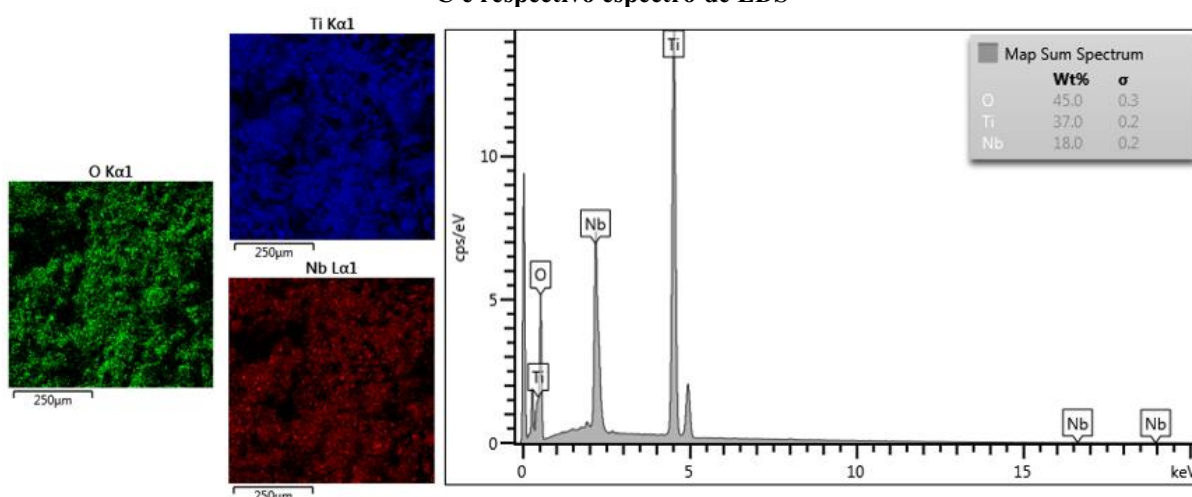


Fonte: Aatoria própria (2022)

A amostra de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ em proporção molar (25:75) analisada pelo EDS, conforme Figura 11, foi possível identificar os elementos Ti, Nb e O. Verificou-se que comparando as proporções do $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ em 50:50 e 75:25 (imagens no Apêndice A), o percentual de Nb na

amostra aumenta e o Ti diminui, conforme a síntese. Por exemplo, em uma proporção molar de 75:25, o percentual de Nb na amostra é aproximadamente 55% da composição, na proporção 50:50, cai para 40 % e na amostra 25:75, se mostra em 18%. Sendo assim, os percentuais mostrados pelas análises de EDS respeitam a síntese empregada, considerando que a análise é realizada em um ponto específico da amostra, podendo alterar a cada novo ponto avaliado.

Figura 11 - Mapeamento elemental da superfície do semiconductor misto de Nb₂O₅/TiO₂ calcinado a 400 °C e respectivo espectro de EDS

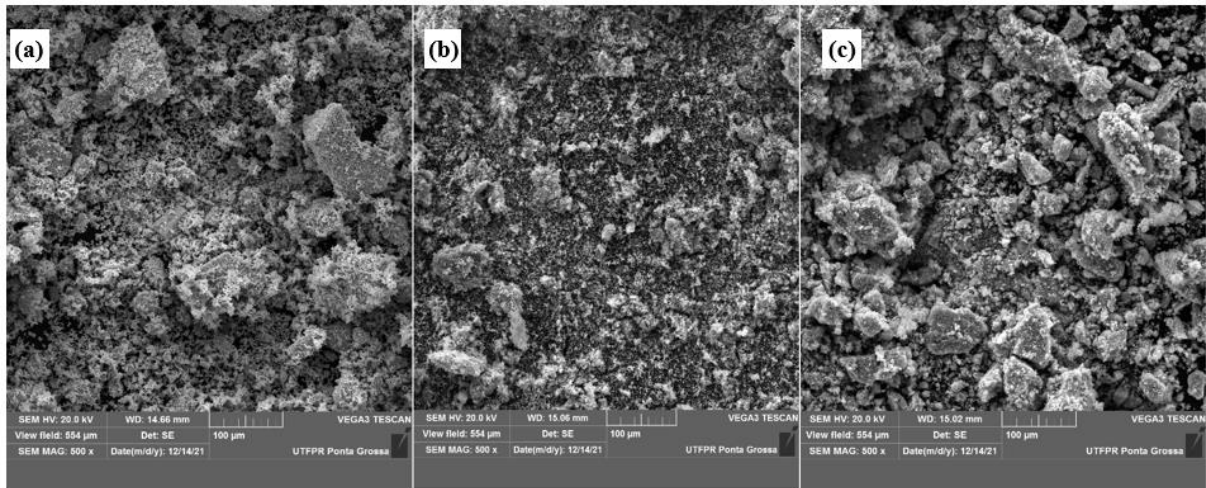


Fonte: Autoria própria (2022)

Na Figura 12, é possível comparar as imagens de MEV, do Nb₂O₅ calcinado a temperatura de 800 °C, do TiO₂, calcinado a temperatura de 400 °C e do óxido misto Nb₂O₅:TiO₂ em proporção molar (25:75) calcinado a temperatura de 400°C, em que ambas as imagens apresentam amostras semelhantes e bem particulada, fato que pode estar conectado a síntese dos catalisadores analisados.

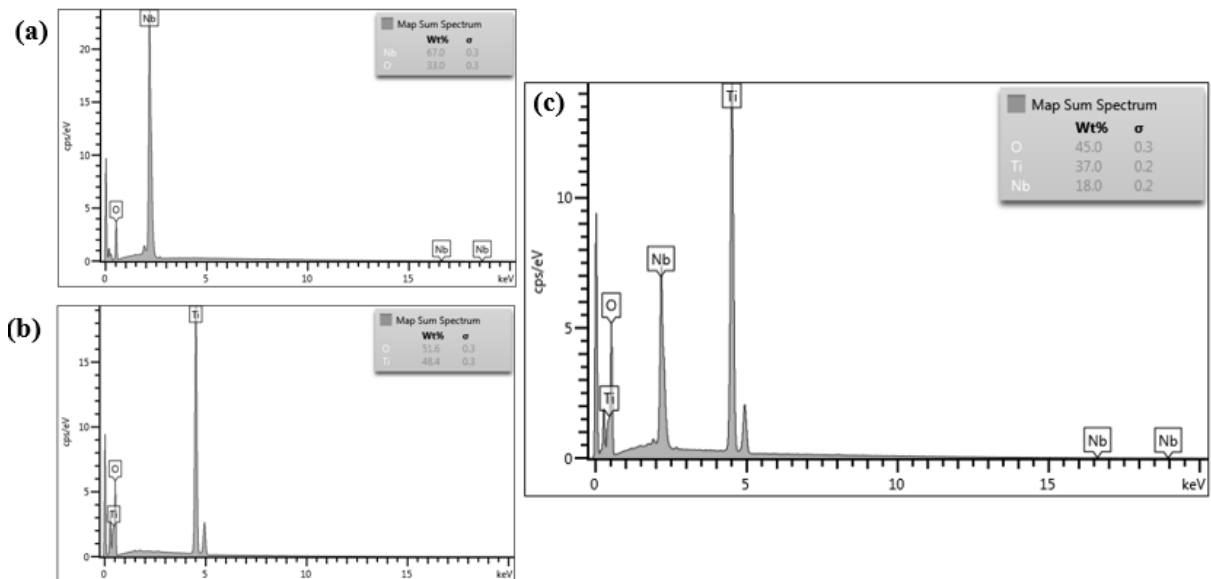
O comparativo entre os espectros de mapeamento da superfície das partículas por EDS, pode ser acompanhado na Figura 13, dado os mesmos catalisadores utilizados na Figura 12. Desta maneira, vemos no item (a) a identificação do elemento Nb em 67% da amostra analisada, porém dados de O deveriam ser majoritários, isso pode ter se dado pela região da amostra analisada. No item (b) o Ti é encontrado em 48% da amostra e o O com valores de 52% do total. No item (c) os três elementos são identificados, com 45% de O, 37% de Ti e 18% de Nb, valores que são plausíveis já que é analisada uma amostra de óxido misto de Nb₂O₅:TiO₂ com uma proporção molar 25% de Nb e 75% de Ti.

Figura 12 - Imagens de MEV do (a) Nb_2O_5 , (b) TiO_2 e (c) $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ em ampliação de 500x



Fonte: Autoria própria (2022)

Figura 13 - Comparação do espectro de mapeamento da superfície do semiconductor (a) Nb_2O_5 , (b) TiO_2 e (c) $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ por EDS



Fonte: Autoria própria (2022)

5.1.4 Ponto de carga zero (PCZ)

As análises de PCZ para as amostras de Nb_2O_5 , o TiO_2 e o $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ foram realizadas seguindo a metodologia sugerida por Andronic *et al* (2016). Os resultados são apresentados na Tabela 4 e os resultados gráficos estão no Apêndice B.

As amostras de Nb_2O_5 sintetizadas pelos métodos das misturas químicas de Pechini e sol-gel modificado, apresentaram valores de pH_{pcz} próximos a 6, assim como o TiO_2 e o catalisador $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$. Os valores de pH_{pcz} para o $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ podem ter sido influenciados diretamente pelo uso do TiO_2 como cobertura do núcleo, como visto por Basit *et al.* (2020), que recobriu dióxido de silício com dióxido de titânio. Os resultados obtidos para o Nb_2O_5 ,

divergem dos trabalhos encontrados na literatura, que reportam o pH_{pcz} do Nb_2O_5 próximo a 4 (ALIAS *et al.*, 2020; COSTA *et al.*, 2020), porém, segundo Kosmulski (1997), leituras por medições de transistor de efeito de campo sensível a íons resultaram em pH próximos a 6,5, assim como Abreu *et al.* (2021) que apresentam dados semelhantes aos encontrados no trabalho.

Tabela 4 - Valores de PCZ para as amostras dos semicondutores

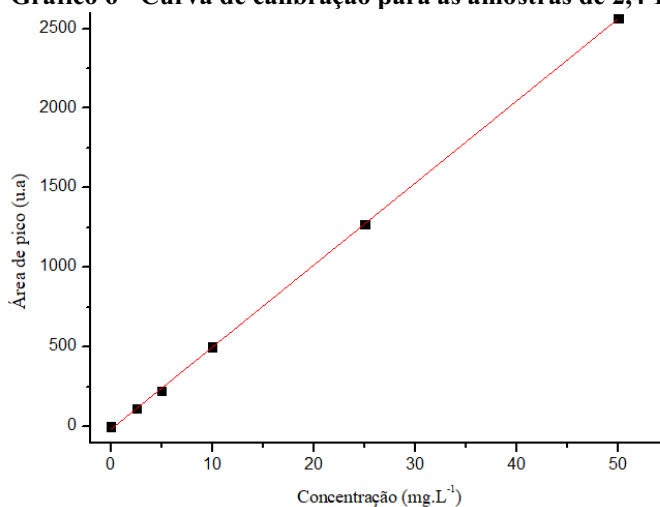
Catalisador	PCZ
Pechini: Nb_2O_5 (400 °C)	6,29
Pechini: Nb_2O_5 (480 °C)	6,18
Pechini: Nb_2O_5 (600 °C)	6,35
Pechini: Nb_2O_5 (719 °C)	6,17
Pechini: Nb_2O_5 (800 °C)	6,26
Sol-gel: Nb_2O_5 (400 °C)	6,46
Sol-gel: Nb_2O_5 (480 °C)	6,13
Sol-gel: Nb_2O_5 (600 °C)	6,36
Sol-gel: Nb_2O_5 (719 °C)	6,15
Sol-gel: Nb_2O_5 (800 °C)	6,16
TiO_2 (400 °C)	6,23
$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (75:25)	6,15
$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (50:50)	6,17
$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (25:75)	6,12

Fonte: Autoria própria (2022)

5.2 Fotocatálise heterogênea

5.2.1 Parâmetro de mérito

Os parâmetros de mérito LOD, LOQ e RSD foram calculados a partir da curva analítica padrão média da triplicata Gráfico 6 e Tabela 5.

Gráfico 6 - Curva de calibração para as amostras de 2,4-D

Fonte: Autoria própria (2022)

Tabela 5 - Parâmetros de mérito

Parâmetro	Resultados
Equação da reta ($y = a x + b$)	$y = 51,5444 x - 15,1090$
R^2	0,9999
LOD (mg L ⁻¹)	0,6
LOQ (mg L ⁻¹)	2,2
RSD (%)	1,2

Fonte: Autoria própria (2022)

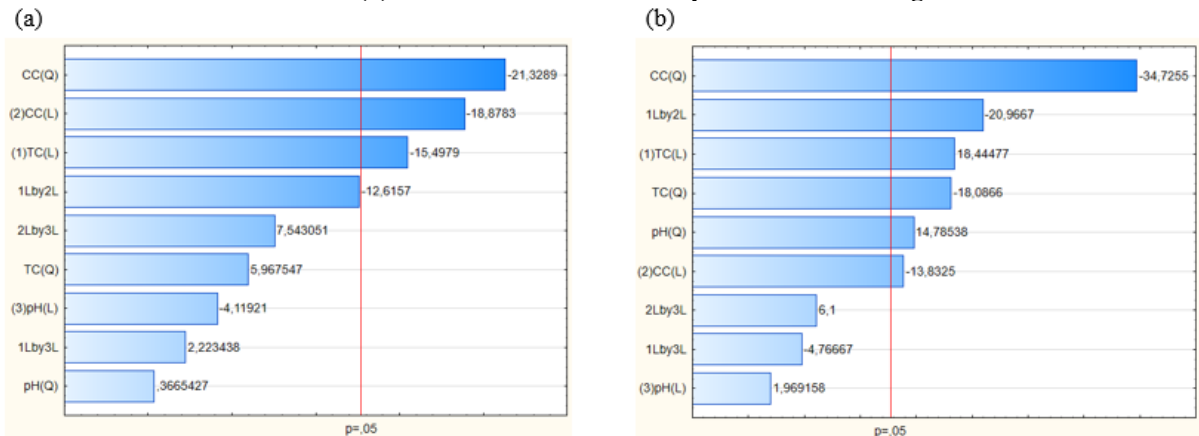
Quanto mais próximo de 1 o coeficiente de correlação (R^2), menor é a dispersão entre os pontos experimentais, assim o método utilizado apresenta dados condizentes proporcionalmente com a concentração do analito nas amostras de acordo com o intervalo estudado. Para o INMETRO, o método é mais sensível de acordo com o coeficiente angular de uma curva de calibração, quanto maior, melhor. Deste modo, com o método aplicado, é possível uma detecção do herbicida 2,4-D em concentrações superiores a 0,6 mg L⁻¹ com um nível de confiança de 95%, sendo assim, o método é considerado adequado para as análises e faixa de concentração estudada.

5.2.2 Planejamento experimental

O planejamento experimental, Tabela 3, foi seguido tanto para os catalisadores sintetizados pelo método de Pechini modificado quanto sol-gel modificado. Pelos gráficos de Pareto apresentados na Gráfico 7, verifica-se que, a concentração de catalisado (CC), linear e quadrático, e temperatura de calcinação (TC) linear foram significativos para a remoção do

ácido 2,4-D em água, a partir dos catalisadores preparados pelo método de Pechini modificado. Os catalisadores sintetizados pela metodologia sol-gel modificado, as variáveis significativas foram a CC, linear e quadrático, TC, linear e quadrático, pH quadrático, além de uma correlação entre CC linear e TC linear, considerando um intervalo de confiança de 95%.

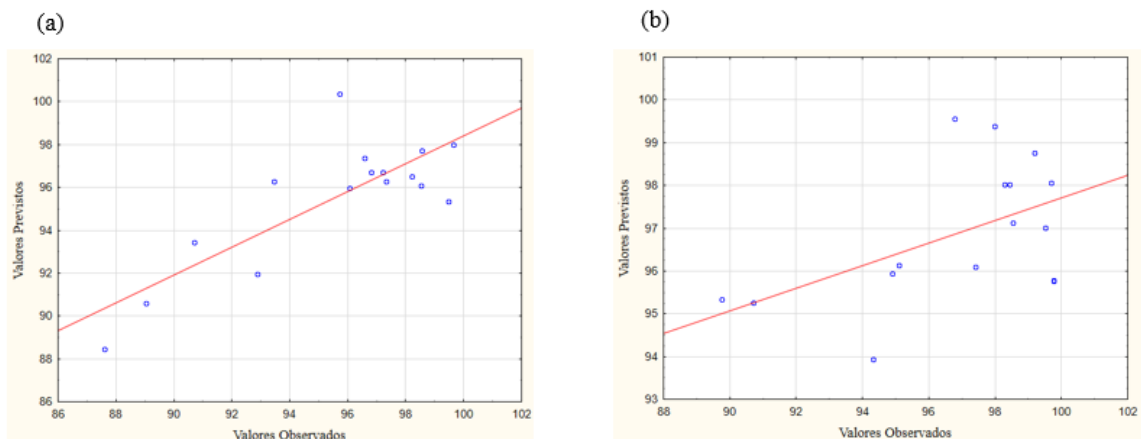
Gráfico 7 - Gráfico de Pareto de efeitos padronizados para (a) catalisadores sintetizados pelo método de Pechini modificado (b) catalisadores sintetizados pelo método de sol-gel modificado



Fonte: Autoria própria (2022)

Ao analisar a Gráfico 8, para os catalisadores sintetizados por ambos os métodos, observa-se que grande parte dos pontos apresentam uma degradação acima de 96%, e o restante entre 88% e 95%, porém com um alto nível de dispersão, sendo algumas condições muito fora dos valores previstos pelo método. Acredita-se que parte da dispersão encontrada é devido à alta remoção causada pela fotólise, afetando diretamente os resultados obtidos.

Gráfico 8 - Comparação entre os valores observados experimentalmente vs valores previstos pelo modelo para a remoção do ácido 2,4-D após 120 min de exposição à radiação UV empregando (a) catalisadores sintetizados pelo método de Pechini modificado (b) catalisadores sintetizados método sol-gel modificado.



Fonte: Autoria própria (2022)

Para uma melhor visualização dos dados, é apresentado na Tabela 6, os experimentos realizados pelos catalisadores sintetizados pela metodologia sol-gel modificado (Método 1) e pela metodologia de Pechini modificado (Método 2) e pela, seguindo do planejamento experimental sugerido, assim como sua nomenclatura a fim de simplificar a tabela proposta.

