

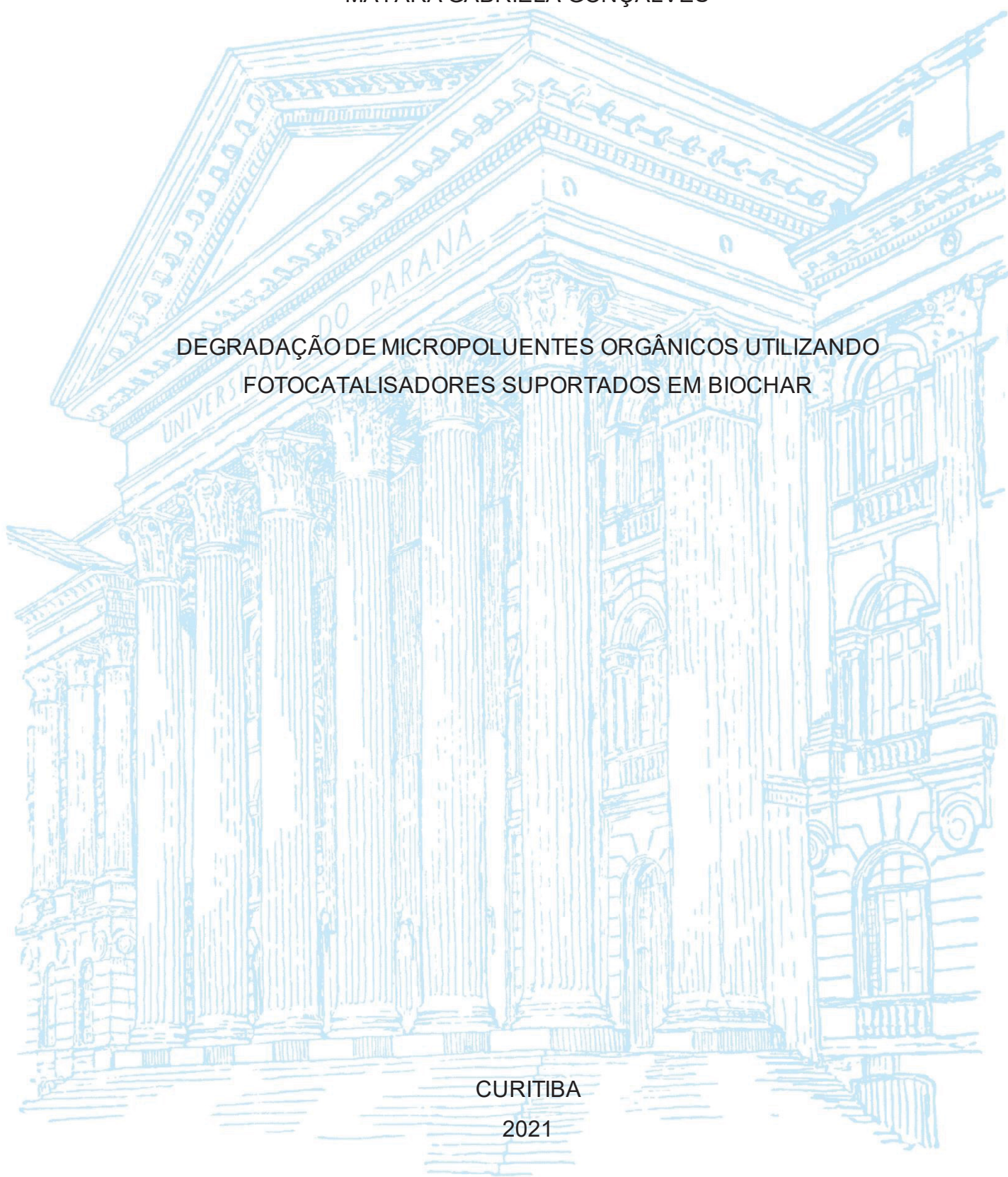
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MAYARA GABRIELA GONÇALVES

DEGRADAÇÃO DE MICROPOLUENTES ORGÂNICOS UTILIZANDO
FOTOCATALISADORES SUPORTADOS EM BIOCHAR

CURITIBA

2021



MAYARA GABRIELA GONÇALVES

DEGRADAÇÃO DE MICROPOLUENTES ORGÂNICOS UTILIZANDO
FOTOCATALISADORES SUPORTADOS EM BIOCHAR

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Sálvio Mangrich

Coorientador: Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta Zamora

CURITIBA

2021

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Gonçalves, Mayara Gabriela.

Degradação de micropoluentes orgânicos utilizando fotocatalisadores suportados em biochar. / Mayara Gabriela Gonçalves. – Curitiba, 2023.
1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Sálvio Mangrich.

Coorientador: Prof. Dra. Patricio Guilherme Peralta Zamora.

1. Química. 2. Biomassa. 3. Contaminantes emergentes na água. 4. Cana-de-açúcar - Bagaço. I. Mangrich, Antonio Sálvio. II. Zamora, Patricio Guilherme Peralta. III. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

Bibliotecário: Nilson Carlos Vieira Júnior CRB-9/1797



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA 40001016026P2

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **MAYARA GABRIELA GONÇALVES** intitulada: **DEGRADAÇÃO DE MICROPOLUENTES ORGÂNICOS UTILIZANDO FOTOCATALISADORES SUPORTADOS EM BIOCHAR**, sob orientação do Prof. Dr. ANTONIO SALVIO MANGRICH, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 26 de Abril de 2021.

ANTONIO SALVIO MANGRICH
Presidente da Banca Examinadora

MÁRCIO FERNANDO BERGAMINI
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

MARCUS VINICIUS DE LIZ
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE
TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

SIARA SILVESTRI
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA)

MÁRCIO FERES DE ARAUJO
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Dedico, com amor e gratidão,
aos meus pais, Luzia e Geraldo,
e às minhas filhas, Lis e Sol.

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho não seria possível sem a participação de várias pessoas e instituições as quais gostaria de agradecer:

Ao professor Mangrich pela orientação, ensinamentos, apoio e compreensão em momentos difíceis. Ao professor Patrício pela coorientação, auxílio na elaboração da ideia deste estudo e suporte durante seu desenvolvimento.

Aos membros da banca de defesa Marcio Peres, Marcio Bergamini, Siara Silvestri (UFSM) e Marcus Liz (UTFPR), pela disposição em participar e enriquecer este trabalho.

À Dr. Siara Silvestri pelas valiosas contribuições nas análises e discussões dos artigos. Ao professor Aldo Zarbin pelas pertinentes correções dos relatórios anuais e pela participação na banca de qualificação, juntamente com os profs Marcio Peres e Marcio Bergamini.

Aos alunos de iniciação científica, Matheus Cerqueira e Paulo Apolinário, que muito auxiliaram com a realização de várias análises e elaboração dos artigos.

As parceiras de grupo de pesquisa, Mayara Fornari e Tassya Matos, pela amizade e ajuda com as análises de potencial zeta e EPR.

Aos colegas de LABPPAM: Ju, May Fornari, Tassya, Andrea da Petrobrás, Iohanna, Pati, Paulo, Matheus, Estela pela cooperação e momentos de descontração.

As professoras Andrea Oliveira e Glaucia Pantano, pelo bom relacionamento e companheirismo no LABPPAM.

Ao grupo TECNOTRATER, liderado pelo prof Patrício, pelo apoio durante os ensaios de fotodegradação e análises no HPLC, em especial as doutoras Larissa Bach e Liziê Prola que muito me auxiliaram nos equipamentos.

A professora Jaísa, que tenho como grande exemplo de mulher, mãe e cientista e que me trouxe palavras de ânimo em um momento muito importante.

A todas as professoras e professores do Departamento de Química – UFPR, que muito contribuíram para minha formação.

Aos técnicos e funcionários do Departamento de Química – UFPR, por todas as vezes que me auxiliaram.

A Fundação Araucária pela bolsa durante todo o período do doutorado. As agências de Fomento, CAPES e CNPq, pelo apoio financeiro para compra de materiais e realização de análises externas.

Ao CME-UFPR pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Aos meus familiares: Paulinho, Ma, Me, Gabryel, Vítor, Bia, Zulin, Leo e Miguel. Vocês são meus eternos companheiros de jornada, e agradeço muito pelo incentivo em cada etapa da minha vida, em especial nesta reta final do doutorado.

As minhas filhas, Lis e Sol, por todo amor, pela cantoria, pelas brincadeiras, por me fazerem criar energia, por toda força que me deram, mesmo sem saber.

Aos meus pais, Luzia e Geraldo (*in memoriam*), por serem minha inspiração de força e caráter, por dedicarem a vida por mim e meus irmão, e pelo acolhimento para que pudesse realizar mais este sonho.

RESUMO

O presente trabalho propôs a associação de fotocatalisadores convencionais (ZnO e TiO₂) com *biochar* (um material de carbono proveniente da pirólise de biomassas) produzido em condições brandas de pirólise. Seis compósitos de ZnO/*biochar* e dezesseis de TiO₂/*biochar* foram preparados em diferentes condições. Os catalisadores com ZnO foram produzidos variando-se as biomassas de origem do *biochar* (*Salvinia molesta*, SM; casca esgotada de acácia negra, CE; e bagaço de cana-de-açúcar, BC) e a temperatura de pirólise, 350 e 450 °C. Para os materiais de TiO₂/*biochar* foi realizado planejamento fatorial da síntese considerando quatro variáveis em dois níveis. As variáveis foram: tipo de biomassa (*Salvinia molesta* e bagaço de cana-de-açúcar), pirólise prévia da biomassa (presença/ausência), tipo de precursor de TiO₂ (isopropóxido de titânio - TTiP e oxisulfato de titânio - TiOSO₄) e o método de impregnação de TiO₂ (método sol-gel, SG e mistura mecânica, MM). Esses foram caracterizados por técnicas espectroscópicas (DRUV-Vis, DRIFT, EPR), difratometria de raios-X, ICP-OES, método BET, MEV-EDS e potencial zeta. Suas capacidades fotocatalíticas foram estudadas frente ao antibiótico sulfametoxazol (SMX) e os corantes alaranjado ácido 7 (AO7 – para compósitos de TiO₂) ou alaranjado de metila (AM – para compósitos de ZnO). Entre os materiais de ZnO, o melhor resultado foi do ZnO/BC450, compósito com bagaço de cana pirolisado a 450 °C, que degradou 99,3 % de SMX em 45 min e 90,8 % de AM em 120 min, enquanto o ZnO sem *biochar*, degradou 72% de SMX em 45 min e 48 % de AM em 120 min. Para os materiais de TiO₂, observou-se que a variável que mais influenciou na capacidade de degradação foi o tipo de biomassa. Para ambas as rotas de síntese, os compósitos preparados a partir de TTiP apresentaram maior cristalinidade e maior tamanho de poro, resultando fotocatalisadores de melhores performance. O método de impregnação teve menor influência em comparação aos efeitos da biomassa e do tipo de precursor de TiO₂. Já a pirólise prévia da biomassa, mostrou-se prejudicial ao desempenho dos materiais. Um compósito de cada categoria (ZnO/*biochar* e de TiO₂/*biochar*) foi submetido ao teste de reciclo e apresentaram capacidade semelhante de degradação por cinco (TiO₂/*biochar*) ou seis (ZnO/*biochar*) ciclos. De modo geral, os materiais de ZnO/*biochar* preparados a 450 °C se mostraram eficientes e estáveis, e considerando as condições de pirólise empregadas, podem apresentar vantagem significativa no custo de produção em comparação aos antecedentes literários. Pelos resultados resumidos acima é possível constatar que a fotocatalise é superior quando o óxido está suportado. Quanto ao preparo de fotocatalisadores em temperaturas abaixo de 500 °C, ficou evidente a importância de identificar as variáveis de síntese que, além da temperatura, podem influenciar significativamente no desempenho dos materiais.

Palavras-chave: Fotocatalisadores. *Biochar*. Materiais híbridos. Fotocatálise heterogênea. Contaminantes emergentes.

ABSTRACT

The present work proposed a combination between conventional photocatalysts (ZnO and TiO₂) and biochar (a carbon material obtained from pyrolysis of residual biomass) produced under mild pyrolysis conditions. Six ZnO/biochar composites and sixteen TiO₂/biochar composites were prepared under different conditions. The ZnO catalysts were produced by varying the biomass (*Salvinia molesta*, SM; acacia exhausted bark, CE; and sugarcane bagasse, BC) and the pyrolysis temperature, 350 and 450 °C. For TiO₂/biochar materials, a factorial synthesis planning was carried out considering four variables at two levels. The variables were: biomass type (*Salvinia molesta* and sugarcane bagasse), previous biomass pyrolysis (presence/absence), type of TiO₂ precursor (titanium isopropoxide - TTiP and titanium oxysulfate - TiOSO₄) and o TiO₂ impregnation method (sol-gel method, SG and mechanical mixing, MM). These materials were characterized by spectroscopic techniques (DRUV-Vis, DRIFT, EPR), X-ray diffractometry, ICP-OES, BET method, SEM-EDX and zeta potential. Photocatalytic capacities were studied by evaluating the degradation of the antibiotic sulfamethoxazole (SMX) and the dyes acid orange 7 (AO7 – for TiO₂ composites) or methyl orange (MO – for ZnO composites). Among the ZnO materials, the best result was from ZnO/BC450, a sugarcane bagasse composite pyrolyzed at 450 °C, which degraded 99.3% of SMX in 45 min and 90.8% of MO in 120 min, while ZnO without biochar, degraded 72% SMX in 45 min and 48% MO in 120 min. For TiO₂ materials, it was observed that the variable that most influenced the degradation capacity was the type of biomass. For both synthesis routes (sol-gel and mechanical mixing), composites prepared from TTiP showed higher crystallinity and larger pore size, resulting in better performing photocatalysts. The impregnation method, sol-gel and mechanical mixing, had a low influence compared to the effects of biomass and the type of TiO₂ precursor. The previous pyrolysis of biomass, on the other hand, worsened the performance of the materials. One composite of each category (ZnO/biochar and TiO₂/biochar) was submitted to the recycling test and showed similar degradation capacity for five (TiO₂/biochar) or six (ZnO/biochar) cycles. In general, ZnO/biochar materials prepared at 450 °C proved to be efficient and stable, and considering the pyrolysis conditions employed, they can present a significant advantage in terms of production cost compared to similar materials prepared at high temperatures. From the results summarized above it is possible to conclude that photocatalysis is superior when the oxide is supported. Regarding the preparation of photocatalysts at temperatures below 500 °C, it was clear the importance of identifying the synthesis variables that can significantly influence the performance of materials, in addition to temperature.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis. Emerging contaminants. Hybrid materials. *Biochar*. Photocatalysts.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 (A) - REPRESENTAÇÃO DOS DIAGRAMAS DE BANDAS CARACTERÍSTICOS DE (1) CONDUTORES, (2) SEMICONDUTORES E (3) ISOLANTES. (B) - DIAGRAMA DE BANDAS DE SEMICONDUTORES (4) EXTRÍNSECOS DO TIPO N, (5) EXTRÍNSECOS DO TIPO P E (6) INTRÍNSECO.	24
FIGURA 2 (A) TRANSIÇÃO ELETRÔNICA E RECOMBINAÇÃO E-/H+ EM SEMICONDUTOR DE GAP DIRETO, (B) TRANSIÇÃO ELETRÔNICA E RECOMBINAÇÃO E-/H+ EM SEMICONDUTOR DE GAP INDIRETO	26
FIGURA 3 EXEMPLO DE GRÁFICO DE TAUC PLOTANDO $(A_{HN})^{1/2}$ E $(A_{HN})^2$ VERSUS A ENERGIA DO FÓTON E DETERMINAÇÃO GRÁFICA DE E_G PARA UM SEMICONDUTOR INDIRETO E DIRETO, RESPECTIVAMENTE.	28
FIGURA 4 - ESQUEMA DO PROCESSO FOTOCATALÍTICO NA SUPERFÍCIE DE UM SEMICONDUTOR EM MEIO AQUOSO APÓS ABSORÇÃO DE RADIAÇÃO $h\nu \geq E_G$	31
FIGURA 5 - FORMAS ESTRUTURAIS MAIS COMUNS PARA O TiO_2 (A) ANATASE, (B) RUTILO E (C) BRUQUITA.....	32
FIGURA 6 - MECANISMO PROPOSTO PARA ALINHAMENTO DE BANDAS DA ANATASE E RUTILO.....	33
FIGURA 7 - FORMAS ESTRUTURAIS MAIS COMUNS PARA O ZnO (A) ROCKSALT, (B) BLENDA DE ZINCO E (C) WURTZITA.	35
FIGURA 8 - ESQUEMA DE EMPILHAMENTO DE PLANOS NAS ESTRUTURAS DO ZnO (A) WURTZITA E (B) BLENDA DE ZINCO, ONDE T REPRESENTA OS SÍTIOS TETRAÉDRICOS.....	36
FIGURA 9 – FÓRMULA ESTRUTURAL DO SULFAMETOXAZOL EVIDENCIANDO EQUILÍBRIO ÁCIDO-BASE	39
FIGURA 10- FÓRMULA ESTRUTURAL DO ALARANJADO DE METILA NAS FORMAS PROTONADA E DESPROTONADA.....	40
FIGURA 11 – FÓRMULA ESTRUTURAL DO ALARANJADO ÁCIDO 7 NAS FORMAS (A) HIDRAZONA E (B) AZO.	41

FIGURA 12 - REPRESENTAÇÃO DO BIOCHAR DESTACANDO OS PRINCIPAIS GRUPOS FUNCIONAIS QUE PODEM ESTAR PRESENTES.....	46
FIGURA 13 – A) REPRESENTAÇÃO DO BIOCHAR DESTACANDO A PRESENÇA DE RADICAIS ORGÂNICOS. B) ESTABILIZAÇÃO DO RADICAL SEMIQUINONA POR RESSONÂNCIA.....	47
FIGURA 14 - REPRESENTAÇÃO SIMPLIFICADA DA ESTRUTURA DA CELULOSE DESTACANDO (A) A LIGAÇÃO B-1,4-GLICOSÍDICA ENTRE MOLÉCULAS DE GLICOSE E (B) AS REGIÕES CRISTALINAS E AMORFAS.	50
FIGURA 15 - REPRESENTAÇÃO DA MOLÉCULA DA HEMICELULOSE EVIDENCIANDO ALGUNS COMPOSTOS ENCONTRADOS NAS RAMIFICAÇÕES.....	50
FIGURA 16 - REPRESENTAÇÃO DA MOLÉCULA DE LIGNINA E SEUS MONÔMEROS PRECURSORES (A) ÁLCOOL TRANS-PARA-CUMÁRICO, (B) ÁLCOOL TRANS-CONEFÍRICO E (C) ÁLCOOL TRANS-SINAPÍLICO.	51
FIGURA 17 - FOTO DA MACRÓFITASALVINIA MOLESTA	52
FIGURA 18 - EVOLUÇÃO DA PRODUÇÃO DE CANA-DE-AÇÚCAR NO BRASIL..	53
FIGURA 19 - FOTOS DA ÁRVORE ACÁCIA NEGRA (ACACIA MEARNSII).....	55
FIGURA 20 - SÍNTESE MÉTODO SOL-GEL	56
FIGURA 21 - FLUXOGRAMA DA SÍNTESE DAS AMOSTRAS DE ZNO/BIOCHAR	60
FIGURA 22 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO REATOR FOTOQUÍMICO DE BANCADA.....	65
FIGURA 23 - CURVAS TG E DTG DAS BIOMASSAS (A) SALVINIA MOLESTA (SM), (B) CASCA ESGOTADA DA ACÁCIA NEGRA (CE), E (C) BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR (BC).	68
FIGURA 24 - MICROGRAFIAS DOS BIOCHARS NÃO MODIFICADOS COM ZNO	71
FIGURA 25 - MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS DE ZNO/BIOCHAR COM AMPLIAÇÃO DE 5000X: (A) BC350, (B) BC450, (C) CE350, (D) CE450, (E) SM350, (F) SM450; E DE 20000X: (G) BC450, (H) CE450, (I) SM450.	72
FIGURA 26 - ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DAS BIOMASSAS	74
FIGURA 27 - ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS DE ZNO/BIOCHAR E DA AMOSTRA DE ZNO NÃO MODIFICADO	75
FIGURA 28 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS DE ZNO/BIOCHAR	76

FIGURA 29 - A) ISOTERMAS DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DE N ₂ B) DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PORO DAS AMOSTRAS ZNO/BIOCHAR.....	80
FIGURA 30 - POTENCIAL ZETA DOS COMPÓSITOS DE ZNO/BIOCHAR.....	82
FIGURA 31 - REMOÇÃO DE ALARANJADO DE METILA PROMOVIDA PELOS COMPÓSITOS DE A) BC, B) SM AND C) CE, E D) DEGRADAÇÃO DE AM (%) APÓS 120 MIN	84
FIGURA 32 - REMOÇÃO DE SULFAMETOXAZOL PROMOVIDA PELOS COMPÓSITOS DE A) BC, B) SM E C) CE, E D) DEGRADAÇÃO DE SMX (%) APÓS 45 MIN	85
FIGURA 33 - TESTES DE RECICLO NA REMOÇÃO DO CORANTE ALARANJADO DE METILA (25 MG L ⁻¹) PROMOVIDA PELO COMPÓSITO BC450 (0,1 G L ⁻¹).....	88
FIGURA 34 -FLUXOGRAMA DA SÍNTESE DE TiO ₂ /BIOCHAR PELO MÉTODO SOL-GEL EMPREGANDO DOIS DIFERENTES PRECURSORES DE TiO ₂	91
FIGURA 35 - FLUXOGRAMA DA SÍNTESE DE TiO ₂ /BIOCHAR PELO MÉTODO DE MISTURA MECÂNICA.....	92
FIGURA 36 - ESPECTROS DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS DE TiO ₂ /BIOCHAR.....	97
FIGURA 37 - IMAGENS DE MEV COM MAGNIFICAÇÃO 1000X DAS AMOSTRAS DE BIOCHAR E DE ALGUMAS AMOSTRAS DE TiO ₂ /BIOCHAR: (A) BIOCHAR SM, (B) BIOCHAR BC, (C) SM.SGA,(D) SM.SGB,(E) BC.SGA,(F) BC.SGB,(G) BC.MMA,(H) PBC.MMA,(I) PBC.MMB.	99
FIGURA 38 - ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS COMPÓSITOS TiO ₂ /BIOCHAR DE SM, PSM, BC E PBC PREPARADAS POR DIFERENTES ROTAS (SOL-GEL – SG E MISTURA MECÂNICA - MM) E EMPREGANDO DIFERENTES PRECURSORES (A – TTIP; B – TiOSO ₄).	100
FIGURA 39 - ENERGIA DE BAND GAP DAS AMOSTRAS DE TiO ₂ SINTETIZADAS NESTE ESTUDO	101
FIGURA 40 - GRÁFICOS DE TAUC PARA OBTENÇÃO DA ENERGIA DE BAND GAP DAS AMOSTRAS DE TiO ₂ /BIOCHAR PRODUZIDAS A PARTIR DO MÉTODO SGA.	102

FIGURA 41 - GRÁFICOS DE TAUC PARA OBTENÇÃO DA ENERGIA DE BAND GAP DAS AMOSTRAS DE $\text{TiO}_2/\text{BIOCHAR}$ PRODUZIDAS A PARTIR DO MÉTODO SGB.....	103
FIGURA 42 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DOS COMPÓSITOS DE $\text{TiO}_2/\text{BIOCHAR}$	105
FIGURA 43 - CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DE SULFAMETOXAZOL (5 MG L^{-1}) PELOS COMPÓSITOS DE $\text{TiO}_2/\text{BIOCHAR}$ SOB RADIAÇÃO UVA.	108
FIGURA 44 - CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE SMX EM PH 4 PELAS AMOSTRAS DE $\text{TiO}_2/\text{BIOCHAR}$ SINTETIZADAS A PARTIR DO MÉTODO SGB	109
FIGURA 45 - A) DEGRADAÇÃO DO CORANTE AO7 PELOS COMPÓSITOS $\text{TiO}_2/\text{BIOCHAR}$ DE SALVINIA MOLESTA. B) CINÉTICA DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE AO7. C) TESTE DE RECICLAGEM DO COMPOSTO $\text{TiO}_2/\text{SM.MMB}$ PARA DEGRADAÇÃO DE AO7. D) EFEITOS DAS ADIÇÕES DE BENZOQUINONA (BQ) E ISOPROPANOL NA VELOCIDADE DE DEGRADAÇÃO DO AO7	111

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 - CLASSIFICAÇÕES DOS PRINCIPAIS TIPOS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS, COM DESTAQUE OS PROCESSOS DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	30
--	----

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - COMPARAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DE DEGRADAÇÃO DE DIFERENTES COMPOSTOS ORGÂNICOS DURANTE REAÇÕES COM OZÔNIO OU COM RADICAL HIDROXILA.	29
TABELA 2 - PERCENTUAL EM MASSA DOS PRINCIPAIS CONSTITUINTES DO <i>BIOCHAR</i>	44
TABELA 3 - GRADIENTE UTILIZADO NA ELUIÇÃO DE SMX DURANTE A ANÁLISE CROMATOGRÁFICA.	66
TABELA 4 - RAZÕES ZN:O, ZN:C, E O:C OBTIDAS POR ANÁLISE DE ENERGIA DISPERSIVA POR RAIOS-X DAS AMOSTRAS DE ZNO/ <i>BIOCHAR</i>	69
TABELA 5 - ENERGIA DE <i>BAND GAP</i> , FATOR G E SPIN G^{-1} DAS AMOSTRAS DE ZNO/ <i>BIOCHAR</i> OBTIDAS A PARTIR DE DIFERENTES BIOMASSAS E TEMPERATURAS.	78
TABELA 6 - CARACTERÍSTICAS TEXTURAIS DAS AMOSTRAS ZNO/ <i>BIOCHAR</i>	78
TABELA 7 - COMPARAÇÃO DAS EFICIÊNCIAS DE DEGRADAÇÃO PROMOVIDA PELA AMOSTRA ZNO/BC450 COM OUTROS COMPÓSITOS CONTENDO ZNO.	87
TABELA 8 - PLANEJAMENTO FATORIAL 2^4 DO PROCESSO DE SÍNTESE DOS COMPÓSITOS TiO_2 / <i>BIOCHAR</i> E RESULTADOS DA DEGRADAÇÃO DE SMX.	90
TABELA 9 - EFEITOS CALCULADOS A PARTIR DOS RESULTADOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^4	93
TABELA 10 - PERCENTUAIS DE C, H E N E RAZÕES H:C E C:N OBTIDOS POR ANÁLISE ELEMENTAR E TEOR DE TI ANALISADO PELA TÉCNICA ICP-OES DE ALGUMAS AMOSTRAS DE TiO_2 / <i>BIOCHAR</i>	95
TABELA 11 - ENERGIAS DE <i>BAND GAP</i> DOS COMPÓSITOS DE TiO_2 / <i>BIOCHAR</i>	103
TABELA 12 – TAMANHO DE CRISTALITO DOS COMPÓSITOS DE TiO_2 / <i>BIOCHAR</i>	105
TABELA 13 - CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DOS COMPÓSITOS TiO_2 / <i>BIOCHAR</i> OBTIDAS POR BET.	107

TABELA 14 - CONSTANTES CINÉTICAS DE DEGRADAÇÃO DE SMX PELOS COMPÓSITOS $\text{TiO}_2/\text{BIOCHAR}$	109
---	-----

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

AM	– alaranjado de metila
AO7	– (do inglês, acid Orange 7) alaranjado ácido 7
AIP	- álcool isopropílico
ASE	– área superficial específica
BC	- Bagaço de cana-de-açúcar
BET	- método desenvolvido por Brunauer-Emmett-Teller
BQ	- benzoquinona
CE	– casca esgotada de acácia negra
DQ	- Departamento de Química
DRUV-vis	- Espectroscopia de Ultravioleta Visível por Reflectância Difusa
DRX	- Difração de Raios-X
EDS	- (do inglês, energy dispersive spectroscopy) espectroscopia de energia dispersiva
E _f	- nível de Fermi a 298,15 K
E _{fn}	- nível de Fermi do semicondutor n
E _{fp}	- nível de Fermi do semicondutor p
EPR	- Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica
FTIR	– (do inglês, Fourier transform infrared spectroscopy) espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier
ICP-OES	– (do inglês, Inductively coupled plasma - optical emission spectrometry) espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente
IEP	– (do inglês, <i>isoelectric point</i>) ponto isoelétrico
LABPPAM	- Laboratório de Processos e Projetos Ambientais
MEV	– microscopia eletrônica de varredura
NP	– Nanopartícula
pH	- Potencial hidrogênico
POA	– Processo Oxidativo Avançado
RLO	- Radical Livre Orgânico
SBA	- sub-banda aceptora
SBD	- sub-banda doadora
SC	- semicondutor

SM – Salvinia Molesta

SMX – sulfametoxazol

TGA – (do inglês, thermogravimetric analysis) análise termogravimétrica

UFPR - Universidade Federal do Paraná

LISTA DE SÍMBOLOS

I_0 - intensidade da radiação incidente

I_1 - intensidade de radiação após passar pela amostra

°C – graus Celsius

•O₂⁻ – Íon radical superóxido

•OH – Radical hidroxila

Å – angstrom

d - diâmetro da partícula

e⁻ – Elétron fotogerado

e⁻/h⁺ – Par elétron-lacuna

E⁰ – potencial padrão de redução

E_g – energia de *band gap*

E_g – Energia do Band-gap

eV – elétron volts

eV – Elétron-volt

h - hora

h⁺ – Lacuna fotogerada

hν - é a energia da radiação incidente

kV - quilovolt

M - massa molar

mA - miliampere

ng L⁻¹ – nanograma por litro

nm - nanômetro

S - desvio típico

t_{95%} - fator de Student, com 95% de confiança

V – volts

γ - energia superficial específica

α - coeficiente de absorção do material

θ – ângulo de difração dos raios X

λ – Comprimento de onda

λ_{max} – Comprimento de onda de máxima absorção

μg L⁻¹ – micrograma por litro

ρ - densidade do material

l - espessura do sólido atravessada pela radiação

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	16
2 OBJETIVOS.....	20
2.1 OBJETIVO GERAL	22
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
3 REVISÃO DE LITERATURA.....	24
3.1 SEMICONDUTORES NANOMÉTRICOS.....	24
3.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	28
3.2.1 Fotocatalisadores de dióxido de titânio	32
3.2.2 Fotocatalisadores de Óxido de zinco.....	34
3.2.3 APLICAÇÃO DA FOTOCATÁLISE PARA A DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS EMERGENTES	37
3.2.3.1 A problemática dos Antibióticos em ambientes aquáticos e sistemas de tratamento	38
3.2.3.2 Corantes em águas e sistemas de tratamento	39
3.3 NOVA TENDÊNCIA EM FOTOCATÁLISE: CATALISADORES SUPORTADOS EM MATERIAIS CARBONÁCEOS	42
3.4 <i>BIOCHAR</i>	43
3.4.1 Biomassas para o preparo do <i>biochar</i>	48
3.4.1.1 <i>Salvinia molesta</i>	52
3.4.1.2 Bagaço de cana-de-açúcar.....	52
3.4.1.3 Casca esgotada de Acácia Negra.....	53
3.5 TÉCNICAS DE IMOBILIZAÇÃO DE TiO ₂ E ZnO EM <i>BIOCHAR</i>	55
4 JUSTIFICATIVA.....	20
5 CAPÍTULO I.....	58
5.1 MATERIAIS E MÉTODOS.....	58
5.1.1 SÍNTESE DOS FOTOCATALISADORES ZnO/ <i>BIOCHAR</i>	59
5.1.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	60
5.1.2.1 Métodos espectroscópicos.....	60
5.1.2.2 Microscopia eletrônica de varredura.....	62
5.1.2.3 Análise elementar CHN	62
5.1.2.4 Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado.....	62

5.1.2.5 Difractometria de raios-X.....	63
5.1.2.6 Método BET	64
5.1.2.7 Potencial zeta.....	64
5.1.3 Tratamento fotoquímico	64
5.1.4 Determinação da concentração dos contaminantes modelo.....	66
5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.2.1 Caracterização ZnO/ <i>biochar</i>	69
5.2.2 Degradação fotocatalítica de contaminantes por ZnO/ <i>biochar</i>	83
6 CAPÍTULO II	89
6.1 MATERIAIS E MÉTODOS.....	89
6.1.1 Síntese dos materiais de TiO ₂ / <i>biochar</i>	89
6.1.2 Técnicas de caracterização.....	92
6.1.2 Tratamento fotoquímico e controle analítico	92
6.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO	93
6.2.1 Planejamento Fatorial da Síntese de TiO ₂ / <i>biochar</i>	93
6.2.2 Caracterização das amostras de TiO ₂ / <i>biochar</i>	94
6.2.3 Degradação fotocatalítica de contaminantes por TiO ₂ / <i>biochar</i>	107
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	113
REFERÊNCIAS.....	114
APÊNDICE 1 – CLASSIFICAÇÃO DOS TAMANHOS DE POROS SEGUNDO A IUPAC	134
ANEXO 1 – IDENTIFICAÇÃO DE ELEMENTOS, PORCENTAGEM EM MASSA E PORCENTAGEM DO NÚMERO ATÔMICO OBTIDOS POR EDS	135

1 INTRODUÇÃO

Semicondutores são sólidos cuja condutividade elétrica aumenta com o aumento da temperatura (ATKINS e OVERTON 2010). Seus elétrons não se movem livremente da banda de valência para a banda de condução pois há uma zona proibida (*band gap*) entre as duas bandas, sendo necessário ativação por uma fonte externa para que esta transição ocorra. Assim, quando uma radiação eletromagnética atinge a superfície de um semicondutor com energia equivalente ou superior à sua energia de *band gap* (E_g), ocorre separação de cargas, devido a promoção dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, e, conseqüentemente, formação de lacunas positivas na banda de valência (BACCARO e GUTZ 2018). Esta propriedade dos semicondutores pode ser utilizada de diferentes formas, como em dispositivos fotovoltaicos, geração de hidrogênio, e na degradação de contaminantes de águas e efluentes por meio do processo chamado fotocatalise heterogênea, que será a aplicação de enfoque desta tese.

Neste processo, os elétrons e as lacunas foto-gerados podem reagir com os contaminantes ou ainda, com água, O_2 e outras moléculas do meio, formando radicais altamente oxidantes. Por isso, a fotocatalise heterogênea é uma classe de processo oxidativo avançado (POA), que são tecnologias baseadas na geração *in situ* (Atkins e Overton 2010) de espécies radicalares, especialmente o radical hidroxila (E^0 2,8 V, à 25 °C), que permitem a oxidação de compostos orgânicos podendo levar a mineralização (GOMIS *et al.*, 2015; TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

A completa mineralização destes contaminantes considerados emergentes, ou de preocupação emergente, é desejada em razão da sua usual presença em águas naturais e de abastecimento, do seu caráter nocivo para organismos aquáticos e terrestres, e de potenciais efeitos adversos à saúde humana, mesmo em concentrações na faixa de $\mu g L^{-1}$ e $ng L^{-1}$ (TAHERAN *et al.*, 2018; Martín-Pozo *et al.* 2019).

Além disso, é amplamente conhecido que os atuais sistemas de tratamento de água e esgoto têm se mostrado ineficientes para a remoção destes compostos (Brasil, 2016; COLETTI *et al.*, 2010). Nesse sentido, esforços têm sido dedicados ao desenvolvimento de tecnologias de tratamento que efetivamente possam degradá-los.

Apesar das primeiras pesquisas sobre aplicação ambiental da fotocatalise com TiO_2 terem sido publicadas a quase quatro décadas por Pruden e Ollis (1983a; 1983b), e desde então muito se descobriu sobre os mecanismos envolvidos (WETCHAKUN, WETCHAKUN, E SAKULSERMSUK 2019; FAGAN *et al.*, 2016; ALALM, TAWFIK, OOKAWARA 2016 M *et al.*, 2016; NAKATA e FUJISHIMA, 2012; PAPAMIJA e SARRIA, 2010; CRUZ *et al.*, 2010; KLAVARIOTI, MANTZAVINOS E KASSINOS, 2009), o uso desta técnica tem ficado restrito a sistemas que operam em pequena escala. Isso se deve, principalmente, aos custos operacionais do tratamento que deriva da necessidade de fontes artificiais de radiação ultravioleta. Outra dificuldade encontra-se na remoção do fotocatalisador após o tratamento, em razão do seu tamanho nanométrico (FAGAN *et al.*, 2016; LEARY e WESTWOOD, 2011; FUJISHIMA *et al.*, 2006).