Tabela 6: Percentual obtido nos testes fotocatalíticos seguindo o planejamento experimental

	Método 1	Método 2		Método 1	Método 2
Ensaio 1	99,77%	99,64%	Ensaio 10	98,55%	97,33%
Ensaio 2	99,76%	99,46%	Ensaio 11	90,7%0	90,70%
Ensaio 3	97,74%	98,54%	Ensaio 12	94,32%	87,61%
Ensaio 4	99,52%	98,22%	Ensaio 13	97,99%	98,58%
Ensaio 5	99,20%	98,56%	Ensaio 14	96,79%	93,45%
Ensaio 6	99,69%	96,06%	Ensaio 15	98,45%	97,22%
Ensaio 7	94,90%	89,04%	Ensaio 16	98,30%	96,81%
Ensaio 8	95,09%	92,87%	Ensaio 17	98,25%	97,06%
Ensaio 9	89,75%	95,72%	-	-	-

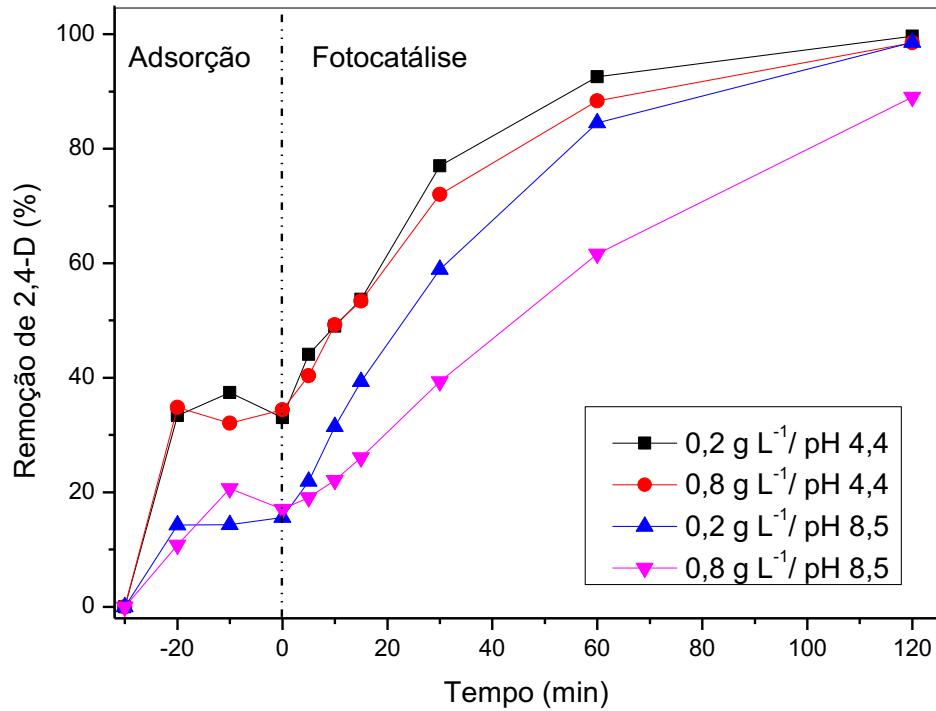
Fonte: Autoria própria (2022)

5.2.3 Condições reacionais e escolha da síntese do Nb₂O₅

Devido à elevada dispersão dos dados obtidos no planejamento experimental, optou-se por separar os resultados em 5 grupos e avaliá-los de acordo com alguns parâmetros específicos, assim possibilitando obter os melhores parâmetros de reação e escolher o método para a síntese do Nb₂O₅ para prosseguir com o experimento.

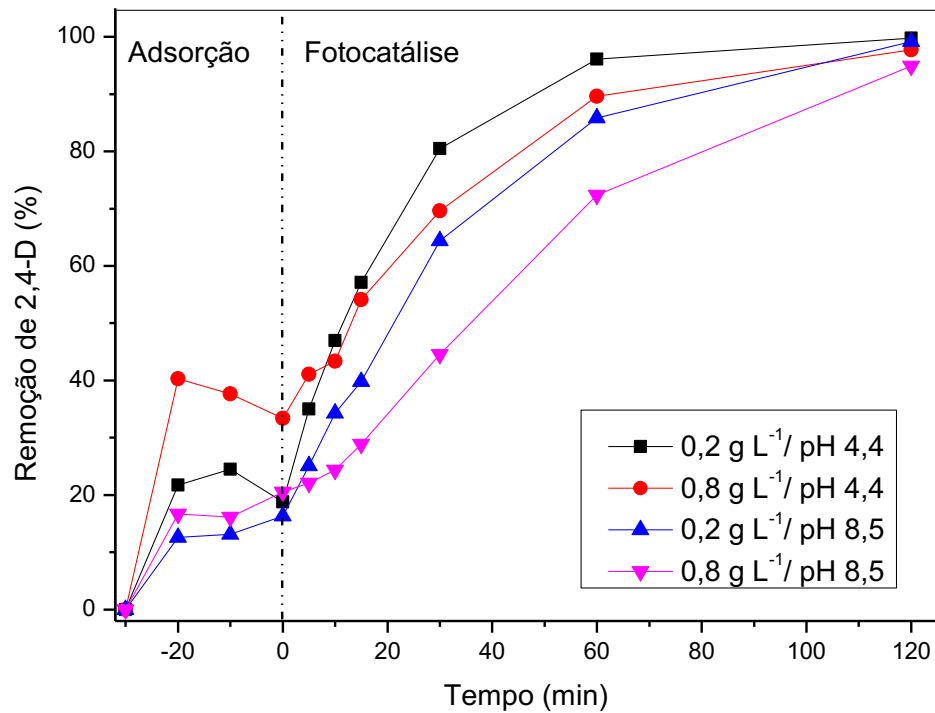
Desta maneira, no grupo 1, Gráfico 9 e Gráfico 10, fixou-se a temperatura de calcinação (TC) em 480 °C e variou-se a concentração de catalisador (CC) e pH. No tempo reacional de 30 min, a interpretação do gráfico é facilitada devido ao não aglomeração dos experimentos, tornando assim, obter uma melhor análise das condições de reação. Desta maneira, observa-se que nos experimentos que apresentam parâmetros de pH da solução igual 4,4 têm um melhor desempenho que os experimentos com pH da solução igual a 8,5. É possível se analisar que, independentemente do pH da solução, a concentração de catalisador de 0,2 g L⁻¹ mostrou-se levemente melhor que uma concentração de catalisador igual a 0,8 g L⁻¹, sendo considerados equivalente e, portanto, um parâmetro não muito significativo para essa reação.

Gráfico 9- Remoção de 2,4-D ao longo do tempo (min) fixando temperatura de calcinação do catalisador em 480 °C e variando o pH e a concentração do catalisador (sintetizado por Pechini modificado)



Fonte: Autoria própria (2022)

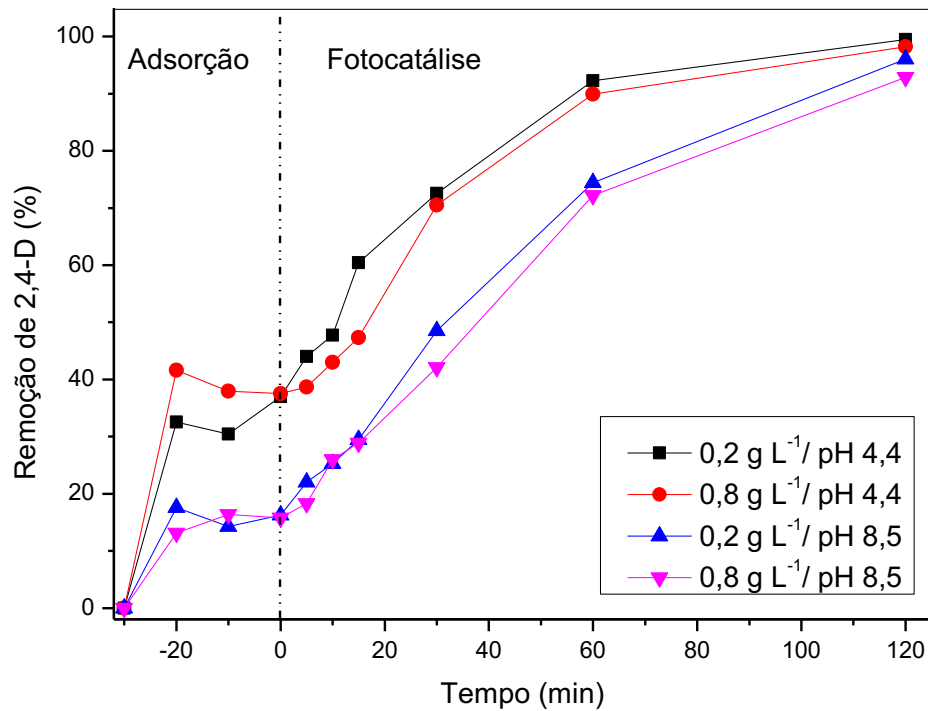
Gráfico 10 - Remoção de 2,4-D ao longo do tempo (min) fixando temperatura de calcinação do catalisador em 480 °C e variando o pH e a concentração do catalisador (sintetizado por sol-gel modificado)



Fonte: Autoria própria (2022)

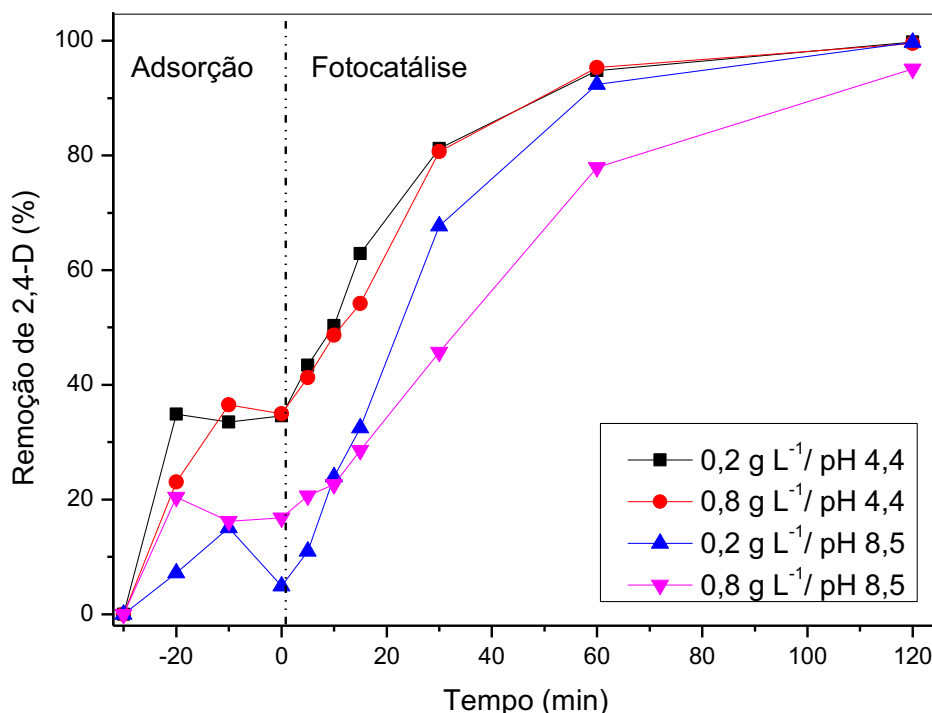
O grupo 2, Gráfico 11 e Gráfico 12, apresenta dados similares ao grupo 1, porém com TC igual a 719 °C. Os experimentos com pH de solução mais ácido (4,4) apresentaram melhor performance que se comparados ao pH da solução mais básico (8,5), porém o resultado do catalisador sintetizado pelo método de sol-gel modificado de CC igual a 0,2 g L⁻¹ e pH da solução 8,5, se equivale aos experimentos de pH de solução 4,4, quando se analisa o gráfico no tempo reacional de 60 min. De forma geral, concentração de catalisador não se apresentou muito significativo para estas análises reacionais, sendo os valores de CC de 0,2 g.L⁻¹ equivalentes aos resultados apresentados para CC de 0,8 g.L⁻¹.

Gráfico 11 - Remoção de 2,4-D ao longo do tempo (min) fixando temperatura de calcinação do catalisador (719 °C) e variando a concentração de catalisador e pH (sintetizado por Pechini modificado)



Fonte: Autoria própria (2022)

Gráfico 12 - Remoção de 2,4-D ao longo do tempo (min) fixando temperatura de calcinação do catalisador (719 °C) e variando a concentração de catalisador e pH (sintetizado por sol-gel modificado)

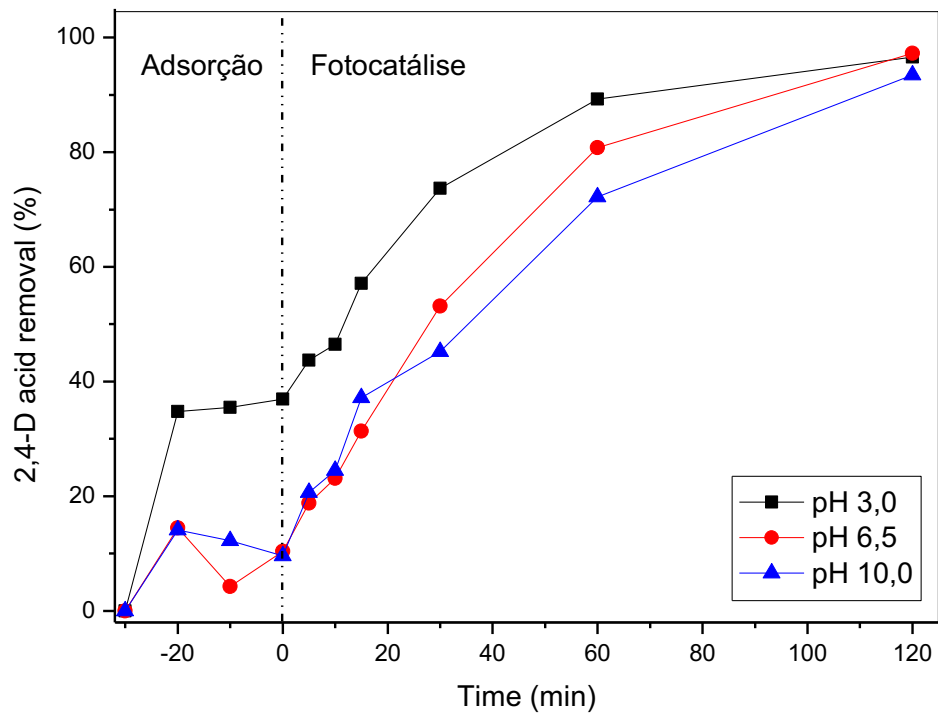


Fonte: Autoria própria (2022)

No grupo 3, Gráfico 13 e Gráfico 14, o objetivo foi avaliar o comportamento da remoção do poluente 2,4-D em diferentes valores de pH, fixando-se a concentração de catalisador em 0,5 g L⁻¹ e a TC em 600 °C. O gráfico pode ser melhor interpretado quando analisado no tempo reacional de 30 min, pois os resultados experimentais estão mais distantes, assim pode-se avaliar que o pH da solução igual a 3,0 foi o que apresentou uma remoção mais rápida de 2,4-D da solução. No valor de pH mais ácido testado (3,0), foi verificada a remoção de ~70% e ~80% pelos métodos de síntese de Pechini modificado e sol-gel modificado, respectivamente, também apresentando ~20% a mais de degradação se comparado ao pH intermediário testado (6,5) e ~40% ao pH mais básico empregado (10).

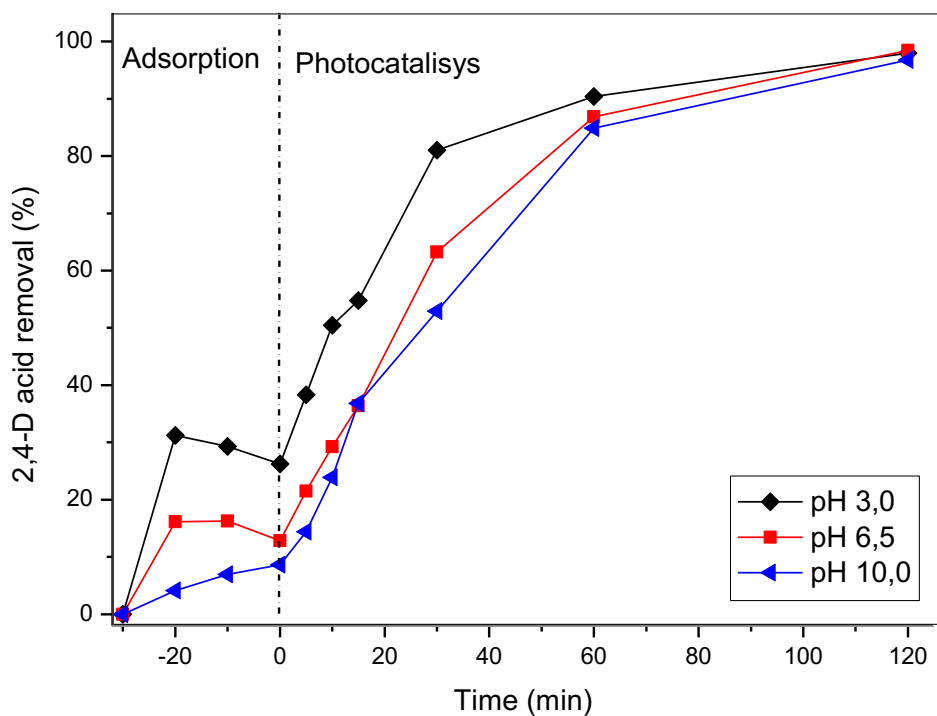
Rezaei e Mohseni (2017) cita que os radicais hidroxilas presentes em solução e espécies oxidantes, contribuem para remoção do poluente, se relacionam com o ponto de carga zero (pH_{pcz}), pois quando o pH em solução é mais ácido que o pH_{pcz} a superfície do semiconductor é carregada positivamente e ânions são adsorvidos para o balanceamento das cargas positivas presente. Desta forma, o pH mais ácido utilizado (3,0) induz esse fenômeno, já que o em pH_{pcz} dos catalisadores utilizados é aproximadamente 6,25.

Gráfico 13 - Remoção de 2,4-D ao longo do tempo (min) fixando a concentração de catalisador ($0,5 \text{ g L}^{-1}$) e temperatura de calcinação ($600 \text{ }^\circ\text{C}$) e variando o pH da solução de poluente (sintetizado por Pechini modificado)



Fonte: Autoria própria (2022)

Gráfico 14 - Remoção de 2,4-D ao longo do tempo (min) fixando a concentração de catalisador ($0,5 \text{ g L}^{-1}$) e temperatura de calcinação ($600 \text{ }^\circ\text{C}$) e variando o pH da solução de poluente (sintetizado por sol-gel modificado)

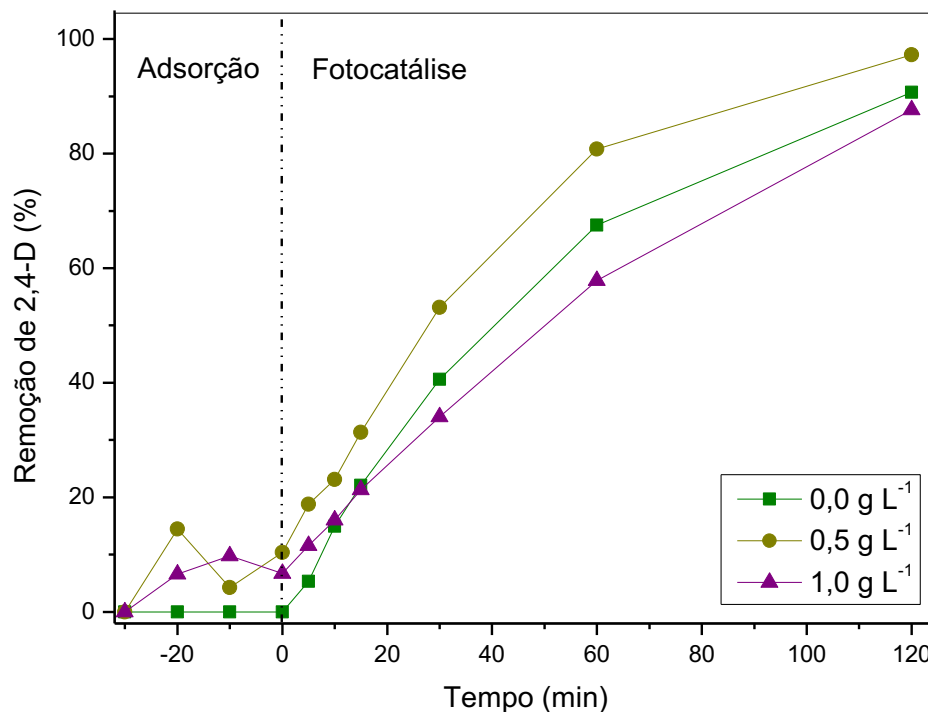


Fonte: Autoria própria (2022)

Para o grupo 4, avaliou-se a concentração de catalisador ótima para o processo, Gráfico 15 e Gráfico 16. Tomando um tempo reacional de 60 min no gráfico, para uma análise menos poluída, temos que os catalisadores sintetizados pelo método sol-gel modificado, a concentração de catalisador intermediária utilizada ($0,5 \text{ g L}^{-1}$) foi a mais efetiva na degradação do contaminante 2,4-D, com aproximadamente 90%, seguida de uma remoção de $\sim 79\%$ para a concentração de catalisador máxima utilizada ($1,0 \text{ g L}^{-1}$) e, com cerca de 67% de degradação na fotólise ($0,0 \text{ g L}^{-1}$). Nos catalisadores sintetizados pelo método Pechini modificado, a fotólise obteve uma remoção de $\sim 62\%$, resultado superior aos 58% degradados com uma concentração de catalisador igual a $1,0 \text{ g L}^{-1}$, porém ambos os dados foram inferiores aos obtidos pela concentração de catalisador de $0,5 \text{ g L}^{-1}$, de aproximadamente 82%.

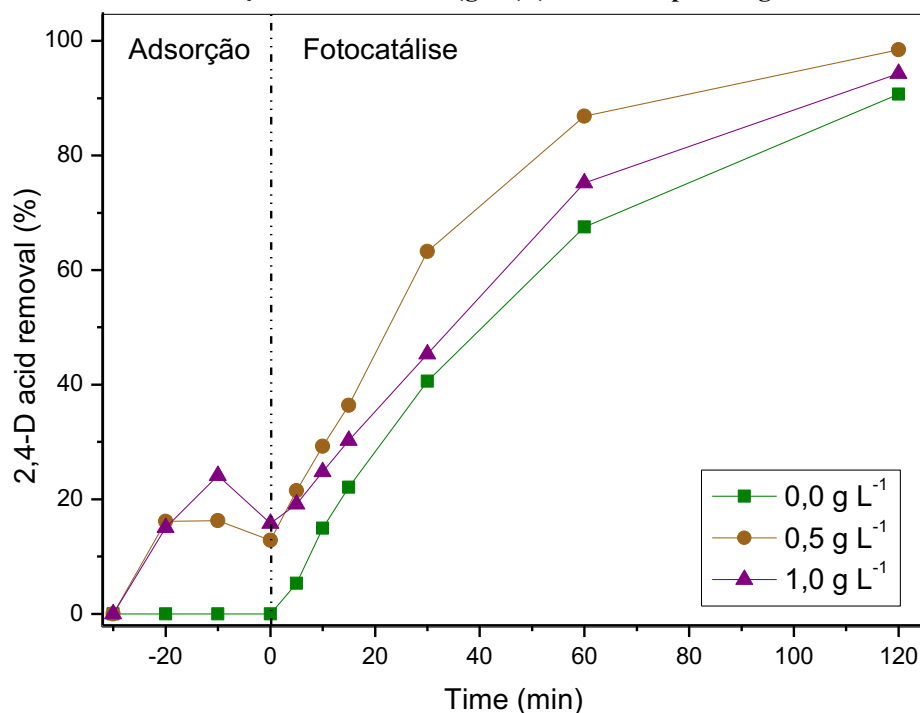
Os valores de fotólise obtidos foram expressivos, com aproximadamente 90% de remoção, dados semelhantes aos de Gonzáles *et al.* (2018) que reportaram uma remoção total de 2,4-D utilizando o processo de fotólise em condições de pH da solução igual a 3,3 e uma solução de 2,4-D de 25 mg L^{-1} .

Gráfico 15 - Remoção de 2,4-D ao longo do tempo (min) fixando a temperatura de calcinação ($600 \text{ }^\circ\text{C}$) e o pH (6,5) e variando concentração de catalisador (g L^{-1}) (sintetizado por Pechini modificado)



Fonte: Autoria própria (2022)

Gráfico 16 - Remoção de 2,4-D ao longo do tempo (min) fixando a temperatura de calcinação (600 °C) e o pH (6,5) e variando concentração de catalisador (g L⁻¹) (sintetizado por sol-gel modificado)



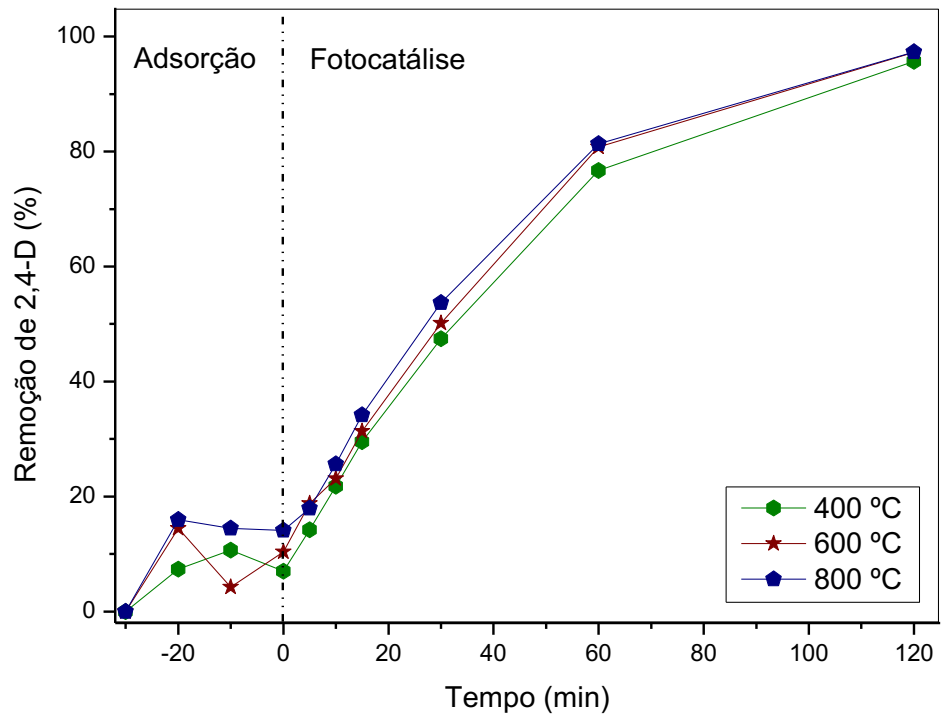
Fonte: Autoria própria (2022)

Para o grupo 5, foi avaliada a temperatura de calcinação (TC) para o Nb₂O₅ sintetizados. Os catalisadores sintetizados pelo método de Pechini modificado, Gráfico 17, apresentaram resultados próximos para as amostras calcinadas a 400 °C, 600 °C e 800 °C, implicando que este parâmetro é não significativo para os fotocatalisadores sintetizados para esta metodologia. Porém, analisando o pequeno intervalo entre as TCs a menor temperatura que apresentou o pior desempenho, seguido da temperatura intermediária e sendo em 800°C o melhor desempenho.

Nos catalisadores sintetizados pela metodologia sol-gel modificado, Gráfico 18, apresentam uma maior diferença entre as TCs, como temperatura de calcinação a 400 °C removendo menos poluente, ao longo de toda a reação, se comparado as outras TCs. Para a TC a 600 °C o valor de degradação é próximo, porém não superior ao resultado obtido aplicando o catalisador calcinado a 800 °C.

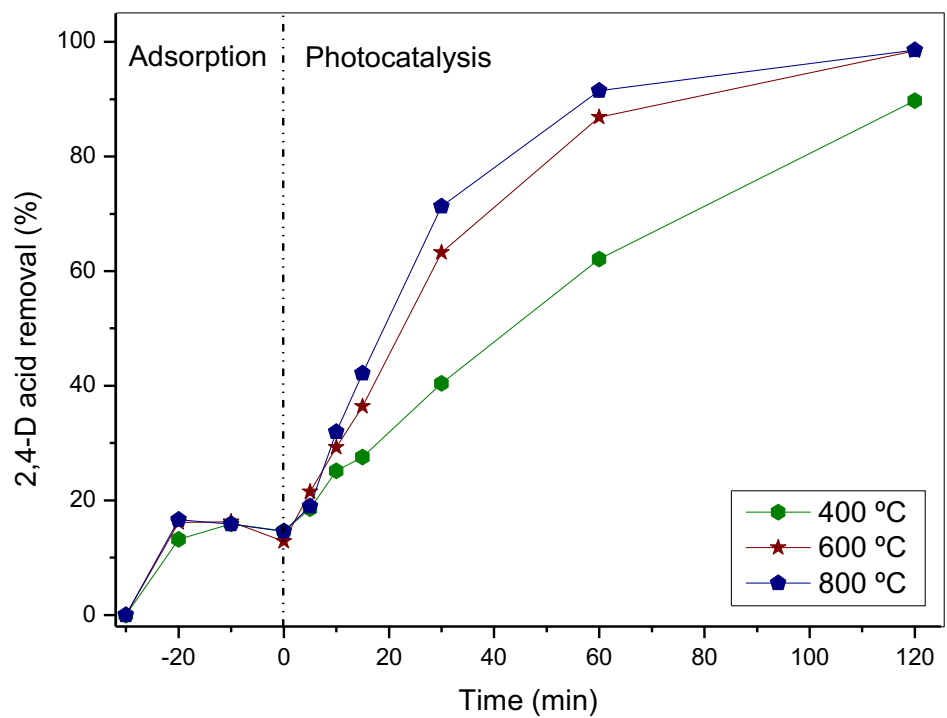
Segundo Falk *et al.* (2016), as fases cristalinas podem atuar negativamente ou positivamente na performance da remoção do poluente, seguindo esta linha, o Nb₂O₅ a temperaturas de calcinação a 400 °C, 600 °C e 800 °C pode apresentar fases ortorrômbicas e monoclinicas que podem favorecer a atividade catalítica, como pode-se analisar pelos testes.

Gráfico 17 - Remoção de 2,4-D ao longo do tempo (min) fixando a concentração de catalisador ($0,5 \text{ g L}^{-1}$) e o pH (6,5) e variando a temperatura de calcinação ($^{\circ}\text{C}$) (sintetizado por Pechini modificado)



Fonte: Autoria própria (2022)

Gráfico 18 - Remoção de 2,4-D ao longo do tempo (min) fixando a concentração de catalisador ($0,5 \text{ g L}^{-1}$) e o pH (6,5) e variando a temperatura de calcinação ($^{\circ}\text{C}$) (sintetizado por sol-gel modificado)



Fonte: Autoria própria (2022)

De modo geral, os resultados dos testes realizados (fotólise e fotocatalise) para o Nb_2O_5 , foram satisfatórios, com degradação do 2,4-D superior a 98 %, incluindo o teste fotolítico. As

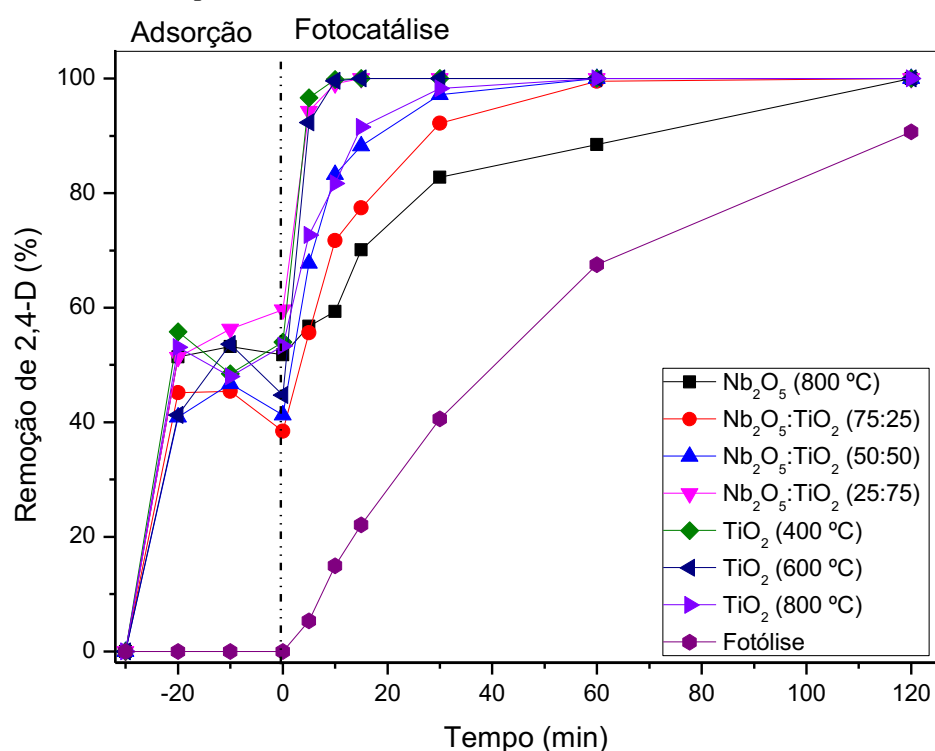
melhores condições reacionais analisadas foram: pH da solução igual a 3, concentração de catalisador de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ e temperatura de calcinação do catalisador Nb_2O_5 igual a $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

Deste modo, para a seguinte etapa de testes, os catalisadores de TiO_2 sintetizados pela metodologia sol-gel modificados, foram aplicadas as condições ótimas de reação a fim de avaliar a melhor temperatura de calcinação entre $400 \text{ }^\circ\text{C}$, $600 \text{ }^\circ\text{C}$ e $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Os óxidos mistos ($\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$) foram sintetizados pelo método sol-gel modificado em razões molares de (75:25), (50:50) e (25:75) e calcinados a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, dado a melhor condição de temperatura de calcinação para a remoção do 2,4-D pelos catalisadores de TiO_2 .

5.2.4 Catalisadores $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$

Os resultados obtidos aplicando-se os catalisadores de óxido misto ($\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$) sintetizados pela metodologia sol-gel modificado variando as razões molares entre (75:25), (50:50) e (25:75) calcinados a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ e comparando aos dados do catalisador Nb_2O_5 sintetizado pelo método sol-gel modificado calcinado a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, a fotólise e aos catalisadores de TiO_2 sintetizados pela metodologia de sol-gel modificado e calcinados em $400 \text{ }^\circ\text{C}$, $600 \text{ }^\circ\text{C}$ e $800 \text{ }^\circ\text{C}$, nas condições de reação de pH da solução em 3,0 e concentração de catalisador igual a $0,5 \text{ g L}^{-1}$, são apresentados na Gráfico 19.

Gráfico 19 - Remoção de 2,4-D (%) ao longo do tempo utilizando os catalisadores de óxido misto de $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ comparado à fotólise, catalisadores de TiO_2 e ao catalisador de Nb_2O_5



Fonte: Autoria própria (2022)

Observa-se que os resultados revelam uma adsorção de aproximadamente 50%, assim como um bom comportamento fotocatalítico. A velocidade de reação com alguns catalisadores é rápida, o TiO₂ calcinado a 400 °C e 600 °C, assim como o óxido misto Nb₂O₅:TiO₂ (25:75) são capazes de degradar o poluente 2,4-D em aproximadamente 10 min. O catalisador de óxido misto Nb₂O₅:TiO₂ (50:50) e TiO₂ calcinado a 800 °C removeram o herbicida em aproximadamente 60 min e em um tempo de reação de 120 min, os catalisadores de Nb₂O₅ calcinado a 800 °C e o óxido misto Nb₂O₅:TiO₂ (75:25) conseguiram degradaram o poluente. Analisa-se, também, que quanto maior composição de TiO₂ na síntese dos óxidos mistos (Nb₂O₅:TiO₂), maior foi velocidade na degradação do poluente.

Ebrahimi *et al.* (2020) reportaram uma degradação de 2,4-D de aproximadamente 67% utilizando Mn dopado com ZnO como catalisador. Golshan *et al.* (2018) verificaram uma remoção do herbicida superior de cerca de 97% em 60 min de reação usando TiO₂@CuFe₂O₄ como catalisador, já Orooji *et al.* (2020) utilizaram um catalisador Fe₃O₄@TiO₂/Cu₂O e atingiram 100% de degradação do poluente em pouco menos de 100 min.