Para contornar estes inconvenientes, pesquisas têm buscado o uso de materiais que sirvam de suporte às nanopartículas (NP) e possam ser removidos com maior facilidade, permitindo que o tratamento seja feito com catalisador em suspensão, já que ocorre grande perda de eficiência quando estes são fixados. Em outra linha de pesquisa, busca-se a melhora da foto-eficiência, de maneira a viabilizar processos mesmo que assistidos por radiação artificial. A dopagem com nanopartículas metálicas, heterojunções entre semicondutores, sensibilização por corantes, e dopagem com N, S e C são algumas estratégias utilizadas para atingir este objetivo. Nesta linha, destacam-se as associações de catalisadores convencionais, como TiO_2 e ZnO , com materiais carbonáceos, os quais, podem permitir uma importante melhora na atividade fotocatalítica do sistema e, dependendo do seu tamanho, servir de suporte para ancoragem das NP (WANG *et al.*, 2018; FAGAN *et al.*, 2016; TAN *et al.*, 2016; COSTA, ZARBIN e ZAMORA, 2013).

O incremento da atividade fotocatalítica, relatado por alguns autores, pode ser explicado pelo efeito sinérgico entre o suporte e as nanopartículas de semicondutores. Desta forma, um suporte de carbono, fornece uma alta densidade de sítios de adsorção para o contaminante e o aproxima da superfície ativa do semicondutor. Alguns autores relatam que a matriz carbonácea pode, ainda, diminuir da recombinação do par elétron-lacuna (FAGAN *et al.*, 2016; MATOS, 2015; LEARY e WESTWOOD, 2011), fazendo com que a superfície do catalisador se mantenha ativa por mais tempo.

Exemplos de materiais carbonáceos já testados para formação de compósitos com ZnO e TiO₂ são o carvão ativado (ROSA *et al.* 2017), óxido de grafeno (NOSSOL *et al.*, 2016) e nanotubos de carbono (FALLA *et al.*, 2014). Além destes, outro material de interesse vigente é o *biochar*, o qual foi escolhido para este estudo. O *biochar* é proveniente da conversão térmica de biomassa sob condições limitadas de oxigênio e merece destaque, tanto em decorrência do seu baixo custo quando se utiliza resíduos orgânicos como fonte de biomassa, quanto por suas propriedades químicas (como a presença de radicais orgânicos) e físicas (como a capacidade de sorção) que serão discutidas mais adiante. Ademais, sua produção tem sido considerada uma alternativa viável para o aproveitamento e aumento de valor agregado de uma grande variedade de resíduos florestais, agrícolas e urbanos (DOUMER *et al.*, 2015; AHMAD *et al.*, 2012).

Recentemente, alguns estudos demonstraram o potencial de TiO₂/*biochar* (LU *et al.*, 2019; XIE *et al.*, 2019; WANG, B. *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2017, MATOS, 2016) e ZnO/*biochar* (CHEN *et al.*, 2019; CRUZ *et al.*, 2020; GHOLAMI *et al.*, 2019; H. HU *et al.*, 2019; HU *et al.*, 2020; Y. HU *et al.*, 2019; LONG *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2018; XIE *et al.*, 2019; YU *et al.*, 2018, MATOS *et al.*, 2014) para degradação de poluentes. No entanto, ainda são necessários mais estudos considerando a influência de diferentes condições de síntese nas propriedades químicas, físicas e capacidade fotocatalítica destes materiais.

Primeiramente, porque o *biochar* pode ser produzido a partir de uma ampla gama de biomassas, de distintas origens e características. As biomassas vegetais têm sido as mais utilizadas, e cada uma delas é composta por frações variáveis dos biopolímeros de celulose, hemicelulose e lignina, além de ter diferenças nas quantidades de elementos majoritários (C, H, O e N), metais e grupos funcionais, que determinam as características do *biochar* resultante. Propriedades como aromaticidade, hidrofiliabilidade/hidrofobicidade e pH de superfície são altamente dependentes da origem do *biochar* (DOUMER *et al.* 2015; CHENG E LI 2018; LEE, KIM, E KWON 2017).

A escolha do semicondutor também é de grande importância e deve-se levar em consideração o custo, estabilidade, baixa toxicidade e eficiência. Dentre muitos já aplicados em fotocatalise (Fe₂O₃, WO₃, BiVO₄, CdS, SrTiO₃, ZnS, SnO₂, WSe₂), o TiO₂ e ZnO, são os que melhor atendem aos requisitos mencionado, e os mais utilizados

em estudos. O TiO_2 , devido ao maior tempo de vida do seu estado excitado, e menor energia de *band gap* tem melhor eficiência do que ZnO (TiO_2 : Eg 3,20 eV na forma anatase; ZnO: Eg 3,37 eV na forma wurtzita) (Mragui e Zegaoui, 2018). No entanto, o ZnO, também tem algumas vantagens, pois além da absorção no ultravioleta, absorve também uma faixa da radiação visível, o que possibilita melhor eficiência em processos promovidos por radiação solar, além do seu custo de produção ser cerca de 75 % menor do que o TiO_2 , sendo uma alternativa interessante do ponto de vista econômico (ONG, NG, E MOHAMMAD 2018).

Além da escolha da biomassa e do semiconductor, outras variáveis relevantes sobre a associação de fotocatalisadores tradicionais com *biochar* serão abordados na sequência, como o método de síntese, o tipo de precursor dos semicondutores, e o tratamento térmico.

Há várias rotas de síntese para as nanopartículas de ZnO e TiO_2 , sendo os mais comuns os métodos sol-gel, síntese hidrotérmica e co-precipitação (SHAN *et al.*, 2010). Além disso, a dopagem ou produção de compósitos que contenham estes óxidos, pode ocorrer durante os processos de síntese citados, ou partindo dos semicondutores já preparados, fazendo a junção com outros compostos por meio de mistura mecânica, deposição química a vapor, eletrodeposição, ou outro método, dependendo do objetivo, recursos disponíveis e facilidade (ONG, NG, AND MOHAMMAD 2018 E RANE *et al.* 2018). Os precursores são as substâncias químicas iniciais que contêm o elemento de interesse e podem influenciar a forma, tamanho, e pureza das NP. Os mais comuns são os alcóxidos, carboxilatos e sais iônicos (LEWIŃSKI *et al.* 2008).

Uma outra importante variável da produção desses materiais é o tratamento térmico, necessário tanto para secagem e cristalização das NP de TiO_2 e ZnO, quanto para a formação do *biochar*. No caso das NP, a temperatura pode influenciar o tamanho, cristalinidade, estabilidade, e proporção de suas formas alotrópicas (LEARY e WESTWOOD, 2011). Quanto ao *biochar*, o controle de temperatura de pirólise influi na composição elementar, na quantidade e tipos de grupos funcionais de superfície, na hidrofiliabilidade/hidrofobicidade, na hibridização dos átomos de carbono presentes na estrutura, porosidade e formação dos radicais orgânicos (KALINKE *et al.*, 2016; AHMAD *et al.*, 2012).

Em estudos prévios, compósitos de *ZnO/biochar* ou *TiO₂/biochar* foram pirolisados entre 500 e 700 °C, com tempo de espera ao atingir a temperatura máxima, geralmente, entre 1 e 2 h, chegando a até mesmo a 12 h (YU et al. 2018; XIE et al. 2019; S. WANG et al. 2018; LONG et al. 2017; H. HU et al. 2020; 2019; Y. HU et al. 2019; GHOLAMI et al. 2019; CRUZ et al. 2020; M. CHEN et al. 2019). Dos poucos trabalhos em que condições de pirólise brandas foram testadas, os resultados foram pouco satisfatórios, comparados aos catalisadores preparados em altas temperaturas (LISOWSKI et al. 2018; ZHANG et al. 2017). Sendo assim, o preparo de fotocatalisadores estáveis e com boa capacidade de degradação sob condições brandas de pirólise ainda é um desafio, que uma vez alcançado traria como benefícios a diminuição do gasto energético e da dependência de fornos de alta complexidade (GENT et al. 2017).

Verifica-se, portanto, que apesar de haver excelentes resultados na literatura utilizando compósitos de *ZnO/biochar* e *TiO₂/biochar* para a degradação de contaminantes, ainda há muito que se explorar a respeito desses materiais, principalmente em relação aos fatores de síntese que influenciam nas suas propriedades. Além disso, uma vez que um dos principais limitadores do uso da fotocatalise heterogênea é a questão econômica, há uma grande necessidade de desenvolver fotocatalisadores cada vez mais eficientes e com o menor custo de produção possível.

Com base nestes argumentos, o presente trabalho propõe a associação de fotocatalisadores convencionais (*TiO₂* e *ZnO*) com *biochar* em condições brandas de pirólise. Além disso, pretende-se com esse estudo estabelecer correlações entre as propriedades dos materiais com algumas variáveis do processo de síntese, como: o método de impregnação, tipo de biomassa, temperatura de pirólise e tipo de precursor das NP. Por fim, os materiais foram aplicados para degradação fotocatalítica de três micropoluentes de relevância ambiental, sendo eles, o antibiótico sulfametoxazol e os corantes alaranjado ácido 7 e alaranjado de metila.

2 JUSTIFICATIVA

No Brasil, a coleta e o tratamento de esgoto representam um problema de grandes proporções com reflexos indiscutíveis na saúde pública. Além da maior parte

dos esgotos gerados serem lançados in natura nos corpos hídricos, os tratamentos de água e esgoto por vias convencionais têm se mostrado ineficientes para a remoção/degradação de contaminantes orgânicos presentes em baixas concentrações. É importante ressaltar que grande parte dos sistemas de tratamento de efluentes são baseados na degradação biológica. Desta forma, o problema de eficiência desses sistemas em relação aos micropoluentes é ainda mais acentuado quando se trata de compostos resistentes à biodegradação, como a maioria dos corantes, ou tóxicos à microrganismos, como os antibióticos.

Esta, bem caracterizada, deficiência dos sistemas de tratamento têm impulsionado o estudo de tecnologias de tratamento de águas e efluentes, dentre as que se destaca a fotocatalise heterogênea (WETCHAKUN, WETCHAKUN E SAKULSERMSUK, 2019; OLLER, MALATO e SÁNCHEZ-PÉREZ, 2010). Há muitos estudos que comprovam sua eficácia para degradar uma ampla variedade de contaminantes, geralmente em pequena ou média escala. Contudo, para viabilizar o atendimento de grande demanda aliada a um baixo custo é preciso sobrepujar algumas limitações técnicas. Por essa razão, a produção de fotocatalisadores de baixo custo, com boa estabilidade, ausência de toxicidade, fáceis de serem removidos e, principalmente, maior sensibilidade à luz visível, têm sido os principais requisitos e desafios para pesquisadores que se dedicam ao estudo de fotocatalise heterogênea.

Pesquisas recentes apontam para o uso de fotocatalisadores suportados em matrizes carbonáceas como uma possibilidade de solucionar estes inconvenientes técnicos. Sem dúvidas, a maior parte dos estudos realizados nesta linha tratam da associação de TiO_2 com carvão ativado (DONG *et al.* 2012), nanotubos de carbono (FALLA *et al.* 2014), grafeno (FAGAN *et al.* 2016) ou óxido de grafeno (LONG *et al.* 2017) e bons resultados foram obtidos. No entanto, outro material carbonáceo de relevância, o *biochar*, tem sido estudado para o cumprimento desta função. As principais motivações do uso do *biochar* se devem ao fato de já ter apresentado efeitos positivos na remoção de contaminantes de água, além de sua produção ser uma medida sustentável para a questão dos resíduos florestais, agrícolas e urbanos.

Os resíduos selecionados para este trabalho foram três biomassas lignocelulósicas. Duas delas, o bagaço de cana-de-açúcar e casca esgotada da acácia negra, são resíduos agrícolas que tem grande disponibilidade no Brasil e seus *biochars* já foram bastante estudados. Já no caso da *Salvinia molesta*, este trabalho

é pioneiro na síntese e caracterização de seu *biochar*, com o objetivo de dar uma destinação e agregar valor a esta biomassa que é uma praga ambiental amplamente encontrada em parques e reservatórios de Curitiba e região metropolitana.

A melhora da atividade catalítica do TiO_2 e ZnO quando associados ao *biochar* foi relatada em muitas pesquisas. No entanto, como visto, há muitas possibilidades para preparo destes materiais e, até o momento, poucos estudos trataram da influência dessas variáveis de síntese nas propriedades dos compósitos. Geralmente, apenas se discute o efeito da temperatura de pirólise ou de algum pré ou pós tratamento específico. Assim sendo, a comparação entre diferentes tipos de biomassa e método de preparo destes materiais ainda é um campo a ser explorado.

O que se tem observado são melhores resultados de eficiência fotocatalítica em materiais pirolisados entre 500 e 700 °C. Também tem sido comum o aumento da complexidade destes materiais, seja pela dopagem, ativação química, ativação física ou heterojunção com outros óxidos. Alguns exemplos são $\text{Au-TiO}_2/\text{biochar}$, (J. MATOS 2016) $\text{Ag/TiO}_2\text{-biochar}$ (SHAN *et al.* 2020), $\text{TiO}_2/\text{CuO- biochar}$ (PENG *et al.* 2019), $c\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO-biochar}$ (ZHANG *et al.* 2020) e N-doped MCMs@ TiO_2 (ZHOU *et al.* 2021).

Porém, na contramão desta tendência, buscou-se no presente trabalho o entendimento de como outras variáveis de síntese podem influir nas características químicas e físicas das amostras na tentativa de melhorar sua eficiência sem a necessidade de dopagem, emprego de altas temperaturas e longos tempos de pirólise.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O presente estudo tem por finalidade a síntese e caracterização de catalisadores contendo TiO_2 e ZnO suportados em *biochar* e o seu uso na degradação fotocatalítica de poluentes modelo em solução aquosa.

3.2 Objetivos Específicos

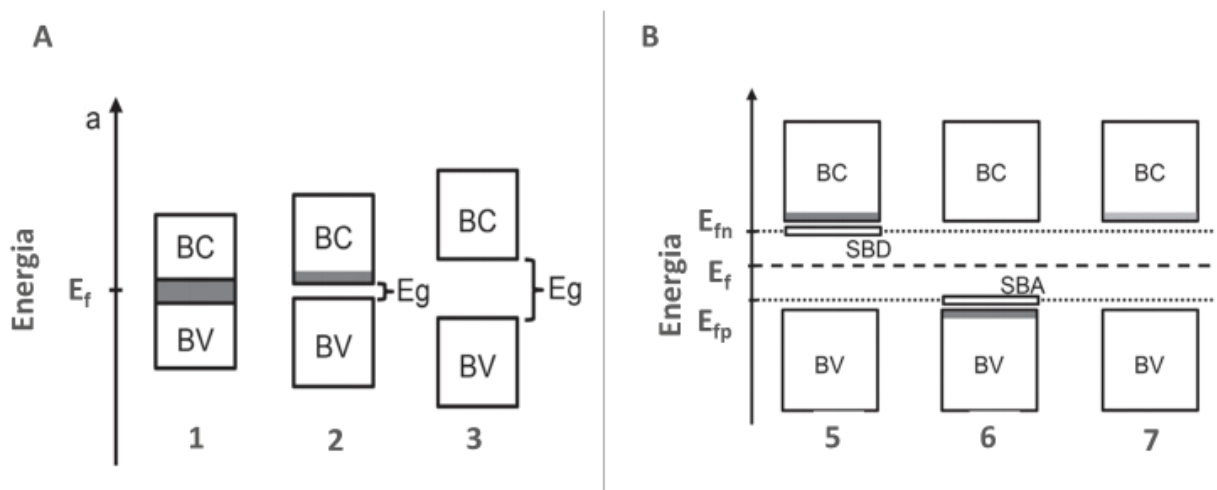
- Preparar catalisadores à base de $\text{TiO}_2/\text{biochar}$ e $\text{ZnO}/\text{Biochar}$, sob diferentes condições de síntese;
- Estudar as influências das variáveis de síntese nas propriedades químicas e físicas dos materiais utilizando como parâmetros a caracterização por técnicas espectroscópicas (FTIR, EPR, DRUV-Vis), análise elementar de CHN, espectrometria de emissão atômica, difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, método BET e potencial zeta;
- Avaliar a adsorção e fotodegradação do antibiótico sulfametoxazol e dos corantes alaranjado de metila e alaranjado ácido 7 pelos materiais sintetizados;
- Avaliar a fotoestabilidade após uso por vários ciclos consecutivos dos materiais que apresentarem melhor desempenho na degradação dos contaminantes.

4 REVISÃO DE LITERATURA

4.1 SEMICONDUTORES NANOMÉTRICOS

O acúmulo de átomos em um sólido resulta no surgimento de "bandas de energia": a banda de valência (BV), ocupada por elétrons e a banda de condução (BC) livre de elétrons. A teoria da estrutura de bandas da matéria no estado sólido classifica um material como metal, semicondutor ou isolante dependendo do valor do intervalo (*band gap* - E_g) entre a região ocupada por elétrons e a não ocupada (Baccaro e Gutz, 2018) (FIGURA 1 A). Nos metais, os portadores de carga podem mover-se livremente da BV para a BC, resultando, então, em uma boa condutividade elétrica. No caso dos isolantes, a zona proibida é grande, $E_g < 6$ eV, o que suprime a condutividade. Já os semicondutores, E_g entre 1 - 6 eV, necessitam de ativação por uma fonte externa de energia, como calor, radiação UV e ultrassom, para excitar e transferir elétrons da BV para a BC (BACCARO e GUTZ 2018) Além disso, a condutividade elétrica dos semicondutores aumenta com o aumento da temperatura, diferentemente dos metais (SHRIVER E ATKINS, 2010).

FIGURA 1 A - REPRESENTAÇÃO DOS DIAGRAMAS DE BANDAS CARACTERÍSTICOS DE (1) CONDUTORES, (2) SEMICONDUTORES E (3) ISOLANTES. B - DIAGRAMA DE BANDAS DE SEMICONDUTORES (4) EXTRÍNSECOS DO TIPO N, (5) EXTRÍNSECOS DO TIPO P E (6) INTRÍNSECO.



E_g : *Band Gap*; BV: banda de valência; BC: banda de condução; E_f : nível de Fermi a 298,15 K; E_{fn} : nível de Fermi do semicondutor n; E_{fp} : nível de Fermi do semicondutor p; SBD: sub-banda doadora; SBA: sub-banda aceitadora.

Fonte: Adaptado de (BACCARO E GUTZ, 2018).

Como consequência da transição do elétron (e^-) da BV para BC, é deixada uma lacuna (h^+) na BV. O elétron e a lacuna podem se atrair eletrostaticamente e combinar-se novamente, formando uma quase-partícula, chamada éxciton. Porém, um cristal de um semicondutor real possui defeitos estruturais e/ou impurezas, que resultam no aparecimento de níveis de energia doadores (SBD = sub-banda doadora) ou aceptores (SBA = sub-banda aceptora), próximos as bandas BC ou BV, respectivamente (FIGURA 1B) (BACCARO e GUTZ 2018).

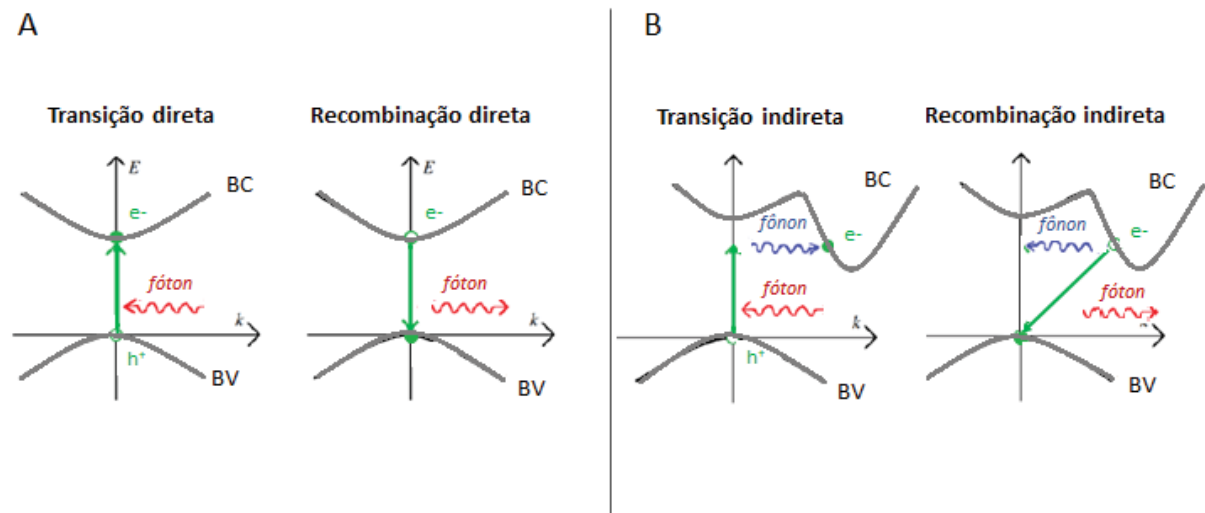
Um semicondutor (SC) que apresenta níveis de energia adicionais ocupados por elétrons próximos à BC é denominado do tipo n (negativo), uma vez que os portadores de carga majoritários são os elétrons. Tais SC podem ocorrer de forma natural ou serem sintetizados pela dopagem com átomos doadores de elétrons (exemplo arsênio, antimônio ou fósforo). Por outro lado, quando os níveis extra de energia estão localizados próximos a BV, o semicondutor é do tipo p (positivo), no qual o principal portador de carga é a lacuna. Estes, geralmente são produzidos pela dopagem com aceptores de elétrons, como alumínio, boro ou gálio. Essas situações levam a mudança do nível de Fermi (E_F), nível em que há igual probabilidade de ocupação para os elétrons e as lacunas, e que originalmente, está posicionado no meio do intervalo entre as bandas de um semicondutor intrínseco. Porém, em um semicondutor tipo n, ocorre mudança do nível de Fermi em direção à borda da BC, e em um do tipo p em direção a borda da banda de valência (BACCARO e GUTZ 2018) (FIGURA 1B). É importante mencionar que TiO_2 e ZnO são semicondutores do tipo n.

Os materiais semicondutores podem ser classificados, ainda, como diretos ou indiretos de acordo com o tipo de transição eletrônica que exhibe. De forma simplificada, uma transição eletrônica direta acontece quando o elétron pode migrar do mínimo da BC para o máximo da BV num mesmo vetor de onda e ocorre com conservação do momento quântico (k), sendo necessária a absorção de fóton para que haja essa transição. No entanto, quando essas posições máximas estão deslocadas, ocorre a transição indireta, neste caso requer também absorção de fônon Swart (2008)(FIGURA 2).

A probabilidade de ocorrência de transição eletrônica em um SC direto é cerca de duas vezes maior que em um SC indireto. Contudo, a recombinação do elétron com a lacuna, também é mais provável em um semicondutor direto, uma vez que para que haja o reencontro dos portadores de carga é necessário apenas a emissão de um

fóton, enquanto que no indireto é preciso emitir fóton e fônon. Além disso, a mudança de vetor dificulta o reencontro dos portadores de carga. Isso faz com que o tempo de vida do estado excitado de um SC indireto seja maior e torna o processo mais eficiente (SWART 2008). ZnO (wurtzita) e TiO₂ (anatase), são exemplos de SC direto e indireto, respectivamente.

FIGURA 2 (A) TRANSIÇÃO ELETRÔNICA E RECOMBINAÇÃO e^-/h^+ EM SEMICONDUTOR DE GAP DIRETO, (B) TRANSIÇÃO ELETRÔNICA E RECOMBINAÇÃO e^-/h^+ EM SEMICONDUTOR DE GAP INDIRETO



Fonte: Adaptado de Sais, 2006.

Um material com pelo menos uma dimensão inferior a 100 nm pode ser definido como um nanomaterial. Estes atraem grande atenção devido a suas propriedades serem diferentes do sólido *bulk*. Entre algumas características únicas das nanopartículas (NP) a alta energia de superfície ($E_{superfície}$), causada pelos defeitos de superfície, e a grande área superficial específica são vantagens que conferem maior reatividade em relação ao sólido estendido. A $E_{superfície}$ pode ser expressa por (VOLLATH, FISCHER, e HOLEC 2018, VOLLATH 2013):

$$E_{superfície} = \gamma \cdot 6 \frac{M}{\rho} \frac{1}{d} \quad (1)$$

Onde, γ é a energia superficial específica (energia necessária para separar duas nanopartículas coaguladas), ρ densidade do material, M é a massa molar, d é o diâmetro da partícula. De acordo com a eq. 1, a energia de superfície aumenta

inversamente proporcional ao tamanho da partícula. Uma consequência da elevada energia de superfície é que a força motriz termodinâmica também é alta, o que resulta, muitas vezes, em partículas crescentes (hastes longas ou placas planas). Outra consequência é a formação de uma barreira de potencial elétrico na interface sólido/líquido, que é de grande importância nos processos eletroquímicos, pois o comprimento de difusão dos portadores de carga é mais curto na superfície, proporcionando uma utilização mais eficiente das cargas. Outra propriedade que exhibe correlação com o tamanho de partícula é o *band gap* E_g , que pode ser representado de forma simplificada por (VOLLATH, FISCHER, e HOLEC 2018, VOLLATH 2013):

$$E_g = E_g^* + \frac{a}{d^2} \quad (2)$$

Em que, E_g^* é o *band gap* do material *bulk*, a é um fator de proporcionalidade e d é o diâmetro da NP. Esta equação mostra que o *band gap* dos semicondutores nanométricos varia de forma inversamente proporcional ao tamanho das partículas. O *band gap* pode ser determinado experimentalmente pelo espectro de absorção na região UV-visível. Para isso, é necessário utilizar a lei de Lambert-Beer:

$$I_1 = I_0 \cdot \exp(-\alpha l) \quad (3)$$

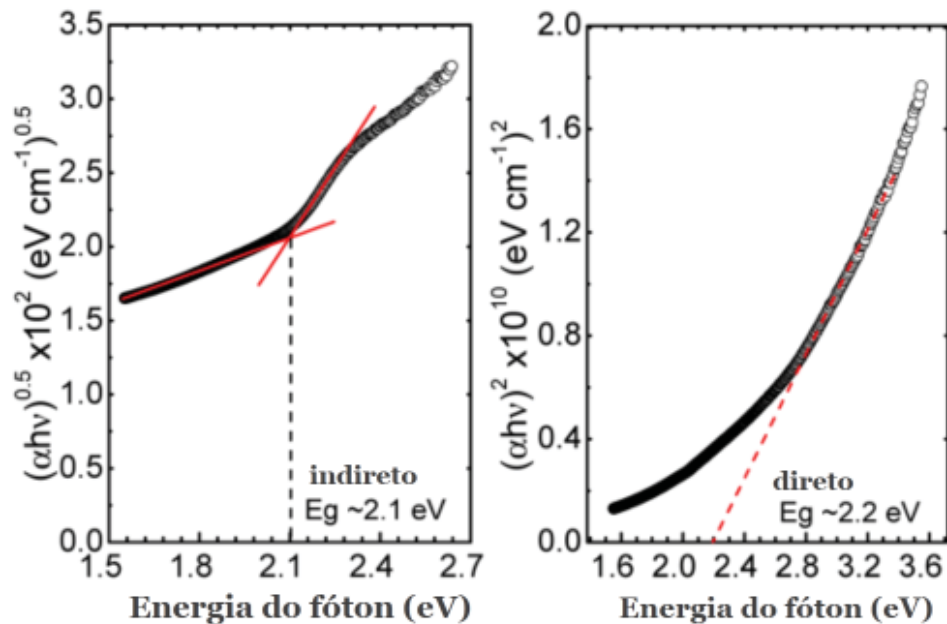
Sendo, I_0 a intensidade da radiação incidente, I_1 a intensidade de radiação após passar pela amostra, α é o coeficiente de absorção do material e l a espessura do sólido atravessada pela radiação. Posto isto, o coeficiente de absorção pode ser correlacionado com a energia de *band gap* pela equação de Tauc (Tauc et al. (1966)):

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = -\alpha_o (h\nu - E_g) \quad (4)$$

Onde, α_o é constante material (valor exponencial), n é o tipo de transição eletrônica sendo igual a 2 para transição direta e $\frac{1}{2}$ para indireta, $h\nu$ é a energia da

radiação incidente. Plotando $(\alpha h\nu)^{1/n}$ versus $h\nu$ pode-se determinar graficamente o valor de E_g conforme mostrado na FIGURA 3.

FIGURA 3 EXEMPLO DE GRÁFICO DE TAUC PLOTANDO $(\alpha h\nu)^{1/2}$ E $(\alpha h\nu)^2$ VERSUS A ENERGIA DO FÓTON E DETERMINAÇÃO GRÁFICA DE E_g PARA UM SEMICONDUTOR INDIRETO E DIRETO, RESPECTIVAMENTE.



Fonte: Adaptado de (SHINDE, GO, e LEE 2012).

As nanopartículas de semicondutores têm aplicações diversas, podendo-se destacar a oxidação foto-eletrólítica da água para geração de hidrogênio, produção de superfícies auto-limpantes, células fotovoltaicas, componentes da formulação de cosméticos e degradação de contaminantes orgânicos (BACCARO e GUTZ 2018). O processo envolvido nesta última aplicação é denominado fotocatalise heterogênea.

4.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise heterogênea é um processo oxidativo avançado (POA) no qual se emprega radiação, usualmente ultravioleta (UV), e um catalisador semiconductor, visando a geração de radicais (MALATO e SÁNCHEZ-PÉREZ, 2010).

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) podem ser definidos como processos em que são geradas espécies transitórias altamente oxidantes e pouco

seletivas, sendo a principal espécie gerada pelos SC TiO₂ e ZnO o radical hidroxila (•OH), cujo potencial de redução é de aproximadamente +2,8 V à 25 °C, o que permite transformar vários contaminantes tóxicos rapidamente (MALATO *et al.*, 2002; OLLER, MALATO e SÁNCHEZ-PÉREZ, 2010). Para se ter uma ideia, pode-se comparar a taxa de reação de decomposição promovida pelo radical •OH e pelo ozônio (O₃), um forte oxidante, frente a diferentes compostos orgânicos (Tabela 1).

TABELA 1 - COMPARAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DE DEGRADAÇÃO DE DIFERENTES COMPOSTOS ORGÂNICOS DURANTE REAÇÕES COM OZÔNIO OU COM RADICAL HIDROXILA.

Composto	Constante de velocidade k (dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	
	O ₃	•OH
Fenóis	10 ³	10 ⁹ a 10 ¹⁰
Aromáticos	1 a 10 ²	10 ⁸ a 10 ¹⁰
Cetonas	1	10 ⁹ a 10 ¹⁰
álcoois	10 ⁻² a 1	10 ⁸ a 10 ⁹
Alquenos	10 ⁻²	10 ⁶ a 10 ⁹

Fonte: SES, 1994.

Nos processos de oxidação avançada os radicais são gerados *in situ*, de forma contínua (CATALKAYA e KARGI 2008), através de reações fotolíticas, químicas ou fotoquímicas. No primeiro tipo de processo, também conhecido como fotólise direta, a radiação UV é o único agente oxidante no meio e sua eficiência é muito baixa frente aos demais processos (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Nos processos químicos, a formação de radicais ocorre pela combinação de agentes oxidantes, sendo os principais exemplos: O₃/H₂O₂, Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) e like-Fenton (cátions metálicos diferentes de Fe²⁺/H₂O₂) (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; AMAT *et al.*, 2007; CATALKAYA e KARGI, 2008).

Processos fotoquímicos, por sua vez, ocorrem pela ação da radiação UV combinada aos oxidantes químicos já mencionados, ou, ainda, a semicondutores, como o TiO₂ e o ZnO. Os principais POA fotoquímicos são O₃/UV, H₂O₂/UV, TiO₂/UV, ZnO/UV e foto-Fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV ou luz visível) (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; AMAT *et al.*, 2007; CATALKAYA e KARGI 2008).

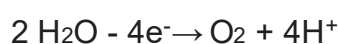
QUADRO 1 - CLASSIFICAÇÕES DOS PRINCIPAIS TIPOS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS, COM DESTAQUE OS PROCESSOS DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.

Classificação	Processos Homogêneos	Processos Heterogêneos
Processos Químicos	O ₃ /H ₂ O ₂ Fenton like-Fenton	Fenton com ferro suportado
Processos Fotoquímicos	O ₃ /UV H ₂ O ₂ /UV foto-Fenton foto-Fenton solar	Radiação solar ou UV + semicondutores como: TiO ₂ , ZnO, Fe ₂ O ₃ , WO ₃ , BiVO ₄ , CdS, SrTiO ₃ , ZnS, SnO ₂ , WSe ₂

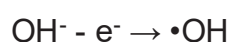
Fonte: A autora, 2021

O processo de fotocatálise heterogênea é iniciado quando a luz UV, de energia igual ou superior ao *band gap* do semicondutor, promove um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), criando-se um sítio redutor na BC (e⁻) e um sítio oxidante na BV (h⁺) (WETCHAKUN, WETCHAKUN e SAKULSERMSUK, 2019; FAGAN *et al.*, 2016). Desta maneira se forma o chamado par elétron-lacuna (e⁻/h⁺) que permite que o semicondutor atue tanto como acceptor de elétrons quanto como doador, desencadeando, assim, várias reações de oxirredução (FIGURA 4) (NAKATA e FUJISHIMA, 2012; SHAN *et al.*, 2010).

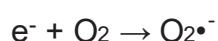
A lacuna positiva pode promover a oxidação da água e dos íons OH⁻ conforme apresentado nas reações 1 e 2, respectivamente. O elétron excitado, por sua vez, reduz moléculas de O₂ formando o ânion radical superóxido (O₂^{•-}) (reação 3), o qual pode gerar outras espécies reativas, como o radical hidróperóxido •OOH e o peróxido de hidrogênio H₂O₂ (FAGAN *et al.*, 2016; NAKATA e FUJISHIMA, 2012; SHAN *et al.*, 2010).



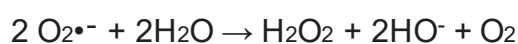
Reação 1



Reação 2



Reação 3

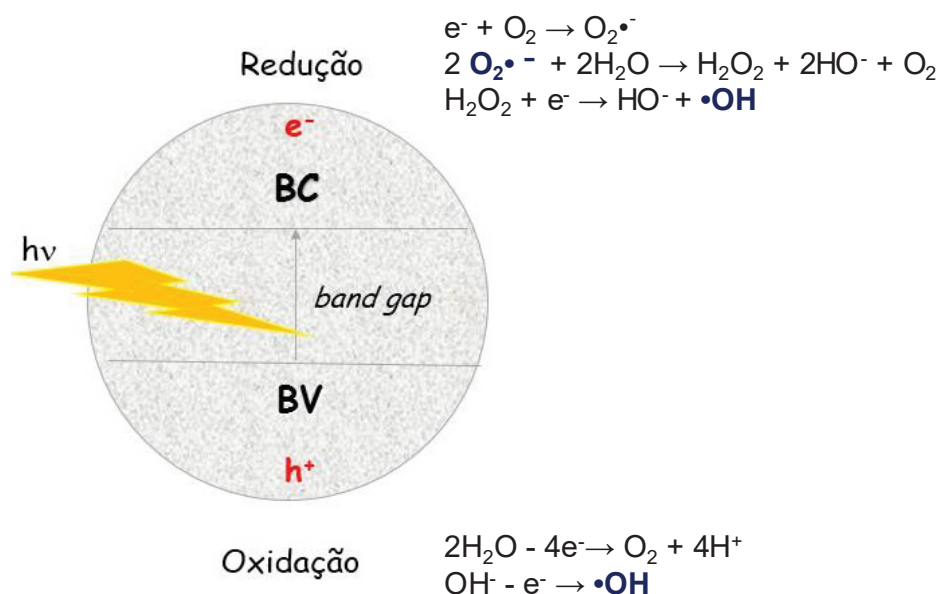


Reação 4



Reação 5

FIGURA 4 - ESQUEMA DO PROCESSO FOTOCATALÍTICO NA SUPERFÍCIE DE UM SEMICONDUTOR EM MEIO AQUOSO APÓS ABSORÇÃO DE RADIAÇÃO $h\nu \geq E_g$.



Fonte: Adaptado de NAKATA e FUJISHIMA, 2012.

Todas as espécies produzidas na fotocatalise, incluindo a lacuna (h^+), podem reagir diretamente com o contaminante alvo, convertendo-o quimicamente em moléculas intermediárias ou mineralizando por completo, como é mais desejável.

Dentre os semicondutores utilizados em fotocatalise, o TiO_2 aparece como grande destaque, em função de características como alta eficiência fotocatalítica, estabilidade, baixo custo e menor toxicidade frente a outros fotocatalisadores (LEARY e WESTWOOD, 2011; SHAN *et al.*, 2010). A fase mais fotoativa do TiO_2 , a anatase, apresenta *band gap* em torno de 3,2 eV, correspondente à energia da fração UV-A (380 nm) que equivale a apenas 5 % do espectro solar (FUJISHIMA *et al.*, 2007, LEARY e WESTWOOD, 2011). Outro semicondutor bastante aplicado em fotocatalise é o óxido de zinco. O ZnO possui *band gap* no valor de 3,37 eV (364 nm) mas também apresenta absorção no violeta à temperatura ambiente (CHOI, KANG e OH, 2012). Embora o ZnO absorva uma fração maior do espectro solar, o que diminui a necessidade de fontes artificiais de energia, sua eficiência fotocatalítica é menor que do TiO_2 pelo fato de ser um semicondutor direto, por isso, muitas vezes é necessário o emprego de um agente sequestrante de elétrons, de maneira a evitar recombinação

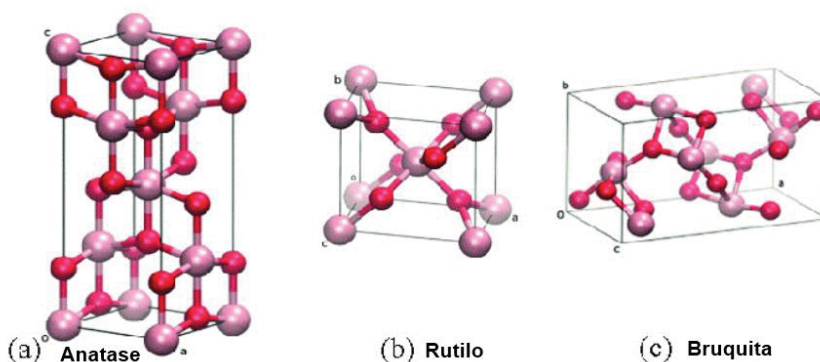
do par elétron-lacuna (FAGAN *et al.*, 2016; NAKATA e FUJISHIMA, 2012; SHAN *et al.*, 2010; LEARY e WESTWOOD, 2011; FUJISHIMA *et al.*, 2006).

Na literatura é amplamente relatado que para diminuir os custos da implementação da fotocatalise heterogênea em sistemas de grande escala é necessário reduzir a necessidade de fontes artificiais de radiação, de agentes sequestrantes de elétrons (como O_2) e facilitar a recuperação do catalisador nanométrico (FAGAN *et al.*, 2016; NAKATA e FUJISHIMA, 2012; SHAN *et al.*, 2010; LEARY e WESTWOOD, 2011; FUJISHIMA *et al.*, 2006), por isso muitos estudos têm sido realizados para superar estes gargalos da técnica.

4.2.1 FOTOCATALISADORES DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

O TiO_2 é conhecido em três formas cristalinas: anatase, rutilo e bruquita (FIGURA 5). A anatase e o rutilo apresentam célula unitária formada por um átomo de titânio coordenado a seis átomos de oxigênio em configurações octaédricas, no entanto, a anatase é termodinamicamente menos estável, apresenta mais defeitos e menor cristalinidade que o rutilo. Na célula unitária da bruquita cada átomo de titânio encontra-se coordenado por seis átomos de oxigênio não exatamente equivalentes, em uma configuração ortorrômbica (ZARBIN, AND PERALTA-ZAMORA 2013; QOURZAL *et al.* 2005; HERRMANN 1999).

FIGURA 5 - FORMAS ESTRUTURAIS MAIS COMUNS PARA O TiO_2 (A) ANATASE, (B) RUTILO E (C) BRUQUITA.



Fonte: Adaptado de Scarpelli *et al.* 2018

A bruquita é encontrada naturalmente, mas diferentemente das outras formas, é difícil de ser sintetizada. Também é menos estável que o rutilo, e assim como a

anatase, pode ser convertida em rutilo em temperaturas entre 600 – 800 °C. A temperatura de conversão depende de muitos fatores, como tamanho de partícula, tipo de precursor de TiO₂ e outras condições experimentais (GOUMA e MILLS 2001)

As energias de *band gap* da anatase, broquita e rutilo são 3,2 eV, 3,1 eV e 3,0 eV, respectivamente. Apesar de possuir o maior valor de *band gap*, a anatase é relatada como a mais fotoativa, em razão dos seus defeitos estruturais, geralmente vacâncias de oxigênio, que funcionam como sítios ativos para reações (GORDON *et al.* 2012) e também, por ser a única dentre os três polimorfos cujas transições eletrônicas são indiretas, o que minimiza a recombinação do par e⁻/h⁺, como explicado anteriormente.

O rutilo exibe alta mobilidade de cargas devido a sua maior cristalinidade, o que é uma característica desfavorável para uso em fotocatalise (GORDON *et al.* 2012), no entanto, quando combinado a anatase tende a tornar o processo mais eficiente do que quando utilizado qualquer um dos polimorfos individualmente (SCANLON *et al.* 2013). O TiO₂, comercial P25 Degussa, por exemplo, tem a composição em massa de 80 % anatase e 20 % rutilo. Segundo (SCANLON *et al.* 2013) o mecanismo mais aceito atualmente é de que os elétrons inicialmente foto gerados pelo rutilo (que possui menor Eg) são transferidos da sua BC para a BC da anatase. O decaimento para um estado de menor energia ocorre por transição indireta para a BV da anatase, e por fim, os elétrons podem ser reinjetados na BV do rutilo, reiniciando o processo (

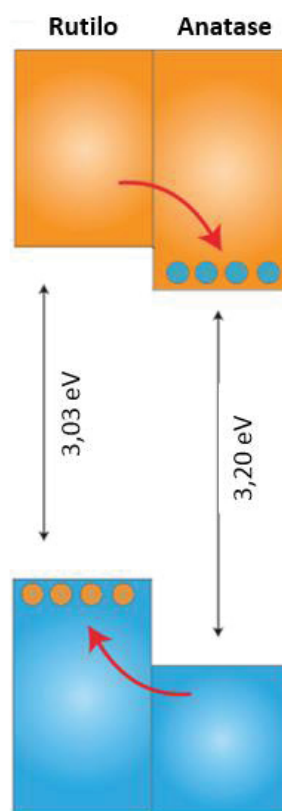
Outras características do TiO₂ de grande relevância são sua estabilidade em uma ampla faixa de pH, baixa toxicidade e alto índice de refração (anatase: 2,45, rutilo: 2,70), o que favorece sua aplicação como componente de tintas e superfícies auto-limpantes. Também é utilizado na produção de sensores, cerâmicas e fotocatalisadores, como neste estudo. Suas principais limitações são a rápida recombinação de cargas, que apesar de ser maior que muitos outros semicondutores ainda requer melhorias, e a absorção de radiação limitada a região do ultravioleta (GORDON *et al.* 2012).

FIGURA 6).

Outras características do TiO₂ de grande relevância são sua estabilidade em uma ampla faixa de pH, baixa toxicidade e alto índice de refração (anatase: 2,45, rutilo:

2,70), o que favorece sua aplicação como componente de tintas e superfícies autolimpantes. Também é utilizado na produção de sensores, cerâmicas e fotocatalisadores, como neste estudo. Suas principais limitações são a rápida recombinação de cargas, que apesar de ser maior que muitos outros semicondutores ainda requer melhorias, e a absorção de radiação limitada a região do ultravioleta (GORDON *et al.* 2012).

FIGURA 6 MECANISMO PROPOSTO PARA ALINHAMENTO DE BANDAS DA ANATASE E RUTILO.



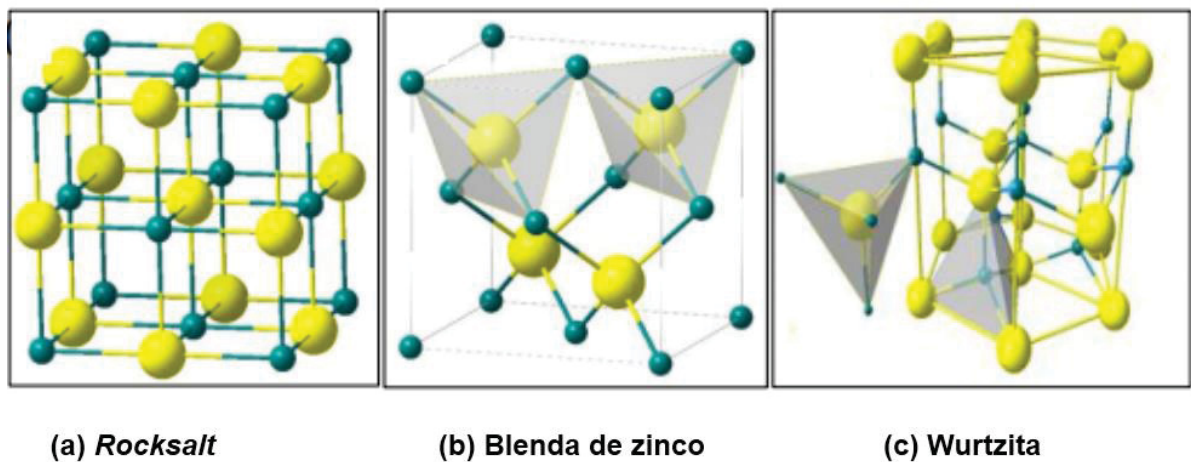
Fonte: Adaptado de SCANLON *et al.* 2013.

4.2.2 FOTOCATALISADORES DE ÓXIDO DE ZINCO

O óxido de zinco pode cristalizar-se em três formas alotrópicas: sal-gema (também chamada de estrutura tipo NaCl ou *rocksalt*), blenda de zinco e wurtzita. Como pode ser visto na FIGURA 7, na estrutura sal gema, cada átomo de zinco está coordenado por seis átomos de oxigênio e vice-versa, formando octaedros. Cada

célula unitária é formada a partir de um arranjo cúbico de face centrada CFC, representado na FIGURA 7a por átomos de zinco nos vértices do cubo e no centro de cada face, enquanto o oxigênio localiza-se nos centros do cubo e de cada aresta (ÖZGÜR, AVRUTIN, e MORKOÇ 2018; MORKOÇ e Özgür 2008; ONG, NG, e MOHAMMAD 2018). A estrutura em que os oxigênios estão localizados nos centros das faces é equivalente a representada.

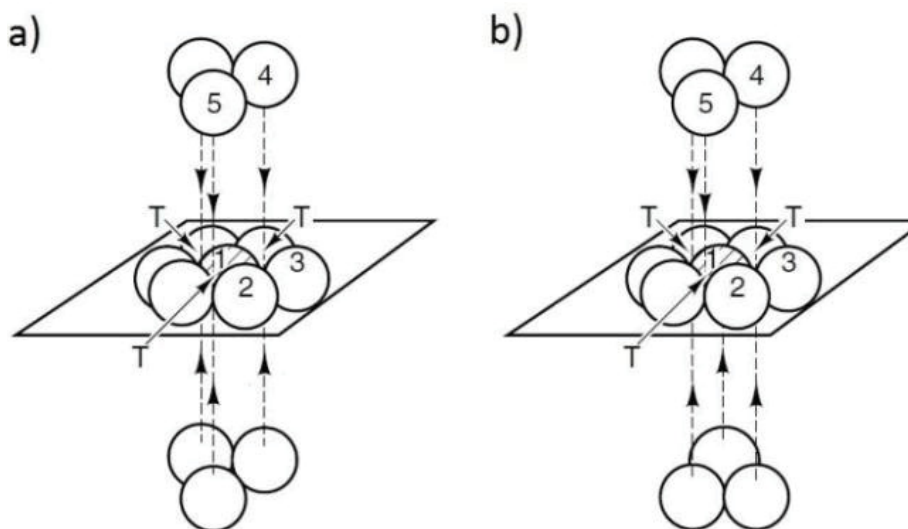
FIGURA 7 - FORMAS ESTRUTURAIS MAIS COMUNS PARA O ZNO (A) ROCKSALT, (B) BLENDA DE ZINCO E (C) WURTZITA.



Fonte: adaptado de Ong, Ng, e Mohammad 2018.

A blenda de zinco e wurtzita são ambas tetraédricas, sendo que a diferença entre elas se dá no ângulo de ligação com o vizinho mais próximo e, consequentemente, no empilhamento dos planos. Na wurtzita o empilhamento segue a sequência ABABAB, gerando uma estrutura hexagonal compacta, já na blenda de zinco o empilhamento é do tipo ABCABC, formando uma estrutura cúbica compacta (ÖZGÜR, AVRUTIN, e MORKOÇ 2018; MORKOÇ e Özgür 2008).

FIGURA 8 ESQUEMA DE EMPILHAMENTO DE PLANOS NAS ESTRUTURAS DO ZnO (A) WURTZITA E (B) BLENDA DE ZINCO, ONDE T REPRESENTA OS SÍTIOS TETRAÉDRICOS.



Fonte: adaptado de BURGESS e TWIGG 2006.

O polimorfo termodinamicamente mais estável nas condições ambientais é a wurtzita, razão pela qual a maior parte dos estudos de fotocatalise com ZnO utilizam essa fase. Esta pode ser convertida na forma sal gema sob alta pressão (> 10 GPa). Sua coordenação tetraédrica é típica de ligação covalente sp^3 , no entanto, apresenta ionicidade na fronteira entre material covalente e iônico (BAK *et al.* 2008).

Uma desvantagem do ZnO é sua dissolução em condições fortemente ácidas (abaixo de pH 3,5, aproximadamente) e precipitação em pH acima de pH 13 (SIVAKUMAR, SHANTHI, e SAMUEL 2000). Além disso, como mencionado anteriormente, sua mobilidade eletrônica é muito elevada ($205 - 400 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) em comparação, por exemplo, ao TiO_2 (anatase $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (BAK *et al.* 2008).

Como características favoráveis, apresenta alta estabilidade térmica e mecânica. Ademais, o *band gap* da wurtzita é próximo a 3,37 eV, então sua absorção máxima ocorre em torno de 370-380 nm, mas também absorve de forma significativa na faixa do violeta (KHOMCHENKO *Et al.* 2019). Além destas propriedades, as nanopartículas de ZnO possuem alta energia de ligação do éxciton (60 meV à temperatura ambiente) e alta emissão excitônica. Quando excitadas com radiação UV, exibem duas bandas de emissão, uma em torno de 389 nm, gerada pelo efeito excitônico de recombinação $\tilde{e}/h^+$, e a outra na região do visível, na faixa do verde ao amarelo, resultante de defeitos como vacâncias de zinco e oxigênio (KLINGSHIRN *et al.* 2007).

Graças a estas características o ZnO tem sido aplicado em *lasers*, células solares, filmes e tecidos bloqueadores de radiação UV, protetor solar, fotocatalise heterogênea, etc.

4.2.3 APLICAÇÃO DA FOTOCATÁLISE PARA A DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS EMERGENTES

Há vários estudos recentes orientados à utilização da fotocatalise como alternativa para a degradação de poluentes emergentes, os quais são bem documentados em trabalho de revisão realizado por Fagan *et al.* (2016).

O termo contaminante emergente se refere à compostos cujos limites máximos de concentração em águas de abastecimento e efluentes ainda não foram estabelecidos, mas que geram preocupação com relação aos possíveis efeitos adversos para o ecossistema e para a vida humana (TAHERAN *et al.*, 2018; CAMPANHA *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2014; PAL *et al.*, 2014; SILVA e COLLINS, 2011). Uma das razões que justifica a inexistência de limites de concentração em águas naturais para esses compostos é a falta de conhecimento a respeito de suas fontes, comportamento no ambiente, distribuição e parâmetros ecotoxicológicos (NAIDU *et al.*, 2016; BOGER *et al.*, 2015).

São considerados emergentes uma grande variedade de compostos, incluindo hormônios endógenos e sintéticos, fármacos de uso humano e veterinário, produtos de higiene pessoal, pesticidas, além de muitos outros compostos de fonte industrial, agrícola e de atividades de consumo (NAIDU *et al.*, 2016; CAMPANHA *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2014; PAL *et al.*, 2014). Esta última, tem se tornado uma fonte cada vez mais relevante de contaminação, uma vez que é dispersa, não controlada e diária (BRAVO, 2009).

Dentre os contaminantes ambientais considerados emergentes, os fármacos têm recebido atenção especial (NAIDU *et al.*, 2016; SANGION e GRAMÁTICA, 2016), em razão da grande variedade de compostos disponíveis, do seu elevado consumo e da consequente liberação periódica no esgoto doméstico, a partir do qual se dispersam no meio ambiente (NAIDU *et al.*, 2016; TORRES *et al.*, 2012). Em função da sua bioatividade, referidos compostos podem manifestar toxicidade crônica em organismos aquáticos, mesmo em concentrações inferiores a 1 ng L⁻¹ (NAIDU *et al.*, 2016; SANGION e GRAMÁTICA, 2016; KLAIVARIOTI, MANTZAVINOS e KASSINOS,

2009). Sendo assim, muitos estudos já foram realizados aplicando a fotocatalise heterogênea para degradação de fármacos em escala de laboratório (ALALM *et al.*, 2016; PAPAMIJA e SARRIA, 2010; CRUZ *et al.*, 2010; KLAVARIOTI, MANTZAVINOS E KASSINOS, 2009).

4.2.3.1 A PROBLEMÁTICA DOS ANTIBIÓTICOS EM AMBIENTES AQUÁTICOS E SISTEMAS DE TRATAMENTO

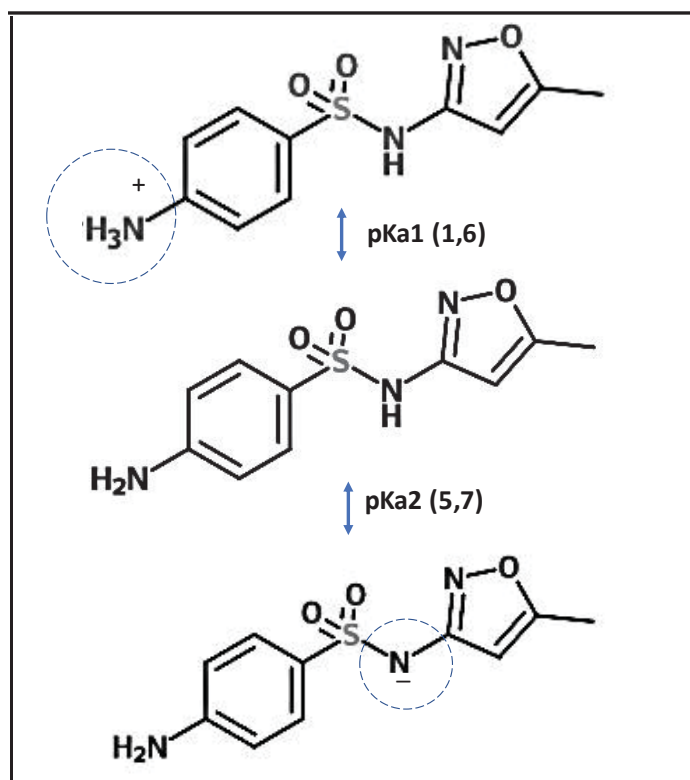
A presença de antibióticos em águas é bastante estudada, pois pode levar ao desequilíbrio da microbiota aquática e, eventualmente, à geração de bactérias altamente resistentes (BUSFIELD, 2015; SILVA e COLLINS, 2011).

Grande parte dos sistemas convencionais de tratamento de águas é fundamentada no uso de processos de degradação biológica (aeróbia ou anaeróbia), os quais usualmente permitem uma eficiente degradação de compostos orgânicos biodegradáveis. Por outro lado, a eficiência de degradação é bastante baixa frente a compostos de menor biodegradabilidade ou que apresentam toxicidade aos microrganismos que participam no processo (PEREIRA *et al.*, 2009; JANA *et al.*, 2010), como é o caso dos antibióticos.

- Sulfametoxazol

O sulfametoxazol ($C_{10}H_{11}N_3O_3S$, 4-Amino-N-(5-metil-3-isoxazolil)benzenossulfonamida, CAS 723-46-6), é um antibiótico de amplo espectro que figura entre os mais consumidos no Brasil, principalmente para tratar infecções respiratórias, gastrointestinais e urinárias (TAVARES *et al.*, 2008). Embora o uso de sulfonamidas tenha sido restringido em muitos países, em razão de favorecer a resistência a antibióticos, este tipo de fármaco costuma ser detectado em concentrações relativamente elevadas em efluentes de estações de tratamento de esgoto e em águas superficiais e subterrâneas em diversas regiões do mundo, principalmente em função do seu uso veterinário (VILA-COSTA *et al.*, 2017).

FIGURA 9 – FÓRMULA ESTRUTURAL DO SULFAMETOXAZOL EVIDENCIANDO EQUILÍBRIO ÁCIDO-BASE.



Fonte: O autor, 2021.

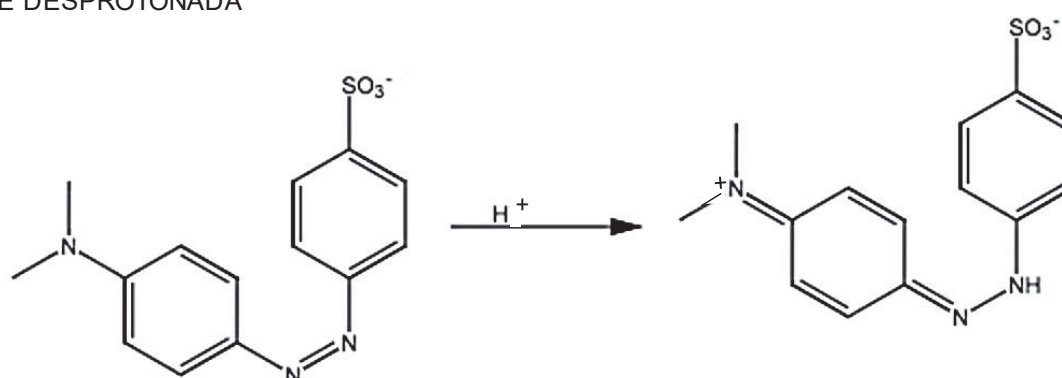
4.2.3.2 CORANTES EM ÁGUAS E SISTEMAS DE TRATAMENTO

A grande preocupação com degradação de corantes é bem conhecida e muito estudada. Dos efluentes contaminados com corantes, cerca de 50 % são por corantes do tipo azo, assim chamados por conterem um ou mais grupos azo $-\text{N}=\text{N}-$ ligados a anéis aromáticos. Há atualmente uma maior e diversificada demanda por corantes sintéticos, o que é motivo de preocupação, pois muitos estudos indicam que essas substâncias são potencialmente tóxicas e carcinogênicas (BALAKRISHNAN *et al.* 2016; ZEINER, REZIC e STEFFAN 2006). Os corantes reativos apresentam uma estrutura química complexa e são resistentes à degradação biológica, o que dificulta a remoção de cor dos efluentes. A maior parte dos corantes sintéticos é empregada na indústria têxtil, mas as indústrias de papel, couro, alimentos, cosméticos, gráfica e fotográfica também são importantes consumidoras (BALAKRISHNAN, *et al.*, 2016).

- Alaranjado de metila

O alaranjado de metila (AM – CAS 547-58-0), é um corante azo de fórmula molecular $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$, frequentemente utilizado como contaminante modelo para testes de degradação devido a sua estabilidade a variáveis como luz e temperatura. É usado como indicador ácido-base, devido ao seguinte mecanismo de protonação/desprotonação (FIGURA 10- FÓRMULA ESTRUTURAL DO ALARANJADO DE METILA NAS FORMAS PROTONADA E DESPROTONADA).

FIGURA 10- FÓRMULA ESTRUTURAL DO ALARANJADO DE METILA NAS FORMAS PROTONADA E DESPROTONADA



Fonte: O autor, 2021.

A forma protonada, é ácida e de coloração vermelha, enquanto a forma desprotonada (base conjugada) é de cor amarela.

GE *et al.* (2009) avaliaram a degradação do AM em diferentes condições de pHs por compósitos ZnO/TiO₂ preparados por método solvotérmico e precipitação ultrassônica seguido por tratamento térmico. Em pH 2,0, a eficiência de degradação em 60 min (98,13 %) foi superior a pH 6,0 (87,68 %) e pH 11,0 (85,14 %).

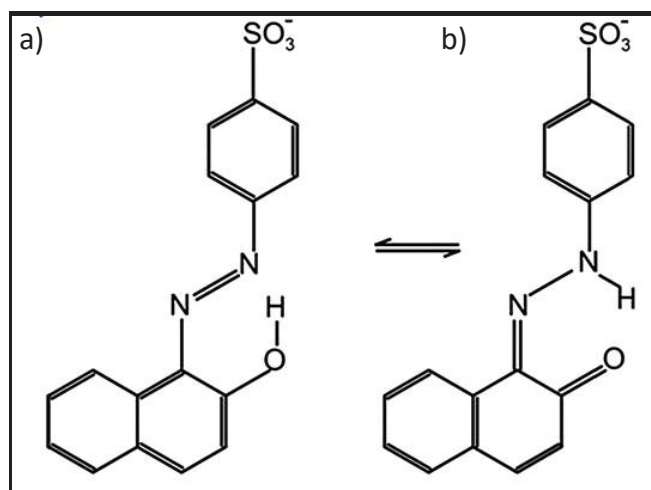
Recentemente, (ZHOU *et al.* 2021), desenvolveram catalisadores de microesferas magnéticas tridimensionais (3D) dopadas com N@TiO₂ com uma arquitetura porosa (N-doped MCMs@TiO₂), as microesferas foram preparadas a partir da biomassa de quitina. Sob as condições otimizadas, o material adsorveu 40,15 % do alaranjado de metila no escuro após 40 min e degradou 74,37 % em 2h de tratamento sob irradiação UV.

- Alaranjado ácido 7

O alaranjado ácido 7 (sigla AO7, do inglês *acid orange 7*), é frequentemente utilizado como contaminante modelo para testes de degradação devido a sua

estabilidade a variáveis como luz e temperatura. Na FIGURA 11 é apresentada as duas possíveis estruturas do AO7: a forma hidrazona, estável em fase sólida, e seu tautômero, a forma azo, formada em solução devido a transferência intramolecular de próton, ambas estão presentes em solução (SHAFIA *Et al.* 2016).

FIGURA 11 – FÓRMULA ESTRUTURAL DO ALARANJADO ÁCIDO 7 NAS FORMAS (A) HIDRAZONA E (B) AZO.



Fonte: Adaptado de SHAFIA *et al.* 2016.

Han *et al.* (2018) utilizando $\text{Fe}^{3+}\text{-TiO}_2$ ($0,5 \text{ g L}^{-1}$) conseguiram a completa degradação e 91 % de mineralização deste corante (50 mg L^{-1}) em um processo induzido por radiação UV com duração de 2,5 horas. Resultados ainda mais satisfatórios foram alcançados por (LONG *et al.* 2017) que sintetizaram nanocompósitos de TiO_2 com óxido de grafeno e degradaram mais de 95 % do AO7 em 20 min nas condições otimizadas (10 mg L^{-1} de AO7 e 163 mg L^{-1} de fotocatalisador), também sob radiação UV.

A degradação promovida pelo ZnO e seus compósitos também já foi avaliada. (RUAN *et al.* 2020A) comparou a eficiência do ZnO puro com a de heterojunções de ZnO/CuO. O melhor resultado foi 80,5 % de remoção de AO7 promovida pelo compósito contendo 2 % de CuO, enquanto para o ZnO puro foi apenas 47,8 % (AO7 5 mg L^{-1} , catalisador $0,1 \text{ g L}^{-1}$ e tempo de 120 min). Em estudo com ZnO suportado em carvão ativado granular, houve mineralização de 83 % do corante e 91 % de descoloração após 60 min de tratamento, as concentrações de contaminante e de catalisador foram 50 mg L^{-1} e $0,5 \text{ g L}^{-1}$, respectivamente (LIU *et al.* 2018). Estes

resultados confirmam a grande vantagem do uso de semicondutores dopados ou associados a outros materiais, em especial aos carbonáceos.

4.3 NOVA TENDÊNCIA EM FOTOCATÁLISE: catalisadores suportados em materiais carbonáceos

Nos últimos anos, notáveis esforços têm sido realizados para contornar os inconvenientes que dificultam a implementação de processos fotocatalíticos em larga escala. Assim, se propõem fotocatalisadores que, além de grande eficiência, satisfaçam condições básicas relacionadas com estabilidade, ausência de toxicidade e baixo custo, tanto do material, quanto do sistema necessário para seu funcionamento. Em uma frente de trabalho, busca-se o desenvolvimento de nanopartículas de TiO_2 e ZnO suportadas, o que viabilizaria o estabelecimento de sistemas de tratamento contínuo. Com este objetivo, estudos já relataram o uso dos mais diversos tipos de suporte, tais como vidro, sílica gel, metal, cerâmica, polímeros, fibra óptica, argilas de alumina, celulose e muitos outros (BAEK *et al.*, 2013; SHAN *et al.*, 2010).

Outra frente de grande apelo científico tem sido a ampliação da absorção na região visível, de forma que possibilite o aproveitamento da radiação solar de forma eficiente (WETCHAKUN, WETCHAKUN E SAKULSERMSUK, 2019). Para alcançar esse objetivo é preciso realizar modificações dos estados energéticos de superfície, via dopagem ou criando-se defeitos e estados de desordem (SANDRI *et al.*, 2017; NAKATA e FUJISHIMA, 2012).

A combinação das NP de óxidos metálicos com materiais carbonáceos tem possibilitado o desenvolvimento de fotocatalisadores com propriedades melhoradas, diferentes dos componentes individuais. Uma ampla variedade de materiais já foram testados para produção de híbridos a base de carbono com TiO_2 ou ZnO , como negro de fumo, grafite, carvão ativado, nanotubos de carbono, fulereno, grafeno e óxido de grafeno (WANG *et al.*, 2018; FAGAN *et al.*, 2016; TAN *et al.*, 2016; FALLA *et al.*, 2014; COSTA, ZARBIN e ZAMORA, 2013; BAEK *et al.*, 2013; SHAN *et al.*, 2010). Alguns desses estudos revelam facilidade de recuperação do fotocatalisador, e a grande maioria, uma significativa melhora da atividade fotocatalítica (FAGAN *et al.*, 2016; LEARY e WESTWOOD, 2011). Tal benefício costuma ser associado a efeitos sinérgicos característicos desta associação, que se relacionam com: (i) o aumento da

absorção luminosa na região visível, (ii) o favorecimento do processo de separação de cargas, em razão da matriz carbonácea permitir o escoamento de elétrons, e (iii) a aproximação entre os radicais gerados e os compostos alvo, devido a adsorção prévia dos contaminantes na superfície do material carbonáceo (FAGAN *et al.*, 2016; MATOS, 2015; LEARY e WESTWOOD, 2011).

A desvantagem desses compósitos é o elevado custo e complexo processo de preparação de grande parte dos materiais de carbono. Como alternativa, (T. CHEN *et al.* 2016) sintetizou compósitos de ZnO com carbono amorfo (C@ZnO), gerado por meio da carbonização hidrotérmica da glicose. Em comparação ao ZnO puro, a intensidade da fotoluminescência das nanoestruturas C@ZnO diminuiu nas regiões de luz visível, devido a absorção efetiva pelo carbono amorfo. Além disso, o C@ZnO apresentou maiores capacidades de adsorção e de degradação do corante laranja de metila em relação ao semicondutor puro. O estudo também mostrou que a eficiência do compósito se manteve mesmo após cinco ciclos indicando boa estabilidade.

Dentre os diversos materiais carbonáceos existentes, o *biochar*, também chamado de biocarvão, merece destaque, devido ao seu baixo custo e boa capacidade de sorção, bem como, por representar uma alternativa viável para o aproveitamento de uma grande variedade de resíduos florestais, agrícolas e urbanos (DOUMER *et al.*, 2015; AHMAD *et al.*, 2012). A este respeito é interessante salientar que, de acordo com a *International Biochar Initiative* (IBI), existe uma previsão de que no ano de 2050 cerca de 80 % dos resíduos florestais sejam transformados em *biochar* (DOUMER *et al.*, 2015).

4.4 BIOCHAR

O *biochar* é um sólido proveniente da conversão térmica de biomassa, sob condições limitadas de oxigênio. As características e proporção em que é gerado dependem da biomassa de origem e do processo térmico empregado. Mas como característica comum a todos os *biochars* tem-se a alta concentração de carbono e muitos anéis aromáticos. Seus constituintes básicos são: carbono, matéria volátil, umidade e cinzas (TABELA 1) (LEHMANN e JOSEPH 2012).

TABELA 2 - PERCENTUAL EM MASSA DOS PRINCIPAIS CONSTITUINTES DO *BIOCHAR*.

Constituinte	Porcentagem em massa (%)
Carbono fixo	50 – 90
Compostos voláteis	0 – 40
Água	1 – 15
Cinzas	0,5 – 5

Fonte: Adaptado de LEHMANN e JOSEPH 2012.

Uma das grandes vantagens de utilizar o *biochar* como suporte é aproveitar biomassas orgânicas residuais de processos agrícolas, industriais ou urbanos. Na literatura os processos térmicos que geram *biochar* a partir de biomassa são geralmente classificados em: hidrotérmico, pirólise e gaseificação, o que todos têm em comum é o fato de serem produzidos na ausência ou baixas concentrações de oxigênio. Durante a produção do *biochar*, outros dois produtos podem ser formados em diferentes quantidades, o bio-óleo e o bio-gás.

No processo hidrotérmico, a biomassa úmida é aquecida sob alta pressão, de forma que a água tenha comportamento de fluido subcrítico. Nessas condições a polaridade da água é diminuída consideravelmente, tornando-se praticamente apolar, o que facilita a volatilização de compostos orgânicos da biomassa. As temperaturas usadas variam geralmente entre 100 e 300 °C, gerando o *biochar* como produto majoritário (em torno de 80 %), o qual é bastante funcionalizado pois preserva grande parte de componentes da biomassa (LEHMANN e JOSEPH 2012; NOVOTNY *et al.* 2015).

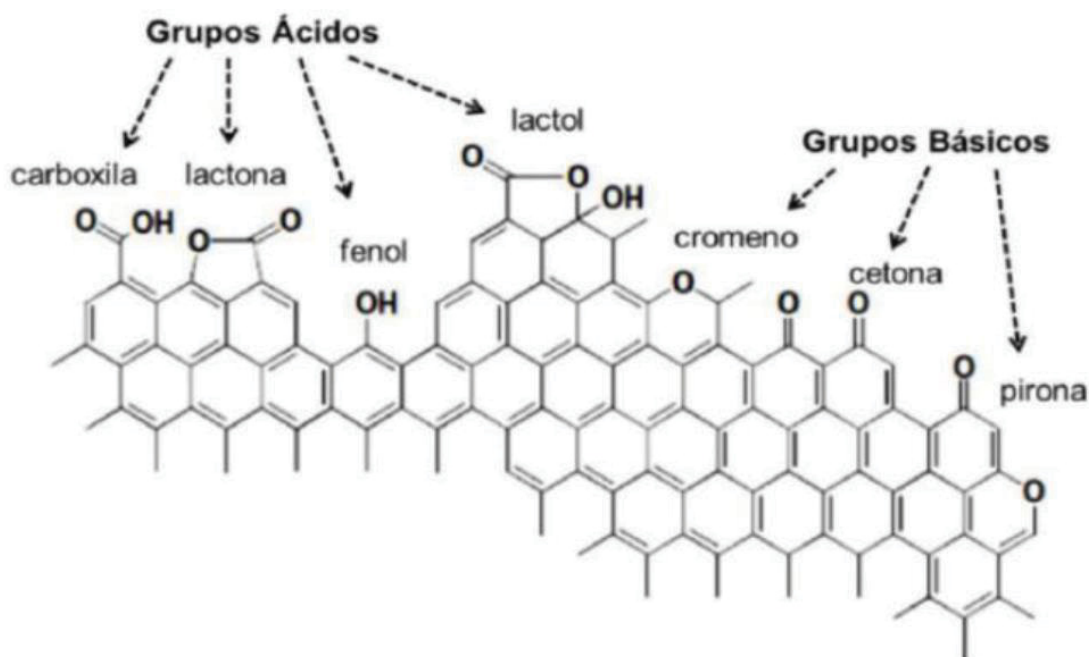
De modo geral, a pirólise ocorre entre 300 e 900 °C e é subdividida em pirólise lenta e rápida. Denomina-se pirólise lenta, quando a taxa de aquecimento é baixa (menor que 10 °C min⁻¹), promovendo uma carbonização em etapas o que favorece rearranjos e diminui a formação de compostos voláteis, sendo este o processo mais utilizado para produção de *biochar* (em média 35 % do produto). A pirólise rápida, por sua vez, é um processo em que a taxa de aquecimento é bastante elevada e normalmente ocorre em temperaturas acima de 500 °C, visto que o objetivo principal desse processo é a produção de bio-óleo (75 %). O *biochar* surge como um subproduto (~12 %) e tende a apresentar alta porosidade e área superficial específica, além de baixas razões atômicas H/C e O/C, já que praticamente todos os grupos oxigenados e cadeias alifáticas são volatilizados e transformados em óleo ou gás.

Por último, a gaseificação envolve um conjunto amplo de tecnologias, mas de forma simplificada, ocorre em temperaturas elevadas (700-900 °C) e procede à pirólise rápida, com o intuito de gerar gases, sendo N₂, H₂, CO, CO₂, CH₄ os mais comuns.

Dando um pouco mais de enfoque à pirólise lenta, processo utilizado neste estudo, é possível modular as características do material desejado variando parâmetros como a temperatura máxima de pirólise e tempo de aquecimento após atingir esta temperatura. Por exemplo, se considerada uma biomassa vegetal lignocelulósica, pirolisada em temperaturas brandas, espera-se a formação de um material predominantemente amorfo, com anéis aromáticos bem funcionalizados (geralmente grupos oxigenados), hidrofílico e com área superficial e porosidade maior que da matéria prima.