Para uma análise complementar dos dados obtidos, foram avaliadas as constantes de reação e os tempos de meia vida ($t_{1/2}$), que indicam o tempo para a concentração do poluente caia pela metade, Tabela 7, sendo calculado pela Equação 13, onde k é a constante de velocidade da reação para uma reação de pseudo-primeira ordem.

$$t_{(1/2)} = -\frac{\ln(1/2)}{k} \quad \text{Equação 13}$$

Assim como descrito por Rao *et al.* (2009), para reações envolvendo sólido-líquido, o tratamento cinético de Langmuir-Hinshelwood se mostrou eficaz e assim descrevemos o sistema por um modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

Tabela 7 - Constante de velocidade das reações e tempos de meia vida

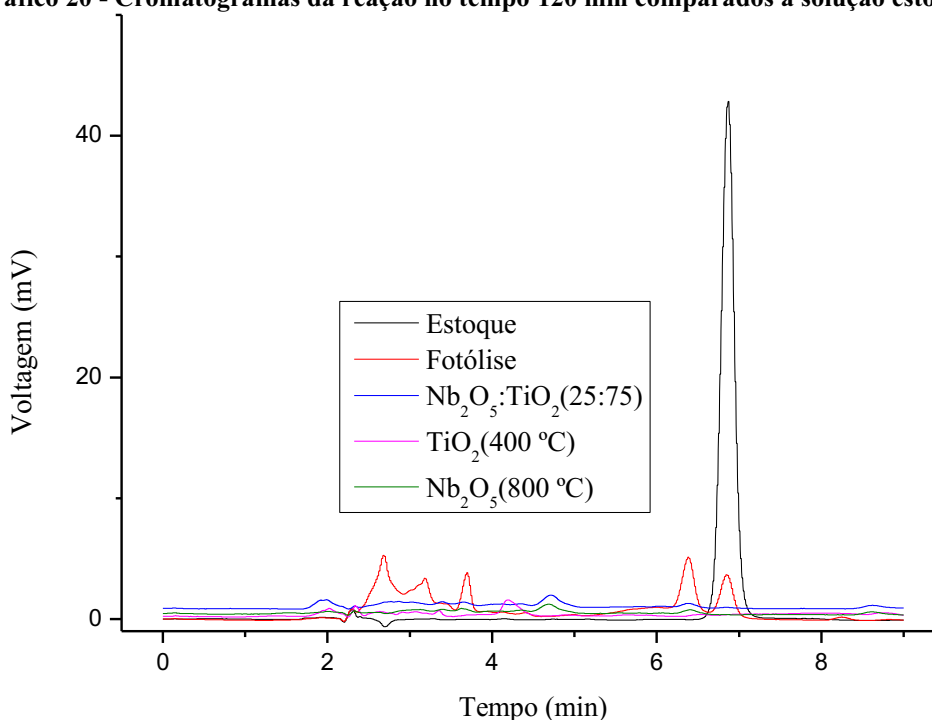
Catalisador	R²	k (min⁻¹)	t (1/2) (min)
Nb ₂ O ₅ (800 °C)	0,9680	0,0289	24,0009
Nb ₂ O ₅ :TiO ₂ (75:25)	0,9966	0,0704	9,8500
Nb ₂ O ₅ :TiO ₂ (50:50)	0,9970	0,1195	5,7989
Nb ₂ O ₅ :TiO ₂ (25:75)	1,0000	0,3904	1,7753
TiO ₂ (400 °C)	1,0000	0,5221	1,3276
TiO ₂ (600 °C)	1,0000	0,3951	1,7546
TiO ₂ (800 °C)	0,99576	0,1026	6,7545
Fotólise	0,99845	0,0170	40,8936

Fonte: Autoria própria (2022)

Os dados de meia vida retratam o tempo necessário que a concentração do poluente caia pela metade. Os resultados indicam que o catalisador de melhor desempenho para a remoção do herbicida 2,4-D foi o TiO₂ (400 °C) com um tempo de meio de meia vida igual a 1,3276 min e k de 0,5221 min⁻¹. O catalisador de misto Nb₂O₅:TiO₂ (25:75) apresentaram valores semelhantes ao catalisador TiO₂ (600 °C), sendo o k da reação e tempo de meia com valores de 0,3904 min⁻¹ e 1,7753 min e 0,3951 min⁻¹ e 0,3951 min⁻¹ respectivamente. Os dados de fotólise, por esses parâmetros, se mostram bem inferiores se comparados ao uso de catalisadores no processo, com k igual a 0,0170 min⁻¹ e tempo de meia vida de 40,8936 min.

Além dos dados extraídos de k da reação e o tempo de meia vida, optou-se, também, por uma análise dos cromatogramas gerados pelo HPLC no tempo final de processo fotocatalítico (120 min), Gráfico 20, com o intuito de avaliar a possível formação de intermediários, como sugerido por Sbrano *et al.* (2013) que reportam que os possíveis intermediários gerados pelo ácido 2,4-D, como o 2,4-diclorofenol, 2-clorofenol, 4-clorofenol e 4-cloro-2metilfenol.

Gráfico 20 - Cromatogramas da reação no tempo 120 min comparados à solução estoque



Fonte: Autoria própria (2022)

Utilizando os catalisadores TiO_2 400 °C, $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ (25:75), Nb_2O_5 800 °C e o processo fotolítico, foram comparados à solução estoque ($\sim 9,78 \text{ mg L}^{-1}$), como apresentado na. Observa-se que o pico referente ao 2,4-D desaparece do cromatograma para os catalisadores Nb_2O_5 800 °C, $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ (25:75) e TiO_2 400 °C. Porém, para o catalisador TiO_2 400 °C, nos tempos ~ 2 min, $\sim 4,2$ min e $\sim 8,7$ min, surgem novos picos, assim como, para os catalisadores Nb_2O_5 800 °C e $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ (25:75) nos tempos ~ 2 min, $\sim 4,8$ min, $\sim 6,5$ min e $\sim 8,7$ min. No processo de fotólise, picos muito mais intensos do que os apresentados pelos catalisadores são notados nos tempos $\sim 2,5$ min, $\sim 3,1$ min, $\sim 3,7$ min, $\sim 6,5$ min e $\sim 8,9$ min, além do restante não removido no pico de 2,4-D. Os novos picos encontrados nos cromatogramas, provavelmente, são intermediários surgidos a partir do processo fotocatalítico.

Com todos os dados apresentados, foi verificado que os catalisadores de TiO_2 sintetizados pelos métodos de sol-gel modificado e calcinados a 400 °C, 600 °C e 800 °C foram satisfatórios na remoção do herbicida 2,4-D, assim como em óxidos mistos ($\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$) nas razões molares de (75:25), (50:50) e (25:75) sintetizados pela metodologia sol-gel modificado e calcinados a 400 °C. Ressaltando o desempenho do $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ (25:75), TiO_2 (600 °) e TiO_2 (400 °) que se mostram muito eficiente na degradação do poluente, atingindo a remoção em apenas 10 min de processo.

6 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, concluiu-se que o processo fotocatalítico utilizando os catalisadores de Nb_2O_5 , TiO_2 e óxido misto $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$, se mostram eficientes na degradação do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético.

A síntese do Nb_2O_5 foi realizada por dois diferentes métodos de misturas químicas, sol-gel modificado e Pechini modificado, já o TiO_2 e o óxido misto ($\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$) pela metodologia sol-gel modificado. Das caracterizações dos catalisadores, técnicas como o DRX indicaram estruturas TT (pseudohexagonal), T (ortorrômbica) e H (monoclínica), para Nb_2O_5 , conforme variou-se a temperatura. Além disso, foi possível avaliar, por TGA, o comportamento da decomposição da amostra dada a variação temperatura, análise de imagens de MEV e composição elementar da amostra por EDS.

Os testes fotocatalíticos indicaram que as melhores condições de operação do sistema foram o pH da solução próximo a 3,0 e concentração de catalisador em $0,5 \text{ g L}^{-1}$, além de uma temperatura de calcinação para o Nb_2O_5 a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ e $400 \text{ }^\circ\text{C}$ para o TiO_2 . O processo teve boa adsorção, porém não implicou em um processo fotocatalítico mais rápido. Analisando os dados pelo k da reação e tempo de meia vida, o processo fotocatalítico se mostrou eficiente, porém muito inferior ao catalisador de Nb_2O_5 ($800 \text{ }^\circ\text{C}$). O catalisador de TiO_2 ($400 \text{ }^\circ\text{C}$) foi o mais eficiente para a remoção do poluente seguidos do TiO_2 ($600 \text{ }^\circ\text{C}$) e $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ (25:75).

Avaliou-se, também, a formação de possíveis intermediários e o processo fotocatalítico, apesar de remover grande parte do 2,4-D em solução, apresentou formação de outros picos no cromatograma no tempo de 120 min de reação fotocatalítica, assim como os demais catalisadores, porém em proporções maiores.

O presente trabalho possui potencial para melhorias, como a outra metodologia para a síntese dos catalisadores, utilização de novas proporções molares na composição dos óxidos, otimização da temperatura de reação ou outro processo de remoção, incluindo a utilização de radiação solar.

REFERÊNCIAS

- ABDENNOURI, M. *et al.* Photocatalytic degradation of 2,4-D and 2,4-DP herbicides on Pt/TiO₂ nanoparticles. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 19(5), p. 485-493, 2015. Doi: 10.1016/j.jscs.2015.06.007.
- ABREU, E. *et al.* Degradation of emerging contaminants: Effect of thermal treatment on Nb₂O₅ as photocatalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 419, 113484, 2021. Doi: 10.1016/j.jphotochem.2021.113484.
- ALBAUGH AGRO BRASIL LTDA. **2,4-D Amina 840 SL**. MAPA nº 05002. Nov. 2017. Disponível em: http://alamosbrasil.com.br/wp-content/uploads/2015/11/24-D_Amina_840_SL_Bula.pdf. Acesso em: 11 mar. 2021
- ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, v. 25(5), p. 835–841, 2002. Doi:10.1590/s0100-40422002000500020.
- ALIAS, N. *et al.* Anodised porous Nb₂O₅ for photoreduction of Cr (VI). **Materials Today: Proceedings**, v. 17, p. 1033-1039, 2019. Doi: 10.1016/j.matpr.2019.06.505.
- ALLEN, N. S. *et al.* The effect of crystalline phase (anatase, brookite and rutile) and size on the photocatalytic activity of calcined polymorphic titanium dioxide (TiO₂). **Polymer Degradation and Stability**, v. 150, p. 31-36, 2018. Doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.02.008.
- ANDREOZZI, R. *et al.* Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis today**, v. 53 (1), p. 51-59, 1999. Doi: 10.1016/s0920-5861(99)00102-9.
- ANDRONIC, L. *et al.* Pilot-plant evaluation of TiO₂ and TiO₂-based hybrid photocatalysts for solar treatment of polluted water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 320, p. 469-478, 2016. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.08.013.
- ANM (Agência Nacional de Mineração). **Anuário mineral brasileiro: principais substâncias metálicas**. 2020. Disponível em: https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anuario-mineral/anuario-mineral-brasileiro/amb_2020_ano_base_2019_revisada2_28_09.pdf. Acesso em: 15 de abr. 2021.
- ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). **Resolução da diretoria colegiada – RDC nº 294**, de julho de 2019. Dispõe sobre os critérios para avaliação e classificação toxicológica, priorização da análise e comparação da ação toxicológica, componentes, afins e preservativos de madeira, e dá outras providências. Disponível em: <https://www.in.gov.br/web/dou/-/resolucao-da-diretoria-colegiada-rdc-n-294-de-29-de-julho-de-2019-207941987>. Acesso em: 11 de mar. 2021.

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). **Resolução RE nº 899**, de 25 de maio de 2003. Disponível em: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2003/res0899_29_05_2003.html#:~:text=considerando%20que%20a%20mat%C3%A9ria%20foi,anal%C3%ADticos%20e%20bioanal%C3%ADticos%22%20anexo%20Art. Acesso em: 14 de março de 2021.

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). **Monografia de Agrotóxicos**. 2019. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/registros-e-autorizacoes/agrotoxicos/produtos/monografia-de-agrotoxicos/autorizadas>. Acesso em: 16 de mar. 2021.

ARAÚJO, D. DOS S. *et al.* Avaliação gap óptico do TiO₂ obtido pelo método Pechini: influência da variação das fases anatásio-rutilo. **Revista Matéria**, 23(1), 2018. Doi:10.1590/s1517-707620170001.0285.

ATLA, S. B. *et al.* Fabrication of Fe₃O₄/ZnO magnetite core shell and its application in photocatalysis using sunlight. **Materials Chemistry and Physics**, v. 216, p.380-386, 2018. Doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.06.020.

BACCARO, A.; GUTZ, I. G. R. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. **Química Nova**, v. 41(3), p. 326-339, 2018. Doi:10.21577/0100-4042.20170174.

BAHNEMANN, D. Photocatalytic water treatment: solar energy applications. **Solar energy**, v. 77(5), p. 445–459, 2004. Doi:10.1016/j.solener.2004.03.031

BALAKRISHAN, M.; JHON, R. Properties of sol-gel synthesized multiphase TiO₂ (AB)-ZnO (ZW) semiconductor nanostructure: An effective catalyst for methylene blue dye degradation. **Iranian journal of catalysis**, v. 10(1), p. 1-16, 2020.

BASIT, M. A. *et al.* Ultrathin TiO₂-coated SiO₂ nanoparticles as light scattering centers for quantum dot-sensitized solar cells. **Materials Research Bulletin**, v. 127, 110858, 2020. Doi: 10.1016/j.materresbull.2020.110858.

BOND, G.C. **Heterogeneous Catalysis: Principles and applications**. New York, Clarendon Press-Oxford, 1987.

BORA, L. V.; MEWADA, R. K. Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 76, p. 1393-1421, 2017. Doi: 10.1016/j.rser.2017.01.130.

BRAGA, A. N. S. *et al.* Influência do tipo de solvente na síntese de mulita pelo método Pechini. **Cerâmica**, v. 65(375), p. 388–393, 2019. Doi:10.1590/0366-69132019653752635.

BRASIL. **Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989**. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l7802.htm. Acesso em: 16 de mar. 2021.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia (MME); **Relatório Técnico 20 – Perfil da Mineração do Nióbio**, 2010. Disponível em: http://antigo.mme.gov.br/documents/36108/448620/P11_RT20_Perfil_da_Minerao_do_Nixbio.pdf/b89b4cbf-daff-a26e-189c-9b016583a32a?version=1.0. Acesso em: 14 de abr. 2021.

BUS, J.S.; HAMMOND, L.E. Regulatory process, toxicology, and public concerns with 2,4-D: Where do we stand after two decades?. **Crop Protection**, v. 26, p. 266-269, mar. 2007. Doi: 10.1016/j.cropro.2005.06.010.

CAI, J. *et al.* Degradation and mechanism of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) by thermally activated persulfate oxidation. **Chemosphere**, v. 212, p. 784-793, 2018. Doi:10.1016/j.chemosphere.2018.08

CAHINO, A. M. *et al.* Characterization and evaluation of ZnO/CuO catalyst in the degradation of methylene blue using solar radiation. **Ceramics International**, v. 45, p. 13628-13636, 2019. Doi:10.1016/j.ceramint.2019.03.239.

CAO, E. *et al.* Influence of Na doping on the magnetic properties of LaFeO₃ powders and dielectric properties of LaFeO₃ ceramics prepared by citric sol-gel method. **Ceramics International**, v. 43(10), p. 7922–7928, 2017. Doi:10.1016/j.ceramint.2017.03.119.

CASTRO, D. C. *et al.* Synthesis and characterization of mesoporous Nb₂O₅ and its application for photocatalytic degradation of the herbicide methylviologen. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27(2), p. 303-313, 2016. Doi:10.5935/0103-5053.20150244.

CATAURO, M. *et al.* Influence of the heat treatment on the particles size and on the crystalline phase of TiO₂ synthesized by the sol-gel method. **Materials**, v. 11(12), p. 2364, 2018. Doi:10.3390/ma11122364.

CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração). **Relatório de sustentabilidade**. 2019. Disponível em: <https://cbmm.com/assets/sustainability-report-2019/pdf/CBMM-Relatorio-de-Sustentabilidade-2019.pdf>. Acesso em: 14 de abr. 2021.

CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo). Ficha de Informação Toxicológica (FIT). **2,4-D**. 2020. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2020/11/24-D.pdf>. Acesso em: 11 mar. 2021.

CHAUDHURI, R.; PARIA, S. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 4, p. 2373-2433, 11 abr. 2012. Doi: 10.1021/cr100449n.

CHEN J. *et al.* VOCs elimination and health risk reduction in e-waste dismantling workshop using integrated techniques of electrostatic precipitation with advanced oxidation technologies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 302, p. 395–403, 2016. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.10.006.

COELHO, E. R. C. *et al.* Desenvolvimento e validação de método analítico para análise de 2,4-D, 2,4-DCP e 2,4,5-T para monitoramento em água de abastecimento público. **Engenharia sanitária ambiental**, v. 23(6), p. 1043-4051, 2018. Doi: 10.1590/S1413-41522018161536.

COLPINI, L. M. S. *et al.* Descoloração do corante azul de metileno utilizando sistemas $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{UV}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{solar}$. **Brazilian Journal of Development**, v. 6(5), p. 30859-30880, 2020. Doi: 10.34117/bjdv6n5-518.

CONAMA (Conselho Nacional Do Meio Ambiente). 2005. **Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe da classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais e condições e padrões de lançamento de efluentes. Disponível em: https://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Resolucao/2005/res_conama_357_2005_classificacao_corpos_agua_rtfcd_a_altrd_res_393_2007_397_2008_410_2009_430_2011.pdf. Acesso em: 10 de mar. 2021.

COSTA, G. P. *et al.* Synthesis and characterization of ZnO - Nb_2O_5 catalysts for photodegradation of bromophenol blue. **Catalysis Today**, v. 344, p. 240-246, 2020. Doi: 10.1016/j.cattod.2019.04.059.

DANG, H. T. *et al.* Magnetic CuFe_2O_4 Prepared by Polymeric Precursor Method as a Reusable Heterogeneous Fenton-like Catalyst for the Efficient Removal of Methylene Blue. **Chemical Engineering Communications**, v. 203(9), p. 1260-1268, 2016.

DODOO-ARHIN, D. *et al.* The effect of titanium dioxide synthesis technique and its photocatalytic degradation of organic dye pollutants. **Heliyon**, v. 4, n. 7, jul. 2018.

DU, Y. *et al.* Adsorption and photoreduction of Cr (VI) via diatomite modified by Nb_2O_5 nanorods. **Particuology**, v. 40, p. 123-130, 2018. Doi: 10.1016/j.partic.2017.11.005.

DUBEY, R. S. Temperature-dependent phase transformation of TiO_2 nanoparticles synthesized by sol-gel method. **Materials letters**, v. 215, p. 312-317, 2018. Doi: 10.1016/j.matlet.2017.12.120.

EBRAHIMI, R. *et al.* Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on aqueous solution using Mn-doped ZnO /graphene nanocomposite under LED radiation. **Journal of inorganic and organometallic polymers and materials**, v. 30, p. 923-934, 2020. Doi: 10.1007/s10904-019-01280-3.