A medida que se aumenta a temperatura ocorre a volatilização de grupos oxigenados (ex: ácidos carboxílicos, ésteres e fenóis) e de hidrocarbonetos, por isso as razões O/C e H/C, tendem a diminuir, gerando *biochars* com maiores aromaticidade e hidrofobicidade. Também há tendência em aumentar ainda mais a área superficial específica. Além disso, a maior parte dos grupos orgânicos contendo N- e S- volatilizam entre 200 e 375 °C, portanto, *biochar* obtido em alta temperatura tem maior escassez desses elementos. As variações térmicas podem resultar também em diferentes pH de superfície uma vez que os grupos ácidos do *biochar* como lactonas, ácidos carboxílicos e fenóis são mais suscetíveis a degradação térmica que os alcalinos, como cromeno, pirona e cetona (CHAN e XU 2009). Montes-Morán *et al.* (2004) fizeram uma representação do *biochar*, destacando algumas funções ácidas e básicas comumente encontradas neste material (FIGURA 12).

FIGURA 12 - REPRESENTAÇÃO DO *BIOCHAR* DESTACANDO OS PRINCIPAIS GRUPOS FUNCIONAIS QUE PODEM ESTAR PRESENTES.



Fonte: MONTES-MORÁN *et al.* (2004).

Acima de 600 °C também começam a surgir cristalinicos turbostráticos, que são região mais alinhadas, semelhantes a folhas de óxido de grafeno, mas estas coexistem com carbono amorfo. Elevados tempos de residência também podem favorecer o aparecimento destas estruturas (NETHERTON 2013).

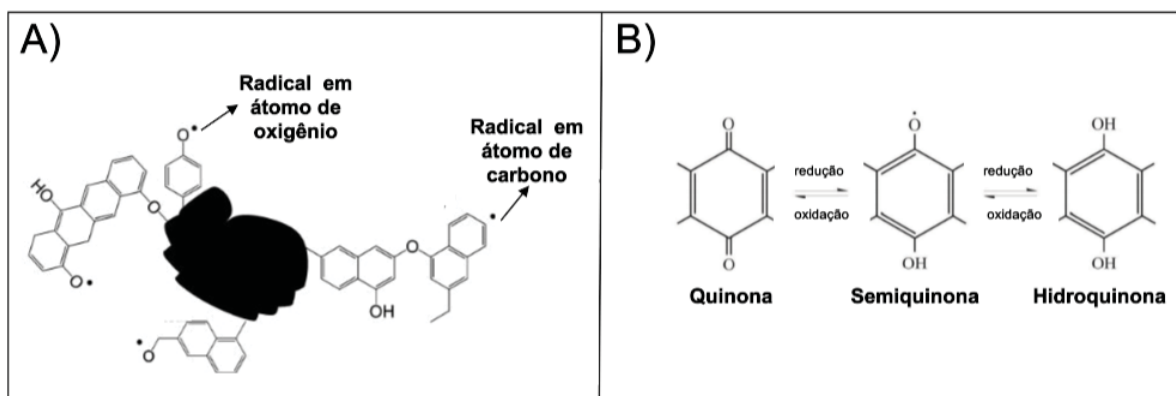
O teor de cinzas é um indicativo dos constituintes minerais do *biochar*, como os elementos K, Na, Mg, Al, Si, além de seus sais e óxidos, e uma vez que estes não são volatilizados facilmente, é frequente o aumento de cinzas em *biochars* produzidos em temperaturas elevadas. No entanto, as cinzas dependem mais da composição da biomassa do que da temperatura (NOVOTNY *et al.* 2015).

As concentrações de C, H e O da biomassa de origem podem influenciar na aromaticidade e hidrofilicidade/hidrofobicidade do material preparado. Por exemplo, a presença de heteroátomos como N, P e S, bem como espécies metálicas como Fe e Cu do vegetal, quando incorporados ao *biochar*, podem favorecer a remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos, como mostrado em alguns estudos (X. LI *et al.* 2020; LV *et al.* 2020; SUN *et al.* 2019; WANG *et al.* 2018).

Na pesquisa de ZHAO *et al.* (2013), as propriedades do *biochar* mais afetadas pelo tipo de biomassa foram o carbono orgânico total, carbono fixo e elementos minerais, enquanto que o tratamento térmico influenciou na área e pH de superfície.

Outra característica interessante do *biochar* é a presença de radicais orgânicos (fig. 13 a), formados pela quebra hemolítica de ligações químicas durante a pirólise. Estes radicais são geralmente centrados em átomos de oxigênio ou de carbono. Um dos tipos de radicais centrado em átomos de oxigênio é a semiquinona, estudos mostram que este radical contribui para a capacidade catalítica do *biochar*, uma vez que pode promover a geração de $\cdot\text{OH}$ em água (LIAO *et al.*, 2014) e transformação de $\text{O}_2^{\cdot-}$ em $\cdot\text{OH}$ (FANG ET. AL., 2014; ZHU *et al.*, 2020). A formação destes radicais ocorre preferencialmente em temperaturas moderadas e diminui em altas temperaturas, devido à perda de grupos fenólicos (BÄHRLE *et al.* 2014). Além disso, tem papel importante nas reações redox pois o radical semiquinona tende a estabilizar-se por oxidação, formando quinonas ou redução, formando hidroquinona (Fig. 13 b).

FIGURA 13 A) REPRESENTAÇÃO DO *BIOCHAR* DESTACANDO A PRESENÇA DE RADICAIS ORGÂNICOS. B) ESTABILIZAÇÃO DO RADICAL SEMIQUINONA POR RESSONÂNCIA.



Fonte: adaptado de Chakarawet, Harris, and Long 2020.

Os radicais orgânicos centrados em átomos de carbono são formados mesmo em condições brandas, mas ao contrário das semiquinonas aumentam sua concentração em altas temperaturas (LIAO *et al.* 2014; MATOS *et al.* 2014). CHEN *et al.*, (2018) propôs diferentes mecanismos de desnitrificação (conversão de N_2O a N_2) em solo promovidos pelo *biochar* e atribuiu aos grupos fenólicos a função de doadores

de elétrons, às estruturas do tipo quinona a função de aceptores e aos radicais aromáticos a de transportadores de elétrons.

Devido às suas propriedades químicas e físicas, o *biochar* tem demonstrado bons resultados para aplicações agrícolas (AHMAD *et al.*, 2012; CARRIER *et al.*, 2012; GASKIN *et al.*, 2008). Sua origem, inclusive, veio dos estudos iniciados na década de 70 com as “Terras pretas de índio” da amazônia, que são solos de horizonte superficial escuros, de origem antrópica, formados pelo acúmulo de resíduos orgânicos que posteriormente eram queimados. Estes solos chamaram atenção por apresentarem elevados teores de carbono, fósforo, cálcio, zinco e manganês garantindo uma elevada fertilidade, diferentemente de outros solos da região.

Por essa razão, o *biochar* já vem sendo produzido em escala industrial com aplicações práticas na agricultura, podendo gerar aumento da disponibilidade de nutrientes (LAIRD *et al.* 2010; DE FIGUEREDO *et al.*, 2017), da desnitrificação (CHENG AND LI 2018), da atividade da microbiota e da retenção de água (CASE *et al.* 2012; BASSO *et al.* 2013) e de carbono (VENTURA *et al.*, 2013; GUL *et al.*, 2015), dependendo da sua estrutura e composição.

Seu uso como adsorvente para tratamento de água contaminada com compostos orgânicos também tem ganhado notoriedade (INYANG e DICKENSON, 2015; MATOS, 2015; FAGAN *et al.*, 2014). Outra aplicação que vem sendo estudada, é sua capacidade de gerar espécies oxidantes em meio aquoso (FANG *et al.* 2014); LIAO *et al.*, 2014; ZHU *et al.*, 2020), ou sua atuação em conjunto com fotocatalisadores usuais, como ZnO e TiO₂. Esta ainda encontra-se em escala laboratorial, mas bons resultados vêm sendo encontrados com *biochar* de origem vegetal.

4.4.1 BIOMASSAS PARA O PREPARO DO *BIOCHAR*

Denomina-se biomassa qualquer matéria orgânica de origem vegetal ou animal que pode ser processada para fornecer energia. Portanto, são exemplos as plantas, madeiras, resíduos agropecuários, excrementos, restos de alimentos e até o resíduo orgânico urbano (ALBERTINI *et al.*, 2007).

As biomassas vegetais lignocelulósicas, oriundas dos setores agrícolas e florestais, destacam-se em virtude tanto da sua grande disponibilidade quanto da sua composição.

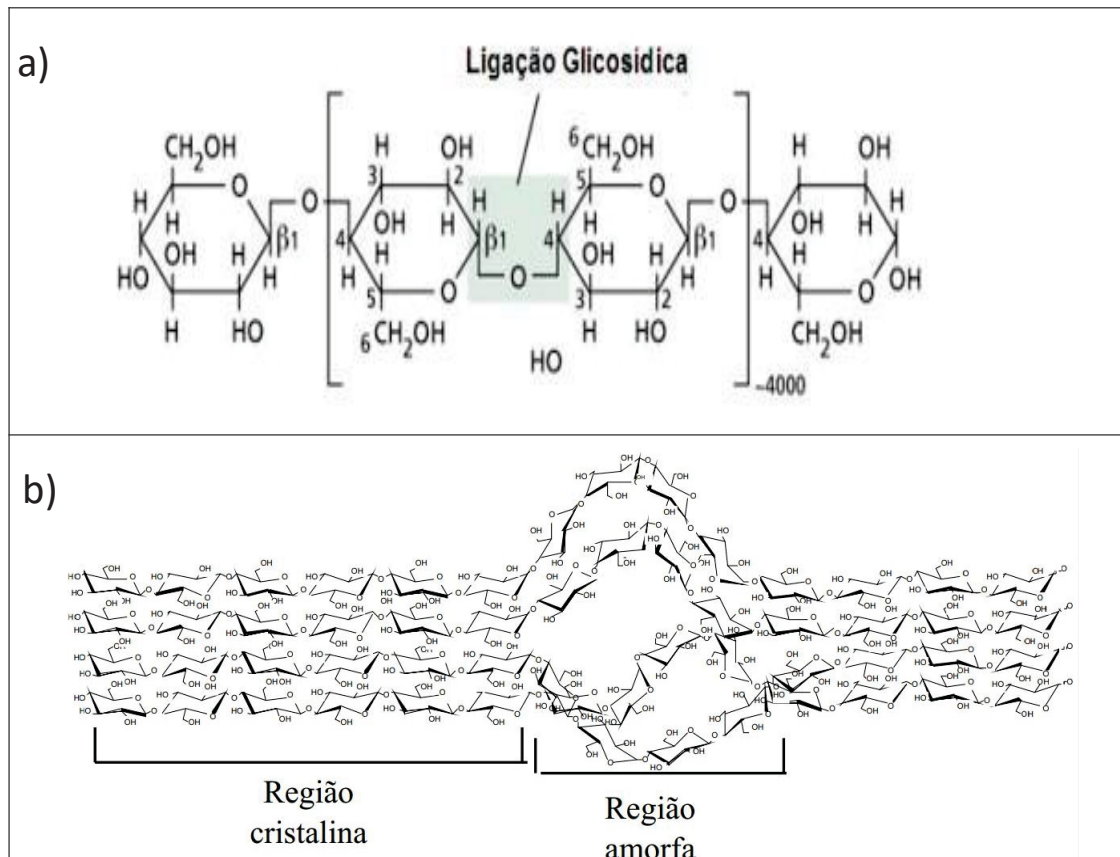
Primeiramente, em relação à quantidade, são gerados no mundo milhões de toneladas de resíduos agroindustriais todos os anos. Em sua maioria, esses são queimados para geração de energia, ou simplesmente para diminuição do volume ou, ainda, dispostas de forma inadequada (ALBERTINI *et al.*, 2007).

Quanto a composição, sabe-se que os resíduos lignocelulósicos são formados basicamente por três biopolímeros: a celulose, a hemicelulose e a lignina. Em menores quantidades, e dependendo da origem do vegetal, também podem estar presentes resinas, ácidos graxos, taninos, compostos nitrogenados e minerais, formando uma estrutura complexa (NEUREITER *et al.* 2002). O percentual de cada um desses polímeros varia de acordo com a espécie, condições de plantio, a parte da planta, entre outros fatores.

A celulose (FIGURA 14 - REPRESENTAÇÃO SIMPLIFICADA DA ESTRUTURA DA CELULOSE DESTACANDO (A) A LIGAÇÃO β -1,4-GLICOSÍDICA ENTRE MOLÉCULAS DE GLICOSE E (B) AS REGIÕES CRISTALINAS E AMORFAS.) é um polissacarídeo formado por moléculas de D-glicose unidas por ligações β -1,4-glicosídicas. Sua estrutura apresenta longas cadeias que se juntam de forma subjacente por ligações de hidrogênio entre as hidroxilas. As fibras de celulose se encontram em forma de bastão com regiões cristalinas (orientadas) e amorfas (desorientadas) (SILVA, JÚNIOR, AND JÚNIOR 2010; OGEDA AND PETRI 2010).

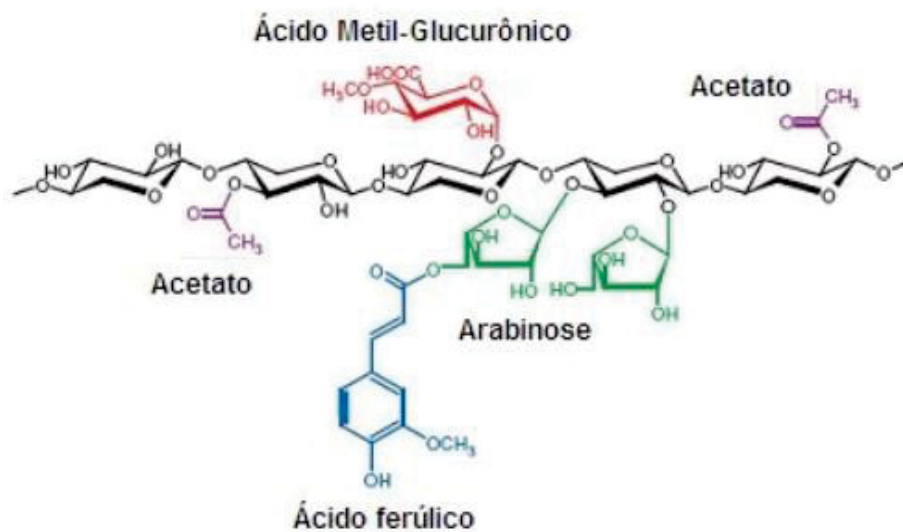
As fibras celulósicas são recobertas de hemicelulose (FIGURA 15), um heteropolissacarídeo formado por moléculas de D-glicose, L-arabinose D-xilose, D-manose, D-galactose, ácidos urônicos, acetatos e outros constituintes em menores quantidades. A hemicelulose é amorfa, apresenta peso molecular geralmente menor que da celulose e é formada por uma cadeia principal linear, a partir da qual surgem ramificações. Suas características conferem estabilidade e flexibilidade a parede celular das plantas (SANTOS *et al.* 2012; SILVA, JÚNIOR, AND JÚNIOR 2010; OGEDA AND PETRI 2010).

FIGURA 14 - REPRESENTAÇÃO SIMPLIFICADA DA ESTRUTURA DA CELULOSE DESTACANDO (A) A LIGAÇÃO B-1,4-GLICOSÍDICA ENTRE MOLÉCULAS DE GLICOSE E (B) AS REGIÕES CRISTALINAS E AMORFAS.



Fonte: adaptado de FARINAS (2011).

FIGURA 15 REPRESENTAÇÃO DA MOLÉCULA DA HEMICELULOSE EVIDENCIANDO ALGUNS COMPOSTOS ENCONTRADOS NAS RAMIFICAÇÕES

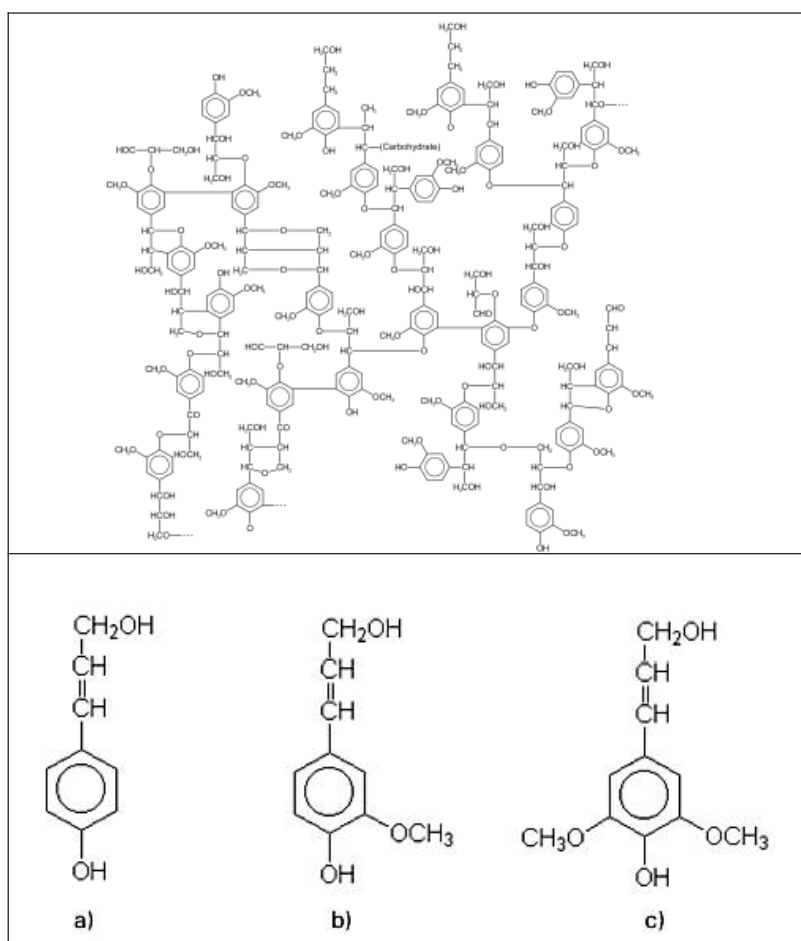


Fonte: adaptado de FARINAS (2011).

Outro importante constituinte da biomassa vegetal, a lignina (FIGURA 16) é uma molécula tridimensional, amorfa e de alto peso molecular, formada por compostos fenólicos ligados entre si por ligações éter (C-O-C) e carbono-carbono (C-C). Apresenta muitas ligações cruzadas entre seus monômeros principais, os alcoóis trans-p-cumarílico, trans-coniferílico e álcool trans-sinapílico (SILVA *et al.*, 2010).

Alguns exemplos de biomassa lignocelulósicas gerados em grande quantidade no Brasil são os resíduos de colheita de eucalipto, o farelo de mamona, a casca de arroz, o bagaço de cana, o capim elefante, a casca esgotada da acácia negra e o aguapé (*Water hyacinth*) (DOUMER *et al.*, 2015). A seguir serão apresentadas as biomassas selecionadas no presente trabalho: *Salvinia molesta*, bagaço de cana-de-açúcar e casca esgotada da acácia negra.

FIGURA 16 - REPRESENTAÇÃO DA MOLÉCULA DE LIGNINA E SEUS MONÔMEROS PRECURSORES (A) ÁLCOOL TRANS-PARA-CUMÁRICO, (B) ÁLCOOL TRANS-CONFÉRICO E (C) ÁLCOOL TRANS-SINAPÍLICO.



Fonte: adaptado de FARINAS (2011).

4.4.1.1 *Salvinia molesta*

A *Salvinia molesta* é uma macrófita aquática flutuante originária da América do Sul que cresce rapidamente em regiões de climas subtropical ou tropical. Em cada nó apresenta duas folhas flutuantes e uma submersa, de cor verde-clara, com 2,5 a 6 cm de comprimento. É capaz de duplicar sua área em poucos dias, sendo uma das piores invasoras aquáticas do mundo (MARCHANTE, FREITAS, e MARCHANTE 2008). Quando não controlada, a *Salvinia* afeta diretamente a qualidade da água, formando tapetes nas superfícies de rios, que impede a penetração da luz e resulta na diminuição do oxigênio dissolvido e da biodiversidade aquática (MARTIN *et al.*, 2018). Tais características fazem com que esta planta aquática seja considerada uma praga ambiental, passível de utilização como matéria prima para a produção de *biochar*.

FIGURA 17 - FOTO DA MACRÓFITA *Salvinia molesta*.



Fonte: adaptado de MARCHANTE, FREITAS, AND MARCHANTE (2008).

4.4.1.2 BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

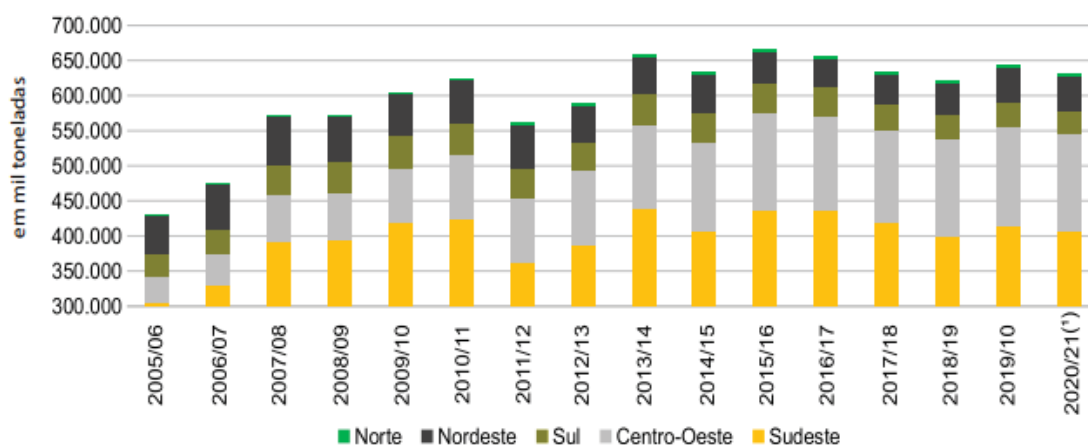
O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, sendo um setor de grande importância para a economia nacional.

No mundo, a produção de etanol gera anualmente cerca de 164 milhões de toneladas de resíduos (GONÇALVES *et al.*, 2016). Por conta da grande quantidade de bagaço gerado houve o surgimento de várias empresas especializadas na sua comercialização, transporte e armazenamento. Por hora, suas principais aplicações são a produção de energia elétrica e geração de vapor para caldeiras, que é suficiente para suprir a demanda energética da própria indústria sulcroatcooleira e tem um excedente de cerca de 60 % que pode ser vendido como biomassa para outras indústrias (SILVA *et al.*, 2014). Entretanto, há alternativas para aumentar ainda mais o valor agregado deste resíduo, como sua conversão em etanol de segunda geração ou *biochar* (GONÇALVES *et al.*, 2016, LEHMANN; GAUNT; RONDON, 2006), este utilizado principalmente como insumo agrícola.

O gráfico a seguir ((CONAB 2020).

FIGURA 18) apresenta a evolução da produção de cana desde 2005 até o momento, e também projeção para a próxima safra. Como mostrado, na safra de 2019/20 foram produzidas 642.717,8 mil toneladas, deste total, cerca de um terço corresponde ao bagaço de cana (CONAB 2020).

FIGURA 18 - EVOLUÇÃO DA PRODUÇÃO DE CANA-DE AÇÚCAR NO BRASIL.



Fonte: CONAB 2020. (1) projeção para a safra 2020/2021.

4.4.1.3 CASCA ESGOTADA DE ACÁCIA NEGRA

A acácia negra (*Acacia mearnsii*) é uma leguminosa de crescimento rápido originária do sudoeste da Austrália e da Tasmânia. As árvores apresentam até 15 metros e formam povoados densos que dificulta o crescimento de outras espécies vegetais. As folhas são verde-escuras com pilosidades finas, flores amarelo-pálidas e vagens castanho-escuras. Suas sementes podem permanecer no solo por mais de 50 anos (MARCHANTE, FREITAS, e MARCHANTE 2008). É a terceira espécie mais plantada no Brasil com área de plantio superior a 160 mil hectares, a qual é inferior apenas aos gêneros *Eucalyptus* e *Pinus* (MÜLLER *et al.* 2007).

A acácia negra é utilizada principalmente para extração de taninos que são matéria prima para a indústria do couro, de flocculantes usados no tratamento de água e para nutrição animal. Já a sua madeira é aproveitada na produção de cavacos que podem ser empregados para a recuperação de áreas degradadas, geração de energia renovável e também são adequados para a produção de polpa de celulose. Cerca de 30% da constituição da casca da acácia-negra são de compostos lignocelulósica, como a celulose, a hemicelulose e a lignina além dos taninos (GRIGOLETTI *et al.*, 2003; MÜLLER, 2006; SCHNEIDER e TONINI, 2003).

FIGURA 19 - FOTOS DA ÁRVORE ACÁCIA NEGRA (*ACACIA MEARNSII*).



Fonte: adaptado de MARCHANTE, FREITAS, e MARCHANTE (2008).

Após a extração de taninos, as cascas esgotadas de acácia negra sem a sua destinação correta podem causar grande impacto ambiental devido aos grandes volumes de resíduos nos aterros. Desta forma, através da sua pirólise, pode-se gerar o *biochar* como sendo uma alternativa para reaproveitamento e aumento do valor agregado da biomassa.

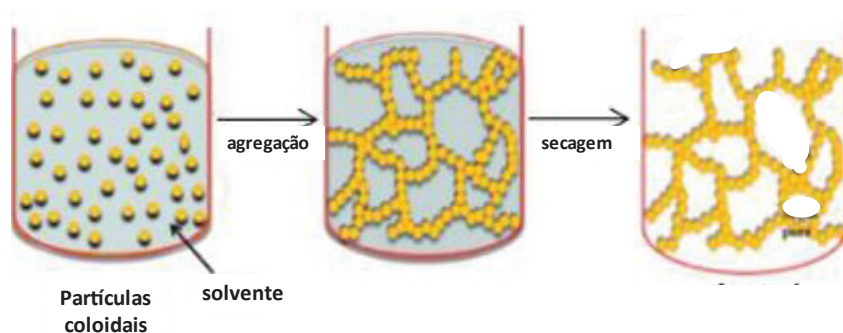
4.5 TÉCNICAS DE IMOBILIZAÇÃO DE TiO_2 E ZnO EM *BIOCHAR*

A ancoragem de ZnO e TiO_2 em materiais a base de carbono pode ser realizada utilizando vários processos como sol-gel, co-precipitação, hidrotérmico, mistura mecânica e deposição química a vapor (SHAN *et al.*, 2010). Aqui, o enfoque será nos métodos utilizados nesta tese: sol-gel, co-precipitação e mistura mecânica.

O método mais utilizado para a imobilização de TiO_2 em diferentes matrizes é o sol-gel. Como o nome sugere, esse processo refere-se a qualquer síntese em que

haja transição do estado de “sol”, formado por partículas sólidas dispersas em um líquido, para o estado de “gel”, uma rede contínua de partículas com poros preenchidos por um líquido (LEARY e WESTWOOD 2010; PIERRE 2020) (FIGURA 20). O processo é iniciado com a hidrólise dos precursores, seguido pela condensação ou formação das partículas do sol, que posteriormente se conectam e formar uma rede com um aspecto de gel, e por último vem a etapa de secagem ou calcinação. Ao evaporar o líquido é possível obter pós, filmes, sólidos monolíticos, aerogéis e zeólitas, por exemplo. Seu uso é particularmente útil para síntese de óxidos metálicos, embora alguns sulfetos, boretos e nitretos também possam ser produzidos por essa via (LIVAGE, HENRY, e SANCHEZ (1988).

FIGURA 20 - SÍNTESE MÉTODO SOL-GEL.



Fonte: Adaptado de: SILVA JUNIOR (2015).

O método sol-gel é conhecido desde a época em que Elbelmen usou pela primeira vez em 1845, para obtenção de cerâmica, mas somente em 1939 teve sua primeira aplicação industrial. Nas últimas três décadas houve crescimento de interesse por esse método, tanto no campo científico quanto industrial pois é capaz de gerar materiais altamente puros e bem controlados. Além disso, pode ser uma rota econômica, desde que os reagentes não sejam muito caros e a temperatura de pirólise (quando necessária esta etapa), não seja muito elevada (PIERRE 2020; LIVAGE, HENRY, e SANCHEZ 1988).

Para o óxido de zinco o método de precipitação química é o mais comum. A precipitação é a formação de um sólido num meio aquoso quando este ultrapassa seu limite de solubilidade. O sal que apresenta o cátion de interesse é inicialmente dissolvido e reagirá com um agente precipitante (como o NaOH) de forma que instantaneamente forme partículas sólidas em suspensão, os chamados coloides. O

interessante deste método é que dependendo das condições da síntese é possível controlar o tamanho e forma das partículas. No entanto, estas precisam ter suas superfícies passivadas para evitar a aglomeração e formação de partículas maiores, pois os coloides tendem a coagular, devido as forças de atração existentes. Sendo assim, é necessário criar impedimento histérico com moléculas que possam revestir as superfícies das nanopartículas evitando seu crescimento, mas que não reajam com as próprias partículas (SAHAI E GOSWAMI 2014; KHOSHESAB, SARFARAZ E ASADABAD 2011).

O sol-gel e co-precipitação são métodos que podem ser utilizados para obtenção dos óxidos puros, ou ainda associados a outros materiais. Neste último caso, estes métodos competem também com outras rotas como a mistura mecânica, deposição química, eletrodeposição. A mistura mecânica, é o método mais simples, ocorre pela mistura do *biochar* ou sua biomassa com as partículas de semicondutor em solução, após o tempo de contato é feita a secagem ou pirólise. Muitas vezes este método requer a funcionalização da superfície carbonácea para aumentar sua dispersão em água, caso seja este o solvente utilizado. Esta síntese tem apresentado resultados considerados satisfatórios por muitos autores (LIM e OH, 2007; MATOS *et al.*, 2007; FENG *et al.*, 2008; YAO *et al.*, 2008), principalmente, se levado em conta a simplicidade do método. Adicionalmente, apresenta a vantagem do uso direto do TiO_2 ao invés de precursores para sua produção (SHAN *et al.*, 2010). Porém, pode ocorrer baixa interação entre a matriz carbonácea e o semicondutor podendo dificultar o estabelecimento de ligação química (LEARY e WESTWOOD, 2011).

Outro fator importante de ser considerado é que as partículas de TiO_2 e ZnO podem ser preparadas a partir de diferentes tipos de precursores, que são as substâncias químicas iniciais que apresentam o cátion do qual se pretende obter o óxido. Para o sol-gel é necessário que tenham tendência a formar géis. Os mais comuns são os alcóxidos, carboxilatos e alguns sais iônicos (PIERRE, 2020). Alguns exemplos de precursores de TiO_2 , são o tricloreto de titânio, tetrafluoreto de titânio, tetrabutóxido de titânio, tetraisopropóxido de titânio e oxissulfato de titânio (WANG *et al.* 2015). Para este trabalho foram escolhidos dois precursores de características bastante distintas. O tetraisopropóxido de titânio (TTIP) é um alcóxido que apresenta cada átomo de titânio ligado a quatro bases conjugadas do isopropanol. A síntese sol-gel usando esse precursor ocorre em meio de isopropanol. O outro precursor utilizado,

o oxissulfato de titânio (TiOSO_4) é um sal inorgânico que permite que a síntese ocorra em meio aquoso, no entanto a solubilização deste sal requer acidificação com H_2SO_4 e aquecimento em torno de 80-100 °C (BAVYKIN et al. 2007).

Alguns trabalhos já mostraram que o precursor pode influir na transição da fase anatase/rutilo, pois quando o íon do precursor é menor que o titânio, este pode estabilizar a anatase em altas temperaturas. Grupos mais volumosos tendem a desestabilizar a anatase e facilitar a transição para rutilo (LI et al. 2020; PREDA et al. 2013; FANG et al. 2007; KHOMCHENKO et al. 2019). É esperado que as condições específicas de síntese requeridas por cada precursor (como solvente, pH e temperatura de hidrólise), afete não apenas a estrutura do TiO_2 , mas também das biomassas presentes no meio reacional desde o início da síntese para que haja maior interação.

No caso do ZnO, qualquer sal de zinco, orgânico ou inorgânico pode ser utilizado como precursor, desde que seja solúvel inicialmente e tenda a diminuir sua solubilidade com a adição do agente precipitante. Alguns exemplos comuns são cloreto de zinco, nitrato de zinco, acetato de zinco e citrato de zinco.

5 CAPÍTULO I

Fotocatalisadores contendo ZnO imobilizado em *biochar* foram preparados a partir de diferentes tipos de biomassa e utilizando duas temperaturas de pirólise, sendo, posteriormente, caracterizados por técnicas químicas, físicas e espectroscópicas e aplicados na degradação fotocatalítica de soluções aquosas de sulfametoxazol e alaranjado ácido 7, utilizados como poluentes modelo.

5.1 MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias primas utilizadas neste estudo correspondem à biomassa residual de baixo custo e ampla disponibilidade, algumas das quais já foram objeto de estudo no grupo de pesquisa em que este trabalho está inserido (DOUMER et al., 2015; KHAN et al., 2015). O bagaço de cana-de-açúcar (*Sccharum officinarum*, BC) foi

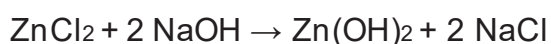
cedido pela Companhia Melhoramentos S.A., enquanto que a casca esgotada de acácia negra (*Acacia mearnsii*, CE) fornecido pela Tanac S.A. O estudo também envolveu o uso da macrófita aquática *Salvinia molesta* (SM), que foi coletada no parque da imigração japonesa, no limite entre os municípios de Curitiba e São José dos Pinhais, no estado do Paraná – Brasil.

Como precursor do ZnO foi utilizado cloreto de zinco (ZnCl_2) da Êxodo científica. Outros reagentes, hidróxido de sódio (Êxodo científica) e etanol (Neon), foram de grau analítico de pureza.

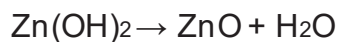
Soluções de trabalho de sulfametoxazol (Sigma-Aldrich, Steinheim, Alemanha) $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ e alaranjado ácido 7 (Fluka AG, Buchs, Suíça) 25 mg L^{-1} foram preparadas no momento de sua utilização, em água deionizada e purificada em equipamento Milli-Q (Millipore, EUA). O sulfametoxazol foi diluído a partir de uma solução estoque 100 mg L^{-1} de SMX em acetonitrila (J. T. Baker), solução esta que foi mantida a -16°C .

5.1.1 SÍNTESE DOS FOTOCATALISADORES ZNO/BIOCHAR

Os fotocatalisadores de ZnO/*biochar* foram preparados a partir de 0,8 g de biomassa de bagaço de cana (BC), da macrófita aquática *salvinia molesta* (SM) e da casca esgotada da acácia negra (CE), que foram deixados em contato com solução $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de zinco (ZnCl_2) em etanol 50 %. Após homogeneização, a mistura foi mantida sob agitação e adicionada de solução $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de sódio (NaOH) em etanol 50 %, gota a gota com auxílio de uma bomba peristáltica dosadora (aprox. 40 min). Após 2 h de agitação, o béquer foi selado e deixado em repouso até o dia seguinte. O excesso de sobrenadante foi separado cuidadosamente com o auxílio de seringa e a solução restante foi centrifugada por 10 min. O precipitado foi lavado cinco vezes com solução de etanol 50 % e finalmente seco em estufa a 80°C por 3 h. Por fim, os compósitos foram pirolisados a 350 ou 450°C , para conversão do hidróxido de zinco Zn(OH)_2 em ZnO, conforme as reações Reação 6 e Reação 7.



Reação 6



Reação 7

As amostras foram nomeadas com ZnO/ seguido da sigla correspondente de cada biomassa e a temperatura de pirólise empregada, sendo denominadas, portanto: ZnO/BC-350, ZnO/BC-450, ZnO/SM-350, ZnO/SM-450, ZnO/CE-350 e ZnO/CE-450.

FIGURA 21 - FLUXOGRAMA DA SÍNTESE DAS AMOSTRAS DE ZnO/BIOCHAR.



Fonte: A autora.

5.1.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

5.1.2.1 MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS

- Espectroscopia na região Ultravioleta e Visível por reflectância difusa (DRUV-Vis)

O *bandgap* dos fotocatalisadores foram calculados a partir dos resultados de análises de espectroscopia UV-Vis. Os espectros no DRUV-VIS foram obtidos colocando-se as amostras no estado sólido, em porta amostras de 26 mm de diâmetro, à temperatura ambiente, na faixa de 200-800 nm utilizando espectrofotômetro

Shimadzu UV-2401 PC equipado com acessório de esfera de integração modelo 240-52454-01. Como referência utilizou-se BaSO₄ pulverizado e seco.

Os espectros DRUV-VIS foram convertidos para a função Kubelka-Munk, definida por:

$$F(KM) = (1 - R)^2 / 2R = k/s \quad (5)$$

Onde R é a reflectância, k é o coeficiente de absorção e s é o coeficiente de dispersão.

- Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Reflectância Difusa (FTIR)

A análise de FTIR das amostras sintetizadas foi empregada para obtenção de informações quanto a presença, reatividade e arranjo estrutural de grupos funcionais. Sendo assim, foram realizadas medidas utilizando-se equipamento Vertex 70, equipado com acessório de reflectância difusa *Gemini Diffuse Reflectance Sampling Head*, no Laboratório de Espectroscopia Vibracional de Infravermelho, DQ/UFPR. Para as análises, as amostras foram secas e diluídas em KBr (99 % KBr e 1 % de amostra) e os espectros de DRIFT foram obtidos na faixa do infravermelho médio, 4000 – 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 128 varreduras, em triplicata.

- Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Estudos de caracterização por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica foram realizados em espectrômetro BRUKER ESP 300E (LABEPR/DQ/UFPR), usando a banda X (~ 9,5 GHz) com frequência de modulação de 100 kHz, à temperatura ambiente, em varredura de campo magnético de 5000 G. Para o cálculo do número de spins (g⁻¹) foram registrados espectros a partir de varreduras de campo magnético a 50 G. Como padrão de quantidade de radical livre orgânico (RLO), foi utilizada amostra determinada “*Weak Pitch*” com 1,04 x 10¹³ spins cm⁻¹. O cálculo do número de spin g⁻¹ foi realizado da seguinte forma:

$$S_{amostra} \cdot n^{\circ} \text{ spins cm}^{-1}_{padr\tilde{a}o} = S_{padr\tilde{a}o} \cdot n^{\circ} \text{ spins cm}^{-1}_{amostra} \quad (6)$$

$$n^{\circ} \text{ spins cm}^{-1}_{amostra} = S_{amostra} \cdot n^{\circ} \text{ spins cm}^{-1}_{padr\tilde{a}o} / S_{padr\tilde{a}o} \quad (7)$$

onde,

$S_{amostra}$ = área sob a curva de absorção da amostra;

$n^{\circ} \text{ spins cm}^{-1}_{padr\tilde{a}o}$ = número de spins do padrão “*wich pitch*” por cm;

$S_{padr\tilde{a}o}$ = área sob a curva de absorção do padrão;

$n^{\circ} \text{ spins cm}^{-1}_{amostra}$ = número de spins da amostra por cm;

Como a amostra é pesada, a sua altura no tubo de EPR foi transformada em massa e, assim, o valor $n^{\circ} \text{ spins cm}^{-1}_{amostra}$ em n° de spins g⁻¹.

5.1.2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As análises de MEV/EDS foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná utilizando microscópio eletrônico de varredura modelo VEGA3 (TESCAN) acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva (EDS). Antes da obtenção das imagens e após os espectros de EDS as amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro.

5.1.2.3 ANÁLISE ELEMENTAR CHN

As análises dos teores percentuais de C, H e N, foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da USP (CA/IQ/USP) utilizando o equipamento Elemental Analyzer 2400 CHN da Perkin Elmer. A técnica está baseada no método de PreglDumas, na qual as amostras são sujeitas à combustão em atmosfera de oxigênio puro e os gases resultantes da combustão são quantificados em um detector de condutividade térmica.

5.1.2.4 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO

As análises de ICP-OES foram realizadas conforme o método EPA 6010D:2018, no laboratório Teclab Tecnologia em Análises Laboratoriais.

Antes das análises, cada material foi digerido com água régia ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ na proporção 1:3 m/m). Em cada ensaio, 1g de amostra (seca a 103 - 105 °C) foi misturado a 2,5 mL de HNO_3 concentrado e 10 mL de HCl concentrado. A mistura foi aquecida em chapa por 15 min a 95 °C $\pm$ 5.

Após resfriamento, a amostra foi filtrada em papel filtro e coletada em balão de 50 mL. O filtro foi lavado, ainda no funil de filtração, com 5 mL de HCl a quente e 20 mL de água ultrapura quente e o filtrado foi coletado no mesmo balão da amostra. O papel filtro foi transferido para um béquer, no qual 5 mL de HCl concentrado foram adicionados, e foi levado a aquecimento em chapa até completa digestão do papel, adicionando ácido sempre que necessário. O produto desta nova digestão foi filtrado e adicionado no mesmo balão, que, por fim, foi avolumado com água ultrapura e o pH ajustado com H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} até pH <2. O mesmo procedimento foi realizado com os padrões de calibração de zinco e titânio e com o branco. Todo este procedimento foi realizado em capela de exaustão de gases.

As amostras digeridas foram injetadas no espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) 700 da Agilent Technologies. No equipamento, aerossóis das amostras gerados na câmara de nebulização foram transportados para o plasma de gás argônio ionizado gerado por um campo de radiofrequência de 1,3 kW. Os comprimentos de onda de detecção do zinco e do titânio foram 213,856 nm e 334,941 nm, respectivamente. Os limites de quantificação por quilograma de amostra foram 1 mg Zn.kg^{-1} e 10 mg Ti.kg^{-1} .

5.1.2.5 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

As amostras foram colocadas em porta-amostras de alumínio e analisadas em difratômetro Shimadzu XRD-6000, utilizando radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) com voltagem de 40 kV e corrente 20 mA. O ângulo de varredura foi variado entre 10 e 80° com velocidade de 2° min^{-1} . Os dados foram analisados utilizando o programa X'Pert High Score. O tamanho médio do cristalito dos compósitos foi determinado através da equação de Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (8)$$

Onde D é o tamanho médio do cristalito, k a constante Scherrer (0,9), λ o comprimento de onda do raio-X incidente (0,15405 nm), β a largura do pico à meia altura e θ corresponde à posição do pico.

5.1.2.6 MÉTODO BET

A área superficial específica e a distribuição do tamanho dos poros foram obtidas a partir do método desenvolvido por Brunauer, Emmett, Teller (BET), fundamentado em isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K. As medidas foram realizadas no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) em um instrumento ASAP 2020 com compressão relativa (P/P₀) variando de 0 a 0.99.

5.1.2.7 POTENCIAL ZETA

O potencial zeta foi determinado utilizando equipamento *Microtrac Stabino Particle Charge Tritation Analyzer*, o qual possui um pistão que oscila na suspensão e esse movimento desloca a carga na superfície das partículas, então o potencial é medido através de eletrodos. Para as análises, 5 mg de amostra, seca a 105 °C por 24 h, foram inicialmente deixadas sob agitação a 150 rpm durante 24 h em 50 mL de solução de KCl (0,01 mol L⁻¹) a 25 °C. Posteriormente, no equipamento, a cada 100 s foram gotejadas 40 µL de uma solução de NaOH (0,01 mol L⁻¹) para elevar o pH até 8 e, por fim, 40 µL uma solução de HCl (0,01 mol L⁻¹) foram gotejados a cada 200 s para baixar o pH (adaptado de MUKHERJEE, ZIMMERMAN, e HARRIS 2011 e SULIMAN *et al.* 2016). Assim, obteve-se um gráfico de potencial zeta em função do pH, podendo determinar o potencial isoelétrico de cada amostra.

5.1.3 TRATAMENTO FOTOQUÍMICO

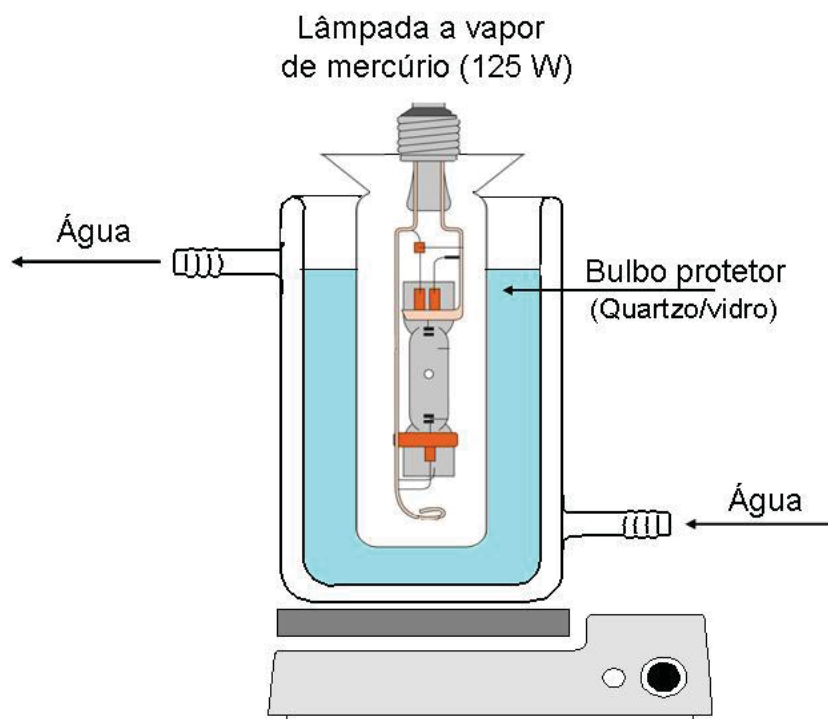
Os ensaios de fotocatalise heterogênea foram realizados em um reator de vidro de 250 mL de capacidade, equipado com refrigeração por água e agitação magnética. Em cada análise a solução de contaminante com o catalisador foi mantida sob

agitação por 60 min na ausência de radiação para atingir o equilíbrio de adsorção. O processo de fotocatalise foi iniciada quando a solução foi exposta a radiação ultravioleta, fornecida por uma lâmpada a vapor de mercúrio de alta pressão de 125 W, inserida na solução por meio de um bulbo de vidro, o qual permite a passagem da radiação UVA e bloqueia as radiações UVB e UVC (FIGURA 22).

Os estudos com sulfametoxazol envolveram o uso de 200 mL da solução aquosa de 5 mg L⁻¹, em pH 4, conforme otimizado em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa (Da Cruz et al. (2010) e Prola et al. (2020)), juntamente com 100 mg de catalisador. Alíquotas de 3 mL foram coletadas em tempos regulares, filtradas em membrana MillexHA de 0,45 µm (Millipore) e submetidas à análise cromatográfica.

Os testes de degradação do corante foram realizados com o mesmo volume de solução, com concentração de 20 mg L⁻¹ de solução aquosa de alaranjado ácido 7, sem ajuste de pH, e 1,0 g L⁻¹ de catalisador, como nos trabalhos de Kuhn *et al.*, 2019, Silvestri *et al.*, 2019b e Silvestri *et al.*, 2019c. Alíquotas foram removidas periodicamente e centrifugadas (pois o corante pode ser adsorvido pela membrana MillexHA), em seguida foi medida absorbância ($\lambda = 484$ nm) em espectrofotômetro.

FIGURA 22 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO REATOR FOTOQUÍMICO DE BANCADA.



Fonte: NOSSOL, 2014.

Foi realizado teste de reciclo do material que mostrou melhor eficiência de degradação. Após cada ciclo de degradação de AO7, o catalisador era recuperado por filtração, lavado por três vezes com água deionizada e seco por 1h a 50 °C para o próximo ciclo.

5.1.4 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS CONTAMINANTES MODELO

A concentração de sulfametoxazol foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD), utilizando-se equipamento *LC Agilent 1260 Infinity* e detector de arranjo de diodos G1315C 1260DAD VL+. Os parâmetros utilizados seguiram metodologia proposta por TOLEDO (2018). A coluna utilizada foi a C18 da Microsorb (250 x 4.6 mm, 5 micras de tamanho de partícula) e pré-coluna (12,5 mm x 4,6 mm - Microsorb) de mesma fase estacionária. A eluição ocorreu mantendo a temperatura no interior da coluna a 30 ± 0.8 °C, utilizando fase móvel constituída por um gradiente de acetonitrila:água como descrito na TABELA 3. O volume de injeção foi de 50 mL e a vazão de 1 mL min⁻¹. O comprimento de onda selecionado para monitorar o sulfametoxazol no DAD foi 270 nm. Para a aquisição e tratamento de dados foi utilizado o software OpenLab Ezchrom Elite.

TABELA 3 - GRADIENTE UTILIZADO NA ELUIÇÃO DE SMX DURANTE A ANÁLISE CROMATOGRÁFICA.

Tempo (min)	Proporção H ₂ O:ACN (%)
0	90:10
15	30:70
18	90:10
23	90:10

Fonte: A autora, 2021.

A concentração de alaranjado ácido 7 ao longo do tratamento foi medida usando espectrofotômetro BEL Photonics (modelo 1105). Para aferir a eficiência de degradação (ξ) do AO7 foi monitorada a absorbância do corante no comprimento de onda ($\lambda_{\max}$) 484 nm, e aplicou-se a seguinte equação:

$$\xi = \frac{(A_0 - A_f)}{A_0} \times 100 \quad (9)$$

Na qual A_0 é a absorbância inicial e A_f é a final após exposição à radiação UV.

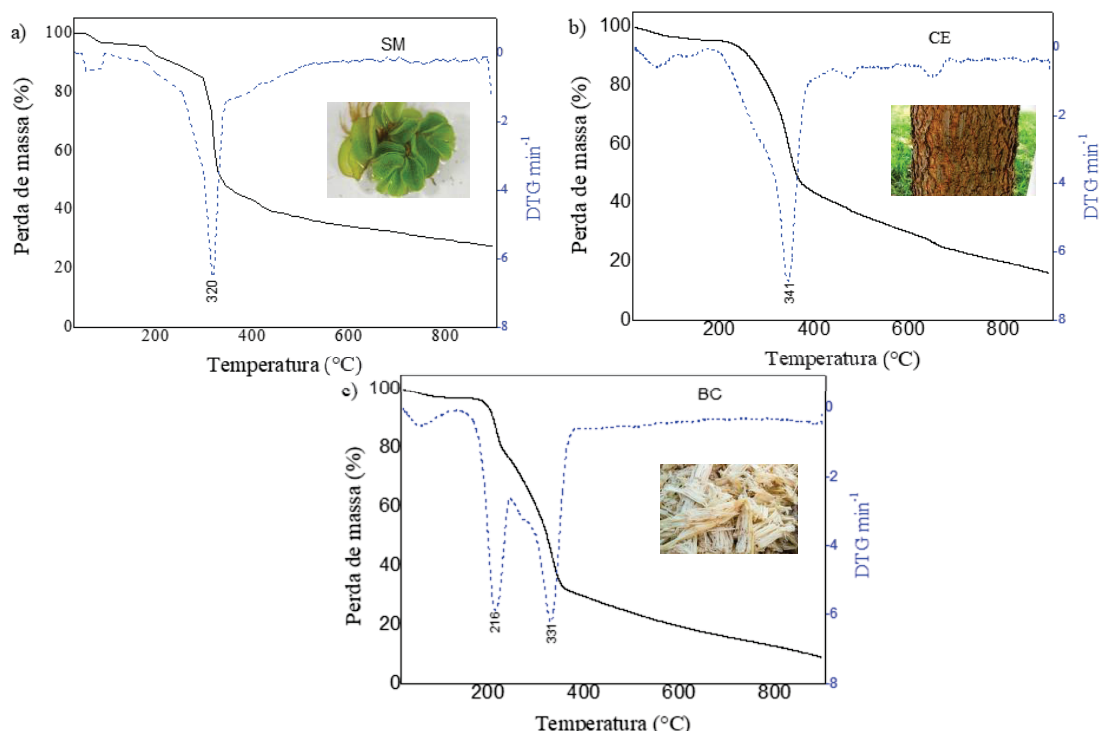
5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, buscou-se analisar o perfil de degradação térmica das biomassas selecionadas para o estudo por análise termogravimétrica (FIGURA 23).

Segundo a literatura a degradação da estrutura de biomassas lignocelulósicas costuma apresentar quatro etapas sequenciais, sendo: (I) até cerca de ≈ 180 °C a liberação de vapor de água; (II) entre ≈ 180 °C e ≈ 300 °C a decomposição parcial da hemicelulose e lignina; (III) entre ≈ 300 °C e ≈ 400 °C a degradação do residual de hemicelulose, despolimerização da celulose e quebra de parte da lignina, sendo a degradação da celulose o evento predominante; (IV) acima de ≈ 370 °C, degradação completa da lignina. Como pode ser observado, a decomposição da lignina se dá em uma ampla faixa de temperatura de 180 a 900°C (EL-SAYED e MOSTAFA 2014; RIEGEL *et al.* 2008).

Estes valores são aproximados e variam conforme a biomassa e os parâmetros (EL-SAYED e MOSTAFA 2014) da análise. Quanto a formação do *biochar*, o processo se inicia a partir da segunda etapa, e ocorre com liberação de moléculas como CO, CO₂, ácido acético (estes, durante as etapas II e III), H₂, metano (CH₄), metanol (CH₃OH), acetona (C₃H₆O) (estes na etapa III), alcatrão e hidrocarbonetos (etapa IV), entre outras moléculas, que podem ser volatilizadas ou reagirem com o *biochar* durante a pirólise (GHANI *et al.* 2013).

FIGURA 23 - CURVAS TG E DTG DAS BIOMASSAS (A) *Salvinia molesta* (SM), (B) CASCA ESGOTADA DA ACÁCIA NEGRA (CE), E (C) BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR (BC).



Fonte: A autora, 2021.

Para *Salvinia molesta* (FIGURA 23a), até cerca de 180 °C, foi observada uma pequena perda de massa relacionada à desidratação (~ 6 %). É importante considerar que a amostra utilizada na análise havia sido seca (como descrito nos materiais e métodos) e este teor de umidade não representa o que é encontrado originalmente na macrófita. Logo depois, entre 180 e 450 °C, ocorrem os principais eventos de termodecomposição, relacionados à queima de carboidratos simples, lipídios, aminoácidos e produtos aromáticos típicos da estrutura vegetal (HUSSAIN *et al.*, 2016). Na faixa de temperatura entre 300 e 400 °C, houve ~ 57 % de perda de massa, e como relatado, se refere principalmente a quebra da celulose. Acima de 450 °C, a amostra apresenta maior estabilidade térmica, denotando um baixo teor de lignina, que é condizente com este tipo de biomassa, pois esta é formada majoritariamente por folhas e raízes finas. Ao fim do processo (900 °C) manteve cerca de 30% da massa inicial, o que corresponde ao carbono fixo e cinzas. Um perfil similar de degradação térmica de *Salvinia molesta* foi observado por Hussain e colaboradores (2016), que usaram essa macrófita aquática para produzir vermicomposto.

Na análise TGA da casca esgotada de acácia (FIGURA 23b) a perda de água foi de 5,4 %. Em seguida, houve três estágios de decomposição na faixa de 220 a 380 °C. O primeiro ocorreu lentamente, entre 220 e 315 °C, e se apresenta na curva DTG como um ombro que se refere, principalmente, a degradação da hemicelulose. O segundo ocorreu rapidamente, podendo ser evidenciado pelo pico intenso em aproximadamente 346 °C (visto na curva DTG), e se deve à degradação concomitante de hemicelulose, lignina, e principalmente da celulose. O último estágio, acima de 400 °C, é atribuído a degradação de lignina (32,7 % entre 400 e 900 °C) (RIEGEL et al. 2008), e a soma de carbono fixo e cinzas foi de cerca de 16%.

Nas curvas TG e DTG do bagaço de cana a perda de umidade foi de 4,2 %, aproximadamente. O percentual de perda de massa entre 180–300 °C, foi de quase 40 % do total degradado, e está identificada pelo primeiro pico da curva DTG, o qual foi significativamente maior que perda de massa da casca esgotada (~18 %) e da *Salvinia* (15 %), nesta mesma faixa de temperatura, podendo significar um maior teor de hemicelulose na biomassa BC. Conforme relatado, a ocorrência de cada evento varia conforme a biomassa, no caso da cana, a despolimerização e degradação da celulose ocorreu entre 250 °C e 370 °C, semelhante ao que foi observado por El-Sayed e colaboradores (EL-SAYED e MOSTAFA, 2014). Acima de 370 °C, a decomposição do bagaço é menos intensa, havendo 22,7 % de perda de massa entre 400 e 900 °C. No final do processo, restaram cerca de 9 % da massa, correspondentes ao carbono fixo e das cinzas contidas na biomassa.

5.2.1 CARACTERIZAÇÃO ZNO/BIOCHAR

Os estudos de caracterização realizados por análise de energia dispersiva por raios-X (EDS) permitiram confirmar a presença de C, O e Zn (Anexo 1) e obter as relações Zn:O, Zn:C e O:C (TABELA 4).

TABELA 4 - RAZÕES Zn:O, Zn:C, E O:C OBTIDAS POR ANÁLISE DE ENERGIA DISPERSIVA POR RAIOS-X DAS AMOSTRAS DE ZnO/BIOCHAR.

	Zn:O	Zn:C	O:C
ZnO/BC-350	0,76	1,45	1,92
ZnO/BC-450	1,19	1,70	1,43

ZnO/CE-350	1,18	1,45	1,23
ZnO/CE-450	1,33	1,97	1,48
ZnO/SM-350	1,21	1,25	1,04
ZnO/SM-450	1,16	1,74	1,50

Fonte: A autora, 2021.

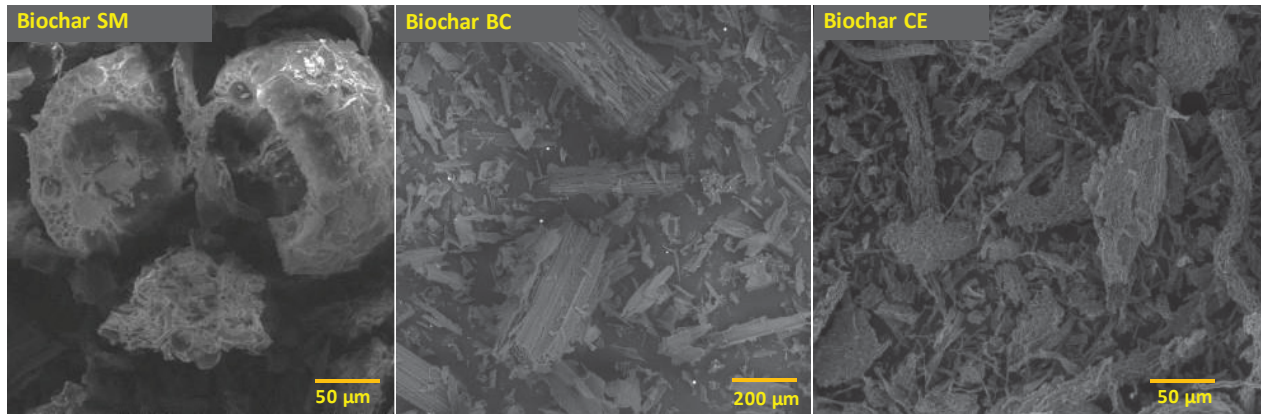
A análise de energia dispersiva por raios-X é uma análise semi-quantitativa na qual os valores percentuais absolutos de cada elemento (Anexo 1) devem ser usados com cautela, no entanto, essa técnica é útil para estimar as proporções atômicas dos elementos por ela quantificados. Na TABELA 4, analisando a razão Zn:O, observou-se que esteve em torno de 1:1 em todas as amostras, sendo o menor valor obtido para a amostra SB350, o que pode ser explicado pela maior quantidade de Cl nessa amostra (Anexo 1) em relação ao demais, indicando que parte do ZnCl_2 não foi convertida em ZnO.

Para a razão Zn:C, os resultados indicam uma tendência de alta quando em maior temperatura, mostrando que há aumento de perda de estruturas de carbono nas amostras preparadas a 450 °C. Finalmente, em relação à razão O:C, as amostras preparadas a 450 °C apresentaram quantidade de oxigênio cerca de 1,5 vezes maior que a quantidade de carbono, e também houve tendência em aumentar a O:C com a temperatura, o que é justificado pelo acúmulo de ZnO. A única exceção foi o ZnO/BC-450, que teve O:C menor que o ZnO/BC-350, sugerindo que a quantidade de oxigênio no catalisador de temperatura mais baixa pode ser devido à presença de compostos oxigenados da biomassa.

A morfologia dos materiais foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura, observando-se os resultados apresentados nas FIGURA 24 e FIGURA 25. Nas micrografias dos *biochars* (FIGURA 24) pode ser visualizado que as partículas possuem forma e tamanhos bastante irregulares e há preservação da estrutura vegetal. Isto ocorre porque a decomposição térmica atinge principalmente regiões orgânicas amorfas e não modifica significativamente a estrutura carbônica principal (MENDONÇA *et al.*, 2017). Os *biochars* de *Salvinia molesta* e bagaço de cana apresentam superfícies rugosas e com alguns poros, que são características

favoráveis para impregnação dos óxidos metálicos e para adsorção de contaminantes (TAN *et al.* 2015).

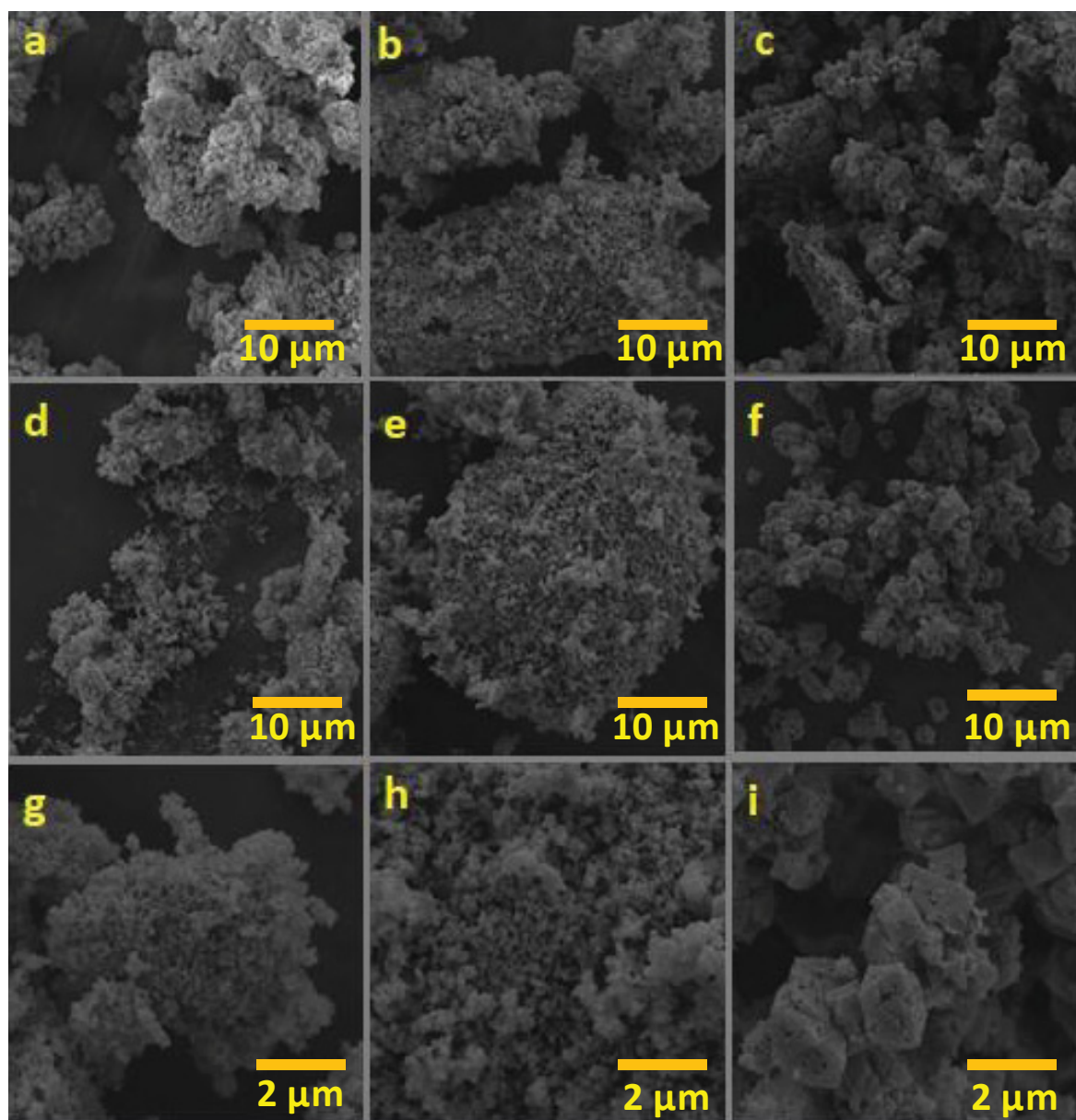
FIGURA 24 - MICROGRAFIAS DOS *BIOCHARS* NÃO MODIFICADOS COM ZnO.



Fonte: A autora, 2021.

Após o recobrimento com óxido de zinco, houve expressiva modificação na textura dos materiais, que pode ser notada pela presença de aglomerados mais claros. Nas micrografias realizadas com ampliação de 20.000 vezes (FIGURA 25 G,H,I), das amostras preparadas a 450 °C, é mais evidente a presença dos poros.

FIGURA 25 - MICROGRAFIAS DAS AMOSTRAS DE ZNO/BIOCHAR COM AMPLIAÇÃO de 5 000x: (A) ZnO/BC350, (B) ZnO/BC450, (C) ZnO/CE350, (D) ZnO/CE450, (E) ZnO/SM350, (F) ZnO/SM450; e de 20000x: (G) ZnO/BC450, (H) ZnO/CE450, (I) ZnO/SM450.



Fonte: A autora, 2021.

Estudos de caracterização por espectroscopia na região do infravermelho permitiram identificar diferenças estruturais entre as biomassas e os materiais preparados em diferentes temperaturas de pirólise. Os espectros das biomassas apresentaram bandas típicas dos seus componentes majoritários: celulose, hemicelulose e lignina. A banda larga centrada em 3450 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação O-H de água e grupos oxigenados como fenóis e álcoois de lignina e carboidratos (HITKARI, SINGH, e PANDEY 2017). Esse sinal também

aparece nas amostras de compósitos e de ZnO preparado pelo mesmo método dos catalisadores (co-precipitação) mas sem adição de biomassa, neste caso se refere a presença de O-H da água (MATOS *et al.* 2017). As bandas em 2945 cm^{-1} e 2890 cm^{-1} se devem, respectivamente, à deformação axial assimétrica e simétrica de C-H de compostos alifáticos (MATOS *et al.* 2017; NELSON *et al.* 2010). Estas bandas diminuíram progressivamente de intensidade ao longo do processo de pirólise, sendo menos intensas nos materiais carbonizados a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ do que nas biomassas e desapareceram a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Nos espectros das biomassas e da amostra ZnO/BC-350, a banda em torno de 1400 cm^{-1} pode estar associada aos grupos C-H de aromáticos, estruturas carboxilcarbonato e silanol (EL-GAMAL *et al.*, 2017). El-Gamal e colaboradores avaliaram a biomassa do bagaço de cana e seus *biochars* produzidos em 450 , 500 e $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ e observaram que a banda em 1400 cm^{-1} foi mais intensa na biomassa e diminuiu com aumento da temperatura, semelhante ao observado neste estudo.

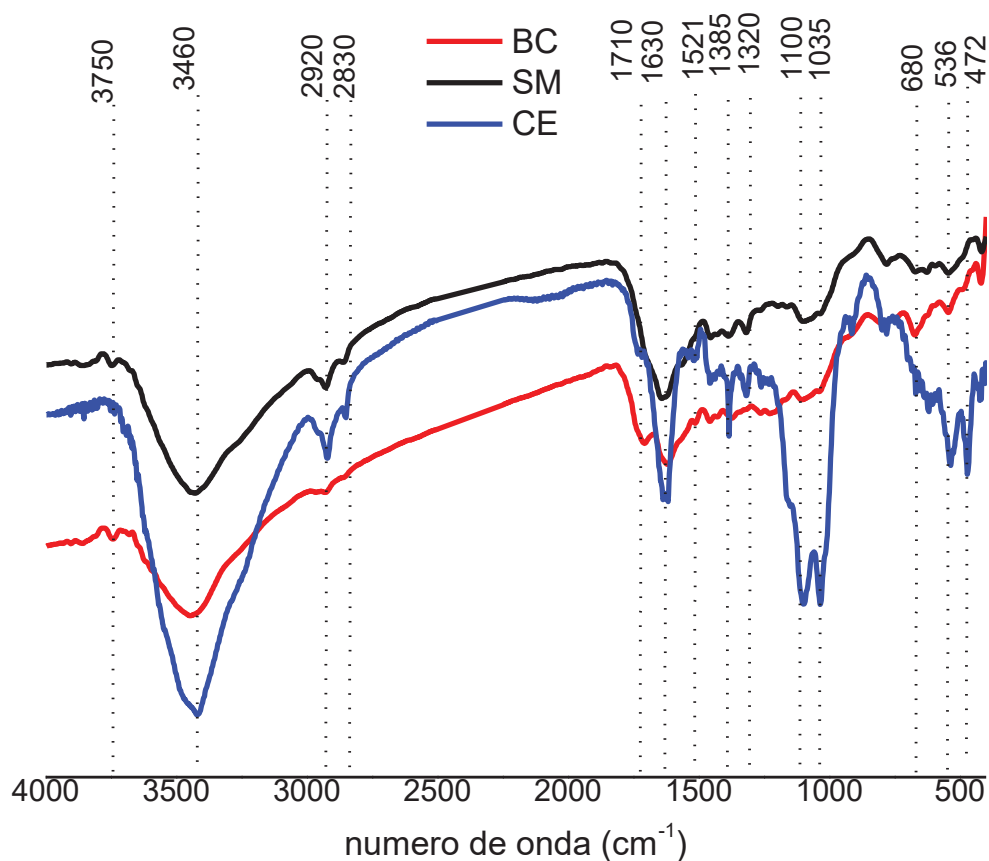
Em 1735 cm^{-1} é possível observar, nos espectros de bagaço de cana e casca esgotada, a absorção causada pelo estiramento da ligação C=O do grupos acila (DE SOUZA *et al.*, 2012), que não esteve presente nos compósitos. A banda em 1627 cm^{-1} presente em todos os espectros pode indicar a deformação axial do grupo C=O do íon carboxilato, ou ainda a vibrações de água (MATOS *et al.* 2017). A banda em 1521 cm^{-1} é característica de C=C de anéis aromáticos de lignina (ANTUNES *et al.* 2014), e esteve evidente nos espectros de biomassas BC e CE, exceto no de SM, provavelmente porque o alto teor de celulose nesta biomassa pode sobrepor sinais de lignina. Houve intensificação dessa banda nos compósitos, especialmente na amostra ZnO/BC-350, o que pode ser justificado pelo fato da hemicelulose e celulose terem sido degradadas em temperatura inferior a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, restando ainda um alto teor da fração mais termoestável. Já na amostra ZnO/BC-450 a banda diminui, apresentando intensidade equivalente os demais materiais preparados nesta temperatura.

Dois sinais característicos de compostos fenólicos ficaram aparente apenas nas amostras de biomassa BC e CE, um deles em 1375 cm^{-1} se deve a vibração de O-H, e o outro em 1240 cm^{-1} referente ao estiramento C-O. Esses dois sinais de compostos fenólicos são típicos da hemicelulose e da lignina e não apareceram nos compósitos, nem na biomassa de SM (ANTUNES *et al.*, 2014; DE SOUZA *et al.*, 2012). Em 1107 cm^{-1} e 1056 cm^{-1} ocorrem, respectivamente, o estiramento assimétrico

de C-O-C e a vibração de O-H de álcool primário, bandas, estas, que também apareceram exclusivamente nos espectros de biomassas (DE SOUZA *et al.*, 2012). As bandas entre 1000 e 600 cm^{-1} , também podem ser atribuídas à deformação axial de compostos minerais presentes na biomassa (FRANCIOSO *et al.*, 2011; ANTUNES *et al.*, 2014; PANDEY e PITMAN, 2003; DE SOUZA *et al.*, 2012).

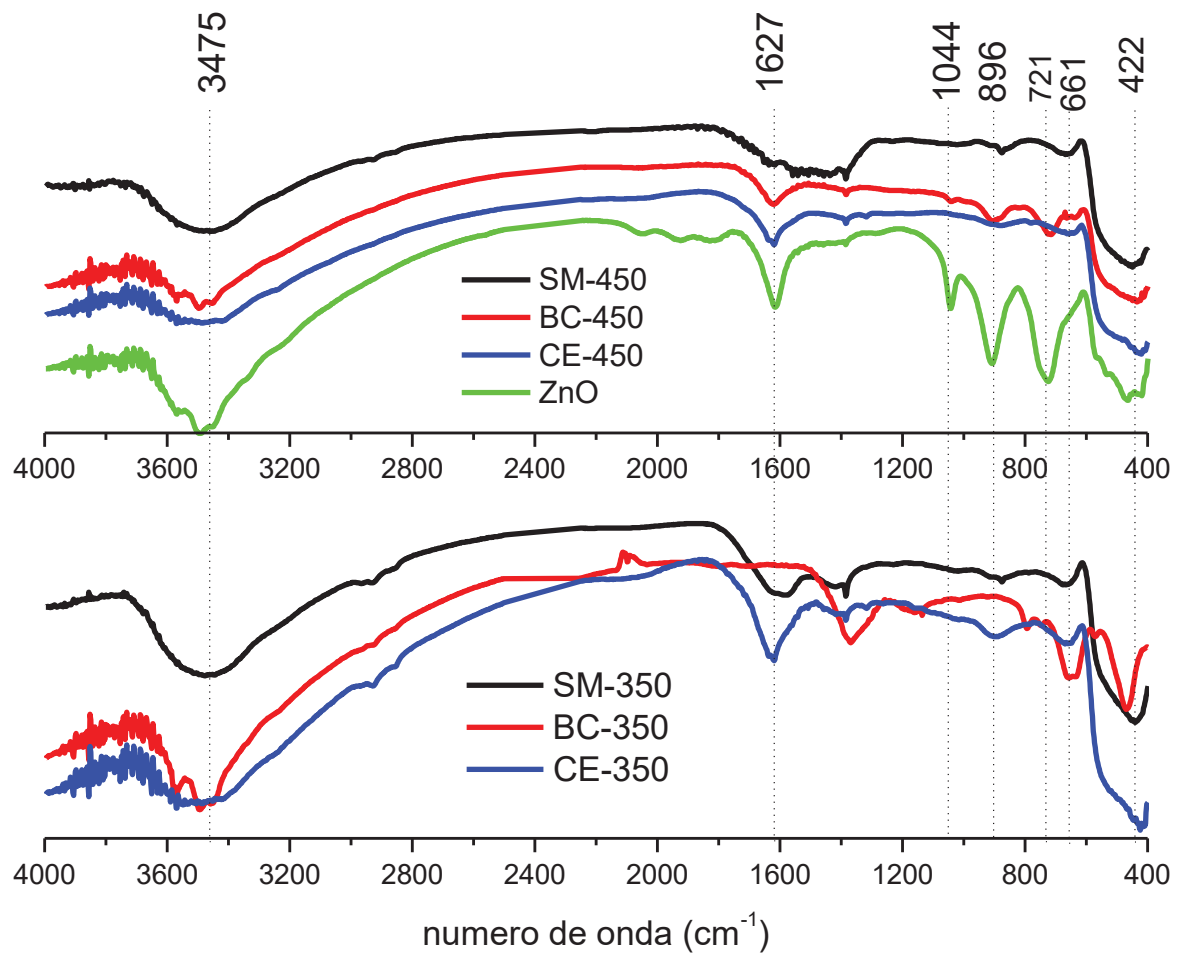
Nas amostras de compósitos e ZnO puro, as absorções em 896 e entre 600 - 400 cm^{-1} , se devem a vibração da ligação Zn-O (HITKARI; SINGH; PANDEY, 2017). No óxido de zinco puro ocorre absorção em 1044 cm^{-1} , devido ao estiramento assimétrico de Zn-OH, indicando a presença de material não convertido durante o processo térmico ($\text{ZnOH} \rightarrow \text{ZnO}$) (HITKARI; SINGH; PANDEY, 2017).

FIGURA 26 - ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DAS BIOMASSAS.



Fonte: A autora, 2021.

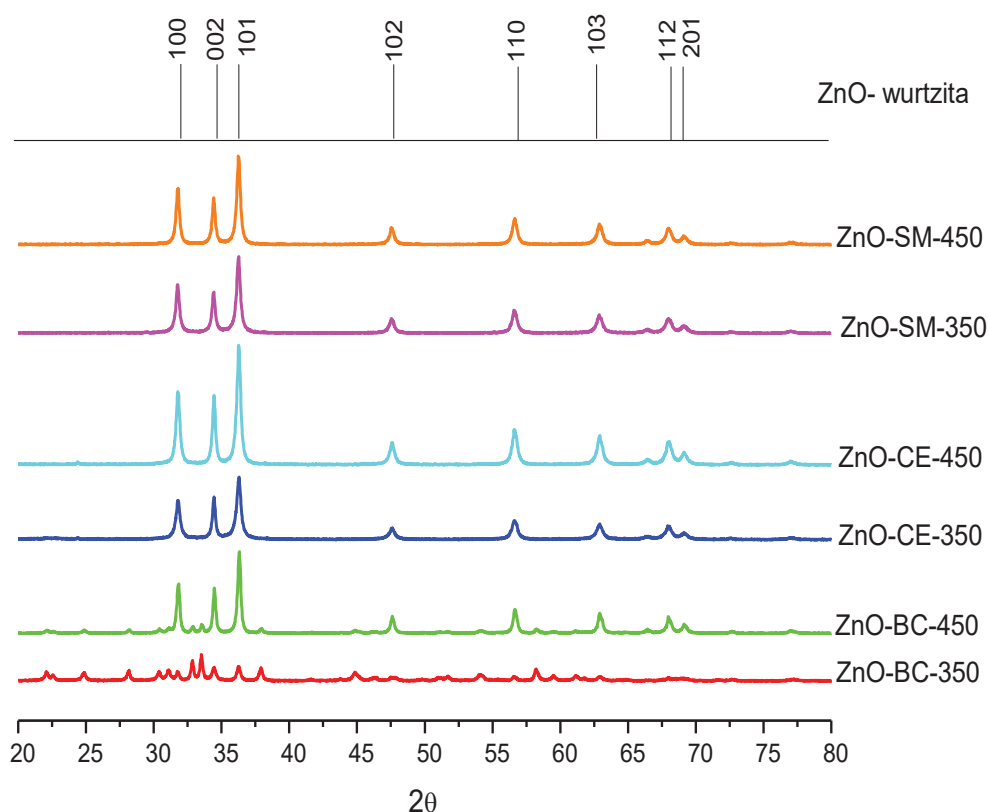
FIGURA 27 - ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS DE ZNO/BIOCHAR E DA AMOSTRA DE ZNO NÃO MODIFICADO.



Fonte: A autora, 2021.

Os difratogramas de raios-X apresentados na FIGURA 28 mostram sinais nos ângulos de Bragg de $31,80^\circ$, $34,44^\circ$, $36,27^\circ$, $47,58^\circ$, $56,61^\circ$, $62,91^\circ$, $66,40^\circ$ e $67,94^\circ$; que correspondem aos planos cristalinos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) e (201) do ZnO, respectivamente (*Inorganic Crystal Structure Database* [ICSD] Coll. Code: 067454). Tais ângulos são típicos do óxido de zinco na forma de wurtzita (OBEYDAVI *et al.*, 2017; PATHAK, SWART e KROON, 2018).

FIGURA 28 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS DE ZnO/BIOCHAR.



Fonte: A autora, 2021.

A partir dos espectros UV-Vis em fase sólida foram calculados os valores de *band gap*, apresentados na **Erro! Fonte de referência não encontrada..** Conforme o observado por outros pesquisadores, o valor do *band gap* de nanopartículas de ZnO é, em média, 3,37 eV (CHOI, KANG e OH 2012), que corresponde ao comprimento de onda de 368 nm. Os compósitos sintetizados apresentaram valores de *band gap* em torno de 3,3 eV, e o menor *band gap* foi para a amostra SM450, sendo, portanto, o material que requer menor energia para que seja ativado.

Alguns estudos têm demonstrado que a dopagem de semicondutores como ZnO ou TiO₂ com átomos não metálicos (por exemplo carbono e nitrogênio) pode melhorar a eficiência fotocatalítica devido à diminuição do valor do *band gap* e ampliação da faixa de absorção para a região do visível (ZHANG *et al.* 2014; AHN *et al.*, 2007), além de melhorar a separação elétron/lacuna em razão da excelente condutividade entre materiais carbonáceos e ZnO (CUI *et al.*, 2020).

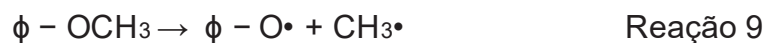
A caracterização dos materiais por EPR permitiu a obtenção do fator g e do teor de spin g⁻¹. O fator g é comumente utilizado para identificação do tipo de radical

livre orgânico (RLO) presente na matriz de *biochar* (LIAO *et al.*, 2014; MATOS *et al.*, 2018), o qual pode ser gerado por densidade eletrônica não emparelhada entre átomos de carbono e oxigênio, apresentando valores de fator g entre 2,0030 (próximos ao carbono) e 2,0040 (próximo ao oxigênio) (LIAO *et al.* 2014). O fator g das amostras preparadas com CE e SM, em torno de 2,0040, é típico de radicais centrados em átomos de oxigênio, como o ânion radical semiquinona (LIAO *et al.*, 2014). Doumer *et al.* (2015) também obteve fator g próximo a 2,0040 para amostra de *biochar* de aguapé (uma macrófita aquática semelhante a SM) quando pirolisada a baixas temperaturas (350 °C). O fator g das amostras de BC, 2,0034, indica que o RLO está localizado próximo a átomos de carbono, em um sistema de anéis aromáticos conjugados. Em nosso estudo, foi observado, ainda, que o aumento da temperatura de pirólise gerou diminuição no valor do fator g da maioria das amostras, muito provavelmente devido à perda de grupos oxigenados, exceto quando empregada biomassa de cana-de-açúcar (BC), o que é consistente com os resultados de EDS em relação aos teores de oxigênio.

Outro parâmetro analisado foi a quantidade de spin g^{-1} , que indica a quantidade de RLO nas amostras. Os resultados encontrados mostram maior e menor quantidade de spins nas amostras preparadas por SM e BC, respectivamente. Também houve aumento na concentração de spin em decorrência do aumento da temperatura, o que se deve a ruptura das ligações químicas durante a pirólise da biomassa (MATOS *et al.*, 2018). Segundo Matos *et al.* (2018) os prováveis mecanismos de formação do RLO durante o aquecimento das biomassas são:



ou



onde dois radicais hidrogênio, $H\cdot + H\cdot$, fornece moléculas de H_2 e $CH_3\cdot + H\cdot$ fornece moléculas de CH_4 .

TABELA 5 - ENERGIA DE *BAND GAP*, FATOR *G* E *SPIN G*⁻¹ DAS AMOSTRAS DE *ZNO/BIOCHAR* OBTIDAS A PARTIR DE DIFERENTES BIOMASSAS E TEMPERATURAS.

Amostra	<i>Band gap</i> (eV)	Fator <i>g</i>	<i>Spin g</i> ⁻¹
ZnO/BC350	3,3	2,0034	5,90 x 10 ¹²
ZnO/BC450	3,3	2,0034	1,08 x 10 ¹⁵
ZnO/CE350	3,3	2,0042	4,28 x 10 ¹⁶
ZnO/CE450	3,3	2,0036	1,83 x 10 ¹⁷
ZnO/SM350	3,3	2,0041	1,69 x 10 ¹⁷
ZnO/SM450	3,2	2,0037	3,63 x 10 ¹⁷

Fonte: A autora, 2021.

Algumas propriedades físicas foram avaliadas na caracterização dos materiais. A área superficial específica (ASE) foi estimada pelo método BET, enquanto o tamanho e volume médio dos poros foram analisados usando o método Harkins e Jura (TABELA 6).

TABELA 6 - CARACTERÍSTICAS TEXTURAIS DAS AMOSTRAS *ZnO/BIOCHAR*.

Amostra	ASE (m ² g ⁻¹)	Volume de poro (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro de poro (nm)	Tamanho de partícula (nm)
ZnO/BC350	38,5	0,159	16	120
ZnO/BC450	18,6	0,069	19	248
ZnO/CE350	15,3	0,081	30	302
ZnO/CE450	10,9	0,072	35	425
ZnO/SM350	13,1	0,109	28	353
ZnO/SM450	7,4	0,015	46	814

Fonte: A autora, 2021.

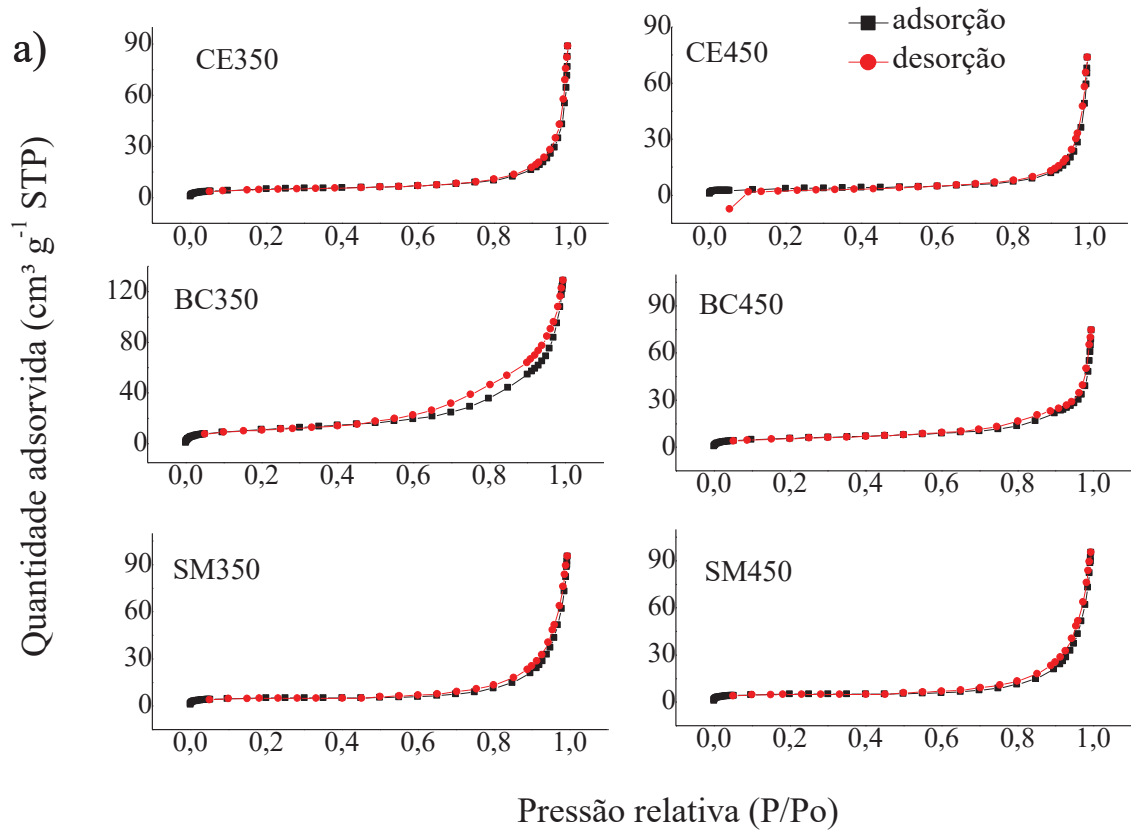
Um menor tamanho de partículas leva a um compósito com maior área de superfície específica (ZnO/BC350), fator preponderante para a degradação de poluentes. As amostras preparadas com a biomassa BC foram as que apresentaram maior área superficial frente às demais biomassas utilizadas. É possível observar, ainda, que o aumento da temperatura de pirólise leva a uma redução da ASE e do volume dos poros, ao mesmo tempo que favoreceu o aumento do diâmetro dos poros e do tamanho das partículas.

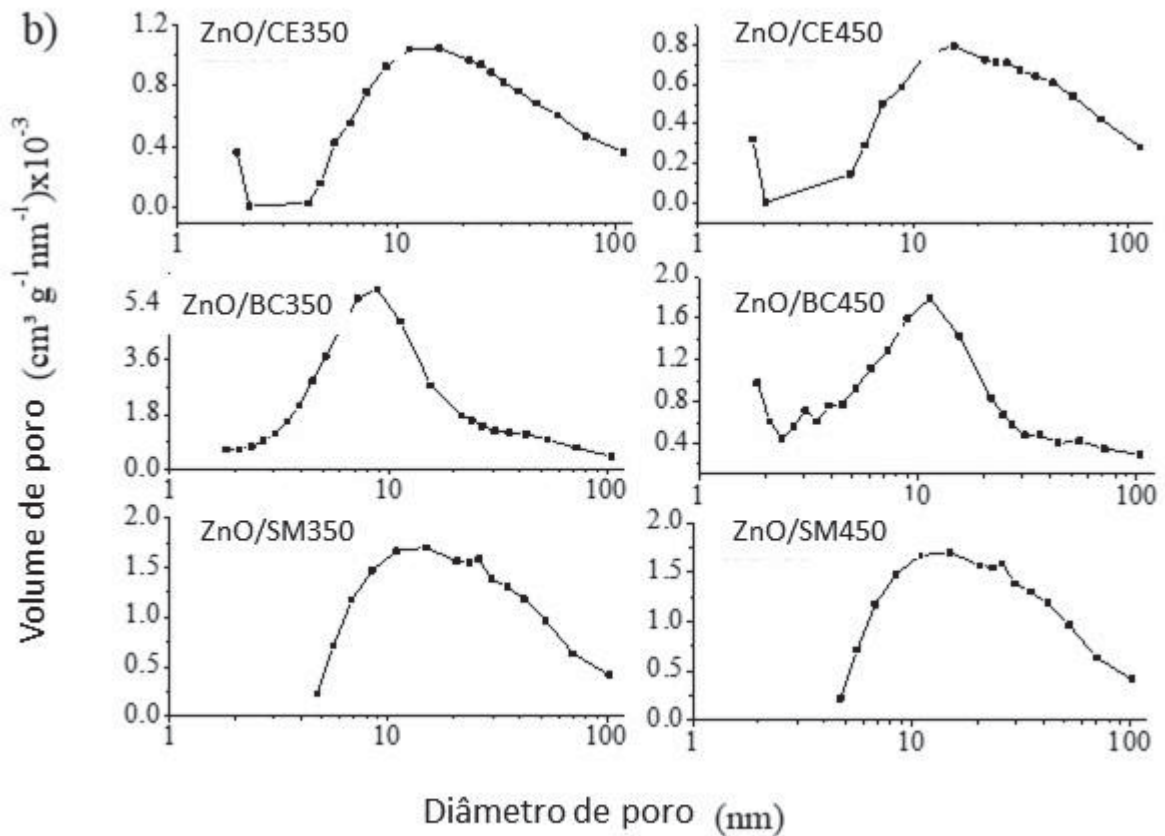
As isotermas de fisissorção dos compósitos podem ser classificadas em tipo II e IV, de acordo com a IUPAC, indicando estruturas meso ou macroporosas. O final da seção quase linear, por volta de 0,8 (P/P₀), geralmente corresponde à cobertura da

monocamada porosa. Uma curvatura mais gradual é indicativa de uma quantidade significativa de sobreposição da cobertura de monocamada e o início da adsorção de multicamadas. O comportamento de adsorção nos mesoporos é determinado pelas interações adsorvente-adsorbato e também pelas interações entre as moléculas no estado condensado. Nesse caso, a adsorção inicial de monocamada e multicamada nas paredes do mesoporo, que segue o mesmo caminho que a parte correspondente de uma isoterma do tipo II, é seguida por condensação de poros. No caso da isoterma do compósito ZnO/BC350, a condensação capilar é acompanhada de histerese. Isso ocorre quando a largura do poro excede a largura crítica, que depende do sistema e temperatura de adsorção. Para o compósito ZnO/BC350 foi observado um *loop* de histerese do tipo H4, com pressão relativa ≈ 0.7 . Para os demais compósitos, com mesoporos de menor largura, são observadas isotermas completamente reversíveis. Em princípio, as isotermas do tipo IV também são fornecidas por mesoporos cônicos e cilíndricos que são fechados na extremidade cônica (THOMMES, 2010; THOMMES *et al.* (2015).

A distribuição do tamanho dos poros (FIGURA 29b) foi obtida aplicando o método Harkins e Jura com correção de Faas, que assume que a adsorção de nitrogênio ocorre predominantemente em poros cilíndricos na faixa de mesoporos (2 a 50 nm), entretanto, materiais sintetizados a partir de CE e SM também apresentaram macroporos (larguras superiores a 50 nm).

FIGURA 29 - A) ISOTERMAS DE ADSORÇÃO-DESORÇÃO DE N_2 B) DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PORO DAS AMOSTRAS ZnO/biochar.

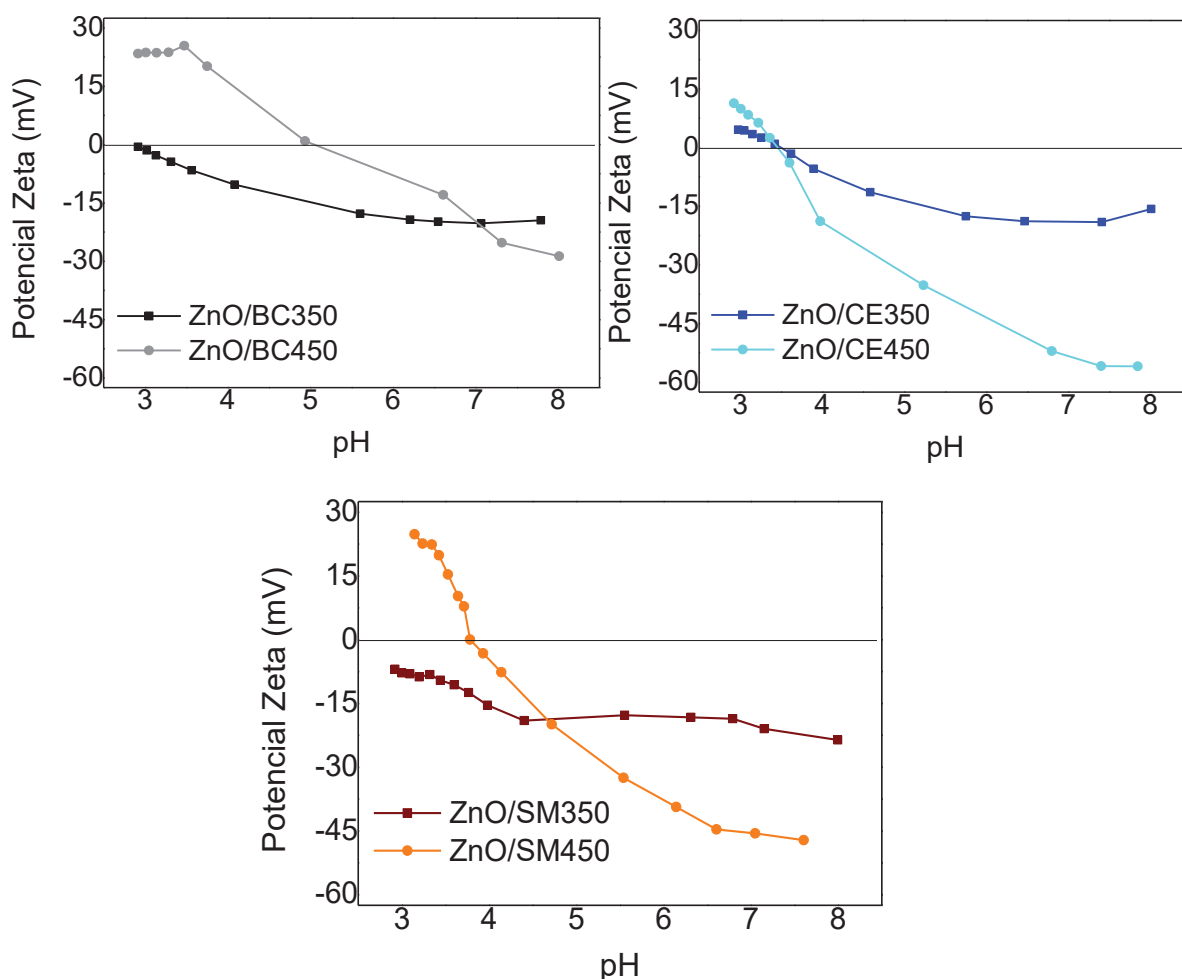




Fonte: A autora, 2021.

O potencial zeta (ζ) é uma medida que expressa a magnitude da atração ou repulsão entre partículas em suspensão, devido as cargas de suas superfícies (MONTE-MORAN *et al.* 2004). Valores negativos de potenciais zeta significam que há um envoltório de cargas negativas ao redor das partículas, devido à atração eletrostática de íons OH^- e Cl^- da solução, por cargas positivas das superfícies. Seguindo o mesmo raciocínio, um potencial zeta positivo resulta de um envoltório de íons H^+ , K^+ e Na^+ ao redor da partícula, que são atraídas pelas cargas negativas da superfície (BATISTA *et al.*, 2018).

FIGURA 30 - POTENCIAL ZETA DOS COMPÓSITOS DE ZnO/BIOCHAR.



Fonte: A autora, 2021.

Pode-se observar, na FIGURA 30, que as amostras preparadas a 350 °C com BC e SM apresentaram potencial zeta negativo em toda a faixa de pH, e a amostra ZnO/CE350 teve este mesmo comportamento acima de pH 2. O que significa que predominam cargas positivas nestes materiais, sendo estas provavelmente derivadas dos abundantes grupos funcionais ácidos do *biochars* (QIAN e CHEN, 2014; MUKHERJEE *et al.*, 2011) e de cátions Zn^{2+} do $\text{Zn}(\text{OH})_2$ e dos cátions Zn^{2+} .

Nos materiais preparados a 450 °C, o potencial zeta foi inicialmente positivo em todas as amostras, indicando a presença de cargas negativas na superfície. Sabe-se que grupos ácidos do *biochar* (lactonas, ácidos carboxílicos e fenóis) são mais lábeis, ou seja, degradam com maior facilidade que grupos básicos (cromeno, pirona e cetona) (CHAN e XU, 2009), justificando o potencial positivo desses compósitos em pH ácido.

Com o aumento do pH da solução eletrolítica, o potencial zeta foi mais negativo em todas as amostras, a variação do potencial zeta em função do aumento do pH foi mais abrupta nos compósitos produzidos em maior temperatura, o que pode ser evidenciado pela maior inclinação das curvas destas amostras, e tem relação direta com o fato dessas amostras apresentarem menor quantidade de grupos funcionais.

Ainda a partir da FIGURA 30, pode-se determinar o ponto isoelétrico (IEP, do inglês *isoelectric point*) da suspensão, que é o valor de pH quando o potencial zeta é zero, revelando que há equilíbrio entre cargas positivas e negativas nas superfícies das partículas.

BC450 foi o que apresentou ponto isoelétrico mais alto (IEP 5), seguido pelo ZnO/SM450 (IEP 3,8). Os compósitos ZnO/CE350 e ZnO/CE450 apresentaram IEP mais baixos, ambos em torno de 3,5. Algumas amostras não apresentaram ponto isoelétrico, pois o potencial zeta foi negativo em todo intervalo de pH em que foram analisadas. A tendência esperada para os valores de IEP seria que uma temperatura de pirólise mais alta levasse a um pH mais ácido, assim como observado por Apolinário *et al.* (2021), que avaliaram *biochars* produzidos em diferentes temperaturas e verificaram que quanto mais elevado este parâmetro, menor (mais ácido) é o valor do ponto isoelétrico, uma vez que grupos oxigenados seriam volatilizados. Porém, neste estudo, os compósitos produzidos em altas temperaturas apresentaram maior IEP. Isto pode ser atribuído a maior concentração de ZnO nas amostras preparadas a 450 °C, pois diferentes estudos demonstraram que no ponto isoelétrico o ZnO apresenta pH acima de 8 (MARSALEK, 2014; TSO *et al.*, 2010 e Zhai *et al.*, 2010).

5.2.2 DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE CONTAMINANTES POR ZNO/BIOCHAR

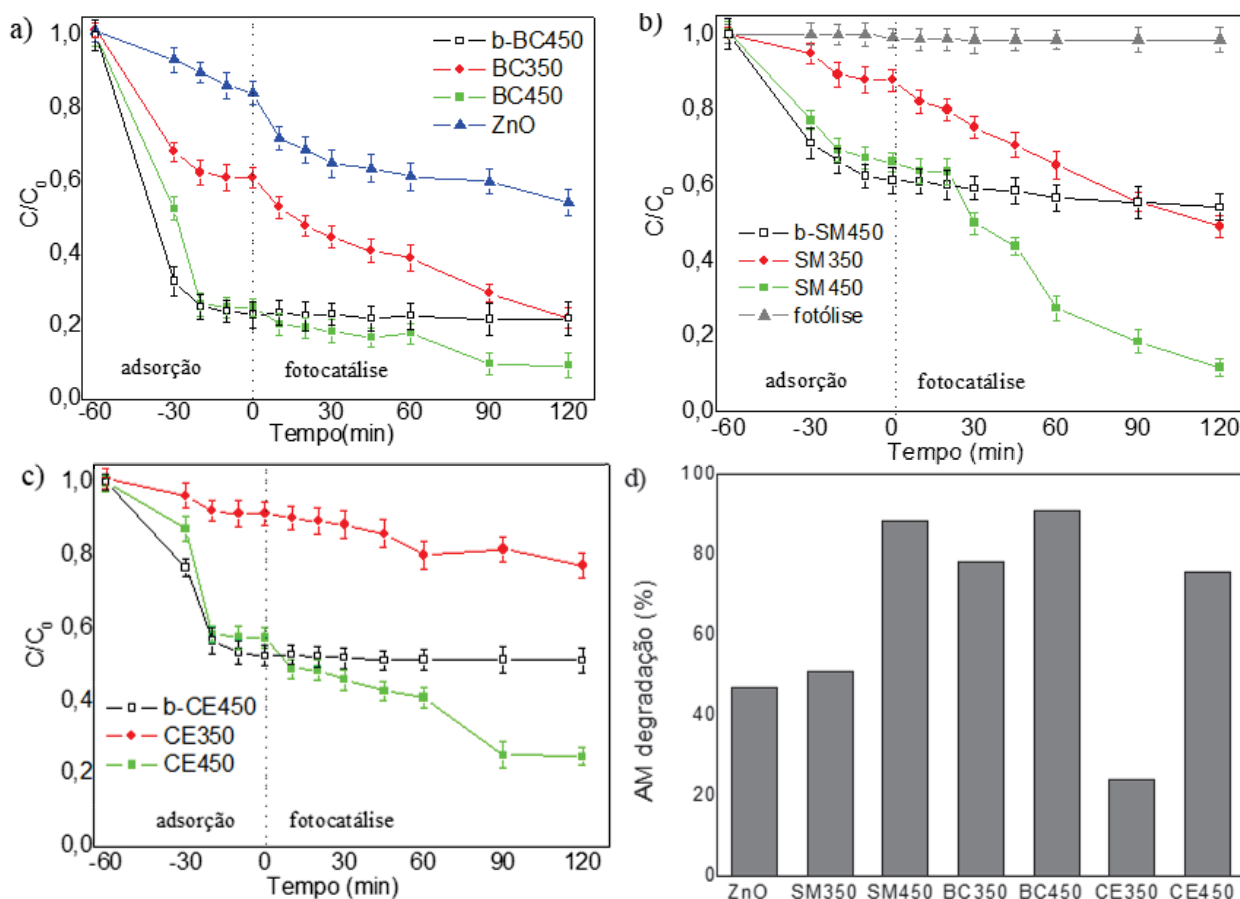
As atividades fotocatalíticas dos compósitos foram avaliadas usando, primeiramente, uma solução aquosa de corante de alaranjado de metila (AM), obtendo-se os resultados apresentados na FIGURA 31.

Os testes de adsorção usando os *biochars* não modificados (sem ZnO) mostraram que as adsorções foram muito semelhantes àsquelas dos compósitos pirolisados a 450 °C. Esses resultados foram semelhantes para as três biomassas

avaliadas. Todos os *biochars* alcançaram o equilíbrio de adsorção para AM em 60 min. Os *biochars* não modificados adsorveram mais corante em comparação com os compósitos, devido a ocupação dos poros destes pelo ZnO. Os *biochars* não modificados foram incapazes de degradar o corante na presença de radiação, embora as moléculas adsorvidas tenham permanecido retidas.

Um ensaio de fotólise (apenas radiação UV, na ausência de catalisador) foi usado para avaliar a capacidade do corante de se auto degradar na presença de radiação ultravioleta. Os resultados (FIGURA 31b) mostraram que o corante foi estável durante 120 min de exposição à radiação.

FIGURA 31 - REMOÇÃO DE ALARANJADO DE METILA PROMOVIDA PELOS COMPÓSITOS DE A) BC, B) SM E C) CE, E D) DEGRADAÇÃO DE AM (%) APÓS 120 min.



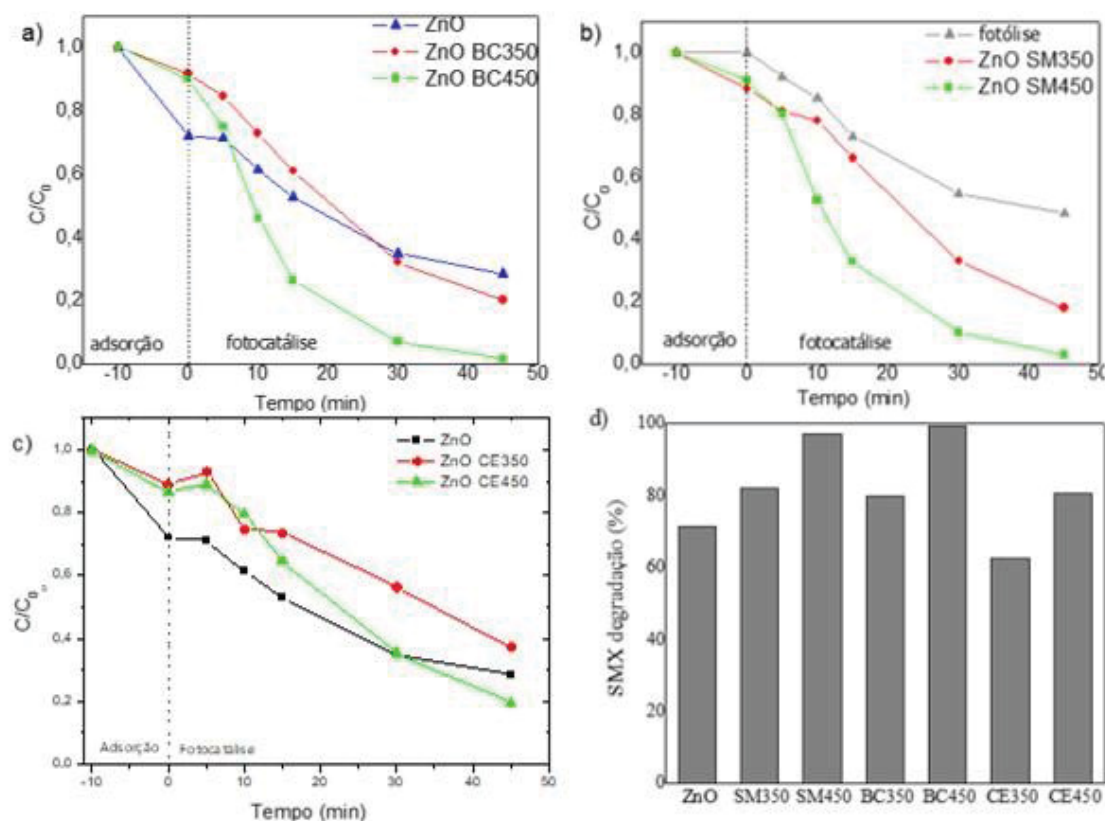
Fonte: A autora, 2021.

Com exceção da amostra ZnO/CE350, todos os compósitos, independentemente da temperatura de pirólise, apresentaram eficiências de degradação de AM superiores à do óxido puro. Ressalta-se que a massa de

catalisador foi a mesma em todos os ensaios, no entanto cada amostra possui uma quantidade diferente de ZnO. Esses resultados mostraram que a presença de *biochar* na estrutura do compósito foi essencial para melhorar o desempenho fotocatalítico. O que ocorre devido a geração de um campo elétrico entre o *biochar* e o ZnO, que promove uma rápida transferência de elétrons foto gerados e evita o processo de recombinação e^-/h^+ (LI *et al.*, 2019; SILVESTRI *et al.*, 2019c; ZHAO *et al.*, 2017; ZHU *et al.*, 2019).

As atividades fotocatalíticas dos compósitos também foram avaliadas utilizando uma solução aquosa de sulfametoxazol. Os resultados (FIGURA 32) mostraram que após 10 min de contato na ausência de luz, a degradação do SMX ocorreu rapidamente, com remoções superiores a 80% em 45 min de tratamento, chegando a 99,3% quando o compósito ZnO/BC450 foi usado, e 97% de degradação usando ZnO/SM450. A fotólise do antibiótico foi bastante considerável, o que justifica sua degradação mais rápida em relação ao corante.

FIGURA 32 - REMOÇÃO DE SULFAMETOXAZOL PROMOVIDA PELOS COMPÓSITOS DE A) BC, B) SM E C) CE, E D) DEGRADAÇÃO DE SMX (%) APÓS 45 min.



Fonte: A autora, 2021.

Em geral, os compósitos pirolisados à 450 °C apresentaram cinéticas de degradação mais favoráveis, provavelmente em decorrência da maior cristalinidade do óxido de zinco e da maior concentração de RLO, conforme evidenciado nos resultados anteriores. Adicionalmente, o aumento da temperatura de pirólise também provocou um aumento no tamanho de poros do compósito, o que pode favorecer o processo de adsorção. Segundo Zhang *et al.* (2014), a maior interação entre o poluente e o semicondutor pode fazer com que mais radicais hidroxilas consigam atacar o poluente e degradá-lo, aumentando a taxa de degradação.