EMEKA, N. C.; IMOISILI, P. E.; JEN, T.-C. Preparation and characterization of Nb_xO_y thin films: A review. **Coatings**, v. 10(12), p. 1246, 2020. Doi:10.3390/coatings10121246.

EPA (Environmental Protection Agency). **Reregistration Eligibility Decision for 2,4-D**. List A: Case 0073. 2005. Disponível em: https://archive.epa.gov/pesticides/reregistration/web/pdf/24d_red.pdf. Acesso em: 9 mar. 2021.

FALK, G. *et al.* Colloidal sol-gel synthesis and photocatalytic activity of nanoparticulate Nb_2O_5 sols. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99(6), p. 1968–1973, 2016. Doi:10.1111/jace.14217.

FALK, G. *et al.* Microwave-assisted synthesis of Nb_2O_5 for photocatalytic application of nanopowders and thin films. **Journal of Materials Research**, v. 32(17), p. 3271–3278, 2017. Doi:10.1557/jmr.2017.93.

FERRARI-LIMA, A.M. **Fotodegradação de efluente de terminal de combustível com catalisadores dopados**. Tese (Doutorado) - Doutorado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2013.

FIDELIS, M. Z. *et al.* Experimental design and optimization of triclosan and 2,8-diclorodibenzeno-p-dioxina degradation by the Fe/Nb₂O₅/UV system. **Catalysts**, v. 9(4), p. 343, 2019. Doi: 10.3390/catal9040343.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). **Faostat analytical brief 29**: Pesticides use, pesticides trade and pesticides indicators 1990-2019. 2019. Disponível em: <https://www.fao.org/3/cb6034en/cb6034en.pdf>. Acesso em: 19 de janeiro de 2022.

FRIEDMANN, D. *et al.* Heterogeneous photocatalytic organic synthesis: state-of-the-art and future perspectives. **Green Chemistry**, v. 18, p. 5391-5411, 2016. Doi: 10.1039/C6GC01582D.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface science reports**, v. 63(12), p. 515-582. Doi:10.1016/j.surfrep.2008.10.001

GAO, D. *et al.* Core-shell Ag@Ni cocatalyst on the TiO₂ photocatalyst: One-step photoinduced deposition and its improved H₂-evolution activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 260, 118190, 2020. Doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118190.

GISBERTZ, S.; PIEBER, B. Heterogeneous photocatalysis in organic synthesis. **ChemPhotoChem**, v. 4(7), p. 456-475, 2020. Doi:10.1002/cptc.202000014

GOLSHAN, M. *et al.* Photocatalytic activation of peroxymonosulfate by TiO₂ anchored on copper ferrite (TiO₂@CuFe₂O₄) onto 2,4-D degradation: Process feasibility, mechanism and pathway. **Journal of hazardous materials**, v. 358, p. 325-337, 2018. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.06.069.

GÓMEZ, C. D.; PÁEZ-RODRÍGUES, J. E. The effect of the synthesis conditions on structure and photocatalytic activity of Nb₂O₅ nanostructures. **Processing and Application of Ceramics**, v. 12(3), p. 218-229, 2018. Doi: 10.2298/PAC1803218G.

GONÇALVES, G. *et al.* Preparation and characterization of nickel based catalysts on silica, alumina and titania obtained by sol-gel method. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, p. 3697-3704, 2006. Doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.02.120.

GONZÁLES, G. C. *et al.* Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by photolysis and photo-Fenton oxidation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6(1), p. 874-882, 2018. Doi: 10.1016/j.jece.2017.12.049.

HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. **Chemical Reviews**, v. 90 (1), p. 33-72, 1990.

HEZAM, M. *et al.* Synthesis of pure brookite nanorods in a nonaqueous growth environment. **Crystals**, v. 9(11), p. 562, 2019. Doi: 10.3390/cryst9110562.

HOU, Y. *et al.* Ultrasonic impregnation assisted in-situ photoreduction deposition synthesis of Ag/TiO₂/rGO ternary composites with synergistic enhanced photocatalytic activity. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 104, p. 139-150, 2019. Doi: 10.1016/j.jtice.2019.08.023.

HU, X. *et al.* Core-shell MOF-derived N-doped yolk-shell carbon nanocages homogeneously filled with ZnSe and CoSe₂ nanodots as excellent anode materials for lithium- and sodium-ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, p. 11016-11037, 2019. Doi: 10.1039/C9TA01999E.

HU, Y.; TSAI, H-L.; HANG, C-L. Phase transformation of precipitated TiO₂ nanoparticles. **Materials Science and engineering: A**, v. 344(1-2), p. 209-214), 2003. Doi: 10.1016/S0921-5093(02)00408-2.

HUANG, D. *et al.* Preparation of graphene/tio₂ composite nanomaterials and its photocatalytic performance for the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. **Journal of Nanomaterials**, v. 2016, 5858906, 2016. Doi: 10.1155/2016/5858906.

HWANG, J. Y. *et al.* Crystal phase-dependent generation of mobile OH radicals on TiO₂: Revisiting the photocatalytic oxidation mechanism of anatase and rutile. **Applied catalysis B: Environmental**, v. 286, 119905, 2021. Doi:10.1016/j.apcatb.2021.119905.

IBAMA (Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis). **Boletim de Comercialização de Agrotóxicos e Afins: Histórico de Vendas 2000-2012**. 2020. Disponível em: https://www.ibama.gov.br/phocadownload/agrotoxicos/boletim%20de%20comercializacao_2000_2012.pdf. Acesso em: 18 de mar. 2021.

IBAMA (Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis). **Comercialização de Agrotóxicos e afins (em toneladas de ingredientes ativos) – série 2009 - 2020**. 2021. Disponível em: <https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjoiOTBmNmY3ODktODRiYi00NWRhLTljYjYtN2Y1N2Q2NmVkNDdhIiwidCI6IjZhZTNmNWU3LTU0MTktNDJhNy04MDc1LThjMTQ5MGM3MmIyNSJ9&pageName=ReportSection>. Acesso em: 19 de jan. 2022.

ILIEV, V.; TOMOVA, D.; BILYARSKA, L. Promoting the oxidative removal rate of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on gold-doped WO₃/TiO₂/reduced graphene oxide photocatalysts under UV light irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 351, p. 69-77, 2018. Doi:10.1016/j.jphotochem.2017.10.022.

INDIRA, K. *et al.* Synthesis of titanium/niobium oxide nanocomposite on top open bamboo like titanium dioxide nanotube for the catalytic degradation of organic pollutants. **Journal of environmental Chemical engineering**, v. 9(4), 105400, 2021. Doi: 10.1016/j.jece.2021.105400.

INSTITUTO NACIONAL DE CÂNCER (INCA). **Causas e Prevenção: Agrotóxicos**. 2019. Disponível em: <https://www.inca.gov.br/exposicao-no-trabalho-e-no-ambiente/agrotoxicos>. Acesso em: 16 de mar. 2021.

IARC (International Agency for Research on Cancer). **IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: DDT, Linfane, and 2,4-D.** v. 113. Lyon, France. 2018. Disponível em: <https://monographs.iarc.who.int/wp-content/uploads/2018/07/mono113.pdf#113-02-LIN.indd%3AReference%20144%3A518>. Acesso em: 12 mar. 2021.

IVANOV, S. A. *et al.* Type-II Core/Shell CdS/ZnSe nanocrystals: Synthesis, electronic structures, and spectroscopic properties. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129(38), p. 11708–11719, 2007. Doi:10.1021/ja068351m.

JEEJAMOL, D. J. *et al.* Optimization of CdO nanoparticles by Zr⁴⁺ doping for better photocatalytic activity. **Journal of materials science: Materials in electronics**, v. 29, p. 97-116, 2018. Doi: 10.1007/s10854-017-7893-3.

JESUS, E. T. *et al.* Potential of Nb₂O₅ nanofibers in photocatalytic degradation of organic pollutants. **Environmental Science and Pollution Research**, 2021. Doi: 10.1007/s11356-021-15435-8.

JIANG, J.Q.; ZHOU, Z.; SHARMA, V. K. Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micro-pollutants in waste water - A review from global views. **Microchemical Journal**, v. 110, p. 292–300, 2013. Doi:10.1016/j.microc.2013.04.014

KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. Synthesis and Characteristics of Complex Multicomponent Oxides Prepared by Polymer Complex Method. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 72(7), p. 1427–1443, 1999. Doi:10.1246/bcsj.72.1427.

KALAN R.E. *et al.* P25 titanium dioxide coated magnetic particles: preparation, characterization and photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 187, p. 249–258, 2016. Doi: 10.1016/j.apcatb.2016.01.008.

KAMARUDIN, N. S. *et al.* Intensified photocatalytic degradation of 2, 4–dichlorophenoxyacetic acid using size-controlled silver nanoparticles: Effect of pre-synthesis extraction. **Advanced Powder Technology**, v. 31(8), p. 3381-3394, 2020. Doi: 10.1016/j.appt.2020.06.023.

KANAKARAJU, D.; GLASS, B. D.; OELGEMÖLLER, M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 219, p. 189–207, 2018. Doi:10.1016/j.jenvman.2018.04.103.

KARTHIK, K. *et al.* Photocatalytic and antibacterial activities of hydrothermally prepared CdO nanoparticles. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, p. 11420-11429, 2017. Doi: 10.1007/s10854-017-6937-z.

KAUR, A.; UMAR, A.; KANSAL, S. K. Heterogeneous photocatalytic studies of analgesic and non-steroidal anti-inflammatory drugs. **Applied Catalysis A: General**, v.510, p. 134–155, 2016. Doi:10.1016/j.apcata.2015.11.008.

KO, E. I.; WEISSMAN, J. G. Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior. **Catalysis Today**, v. 8(1), p. 27–36, 1990. Doi:10.1016/0920-5861(90)87005-n.

- KUSIOR, A. *et al.* Surface-controlled photocatalysis and chemical sensing of TiO₂, α -Fe₂O₃, and Cu₂O nanocrystals. **Crystals**, v. 9(3), p. 1-51(163), 2019. Doi: 10.3390/cryst9030163.
- KOSMULSKI, M. Attempt to determine pristine points of zero charge of Nb₂O₅, Ta₂O₅, and HfO₂. **Langmuir**, v. 13(23), p. 6315–6320, 1997. Doi:10.1021/la970469g.
- LACERDA, E. H. C. *et al.* Bentonite clay modified with Nb₂O₅: An efficient and reused photocatalyst for the degradation of reactive textile dye. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 388, 112084, 2020. Doi: 10.1016/j.jphotochem.2019.112084.
- LEE, K. M.; ABDULLAH, A. H. Synthesis and characterization of zinc oxide/maghemite nanocomposites: Influence of heat treatment on photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 30, p. 298-306, 2015. Doi: 10.1016/j.mssp.2014.10.017.
- LEE, S. C. *et al.* Photocatalytic removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide on copper oxide/titanium dioxide prepared by co-precipitation method. **IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering**, v. 107, 012012, 2016. Doi: 10.1088/1757-899X/107/1/012012.
- LINSEBIGLE, A. L.; LU, G.; YATES JR, J.T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms, and selected results. **Chemical reviews**, v. 95(3), p. 735-758, 1995.
- LIU, J. *et al.* Nanodiamond-decorated ZnO catalysts with enhanced photocorrosion-resistance for photocatalytic degradation of gaseous toluene. **Applied catalysis B: Environmental**, v. 257, 117880, 2019. Doi: 10.1016/j.apcatb.2019.117880.
- LIU, J. *et al.* Simple pyrolysis of urea into graphitic carbon nitride with recyclable adsorption and photocatalytic activity. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21(38), p. 14398, 2011.
- LOPES, O. F. *et al.* Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v. 38(1), p. 106-117, 2015. Doi:10.5935/0100-4042.20140280.
- LÓPEZ-AYALA, S. *et al.* Nanocrystalline titania xerogels doped by metal precursors in the photocatalytic degradation of 2,4-D sodium salts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 311, p. 166-175, 2015. Doi: 10.1016/j.jphotochem.2015.06.019.
- LOURES, C. C. A. *et al.* Advanced oxidative degradation process: fundamentals and applications. **International Review of Chemical Engineering**, v. 5 (2), 2013.
- LU, W. *et al.* Core-shell materials for advanced batteries. **Chemical Engineering Journal**, v. 355, p. 208-237, 2019. Doi: 10.1016/j.cej.2018.08.132.
- LU, Y. *et al.* Cu₂O nanocrystals/TiO₂ microspheres film on a rotating disk containing long-afterglow phosphor for enhanced round-the-clock photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 224, p. 239-248, 2018. Doi: 10.1016/j.apcatb.2017.10.054.

LUZ, A. B.; FRANÇA, S. C. A.; BRAGA, P. F. A. **Tratamento de minérios**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2018.

MARQUES, R. R. N. *et al.* Photocatalytic degradation of caffeine: Developing solutions for emerging pollutants. **Catalysis Today**, v. 209, p. 108-115, 2013.
Doi: 10.1016/j.cattod.2012.10.008.

MIRZAEI, A. *et al.* Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds from water by zinc oxide-based photocatalytic degradation: A review. **Sustainable Cities and Society**, v. 27, p. 407-418, 2016. Doi: 10.1016/j.scs.2016.08.004.

MIYAZAKI, T. *et al.* Apatite-forming ability of niobium oxide gels in a simulated body fluid. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 109(11), p. 929-933, 2001.

MOELLMANN, J. *et al.* A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 24, n. 42, 2012.
Doi: 10.1088/0953-8984/24/42/424206.

MOTAVALLIAN, P.; ABASHT, B.; ABDOLLAH-POUR, H. Zr doping dependence of structural and magnetic properties of cobalt ferrite synthesized by sol-gel based Pechini method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 451, p. 577-586, 2018.
Doi:10.1016/j.jmmm.2017.11.112.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. John Wiley & Sons, Incorporated, 2012.

NATARAJAN, T. S. *et al.* TiO₂/graphene oxide nanocomposite with enhanced photocatalytic capacity for degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide. **Water-Energy Nexus**, v. 4, p. 103-112, 2021. Doi: 10.1016/j.wen.2021.07.001.

NERIS, A. M. *et al.* Photocatalytic evaluation of the magnetic core@shell system (Co,Mn)Fe₂O₄@TiO₂ obtained by the modified Pechini method. **Materials Science and Engineering: B**, v. 229, p. 218-226, 2018.

NOBRE, F.X. *et al.* Heterogeneous photocatalysis of Tordon 2,4-D herbicide using the phase mixture of TiO₂. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7(6), 103501, 2019.
Doi: 10.1016/j.jece.2019.103501.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21(1), p. 69-72, 1998. Doi:10.1590/s0100-40421998000100011.

NORTOX S/A. **Norton**. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA nº 11409. Out. 2020. Disponível em:
http://www.adapar.pr.gov.br/sites/adapar/arquivos_restritos/files/documento/2020-10/norton.pdf. Acesso em: 11 mar. 2021.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium compounds: preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, v. 99(12), p. 3603-3624, 1999.

- OGHABIAN, Z. *et al.* Treatment of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) Poisoning; a Case Study. **International Journal of Medical Toxicology and Forensic Medicine**, v. 4(3), p. 104-107, 2014.
- OLIVEIRA, P. L. *et al.* Obtaining $\text{TiO}_2:\text{CoFe}_2\text{O}_4$ nanocatalyst by Pechini method for diuron degradation and mineralization. **Ceramics International**, v. 46, p. 9421-9435, 2020. Doi:10.1016/j.ceramint.2019.12.203.
- OROOJI, N. *et al.* A quick and inexpensive method to determine 2,4-dichlorophenoxyacetic acid residues in water samples by HPLC. **Desalination and water treatment**, v. 217, p. 329-339, 2021. Doi: 10.5004/dwt.2021.26905.
- OROOJI, N. *et al.* Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ magnetic nanocomposite stabilized on granular activated carbon from aqueous solution. **Research on Chemical Intermediates**, v. 46, p. 2833-2857, 2020. Doi: 10.1007/s11164-020-04124-9.
- OSMAN, N. S. *et al.* Synthesis of an $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Nb}_2\text{O}_5$ photocatalyst for the degradation of dye. **Catalysts**, v. 11(4), 458, 2021. Doi: 10.3390/catal11040458.
- OVENSTONE, J.; YANAGISAWA, K. Effect of hydrothermal treatment of amorphous titania on the phase change from anatase to rutile during calcination. **Chemistry of materials**, v. 10 (11), p. 2770-2774, 1999. Doi: 10.1021/cm990172z.
- PANT, B.; PARK, M.; PARK, S-J. Recent advances in TiO_2 films prepared by sol-gel methods for photocatalytic degradation of organic pollutants and antibacterial activities. **Coatings**, v. 9(10), p. 613, 2019. Doi: 10.3390/coatings9100613.
- PATIL, A. B.; PATIL, K. R.; PARDESHI, S. K. Ecofriendly synthesis and solar photocatalytic activity of S-doped ZnO. **Journal of Hazardous Materials**, v. 183(1-3), p. 315-323, 2010. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.07.026.
- PARKS G.A. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. **Chemical Reviews**, v. 65, p. 177- 198, 1965.
- PASTORE NETO, M. *et al.* Factors associated with changes in creatine phosphokinase (CPK) in trauma patients submitted to the “Red Wave”, with evolution to rhabdomyolysis. **Revista Do Colégio Brasileiro de Cirurgiões**, v.45(2), 2018. Doi:10.1590/0100-6991e-20181604.
- PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline Earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. US Patent n°. 3330697, 1967.
- QI, K. *et al.* Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO. **Journal of alloys and compounds**, v. 727, p. 792-820, 2017. Doi: 10.1016/j.jallcom.2017.08.142.
- RABA-PÁEZ, A. M.; BAUTISTA-RUIZ, J.; JOYA, M. R. Synthesis and Structural Properties of Niobium Pentoxide Powders: A Comparative Study of the Growth Process. **Materials Research**, v. 19(6), p. 1381–1387, 2016. Doi:10.1590/1980-5373-mr-2015-0733.