Em relação ao tipo de biomassa utilizada, verificou-se que os materiais produzidos a partir de BC e SM apresentaram maior taxa de degradação do que os produzidos a partir da CE. No caso do BC é possível admitir o favorável efeito da elevada área superficial específica, o que favorece o crescimento de cristalitos de ZnO, enquanto que no caso da SM, a concentração de radicais livres presentes na fração orgânica pode ser considerada o principal fator de influência. A ação do radical semiquinona como aceptor de elétrons no *biochar* foi demonstrada em estudos anteriores (CHEN *et al.*, 2018, KAPPLER *et al.*, 2014). De acordo com Kappler *et al.* (2014), o *biochar* pode capturar e liberar centenas de micromoles de elétrons por grama de *biochar*. Neste trabalho, acredita-se que os RLO possam atuar como aceptores/transportadores de elétrons, diminuindo a recombinação do par e^-/h^+ e mantendo o fotocatalisador ativo por um período mais longo.

Dentre os compósitos produzidos e avaliados neste estudo, o ZnO/BC450 mostrou maior eficiência na degradação tanto do fármaco SMX (99,3 % em 45 min) quanto do corante AM (90,3 % em 120 min).

Os resultados obtidos com este material foram comparados com os de outros compósitos contendo ZnO relatados na literatura. Na Tabela 7, são apresentadas as condições de tratamento e materiais utilizados em diferentes estudos análogos a este para degradação de alaranjado de metila e sulfametoxazol. Fica clara a alta eficiência do ZnO/BC450 na remoção dos contaminantes.

TABELA 7 - COMPARAÇÃO DAS EFICIÊNCIAS DE DEGRADAÇÃO PROMOVIDA PELA AMOSTRA ZNO/BC450 COM OUTROS COMPÓSITOS CONTENDO ZnO.

Contaminante	Referência	Material	Condições	Eficiência
Alaranjado de metila	Liu <i>et al.</i> , 2018	ZnO-GAC	AM 50 mg L ⁻¹ catalisador 0,5 g L ⁻¹ ultrassom 60 W 60 min	91.2%
	Guan <i>et al.</i> (2020)	ZnO@RSDBC	AM 20 mg L ⁻¹ catalisador 0,9 g L ⁻¹ luz visível 100 W 180 min	95%
	Ruan <i>et al.</i> (2020b)	ZnO/CuO	AM 5 mg L ⁻¹ catalisador 0,1 g L ⁻¹ lamp Xe 250 W 120 min	80.5%
	Presente estudo	ZnO/BC450	AM 25 mg L ⁻¹ catalisador 1 g L ⁻¹ UVA 15 W lamp, 120 min	90.8%
Sulfametoxazol	Xie <i>et al.</i> (2019)	Biochar-based Zn-TiO ₂ /pBC	SMX 10 mg L ⁻¹ , catalisador 1,25 g L ⁻¹ luz 420 nm 50 W 180 min	81.21%
	Mirzaei <i>et al.</i> (2018)	ZnO@g-C ₃ N ₄	SMX fluxo 1,89 L min ⁻¹ catalisador 0,65 g L ⁻¹ UVC 10 W 60 min	90.4%
	Makropoulou <i>et al.</i> (2020)	ZnO nanoestruturas	SMX 5 mg L ⁻¹ catalisador 0,2 g L ⁻¹ UVA 11 W, 365 nm 60 min	90%
	Presente estudo	ZnO/BC450	SMX 5 mg L ⁻¹ catalisador 0,5 g L ⁻¹ UVA 15 W, 380-480 nm, 45 min	99.3%

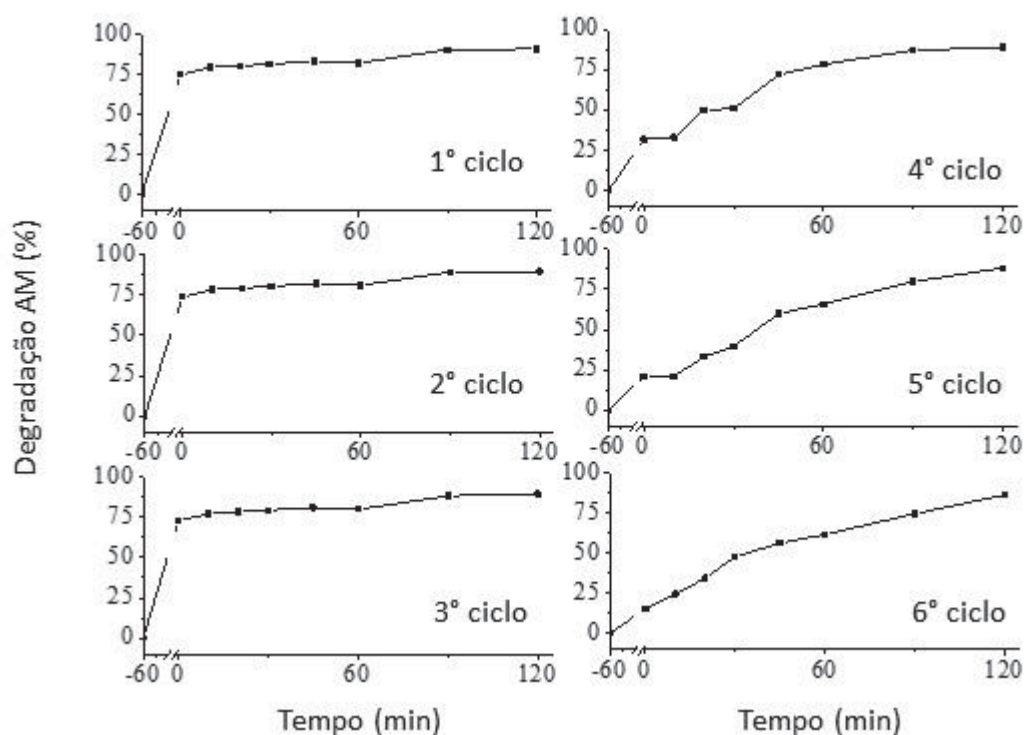
Fonte: A autora, 2021.

A fim de avaliar o reciclo deste compósito ZnO/BC450, 6 testes foram realizados (FIGURA 33). Os testes foram realizados na degradação do corante AM, uma vez que a reação ocorre em menor velocidade em relação a degradação do SMX, e o composto é exposto a fonte de radiação por um período de 120 min a cada ciclo.

A capacidade de adsorção é reduzida a partir do terceiro ciclo, tal fato pode ser atribuído ao preenchimento dos poros do compósito pelo AM ou fragmentos deste, gerados nas reações anteriores. Todavia, a eficiência fotocatalítica manteve-se

estável, com 90.8 % de degradação do AM no primeiro ciclo, atingindo 86.2% ao final do sexto ciclo.

FIGURA 33 - TESTES DE RECICLO NA REMOÇÃO DO CORANTE ALARANJADO DE METILA (25 mg L⁻¹) PROMOVIDA PELO COMPÓSITO ZnO/BC450 (0,1 g L⁻¹).



Fonte: A autora, 2021.

Como visto neste capítulo, dependendo da biomassa de origem, o *biochar* pode apresentar diferenças na composição elementar, na distribuição e tamanho dos poros, na quantidade e tipo de RLO e em outras características que podem afetar a fotoatividade do catalisador. Além disso, observou-se um favorecimento na eficiência fotocatalítica quando o material apresenta maiores quantidades de ZnO e radicais livres orgânicos e maior tamanho de partículas, que são fatores atrelados ao aumento da temperatura de pirólise. No entanto, a temperatura de 450 °C foi suficiente para produzir materiais com boa atividade catalítica a partir de SM e BC.

6 CAPÍTULO II

Diferentes materiais a base de TiO_2 e *biochar* foram preparados, levando em consideração antecedentes da literatura (MATOS, 2015; VALENCIA *et al.*, 2013; BAEK *et al.*, 2013; LI e ZENG, 2011). As metodologias de síntese, a caracterização e os resultados obtidos serão apresentados neste capítulo.

6.1 MATERIAIS E MÉTODOS

As biomassas BC e SM e as soluções de SMX e AO7 foram obtidas conforme citado no capítulo anterior.

Isopropóxido de titânio e hidróxido de amônio foram adquiridos da Sigma Aldrich, enquanto que oxisulfato de titânio foi obtido da Synth e ácido sulfúrico da Alphatec.

6.1.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS DE TiO_2 /BIOCHAR

Os processos de síntese foram estudados por meio de um planejamento fatorial, no qual se avaliaram quatro variáveis em dois níveis, sendo, portanto, um planejamento fatorial 2^4 (TABELA 8). As variáveis estudadas foram: tipo de biomassa (*Salvinia molesta*, SM e bagaço de cana-de-açúcar, BC), pirólise prévia da biomassa, tipo de precursor de TiO_2 (isopropóxido de titânio - TTiP, denominado precursor A, e oxisulfato de titânio - TiOSO_4 , denominado precursor B) e o método de impregnação de TiO_2 (método sol-gel, SG e mistura mecânica, MM).

As biomassas foram utilizadas de duas diferentes formas: *in natura* (BC e SM) ou já pirolisadas (pBC e pSM), resultante de pirólise em forno mufla a 350 °C (CPU-Multi-rampas, EDG-7000, com taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1}).

TABELA 8 - PLANEJAMENTO FATORIAL 2⁴ DO PROCESSO DE SÍNTESE DOS COMPÓSITOS TiO₂/BIOCHAR E RESULTADOS DA DEGRADAÇÃO DE SMX.

	Tipo de biomassa	Pirólise prévia biomassa	Precursor	Impregnação do TiO ₂	Código	Degradação de SMX (% em 10 min)
Nível (-)	SM	-	A – TTiP	SG		
Nível (+)	BC	p	B - TiOSO ₄	MM		
Ensaio	Variável 1	Variável 2	Variável 3	Variável 4		
1	-	-	-	-	TiO ₂ /SM.SGa	66,12
2	+	-	-	-	TiO ₂ /BC.SGa	99,66
3	-	+	-	-	TiO ₂ /pSM.SGa	25,97
4	+	+	-	-	TiO ₂ /pBC.SGa	85,81
5	-	-	+	-	TiO ₂ /SM.SGb	84,81
6	+	-	+	-	TiO ₂ /BC.SGb	98,76
7	-	+	+	-	TiO ₂ /pSM.SGb	83,57
8	+	+	+	-	TiO ₂ /pBC.SGb	72,54
9	-	-	-	+	TiO ₂ /SM.MMa	52,18
10	+	-	-	+	TiO ₂ /BC.MMa	93,09
11	-	+	-	+	TiO ₂ /pSM.MMa	37,62
12	+	+	-	+	TiO ₂ /pBC.MMa	83,10
13	-	-	+	+	TiO ₂ /SM.MMb	73,08
14	+	-	+	+	TiO ₂ /BC.MMb	72,08
15	-	+	+	+	TiO ₂ /pSM.MMb	82,43
16	+	+	+	+	TiO ₂ /pBC.MMb	77,43

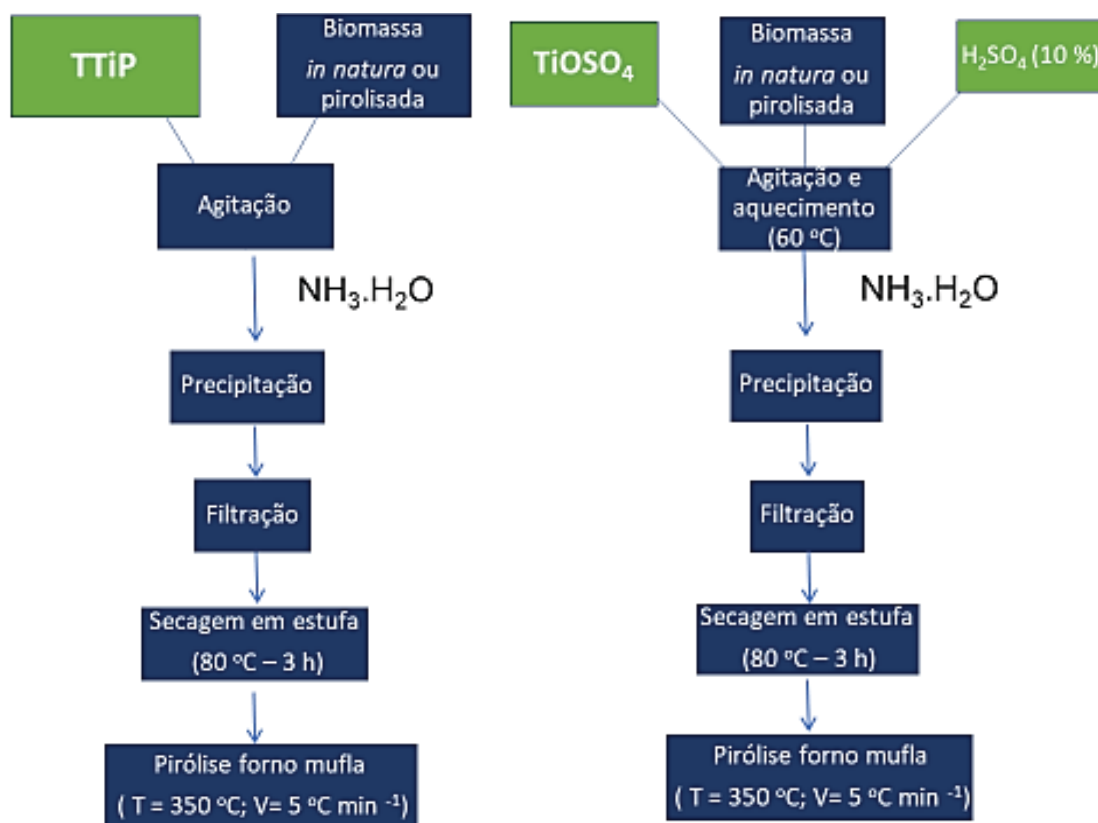
Fonte: A autora, 2021.

No método sol-gel, a biomassa (com ou sem pirólise prévia) foi misturada com cada solução de precursor na proporção 1:1 (m/m), em relação a massa de TiO₂ estimado. Para a síntese com o precursor A, uma solução de isopropóxido de titânio (TTiP) foi hidrolisada com hidróxido de amônio (NH₄OH) concentrado e agitada com a biomassa até a formação de um precipitado. O precipitado foi seco em estufa a 80 °C por 3 h e pirolisado em forno tipo mufla a 350 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

Para o processo sol-gel com o precursor B, o TiOSO₄ foi dissolvido em ácido sulfúrico (H₂SO₄) 10 % e mantido sob agitação e aquecimento (até 60 °C), juntamente com a biomassa. Uma vez atingida a temperatura de hidrólise, foi adicionado NH₄OH concentrado até pH 7. Durante o processo, formou-se o gel de Ti(OH)₄, o qual foi mantido sob agitação até atingir a temperatura ambiente. O precipitado foi filtrado em

membrana de acetato de celulose (45 mm), seco em estufa (80 °C por 3 h) e pirolisado nas mesmas condições descritas anteriormente.

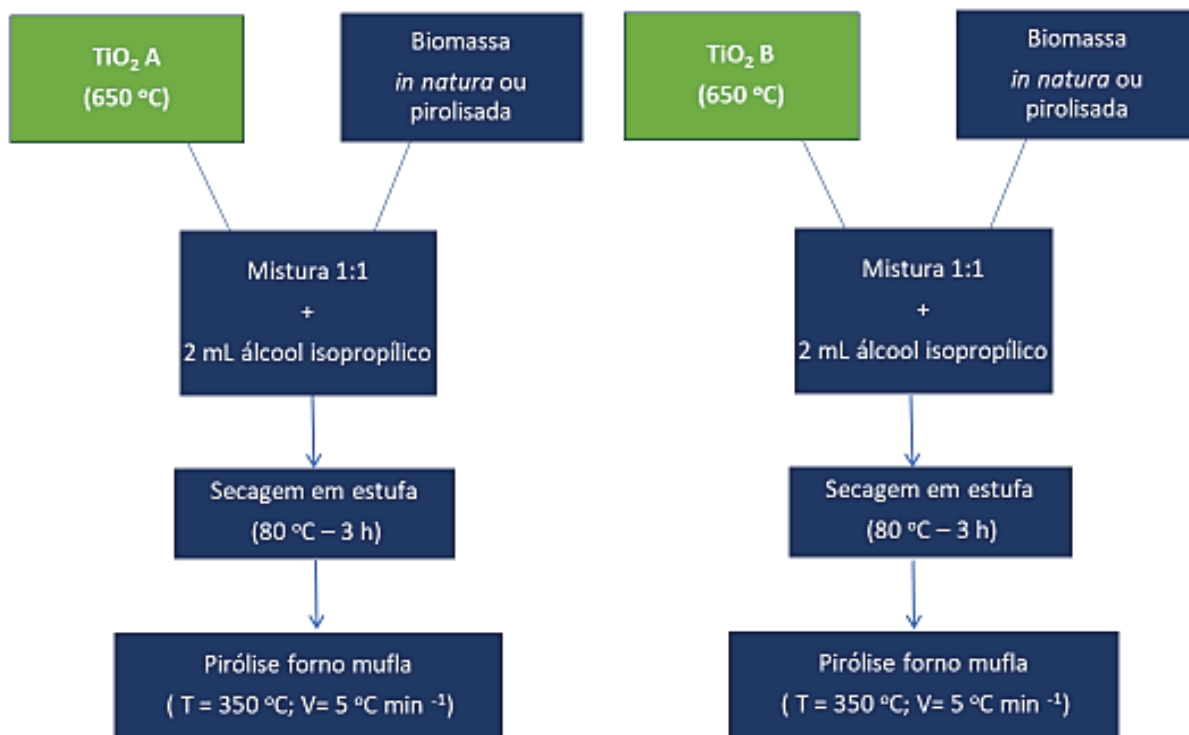
Figura 34 -FLUXOGRAMA DA SÍNTESE DE $\text{TiO}_2/\text{BIOCHAR}$ PELO MÉTODO SOL-GEL EMPREGANDO DOIS DIFERENTES PRECURSORES DE TiO_2 .



Fonte: A autora, 2021.

Procedimento semelhante foi utilizado com cada precursor para a síntese de TiO_2 (TiO_2a – a partir de TTiP ; TiO_2b – a partir de TiOSO_4) não modificado, ou seja, na ausência de biomassa, objetivando o seu uso na obtenção de misturas mecânicas. A pirólise do TiO_2 foi realizada em forno mufla a 650 °C (MOLEFE *et al.*, 2015), com taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} . As misturas mecânicas foram preparadas deixando em contato TiO_2a ou TiO_2b com os suportes SM, pSM, BC ou pBC, na proporção de 1:1 (m/m) em álcool isopropílico (2 mL). Após homogeneização, as amostras foram secas em estufa e pirolisadas a 350 °C com taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} .

FIGURA 35 - FLUXOGRAMA DA SÍNTESE DE $\text{TiO}_2/\text{BIOCHAR}$ PELO MÉTODO DE MISTURA MECÂNICA.



Fonte: A autora, 2021.

6.1.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Os materiais $\text{TiO}_2/\text{biochar}$ foram caracterizados pelas mesmas técnicas e equipamentos descritos no Capítulo I. Desta vez, entretanto, análises por MEV foram realizadas no Laboratório de Processos Ambientais (LAPAM) da Universidade Federal de Santa Maria, utilizando microscópio eletrônico de varredura modelo VEGA3 (TESCAN) acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva (EDS).

6.1.2 TRATAMENTO FOTOQUÍMICO E CONTROLE ANALÍTICO

As condições em que foi avaliada a degradação fotocatalítica de sulfametoxazol e alaranjado ácido 7 e os controles analíticos realizados foram as mesmas descritas no capítulo anterior.

No entanto, testes adicionais foram realizados para averiguar qual radical, entre $\text{O}_2^{\bullet-}$ ou $^{\bullet}\text{OH}$, seria a principal espécie radicalar gerada pelos materiais, utilizando a melhor amostra de $\text{TiO}_2/\text{biochar}$. Assim, experimentos de fotocatalise de corante foram realizados com cada amostra em três condições: uma com adição de p-benzoquinona (BQ), capturador de radical $\text{O}_2^{\bullet-}$, outra com adição de álcool isopropílico (AIP), capturador de $^{\bullet}\text{OH}$, e ensaio controle. Nestes testes, uma quantidade de 10^{-4}

mol de BQ ou AIP foi adicionado a 200 mL de AO7 (20 mg L⁻¹) e 1,0 g L⁻¹ de catalisador. Foi então avaliada a cinética de degradação do corante quando na presença de cada capturador e comparada com o ensaio controle.

A absorbância do corante em foi aferida em espectrofotômetro Varian (modelo Cary 50), utilizando cubeta de quartzo de 10 mm de caminho óptico.

6.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.2.1 PLANEJAMENTO FATORIAL DA SÍNTESE DE TiO₂/BIOCHAR

A atividade fotocatalítica dos 16 materiais produzidos foi avaliada em relação à degradação de SMX em solução aquosa, observando-se os resultados também apresentados na TABELA 8. A partir destes resultados foram calculados os efeitos apresentados na TABELA 9, na qual também se apresenta o desvio típico (S) apresentado por ensaios em triplicata e o produto deste pelo fator de Student, com 95% de probabilidade. Tomando como base o valor de S x t, observa-se que todas as variáveis apresentam efeitos principais de relevância estatística.

TABELA 9 - EFEITOS CALCULADOS A PARTIR DOS RESULTADOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2⁴

Efeitos						
	V1		V2	V3	V4	
Principais	22,08		-11,41	12,64	-5,77	
2 ^a ordem	V1 x V2	V1 x V3	V1 x V4	V2 x V3	V2 x V4	V3 x V4
	0,23	-22,86	-1,98	8,22	8,95	-2,88
3 ^a ordem	V1 x V2 x V3	V1 x V2 x V4		V1 x V3 x V4	V2 x V3 x V4	
		-7,48	-0,09	-0,24	1,59	
4 ^a ordem	V1 x V2 x V3 x V4					
	5,34					
S	0,54					
S x t _{95%}	1,44					

Fonte: A autora, 2021.

O efeito positivo de V1 implica que a atividade fotocatalítica dos materiais é significativamente melhorada com o uso de BC, provavelmente em decorrência de ser

mais rica em carbono (Tabela 10) e de proporcionar materiais com propriedades físicas mais favoráveis (ex. área superficial e porosidade) (MATOS, 2015).

O efeito negativo de V2 mostra que a pirólise prévia da biomassa não contribui com a obtenção de um material de maior atividade fotocatalítica, como observado por TAN *et al.*, 2016. Provavelmente, o tratamento térmico a 350 °C, utilizado para conversão de $\text{Ti}(\text{OH})_4$ em TiO_2 , provocou perda de massa carbonácea e de grupos funcionais do *biochar*, o que diminuiu a possibilidade de interação química com a molécula de contaminante (sulfametoxazol).

O efeito positivo de V3 sugere o uso de TiOSO_4 como precursor, enquanto que o efeito negativo de V4 mostra uma melhor performance do processo sol-gel, provavelmente em razão deste processo favorecer a ocorrência de interações químicas entre o semicondutor e a matriz carbonácea, o que nem sempre ocorre na formação de misturas mecânica. Mu *et al.* (2010) sintetizaram fulerenos modificados com TiO_2 e ressaltaram a importância do estabelecimento de ligação química entre ambos elementos, para a transferência eficaz de elétrons. Os pesquisadores constataram uma melhora na atividade fotocatalítica do composto obtido por sol-gel, em comparação aos das misturas mecânicas simples (MU *et al.*, 2010).

Vários efeitos de segunda ordem se mostraram significativos, o que aponta para efeitos sinérgicos e antagônicos que caracterizam o funcionamento de sistemas complexos.

6.2.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE TiO_2 /BIOCHAR

Os resultados da análise elementar (Tabela 10) indicam, em primeiro lugar, que a transformação da biomassa em *biochar* (na ausência de TiO_2) provoca um aumento na concentração relativa de carbono e uma diminuição do teor de hidrogênio, decorrente da formação de anéis aromáticos condensados, o que, por consequência, diminuiu a razão H:C (LI *et al.*, 2013; ZHAO *et al.*, 2017; WEBER & QUICKER, 2018).

Comparando novamente cada biomassa com seu respectivo *biochar*, verificou-se um aumento do teor de nitrogênio durante o processo térmico, o que indica que este elemento se encontra contido em estruturas resistentes ao aquecimento a 350 °C (Al-wabel *et al.* (2013)). Por outro lado, quando comparado o teor de N das biomassas com as amostras de fotocatalisadores, verifica-se que o teor de N tende a diminuir (devido a menor proporção da fração orgânica) exceto nas amostras

preparadas pelo método sol-gel B, nas quais as concentrações de N são superiores as demais, devido a incorporação de N proveniente da etapa de hidrólise com NH_4OH .

Nas amostras de $\text{TiO}_2/\text{biochar}$ produzidas pelo método sol-gel, embora tenha havido diminuição tanto no percentual de C quanto de H, em virtude da perda de compostos orgânicos e acúmulo da fração mineral, observou-se aumento da razão H:C, o que pode ser atribuído ao hidrogênio presente no $\text{Ti}(\text{OH})_4$ que não foi convertido.

A relação H:C é comumente associada à aromaticidade dos *biochars*, sendo considerados mais aromáticos os *biochars* com menores relação H:C. Assim, observa-se que as amostras preparadas com BC tendem a ser mais aromáticas que as preparadas com SM. Fato que deve estar associado ao teor de lignina, que como visto, é maior na amostra de B.

Quando analisada a variação da razão H:C em virtude do método de impregnação, verifica-se que a mistura mecânica fornece valores menores que o sol-gel. E quando comparados os precursores, o uso do isopropóxido de titânio (A) fornece valores menores que o oxissulfato de titânio (B). No entanto, nestes casos é mais plausível correlacionar a diminuição da razão H:C com a maior conversão de $\text{Ti}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{TiO}_2$ do que com o aumento da aromaticidade da fração orgânica.

TABELA 10 - PERCENTUAIS DE C, H E N E RAZÕES H:C E C:N OBTIDOS POR ANÁLISE ELEMENTAR E TEOR DE TI ANALISADO PELA TÉCNICA ICP-OES DE ALGUMAS AMOSTRAS DE $\text{TiO}_2/\text{biochar}$

	Amostra	C (%)	H (%)	N (%)	H:C	C:N	Ti (g kg^{-1})
SM	Biomassa SM	36,24 $\pm$ 0,07	5,16 $\pm$ 0,13	1,02 $\pm$ 0,01	1,71	41,45	*
	Biochar SM	47,77 $\pm$ 0,03	4,25 $\pm$ 0,16	1,48 $\pm$ 0,03	1,07	37,67	*
	TiO_2 -SM,SGa	3,72 $\pm$ 0,11	0,65 $\pm$ 0,08	0,82 $\pm$ 0,04	2,09	5,30	24,74 $\pm$ 0,0029
	TiO_2 -SM,SGb	11,37 $\pm$ 0,07	2,43 $\pm$ 0,20	4,26 $\pm$ 0,09	2,57	3,11	68,83 $\pm$ 0,0029
	TiO_2 -SM,MMa	4,33 $\pm$ 0,12	0,3 $\pm$ 0,01	0,31 $\pm$ 0,01	0,83	16,05	1,28 $\pm$ 0,0029
	TiO_2 -SM,MMb	10,73 $\pm$ 0,24	1,43 $\pm$ 0,02	0,61 $\pm$ 0,01	1,60	20,52	35,54 $\pm$ 0,0029

(continua)

(conclusão)

	Amostra	C (%)	H (%)	N (%)	H:C	C:N	Ti (g kg ⁻¹)
BC	Biomassa BC	42,86 ± 0,17	5,82 ± 0,06	0,53 ± 0,00	1,63	94,35	*
	Biochar BC	54,25 ± 0,18	4,37 ± 0,08	0,59 ± 0,14	0,97	110,49	*
	TiO ₂ -BC,SGa	2,57 ± 0,04	0,43 ± 0,01	0,54 ± 0,07	2,01	5,61	10,07 ±0,0029
	TiO ₂ -BC,SGb	6,56 ± 0,07	3,89 ± 0,07	10,15 ± 0,08	7,11	0,70	250,2 ±0,0029
	TiO ₂ -BC,MMa	3,04 ± 0,07	0,12 ± 0,05	0,16 ± 0,01	0,49	21,52	0,473 ±0,0029
	TiO ₂ -BC,MMb	15,41 ± 0,27	2,06 ± 0,41	0,25 ± 0,11	1,60	80,43	37,76 ±0,0029

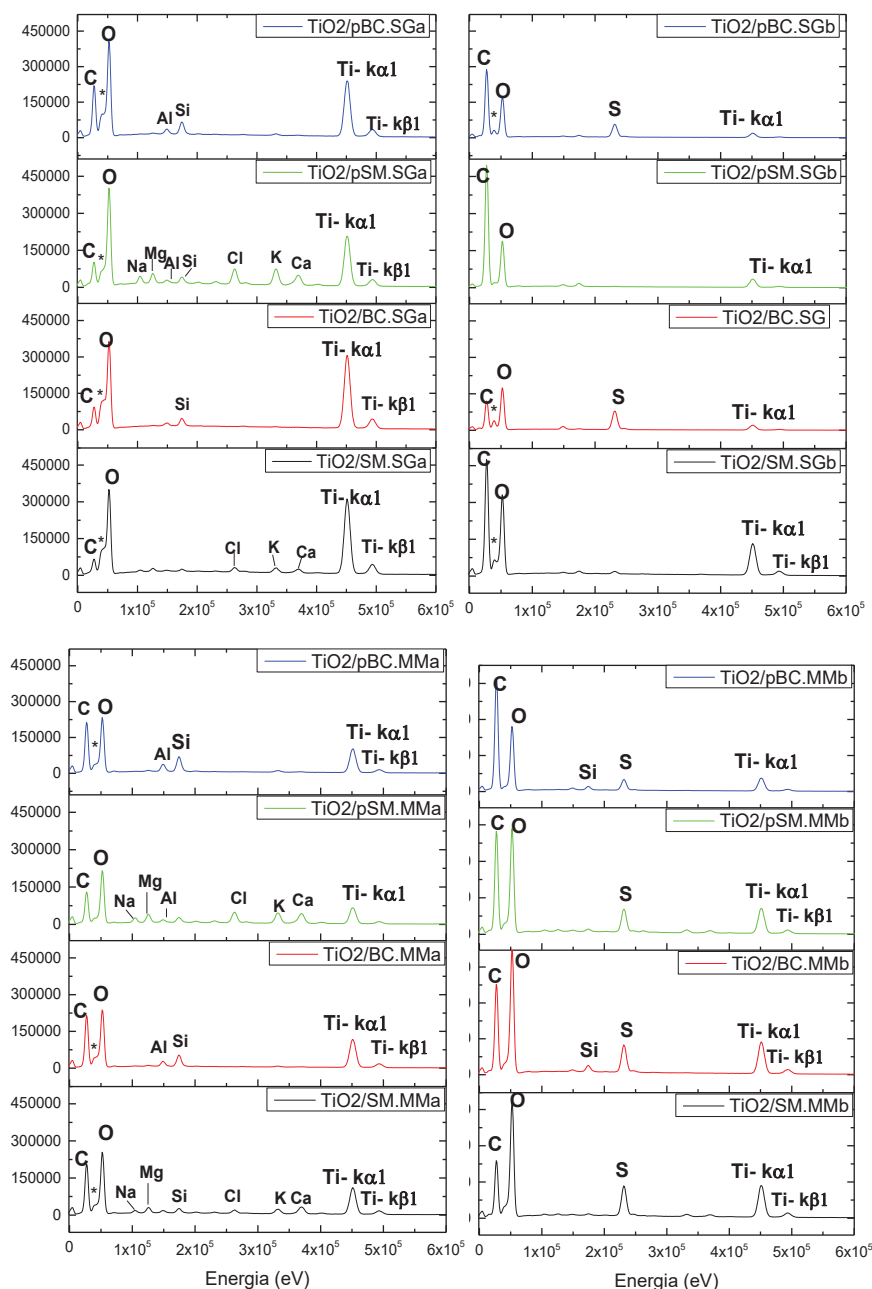
* análise não realizada

Fonte: A autora, 2021.

De forma associada à técnica de MEV foi realizada a espectroscopia de energia dispersiva, a qual permite a análise dos elementos majoritários das amostras. Os resultados (Figura 36) confirmam a predominância de carbono, oxigênio e titânio em praticamente todas as amostras, além de outros elementos oriundos da biomassa. Sinais expressivos de enxofre também foram observados nos materiais sintetizados a partir de TiOSO₄ em H₂SO₄ (SGb e MMb).

Sinais mais intensos de Ti foram observados nas amostras preparadas pelo método sol-gel, a partir do isopropóxido de titânio (SGa). Por outro lado, a mistura mecânica levou a intensidades bastante próximas do sinal de Ti, independentemente do precursor, enquanto que o teor de carbono foi significativamente maior nas amostras produzidas a partir de oxissulfato de titânio (MMb), corroborando os resultados da análise elementar (TABELA 10).

FIGURA 36 - ESPECTROS DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X DAS AMOSTRAS DE $\text{TiO}_2/\text{BIOCHAR}$



Fonte: A autora, 2021.

Houve discrepância nos valores de Ti determinados por ICP-OES e a técnica de EDS, principalmente nas amostras do método SGb, que de modo geral apresentaram altos teores de Ti pelo ICP e baixos pelo EDS. Como já mencionado, o EDS é uma técnica semi-quantitativa e não se pode confiar na exatidão dos valores, apesar disto, esta técnica ajudou a identificar uma grande similaridade na composição elementar entre amostras preparadas pelo mesmo método e mesmo tipo de precursor. Já em relação a espectroscopia de emissão ótica, as condições de preparo de amostra

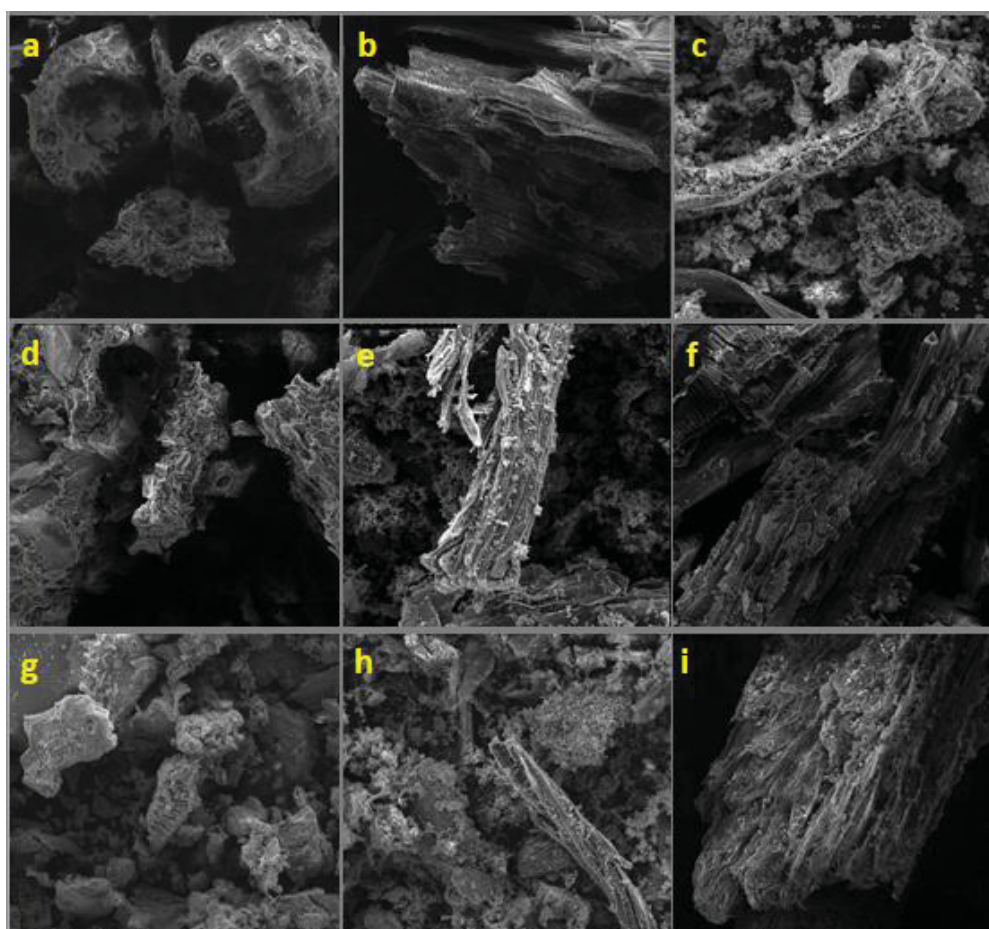
(digestão ácida em chapa de aquecimento) não permitem a quantificação do titânio na forma de óxido, então os valores indicados na tabela são de titânio não convertido em TiO_2 .