- RABA-PÁEZ, A. M. *et al.* Pechini method used in the obtention of semiconductor nanoparticles based niobium. **DYNA**, v. 82(189), p. 52–58, 2015. Doi:10.15446/dyna.v82n189.42036.
- RAO, A. N.; SIVASANKAR, B.; SADASIVAM, V. Kinetic study on the photocatalytic degradation of salicylic acid using ZnO catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 1357-1361, 2009. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.12.051.
- REZAEI, R.; MOHSENI, M. Impact of pH on the kinetics of photocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid in a fluidized bed photocatalytic reactor. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 205, p. 302-309, 2017. Doi: 10.1016/j.apcatb.2016.12.038.
- RODRIGUES, E. S. *et al.* ZnO nanoparticles with tunable bandgap obtained by modified Pechini method. **Applied Physics A**, v. 125(8), 504, 2019. Doi:10.1007/s00339-019-2805-4.
- SAAD, A. M. *et al.* Photocatalytic degradation of malachite green dye using chitosan supported ZnO and Ce–ZnO nano-flowers under visible light. **Journal of environmental management**, v. 258, 110043, 2020. Doi: 10.1016/j.jenvman.2019.110043.
- SALEIRO, G.T. *et al* Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 56, p. 162-167, 2010.
- SANDEEP, S. *et al* Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid – A comparative study in hidrothermal TiO₂ and commercial TiO₂. **Applied surface science**, v. 449, p. 371-379, 2018. Doi: 10.1016/j.apsusc.2018.02.051.
- SANTOS, M. L. *et al.* Síntese de hidroxiapatita pelo método sol-gel utilizando precursores alternativos: nitrato de cálcio e ácido fosfórico. **Eclética Química**, v. 30(3), p. 29–35, 2005. Doi:10.1590/s0100-46702005000300004.
- SANTOS, T. V. *et al.* Tin, niobium and tin-niobium oxides obtained by the Pechini method using glycerol as a polyol: synthesis, characterization and use as a catalyst in fructose conversion. **Catalysis Today**, v. 379, p. 62-69, 2021. Doi:10.1016/j.cattod.2020.07.002.
- SBANO, A. *et al* Otimização de método cromatográfico para quantificação do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). **Acta Scientiae & Technicae**, v. 1 (2), p. 37-46, 2013. ISSN: 2317-8957.
- SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.
- SENDOGDULAR, S. T; GOUMA, P. A brief overview of TiO₂ photocatalyst for organic dye remediation: Case study of reaction mechanisms involved in Ce-TiO₂ photocatalysts system. **Journal of nanomaterials**, v. 2018, p. 1-13, 2018. Doi: 10.1155/2018/5953609.
- SERNA-GALVIS, E. A. *et al.* Degradation of seventeen contaminants of emerging concern in municipal wastewater effluents by sonochemical advanced oxidation processes. **Water Research**, v. 154, p. 349-360, 2019. Doi:10.1016/j.watres.2019.01.045.

SERRA, O. A.; CICILLINI, S. A.; ISHIKI, R. R. A new procedure to obtain Eu^{+3} doped oxide and oxosalt phosphors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 303-304, p. 316–319, 2000. Doi:10.1016/s0925-8388(00)00595-8.

SHEN, F. *et al.* Niobium pentoxide based materials for high rate rechargeable electrochemical energy storage. **Materials Horizons**, v. 8, p. 1130-1152, 2021. Doi:10.1039/D0MH01481H.

SIDRA (Sistema IBGE de Recuperação Automática). **Indicadores de Desenvolvimento Sustentável**: Tabela 774 – Consumo dos principais ingredientes ativos de agrotóxicos e respectiva participação percentual em relação ao total da classe de uso. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/774>. 2016. Acesso em: 9 mar. 2021.

SIN, J-C. *et al.* Degrading two endocrine-disrupting chemicals from water by UV irradiation with the presence of nanophotocatalysts. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, p. 16-18, 2013. Doi: 10.1080/19443994.2012.749379.

SINGH, M. K.; MEHATA, M. S. Phase-dependent optical and photocatalytic performance of synthesized titanium dioxide (TiO_2) nanoparticles. **Optik**, v. 193, 163011, 2019. Doi: 10.1016/j.ijleo.2019.163011.

SINGLA, S. *et al.* A rare case of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) Poisoning. **International Journal of Contemporary Pediatrics**, v. 4(4), p. 1532-1533, 2017. Doi: 10.18203/2349-3291.ijcp20172701.

SMITH, B.C. **Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy**. United States of America: Copyrighted Material, 2011.

SOTILLO, B. *et al.* Characterization of $\text{Nb}_{22}\text{O}_{55}$ microrods grown from niobium oxide powders recovered from mine tailings. **Ceramics International**, v. 47, p. 13859-13864, 2021. Doi: 10.1016/j.ceramint.2021.01.252.

SU, K. *et al.* Nb_2O_5 -based photocatalysts. **Advanced Science**, v. 8(8), 2003156, 2021. Doi: 10.1002/advs.202003156.

TALEBIAN, N.; NILFOROUSHAN, M. R.; MEMARNEZHAD, P. Photocatalytic activities of multilayered ZnO-based thin films prepared by sol–gel route: effect of SnO_2 heterojunction layer. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 65, p. 178-188, 2013. Doi: 10.1007/s10971-012-2922-4.

TAN, Z. *et al.* Toxic effects of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on human sperm function in vitro. **The Journal of Toxicological Sciences**, v. 41(4), p. 543–549, 2016. Doi:10.2131/jts.41.543.

TICHAPONDWA, S.M.; NEWMAN, J. P.; KUBHEKA, O. Effect of TiO_2 phase on the photocatalytic degradation of methylene blue dye. **Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C**, v. 118-119, 102900, 2020. Doi: 10.1016/j.pce.2020.102900.

TRACTZ, G. T. *et al.* Nb_2O_5 synthesis and characterization by Pechini method to the application as electron transport material in a solar device. **Solar Energy**, v. 216, p. 1-6, 2021. Doi:10.1016/j.solener.2021.01.029.

ÜCKER, C. L. *et al.* Investigation of proprieties of niobium pentoxide for use in dye-sensitized solar cells. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 102(4), p. 1884-1892, 2018. Doi: 10.1111/jace.16080.

UDDIN, M. J. *et al.* Surface structure and phase composition of TiO₂ P25 particles after thermal treatments and hf etching. **Frontiers in materials**, v. 7, p. 192, 2020. Doi: 10.3389/fmats.2020.00192.

WANG, L. *et al.* Facile fabrication of Fe-doped Nb₂O₅ nanofibers by an electrospinning process and their application in photocatalysis. **Royal Society of Chemistry**, v. 11, p. 462-469, 2021. Doi: 10.1039/D0RA10042K.

WANG, J. L.; XU, L. J. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 42(3), p. 251–325, 2012. Doi: 10.1080/10643389.2010.507698.

WANG, Q. *et al.* Synthesis, characterization and thermal stability of a crystalline niobium oxysulfate. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 521, p. 60-65, 2012. Doi: 10.1016/j.jallcom.2012.01.033.

WETCHAKUN, K.; WETCHAKUN, N.; SAKULSERMSUK, S. An overview of solar / visible light-driven heterogeneous photocatalysis for water purification: TiO₂ - and ZnO-based photocatalysts used in suspension photoreactors. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 71, p. 19–49, 2019. Doi: 10.1016/j.jiec.2018.11.025.

WHO (World Health Organization). **2,4-D in Drinking-water**: WHO/SDE/WSH/03.04/70. 2003. Disponível em: https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/24D.pdf. Acesso em: 11 mar. 2021.

WHO (World Health Organization). **Public Health Impacto of Pesticides Used in Agriculture**. Genova, 2019. Disponível em: <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/332193/9789240005662-eng.pdf>. Acesso em: 16 mar. 2021.

WHO (World Health Organization). **The WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazard**: and Guidelines to Classification 2019. 2019. Disponível em: <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/332193/9789240005662-eng.pdf>. Acesso em: 16 mar. 2021.

WU, Y.; WANG, X. Preparation and characterization of single-phase α -Fe₂O₃ nano-powders by Pechini sol-gel method. **Materials Letters**, v. 65(13), p. 2062–2065, 2011. Doi:10.1016/j.matlet.2011.04.004.

XIANG, Y.; FANG, J.; SHANG, C. Kinetics and pathways of ibuprofen degradation by the UV/chlorine advanced oxidation process. **Water Research**, v. 90, p. 301–308, 2016. Doi:10.1016/j.watres.2015.11.069.

YAN, L. *et al.* Recent advances in nanostructured Nb-based oxides for electrochemical energy storage. **Nanoscale**, v. 8, p. 8443-8465, 2016. Doi: 10.1039/C6NR01340F.

YANG, Y.; ZHANG, H.; YAN, Y. Preparation of novel iron-loaded microfibers entrapped carbon-nanotube composites for catalytic wet peroxide oxidation of m-cresol in a fixed bed reactor. **Separation and Purification Technology**, v. 212, p. 405–415, 2019. Doi:10.1016/j.seppur.2018.11.050.

ZENG, Z.-Q. *et al.* The Advanced Oxidation Process of Phenol Solution by O₃/H₂O₂ in a Rotating Packed Bed. **Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association**, v. 35(2), p. 101–108, 2013. Doi:10.1080/01919512.2013.759869.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mechanism reactions of photodegradation of organic compounds catalyzed by TiO₂. **Química Nova**. v. 21, n.3, p.319-325, 1998.

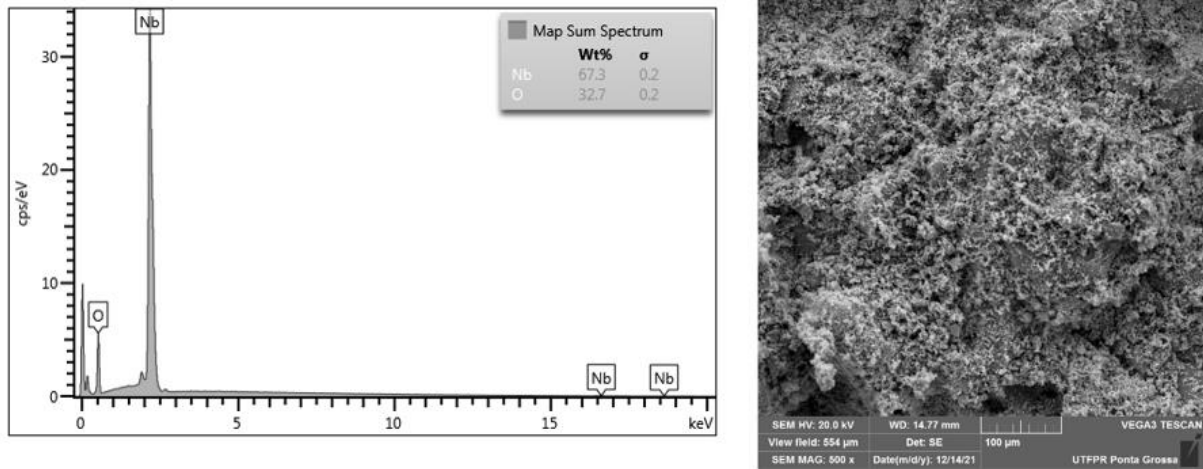
ZHANG, X.C. *et al.* Determination of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) in rat serum for pharmacokinetic studies with a simple HPLC method. **Plos one**, v. 1, p. 1-10, 2018. Doi:10.1371/journal.pone.0191149.

ZHANG, D.*et al.* Recyclable ZnO/Fe₃O₄ nanocomposite with piezotronic effect for high performance photocatalysis, **Materials Research Bulletin**, v. 148, 111677, 2022. Doi: 10.1016/j.materresbull.2021.111677.

ZÚÑIGA-BENÍTEZ, H.; SÁNCHEZ-MONSALVE, R.; PEÑUELA, G. A. Benzophenone-3 Removal Using Heterogeneous Photocatalysis at Pilot Scale. **Water, air, soil pollution**, v. 229(10), 332, 2018. Doi:10.1007/s11270-018-3960-5.

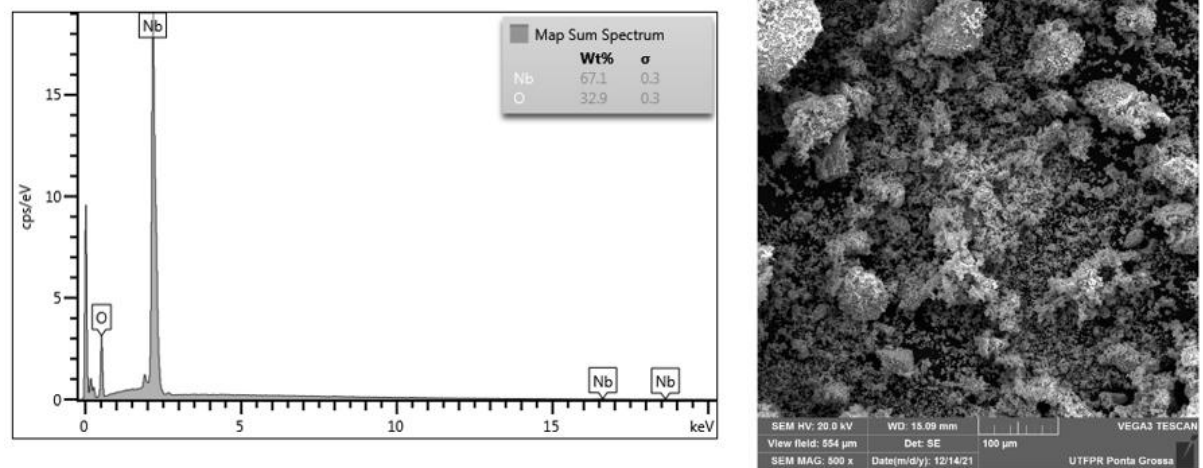
APÊNDICE A- Espectros de EDS e imagens de MEV

Figura A 1 - Espectro de EDS e imagem de MEV da amostra Nb₂O₅ (400 °C) por sol-gel



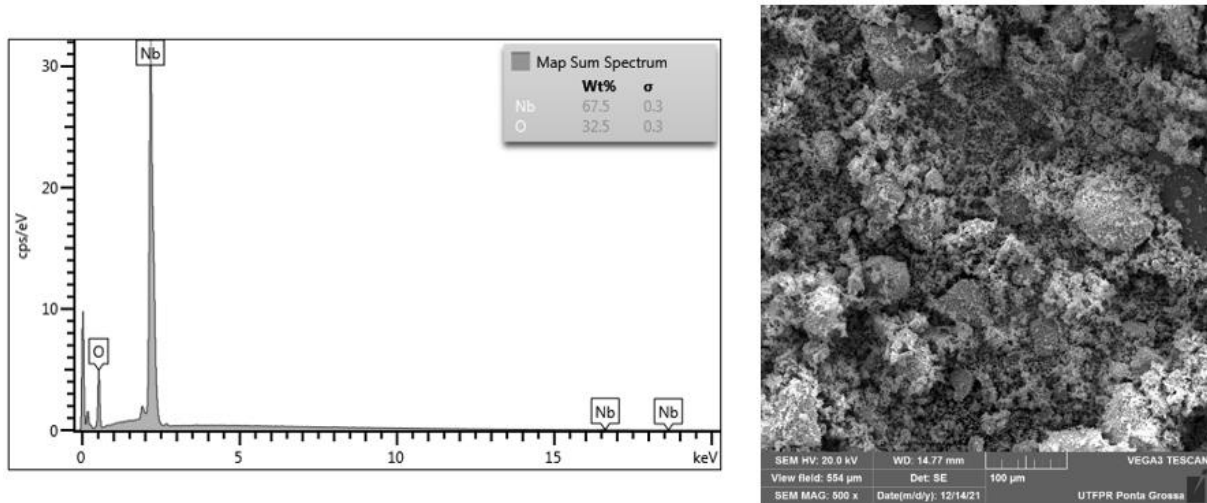
Fonte: Autoria própria (2022)

Figura A 2 - Espectro de EDS e imagem de MEV da amostra Nb₂O₅ (480 °C) por sol-gel



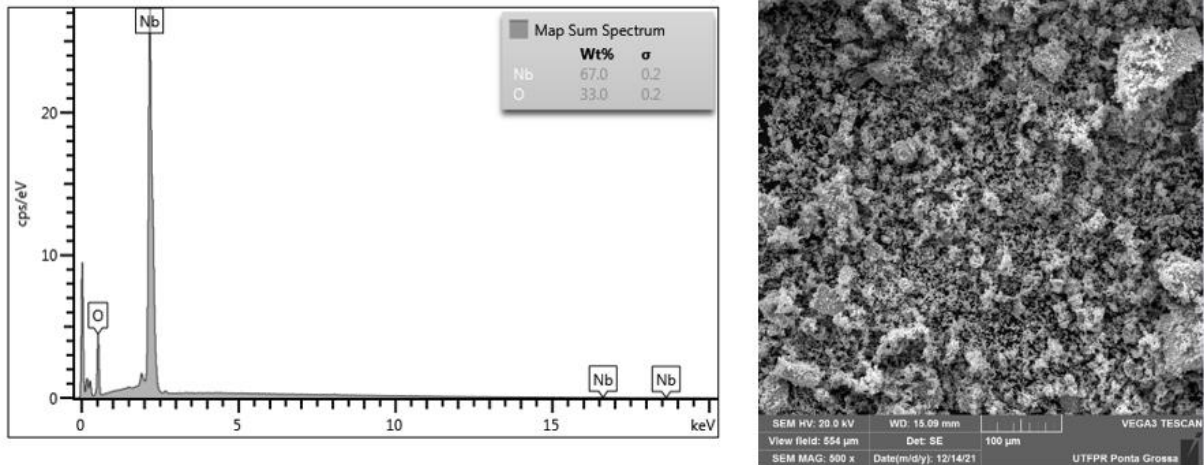
Fonte: Autoria própria (2022)

Figura A 3 - Espectro de EDS e imagem de MEV da amostra Nb₂O₅ (600 °C) por sol-gel



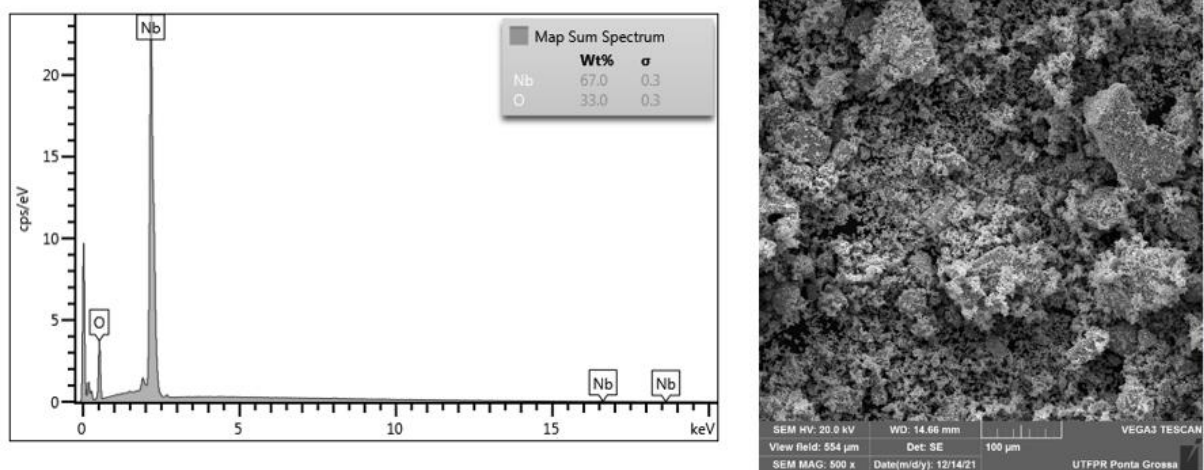
Fonte: Autoria própria (2022)

Figura A 4 - Espectro de EDS e imagem de MEV da amostra Nb₂O₅ (719 °C) por sol-gel



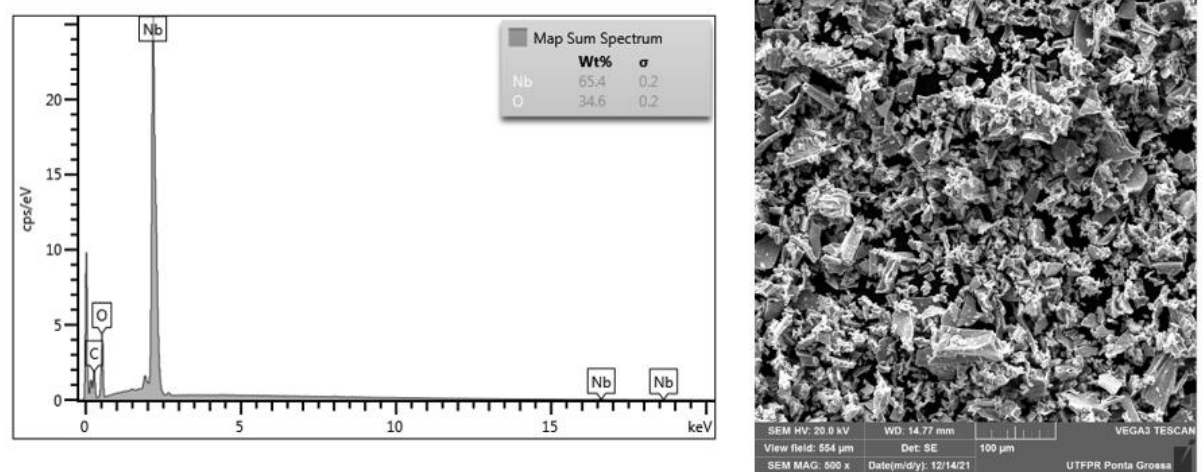
Fonte: Autoria própria (2022)

Figura A 5 - Espectro de EDS e imagem de MEV da amostra Nb₂O₅ (800 °C) por sol-gel



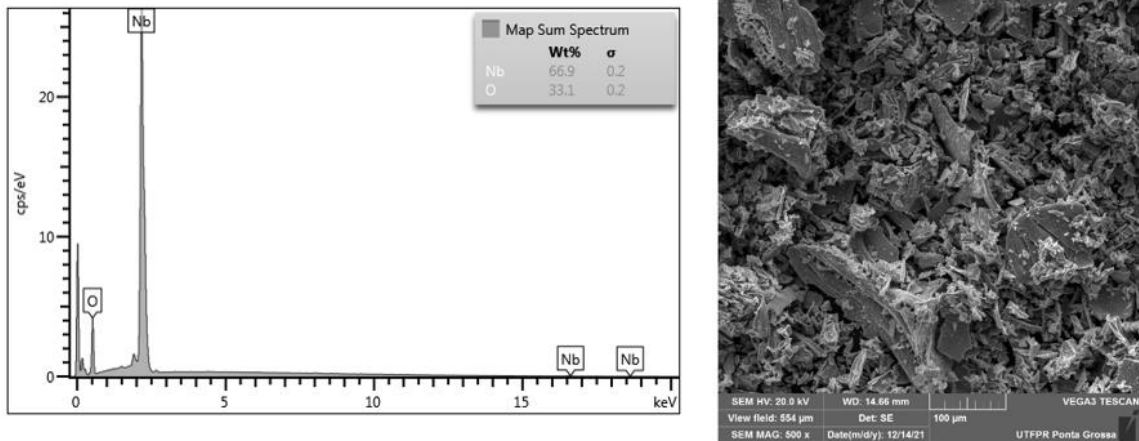
Fonte: Autoria própria (2022)

Figura A 6 - Espectro de EDS e imagem de MEV da amostra Nb₂O₅ (400 °C) por Pechini



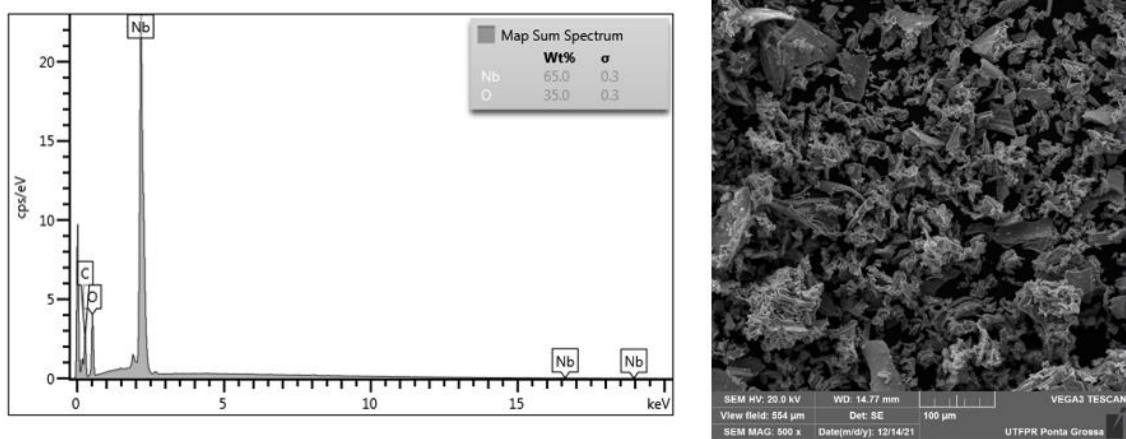
Fonte: Autoria própria (2022)

Figura A 7 - Espectro de EDS e imagem de MEV da amostra Nb₂O₅ (480 °C) por Pechini



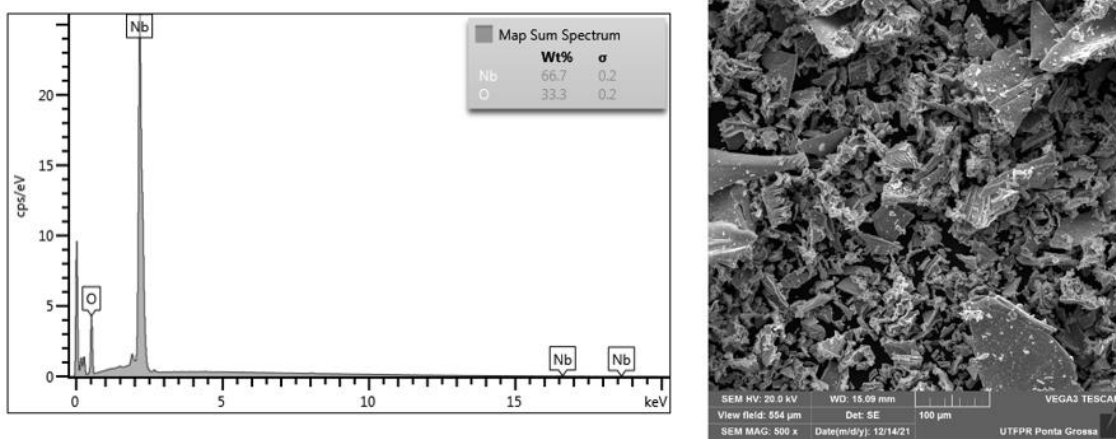
Fonte: Autoria própria (2022)

Figura A 8 - Espectro de EDS e imagem de MEV da amostra Nb₂O₅ (600 °C) por Pechini



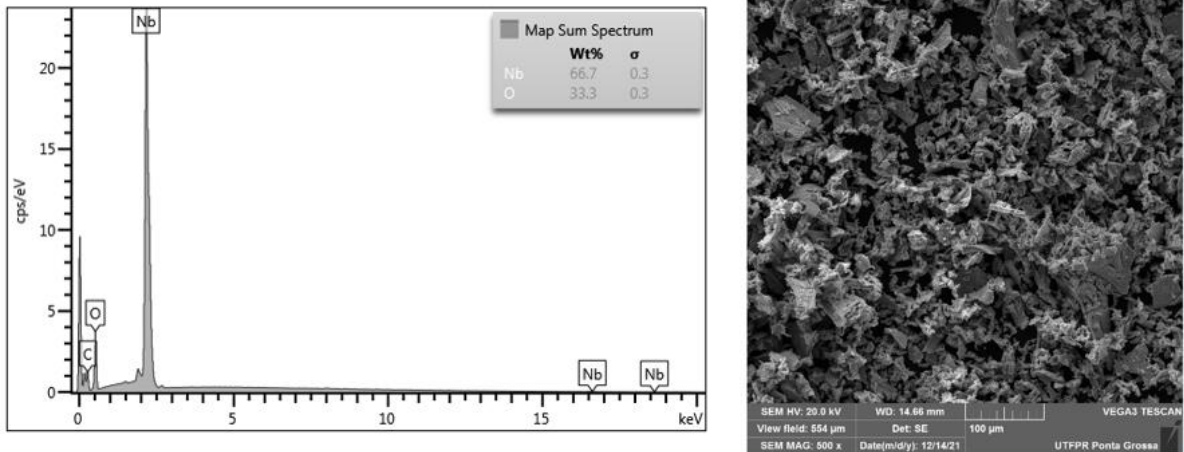
Fonte: Autoria própria (2022)

Figura A 9 - Espectro de EDS e imagem de MEV da amostra Nb₂O₅ (719 °C) por Pechini



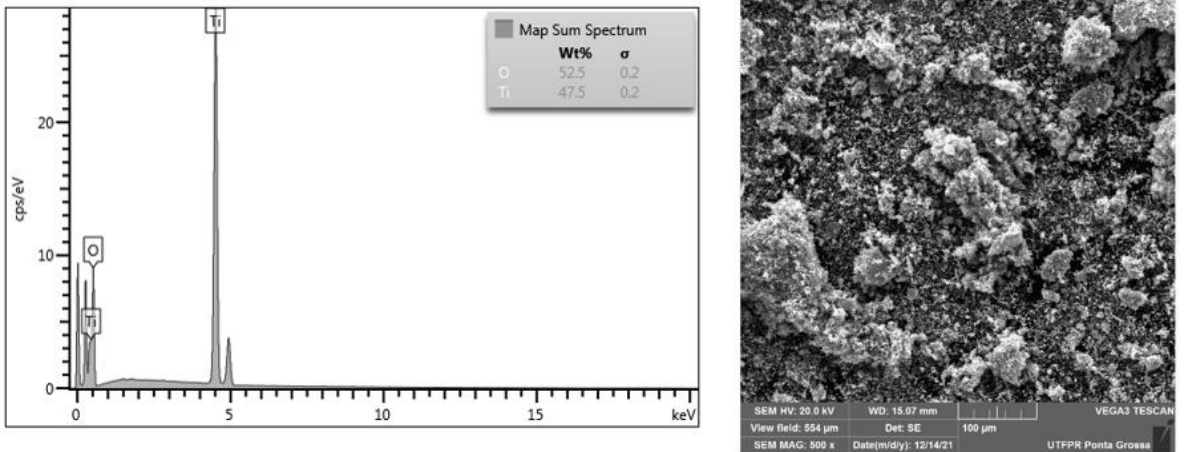
Fonte: Autoria própria (2022)

Figura A 10 - Espectro de EDS e imagem de MEV da amostra Nb₂O₅ (800 °C) por Pechini



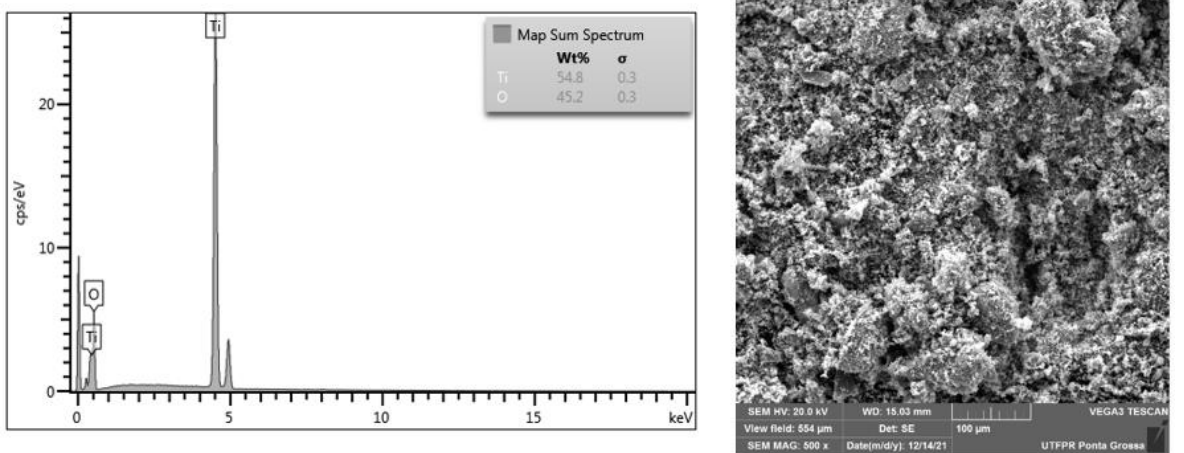
Fonte: Autoria própria (2022)

Figura A 11 - Espectro de EDS e imagem de MEV da amostra TiO₂ (600 °C) por sol-gel



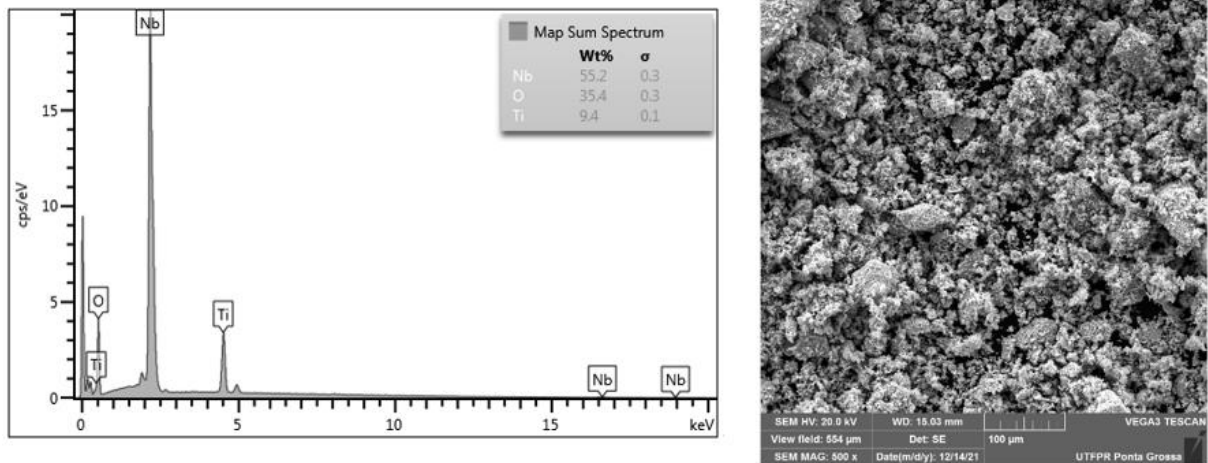
Fonte: Autoria própria (2022)

Figura A 12 - Espectro de EDS e imagem de MEV da amostra TiO₂ (800 °C) por sol-gel



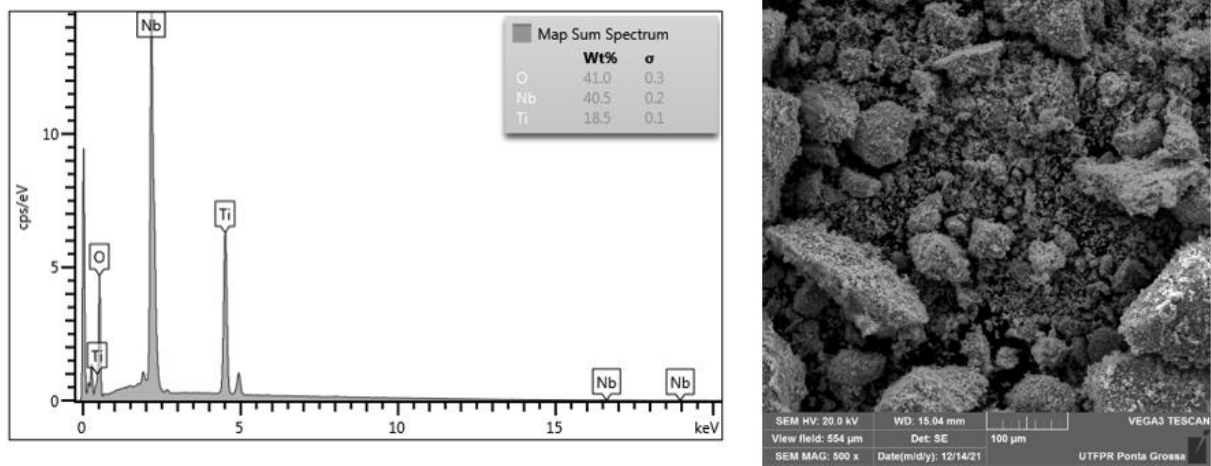
Fonte: Autoria própria (2022)

Figura A 13 - Espectro de EDS e imagem de MEV da amostra Nb₂O₅/TiO₂ (75:25)



Fonte: Autoria própria (2022)

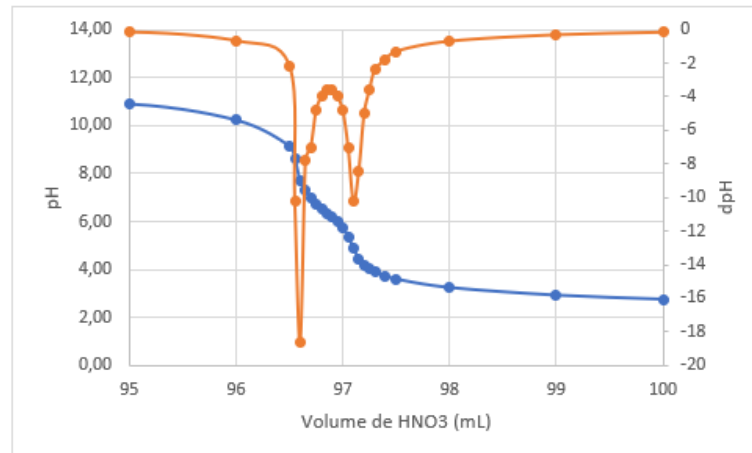
Figura A 14 - Espectro de EDS e imagem de MEV da amostra Nb₂O₅/TiO₂ (50:50)



Fonte: Autoria própria (2022)

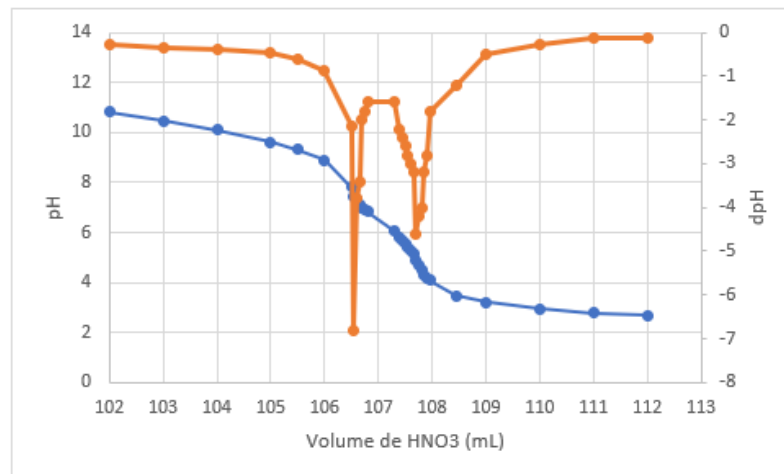
APÊNDICE B- PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)

Gráfico B 1 – Ponto de carga zero Nb_2O_5 Pechini 400 °C



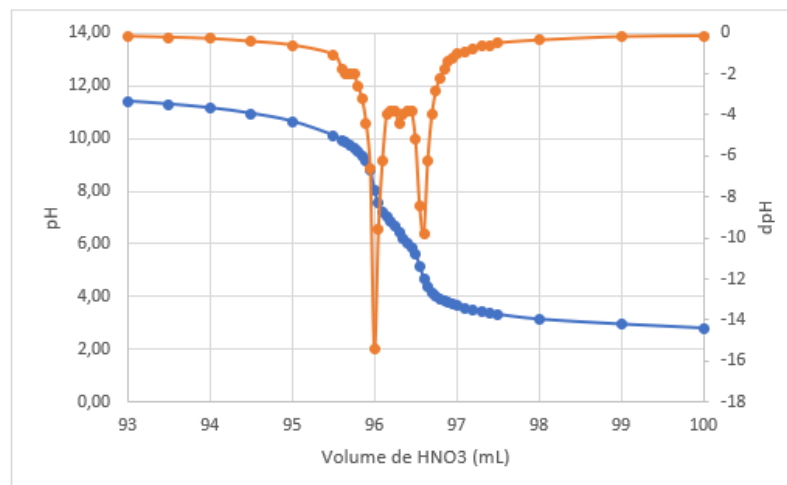
Fonte: Autoria própria (2022)

Gráfico B 2 – Ponto de carga zero Nb_2O_5 Pechini 480 °C



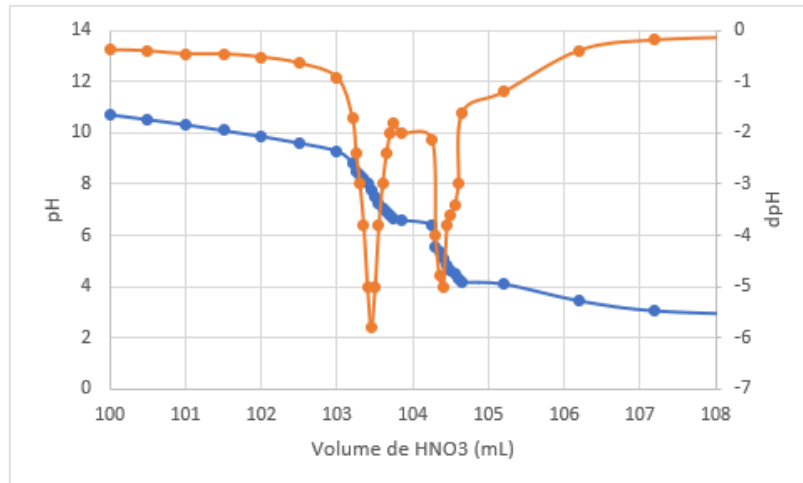
Fonte: Autoria própria (2022)

Gráfico B 3 – Ponto de carga zero Nb_2O_5 Pechini 600 °C



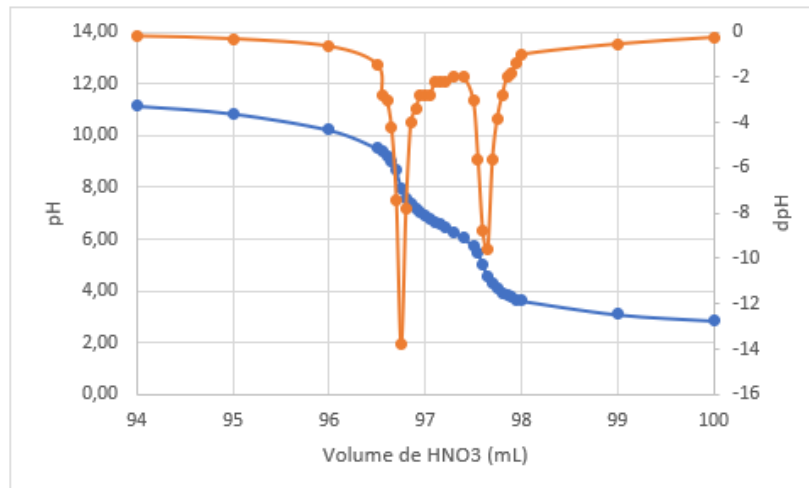
Fonte: Autoria própria (2022)

Gráfico B 4 – Ponto de carga zero Nb_2O_5 Pechini 719 °C



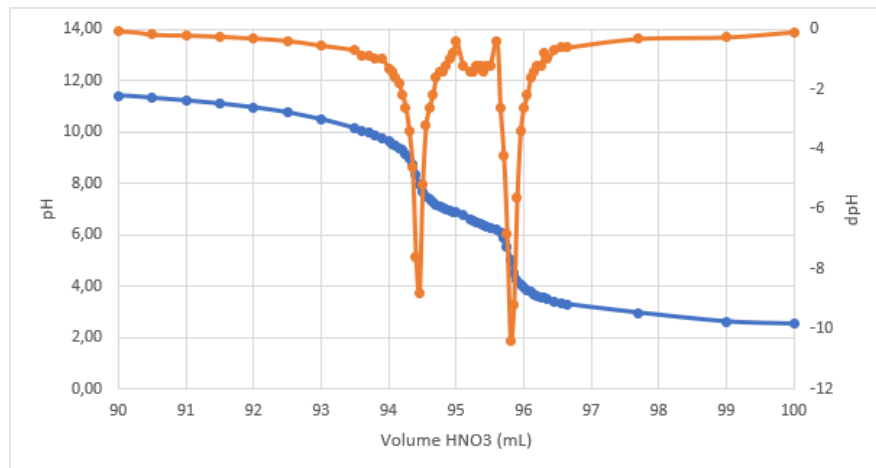
Fonte: Autoria própria (2022)

Gráfico B 5 – Ponto de carga zero Nb_2O_5 Pechini 800 °C



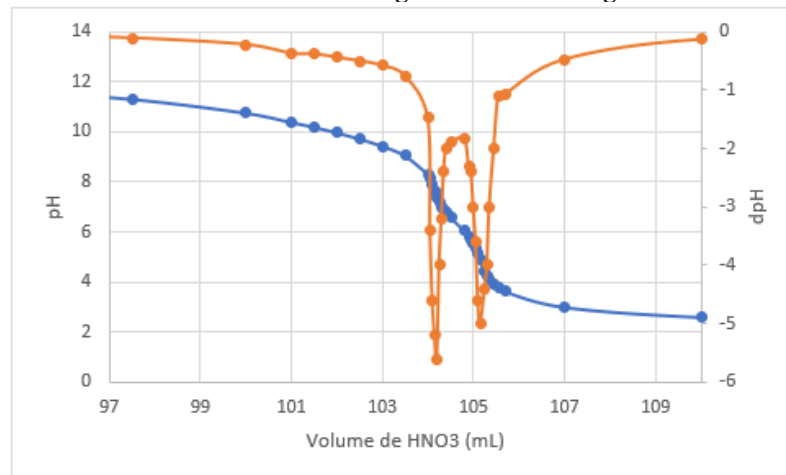
Fonte: Autoria própria (2022)

Gráfico B 6 – Ponto de carga zero Nb_2O_5 sol-gel 400 °C



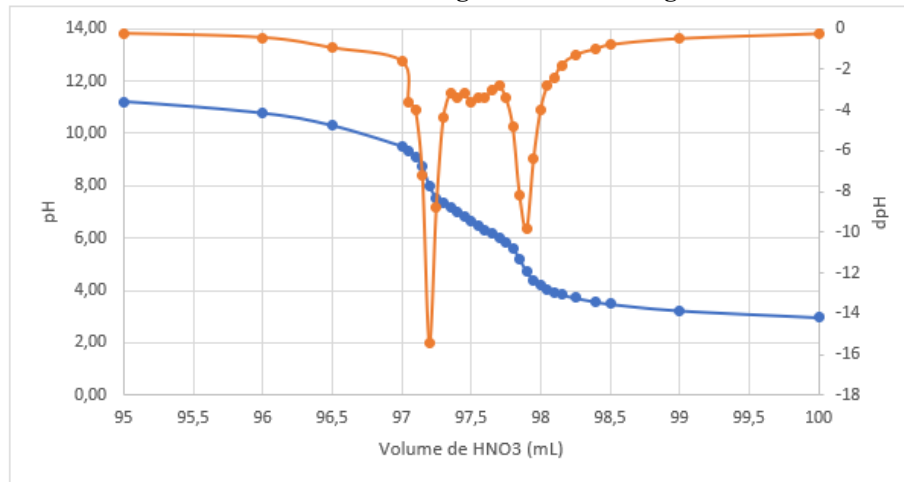
Fonte: Autoria própria (2022)

Gráfico B 7 – Ponto de carga zero Nb_2O_5 sol-gel 480 °C



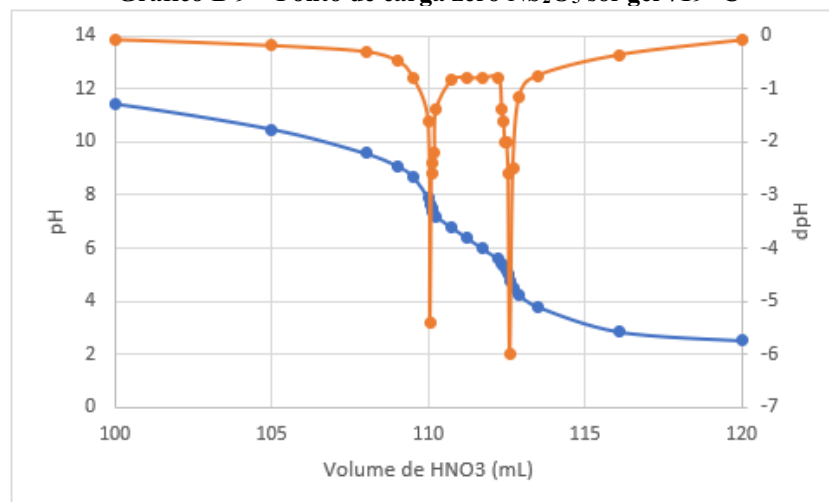
Fonte: Autoria própria (2022)

Gráfico B 8 – Ponto de carga zero Nb_2O_5 sol-gel 600 °C



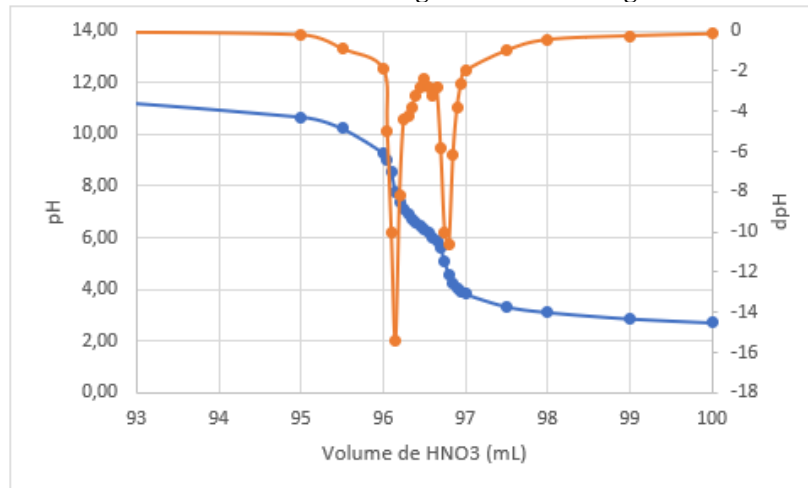
Fonte: Autoria própria (2022)

Gráfico B 9 – Ponto de carga zero Nb_2O_5 sol-gel 719 °C



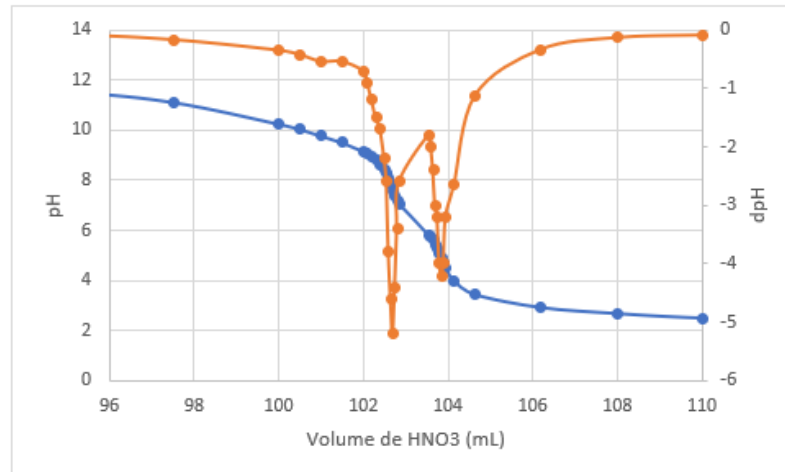
Fonte: Autoria própria (2022)

Gráfico B 10 – Ponto de carga zero Nb_2O_5 sol-gel 800 °C



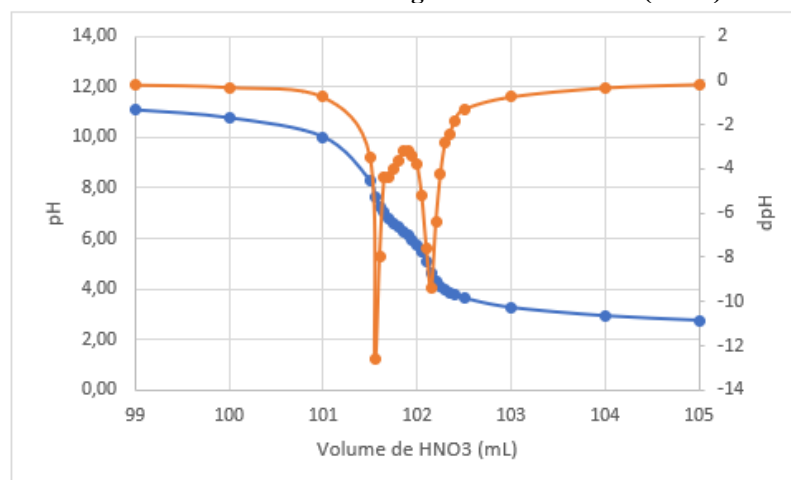
Fonte: Autoria própria (2022)

Gráfico B 11 – Ponto de carga zero TiO_2 sol-gel 400 °C



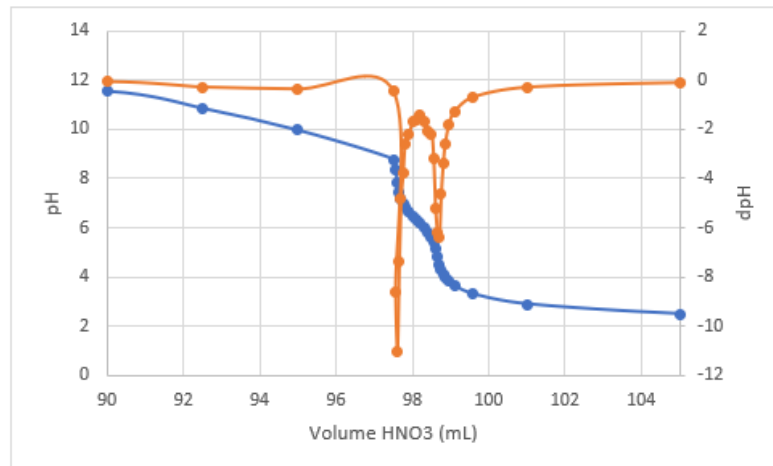
Fonte: Autoria própria (2022)

Gráfico B 12 – Ponto de carga zero $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ (25:75)



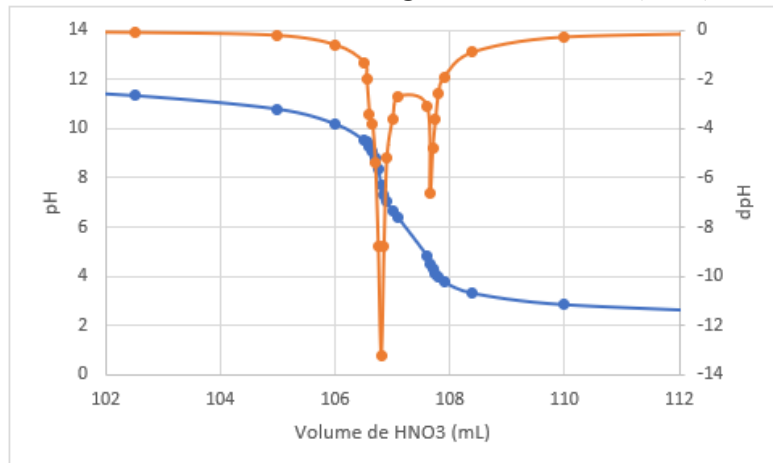
Fonte: Autoria própria (2022)

Gráfico B 13 – Ponto de carga zero $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ (50:50)



Fonte: Autoria própria (2022)

Gráfico B 14 – Ponto de carga zero $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{TiO}_2$ (75:25)



Fonte: Autoria própria (2022)