Ainda em relação a análise elementar, o nitrogênio esteve presente em todas as amostras em quantidades que variaram de 0,12 a 3,89 %. No entanto, não foi detectado por EDS. Sabe-se que a técnica de EDS apresenta grande limitação para análise de elementos com baixo número atômico, como carbono, oxigênio e nitrogênio, visto que estes apresentam apenas uma linha ($K\alpha$) de emissão de raios-X. Para que possam ser identificados, a contagem dos pulsos que chegam ao detector com energia correspondente a linha $K\alpha$ deve ser expressiva. Além do nitrogênio, outros elementos devem estar presentes em pequenas proporções, mas não foram detectados pelas mesmas razões supracitadas. Outra limitação se deve à coincidência de energia da linha $K\alpha$ do nitrogênio com a linha $L\alpha$ do titânio, portanto, o sinal em torno de 0,4 eV presente nos espectros de energia dispersiva de algumas amostras, indicado por um asterisco (*), não foi atribuído especificamente a um elemento mas foi, provavelmente, formado pelo somatório de energia das linhas N- $K\alpha$ e Ti- $L\alpha$.

As morfologias dos *biochars* de SM e BC e de todos os fotocatalisadores de $\text{TiO}_2/\text{biochar}$ preparados foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (FIGURA 37). As micrografias indicam uma estrutura típica de material carbonáceo de origem vegetal. As partículas de TiO_2 se apresentaram na forma de aglomerados, o que é coerente com observações de Li *et al.* (2011) que observaram aglomerados irregulares com tamanhos entre 4 até 10 nm.

Quando comparadas as imagens de amostras produzidas pelo método sol-gel (FIGURA 37 c-f), verifica-se que as amostras produzidas a partir do isopropóxido de titânio (FIGURA 37c e FIGURA 37e) apresentaram maior quantidade de TiO_2 em sua superfície que as amostras preparadas pelo TiOSO_4 (FIGURA 37d e FIGURA 37f). Por outro lado, as amostras sintetizadas por mistura mecânica (FIGURA 37g-i) apresentaram uniformidade na distribuição do TiO_2 em superfície para ambos precursores.

FIGURA 37 - IMAGENS DE MEV COM MAGNIFICAÇÃO 1000X DAS AMOSTRAS DE *BIOCHAR* E DE ALGUMAS AMOSTRAS DE $\text{TiO}_2/\text{biochar}$: (a) *biochar* SM, (b) *biochar* BC, (c) SM.SGa, (d) SM.SGb, (e) BC.SGa, (f) BC.SGb, (g) BC.MMa, (h) pBC.MMa, (i) pBC.MMb.



Fonte: A autora (2021).

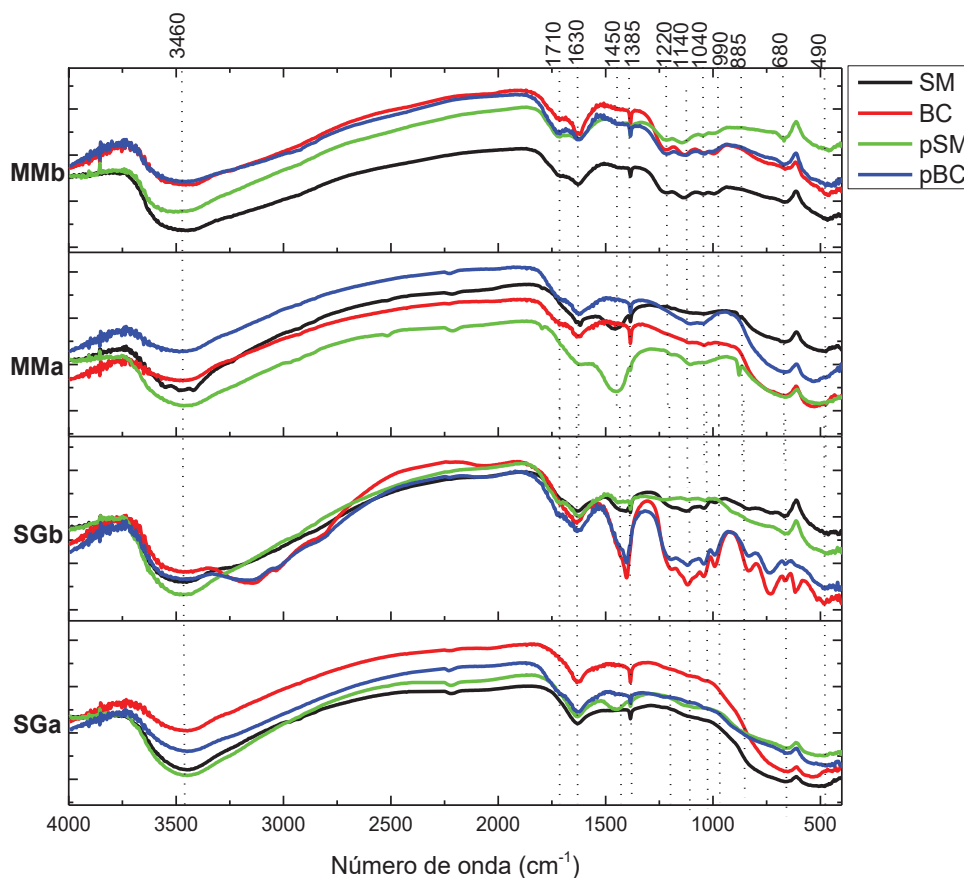
A espectroscopia na região do infravermelho foi empregada para obtenção de informações sobre a presença, reatividade e arranjo estrutural de grupos funcionais das amostras de $\text{TiO}_2/\text{biochar}$ (FIGURA 38). Em todas as amostras foram identificadas bandas largas na região de $3450\text{-}3475\text{ cm}^{-1}$, referentes ao estiramento da ligação O-H de água adsorvida, fenóis, ácidos carboxílicos, ésteres e carboidratos (TSAI *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2013). A banda em 1710 cm^{-1} corresponde ao estiramento de C=O de ácidos carboxílicos e seus derivados, enquanto que a banda em 1630 cm^{-1} se deve ao estiramento de ligações C=C de anéis aromáticos (WANG *et al.*, 2011; ZAAFOURI *et al.*, 2016) e pode ser associada ao grau de aromaticidade da amostra.

A banda em 1450 cm^{-1} é característica da deformação de C-H (JIANG *et al.*, 2019; SHARMA, BHARDWAJ e KUMAR, 2019) e pode ser associada ao grau de alifaticidade. Neste caso, as amostras que apresentaram os maiores valores de razão

H:C apresentaram forte absorção nesta região. A banda em 1385 cm^{-1} , característica do estiramento simétrico do grupo nitro O-N=O , esteve presente na maioria das amostras e apresentou maior intensidade nas amostras BC.SGb e pBC.SGb, as quais possuem os maiores teores de N, como visto na TABELA 10. Estas amostras foram também as únicas a apresentar uma banda em 3260 cm^{-1} , característica de sais de amônio (SHARMA *et al.*, 2019).

As bandas entre 1220 e 1040 cm^{-1} presentes nos espectros das amostras sintetizadas com o precursor B indicam o estiramento S=O do grupo SO_3^{2-} (GALENA *et al.*, 2017). As duas bandas alargadas em 660 e 490 cm^{-1} indicam as ligações O-Ti (SILVESTRI *et al.*, 2018), estas ficaram bem evidentes em quase todas as amostras, exceto SM.SGb e BC.SGb.

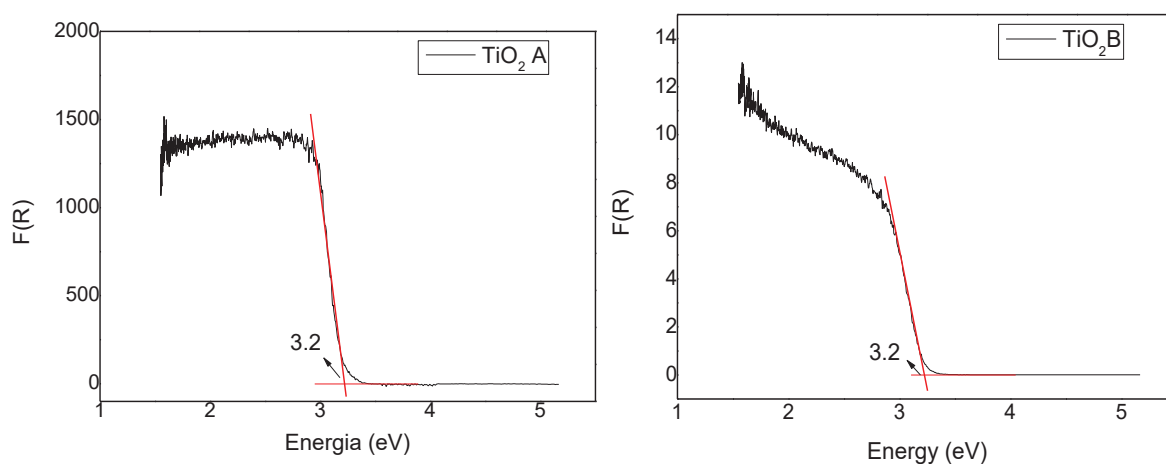
FIGURA 38 - ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS COMPÓSITOS $\text{TiO}_2/\text{BIOCHAR}$ DE SM, pSM, BC e pBC PREPARADAS POR DIFERENTES ROTAS (SOL-GEL – SG E MISTURA MECÂNICA - MM) E EMPREGANDO DIFERENTES PRECURSORES (a – TTIP; b – TiOSO_4).



Fonte: A autora (2021).

Os materiais sintetizados também foram caracterizados por espectroscopia UV-vis em fase sólida, o que permitiu avaliar as energias de *band gap*. Inicialmente foram caracterizados os TiO₂ não modificados, produzidos por sol-gel a partir dos precursores isopropóxido (A) e oxisulfato de titânio (B) (FIGURA 39) e pirolisados a 650 °C, calculando-se em ambos casos energias de 3,2 eV, valores coerentes com a literatura (FUJISHIMA *et al.*, 2007, LEARY e WESTWOOD, 2011).

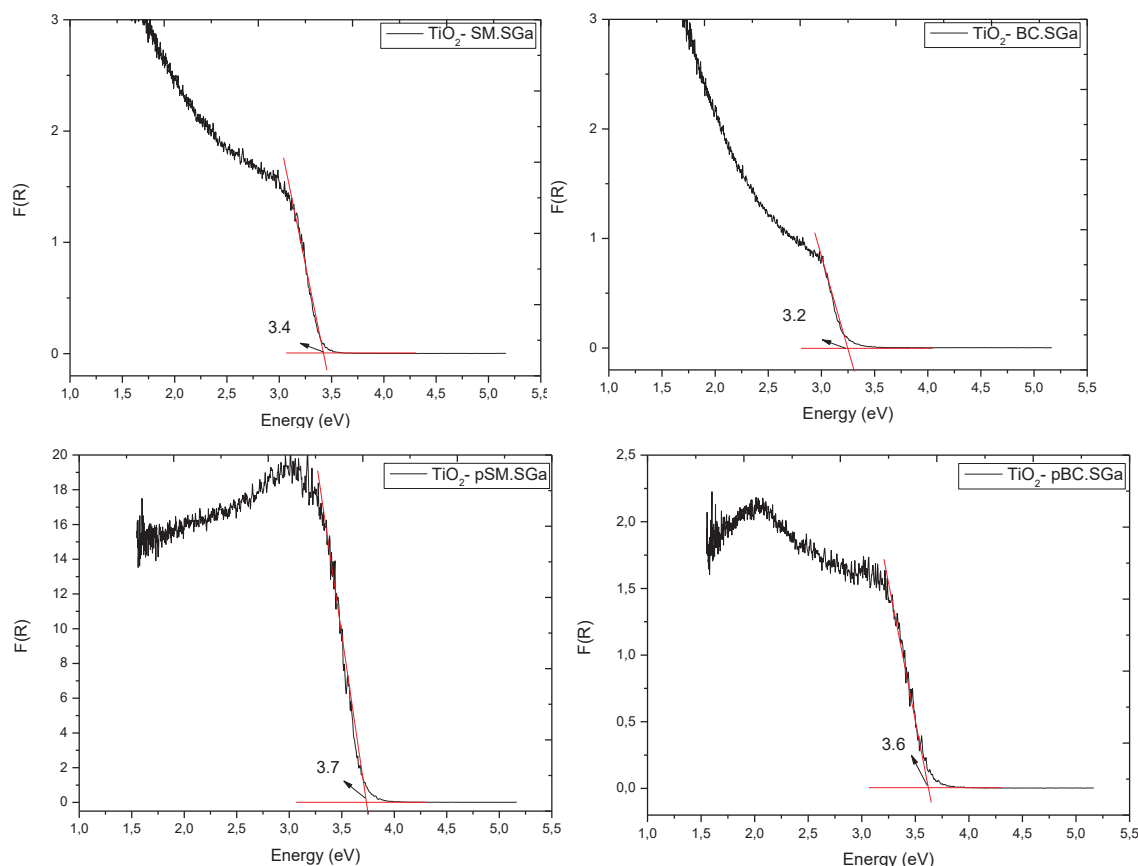
FIGURA 39 - ENERGIA DE *BAND GAP* DAS AMOSTRAS DE TiO₂ SINTETIZADAS NESTE ESTUDO.



Fonte: A autora (2021).

O mesmo procedimento de cálculo foi aplicado às amostras dos compósitos de TiO₂/*biochar* sintetizadas pelo método sol-gel a partir do TTiP (Grupo SGA). Primeiramente, foi possível evidenciar que as amostras dos compósitos produzidos apresentaram energias de *band gap* maiores do que os TiO₂ precursores, provavelmente em razão do menor tamanho de partícula do TiO₂ nos compósitos, conforme evidenciado em outros estudos (TAN *et al.*, 2005; ROSA, 2014). Na mesma figura, verifica-se que as amostras provenientes de BC apresentaram menores valores de energia de *band gap*, o que pode ser atribuído ao maior grau de carbonização das amostras (menor razão H:C).

FIGURA 40 - GRÁFICOS DE TAUC PARA OBTENÇÃO DA ENERGIA DE *BAND GAP* DAS AMOSTRAS DE $\text{TiO}_2/\text{BIOCHAR}$ PRODUZIDAS A PARTIR DO MÉTODO SGa.

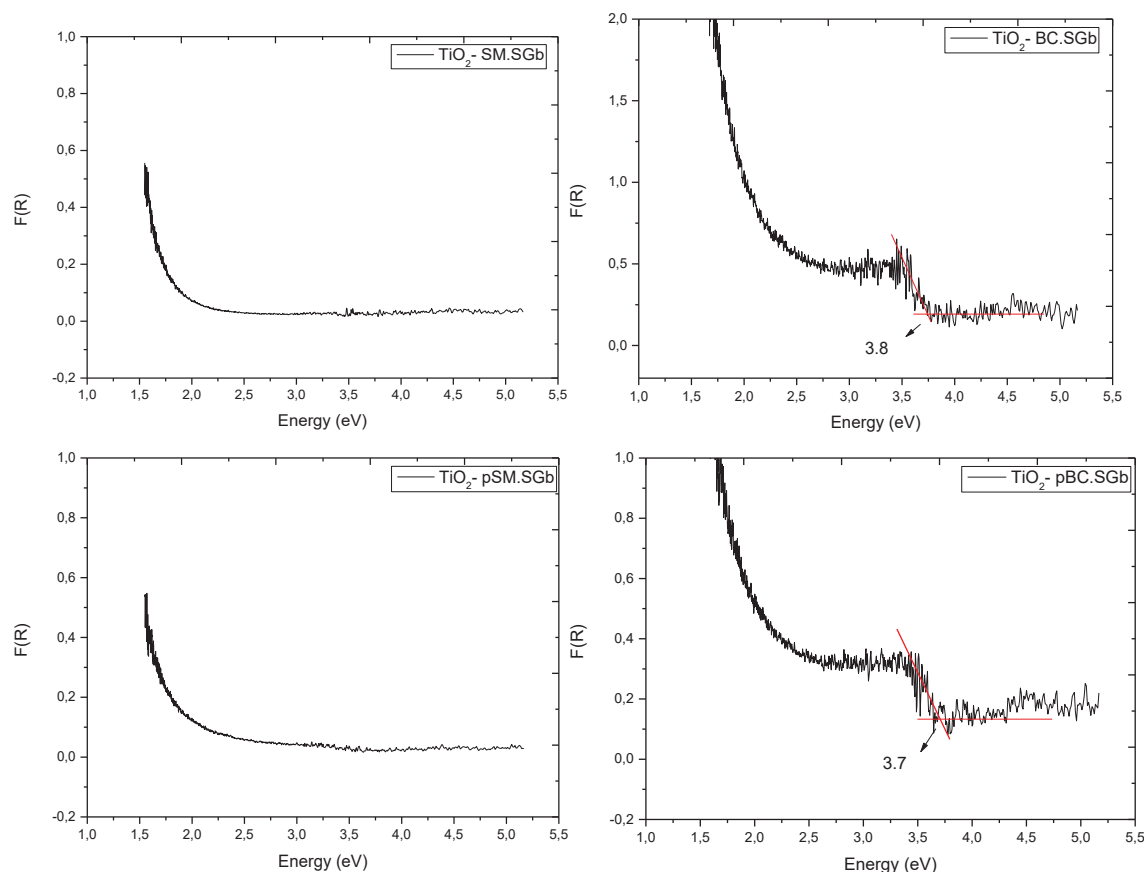


Fonte: A autora (2021).

Os materiais sintetizados pelo método sol-gel, a partir de *Salvinia molesta* (SM e pSM) e TiOSO_4 (SGb), não apresentaram um perfil espectral que permitisse mensurar o *band gap*, o que sugere ausência do semicondutor ou, ainda, absorção preponderante associada à matriz carbonácea (Figura 40). As amostras preparadas a partir de bagaço de cana (BC e pBC) apresentaram um sinal pouco intenso e com bastante ruído (FIGURA 41), entretanto, os valores de *band gap* puderam ser estimados em 3,8 e 3,7 eV, respectivamente.

Também foram calculadas as energias de *band gap* das amostras produzidas por mistura mecânica. O perfil dos espectros das amostras obtidas por MMA foram semelhantes aos das amostras SGa, com *band gap* bem definidos. Os espectros das amostras sintetizadas pelo método MMb foram semelhantes aos das amostras do SGb, com *band gap* pouco definidos ou ausentes. Os valores de *band gap* de todas as amostras são apresentados na TABELA 11

FIGURA 41 - GRÁFICOS DE TAUC PARA OBTENÇÃO DA ENERGIA DE *BAND GAP* DAS AMOSTRAS DE $\text{TiO}_2/\text{BIOCHAR}$ PRODUZIDAS A PARTIR DO MÉTODO SGb.



Fonte: A autora (2021).

TABELA 11 - ENERGIAS DE *BAND GAP* DOS COMPÓSITOS DE $\text{TiO}_2/\text{BIOCHAR}$

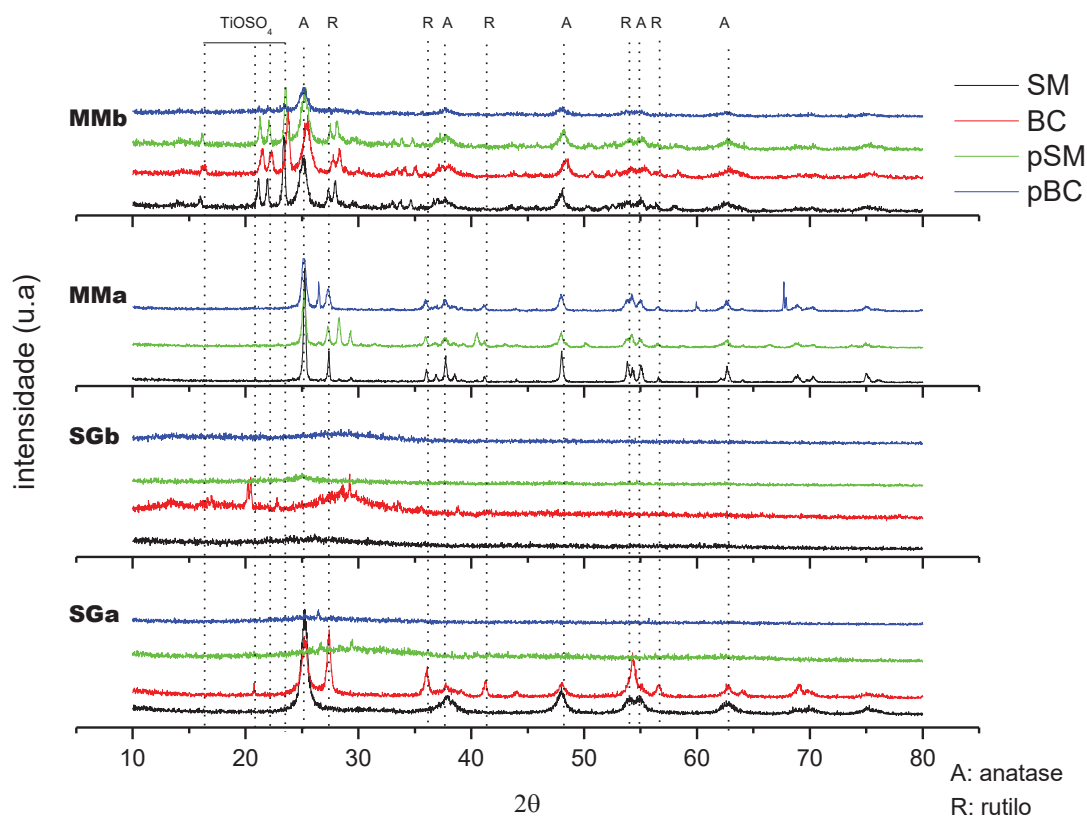
Nº	Amostra	band gap (eV)	Nº	Amostra	band gap (eV)
1	$\text{TiO}_2/\text{SM.SGa}$	3,4	9	$\text{TiO}_2/\text{SM.MMa}$	3,3
2	$\text{TiO}_2/\text{BC.SGa}$	3,2	10	$\text{TiO}_2/\text{BC.MMa}$	3,3
3	$\text{TiO}_2/\text{pSM.SGa}$	3,7	11	$\text{TiO}_2/\text{pSM.MMa}$	3,3
4	$\text{TiO}_2/\text{pBC.SGa}$	3,6	12	$\text{TiO}_2/\text{pBC.MMa}$	3,2
5	$\text{TiO}_2/\text{SM.SGb}$	-	13	$\text{TiO}_2/\text{SM.MMb}$	3,6
6	$\text{TiO}_2/\text{BC.SGb}$	3,8	14	$\text{TiO}_2/\text{BC.MMb}$	-
7	$\text{TiO}_2/\text{pSM.SGb}$	-	15	$\text{TiO}_2/\text{pSM.MMb}$	3,6
8	$\text{TiO}_2/\text{pBC.SGb}$	3,7	16	$\text{TiO}_2/\text{pBC.MMb}$	-

Argumentos adicionais para complementar a discussão anterior foram gerados na caracterização por difração de raios-X (FIGURA 42).

Em primeiro lugar, é importante salientar que grande parte das amostras sintetizadas pelo método sol-gel apresentaram linhas mais alargadas, em razão da influência da matriz carbonácea amorfa e da baixa temperatura de pirólise do TiO_2 (350 °C). Isto ocorreu principalmente nas amostras em que a biomassa foi pirolisada antes da incorporação do TiO_2 (pSM e pBC), independentemente do precursor.

Os materiais sintetizados pelo método de mistura mecânica (MMA e MMb) se apresentaram mais cristalinos, o que pode ser evidenciado pelo fato das amostras apresentarem picos mais bem definidos. Isto pode ser atribuído à elevada temperatura de pirólise utilizada para síntese do TiO_2 (650 °C), antes da mistura mecânica. De acordo com observações de Liu *et al.* (2006), temperaturas de 500 °C levam a uma mistura de TiO_2 amorfo e anatase, de 550 a 650 °C levam à formação preponderante da fase anatase, enquanto que temperaturas de 700 °C produzem uma mistura de fases anatase e rutilo.

Nas amostras sintetizadas a partir do precursor B foram identificados picos referentes à presença de TiOSO_4 , remanescente da síntese, ficando mais evidente nas amostras produzidas por mistura mecânica (MMb). Nenhuma amostra produzida pelo método SGb apresentou sinais de anatase ou rutilo, e o mesmo ocorreu com as amostras do método SGa que tiveram pirólise prévia.

FIGURA 42 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DOS COMPÓSITOS DE $\text{TiO}_2/\text{BIOCHAR}$ 

Fonte: A autora (2021).

Picos referentes às duas formas cristalinas de TiO_2 , anatase e rutilo, estiveram presentes nas amostras preparadas via MM, em diferentes proporções.

O tamanho dos cristalitos da fase anatase foi calculado utilizando-se a equação de Scherrer, obtendo-se os resultados apresentados na sequência (TABELA 12).

TABELA 12 – TAMANHO DE CRISTALITO DOS COMPÓSITOS DE $\text{TiO}_2/\text{BIOCHAR}$

Nº	Amostra	Tamanho do cristalito (nm)	Nº	Amostra	Tamanho do cristalito (nm)
1	$\text{TiO}_2/\text{SM.SGa}$	23,89	9	$\text{TiO}_2/\text{SM.MMa}$	44,44
2	$\text{TiO}_2/\text{BC.SGa}$	12,54	10	$\text{TiO}_2/\text{BC.MMa}$	39,33
3	$\text{TiO}_2/\text{pSM.SGa}$	-	11	$\text{TiO}_2/\text{pSM.MMa}$	22,47
4	$\text{TiO}_2/\text{pBC.SGa}$	-	12	$\text{TiO}_2/\text{pBC.MMa}$	18,04
5	$\text{TiO}_2/\text{SM.SGb}$	-	13	$\text{TiO}_2/\text{SM.MMb}$	11,18
6	$\text{TiO}_2/\text{BC.SGb}$	-	14	$\text{TiO}_2/\text{BC.MMb}$	12,55
7	$\text{TiO}_2/\text{pSM.SGb}$	-	15	$\text{TiO}_2/\text{pSM.MMb}$	11,75
8	$\text{TiO}_2/\text{pBC.SGb}$	-	16	$\text{TiO}_2/\text{pBC.MMb}$	9,83

Fonte: A autora (2021).

Como comentado anteriormente, os materiais sintetizados pelo método sol-gel foram submetidos a um tratamento térmico mais brando (350 °C), o que não permitiu a formação da fase anatase, em sua maioria. Por outro lado, a fase anatase foi observada nos materiais sintetizados a partir de SM e isopropóxido (SM.SGa) e as fases anatase e rutilo nos materiais sintetizados a partir de BC e isopropóxido (BC.SGa), o que mostra a relevância, não apenas da temperatura, mas também da natureza dos precursores.

O maior tamanho dos cristalitos nos materiais obtidos por mistura mecânica é coerente com o uso de maiores temperaturas de pirólise, tal como relatado na literatura (MAROTTI *et al.*, 2006; MOLEFE *et al.*, 2015), podendo ser justificado pelo fato de que uma maior temperatura de pirólise fornece maior força motriz para o crescimento dos cristalitos (COSTA *et al.*, 2007). Verificou-se também que o grupo de amostras MMb apresentou menor tamanho do cristalito e maior *band gap* (quando presente) que as amostras MMA. É possível relacionar o tamanho de cristalito dos compósitos com o *band gap*, fazendo uma relação inversa, com o maior tamanho de cristalito sendo associado ao menor *band gap*. Esta relação inversa é típica dos efeitos quânticos em nanocristalitos. Em outros estudos também foi observado que o *band gap* se desloca para um comprimento de onda inferior (maior energia) com a diminuição do tamanho do cristalito (BENRAMACHE *et al.*, 2014; SHARMA *et al.*, 2014; VALENCIA *et al.*, 2010).

Isso ocorre porque as bandas são formadas pela fusão de vários níveis de energia adjacentes. À medida que o tamanho dos cristalitos (também chamados de partículas primárias) atinge a escala nano, onde cada partícula é composta por um número menor de átomos ou moléculas, o número de sobreposições de orbitais diminui e a largura da banda fica mais reduzida. Isso causará um aumento de energia de *band gap* entre a banda de valência e a banda de condução, o que explica o maior *band gap* das NP do que do seu material *bulk* (estendido) correspondente (SOLEIMANIAN, SAEEDI e MOKHTARI, 2015).

Os resultados das análises pelo método BET (TABELA 13) mostraram um aumento significativo da área superficial específica e do volume dos poros nos materiais que contém TiO₂, em relação ao *biochar* puro, principalmente nas sínteses fundamentadas no uso de TiOSO₄ (precursor b). Por outro lado, os compósitos apresentaram tamanho de poros típico de materiais mesoporosos (poros na faixa de

2-50 nm), menores, portanto, do que os do *biochar*, o qual pode ser considerado um material macroporoso (poros na faixa de 50-7500 nm), de acordo com a classificação da IUPAC (APÊNDICE 1). Neste caso, o uso de TTiP (precursor A) levou à formação de poros maiores, tanto para o método sol-gel, quanto para o método de mistura mecânica.

TABELA 13 - CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DOS COMPÓSITOS $\text{TiO}_2/\text{BIOCHAR}$ OBTIDAS POR BET.

	Amostra	Área superficial BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume de poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Tamanho de poro (nm)
SM	$\text{TiO}_2\text{-SM/SGa}$	56,37	0,148	12,31
	$\text{TiO}_2\text{-SM/SGb}$	166,25	0,164	4,98
	$\text{TiO}_2\text{-SM/MMa}$	8,55	0,059	32,55
	$\text{TiO}_2\text{-SM/MMb}$	60,08	0,191	15,59
	<i>Biochar</i> SM	6,31	0,006	53,10

Fonte: A autora (2021).

Em relação a diferença de porosidade, é importante ressaltar que nas amostras produzidas pelo método sol-gel utilizando TiOSO_4 , a biomassa está presente desde o início do preparo do material, entrando o contato com a solução de H_2SO_4 durante a etapa de hidrólise e com o NH_4OH na fase de precipitação, certamente modifica a biomassa. Tang *et al.* (2018) estudaram o efeito dos tratamentos ácido e alcalino combinados em um *biochar* magnético e notaram o aumento da área superficial específica e da capacidade de adsorção de tetraciclina. Segundo os autores, o tratamento ácido ocasionou o enriquecimento de grupos funcionais e a remoção de cátions como Ca^{2+} , Mg^{2+} , entre outros. O tratamento alcalino, por sua vez, removeu formas solúveis de silício e alumínio, como $(\text{SiO}_3)^{2-}$ e AlO_2^- . Em nosso trabalho, a remoção de Na, K, Ca, Mg, Al e Si nas amostras do método SGb pode ser confirmada pelos espectros de energia dispersiva (FIGURA 36). Supõe-se, portanto, que com a remoção de impurezas são criadas vacâncias, resultando, após a pirólise, em um maior número de poros e área superficial.

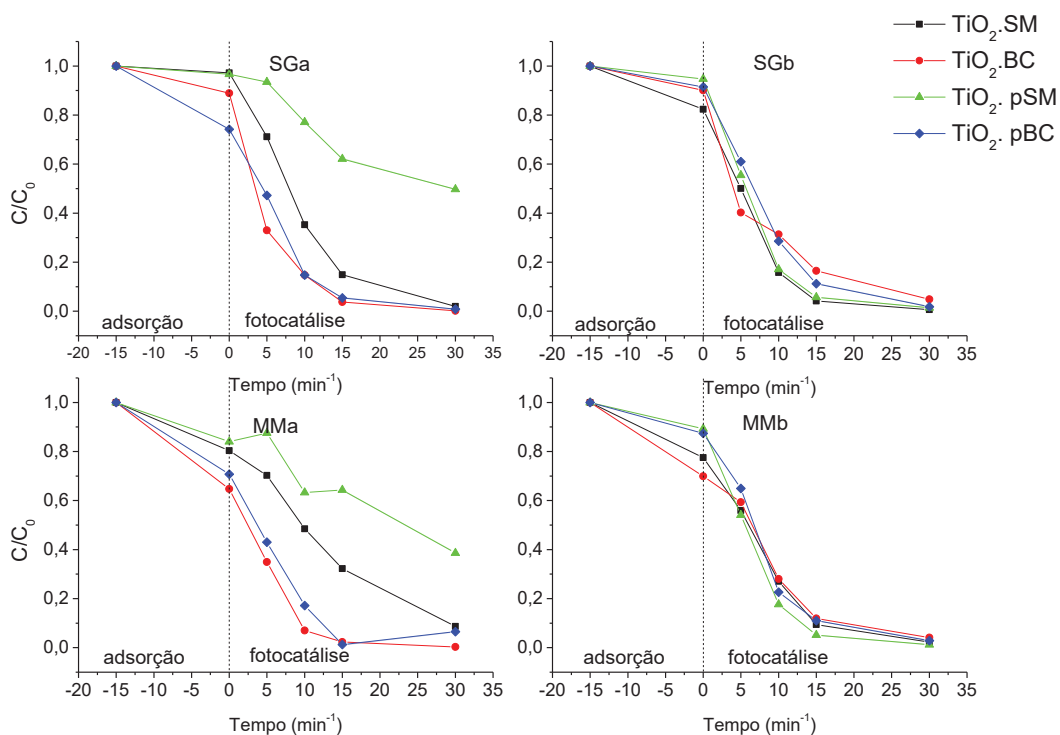
6.2.3 DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE CONTAMINANTES POR $\text{TiO}_2/\text{BIOCHAR}$

A atividade fotocatalítica dos materiais foi avaliada frente aos substratos modelo, sulfametoxazol e alaranjado ácido 7.

De modo geral, para o contaminante SMX, todos os compósitos apresentaram degradação satisfatória, particularmente os sintetizados pelo método sol-gel. Destes, a maior capacidade de remoção foi apresentada pelo material preparado a partir de BC e TiPP ($\text{TiO}_2/\text{BC.SGa}$, $k=0,217 \text{ min}^{-1}$), material que apresenta as duas principais fases cristalinas do TiO_2 (anatase e rutilo) e também devido a maior área superficial. O material análogo obtido a partir de SM ($\text{TiO}_2/\text{SM.SGa}$, $k=0,136 \text{ min}^{-1}$) se mostrou menos ativo, o que pode ser em decorrência da presença de apenas a fase anatase.

Os materiais obtidos a partir da biomassa previamente calcinada ($\text{TiO}_2/\text{pBC.SGa}$, $\text{TiO}_2/\text{pSM.SGb}$ e $\text{TiO}_2/\text{pBC.SGb}$) também promoveram eficiente remoção do composto alvo. A ausência de sinais das fases cristalinas do TiO_2 poderiam indicar a ocorrência de processos majoritariamente de adsorção. Entretanto, em estudos realizados na ausência de radiação foram observadas taxas de remoção de apenas 7 % (SM) a 18 % (pBC) em 60 min de contato, o que não explicaria o total de remoção de SMX (FIGURA 44).

FIGURA 43 - CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DE SULFAMETOXAZOL (5 mg L^{-1}) PELOS COMPÓSITOS DE $\text{TiO}_2/\text{BIOCHAR}$ SOB RADIAÇÃO UVA.

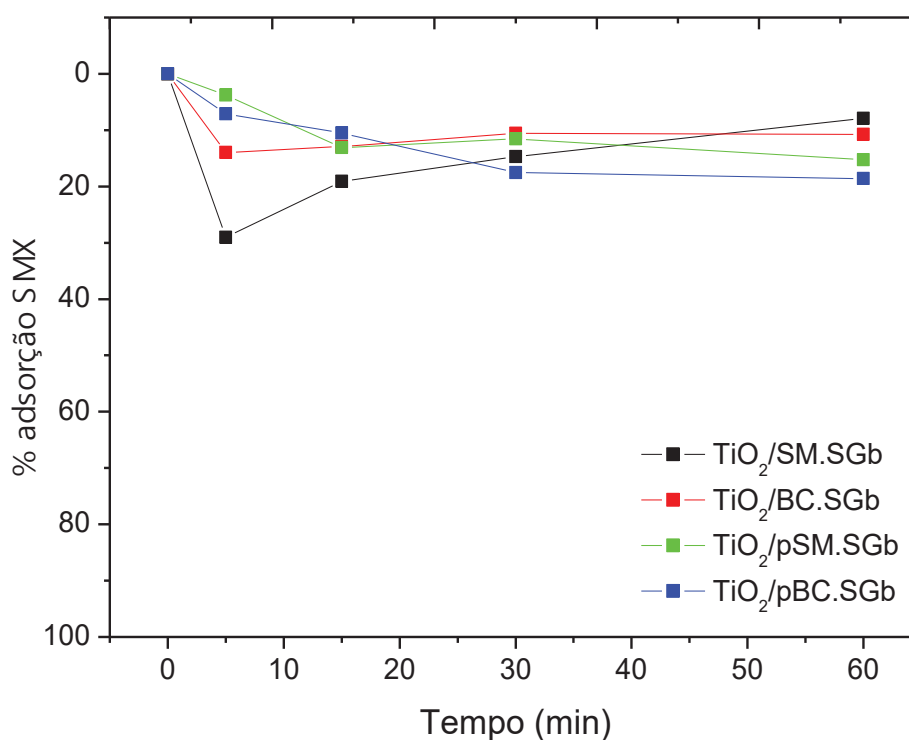


Fonte: A autora, 2021.

TABELA 14 - CONSTANTES CINÉTICAS DE DEGRADAÇÃO DE SMX PELOS COMPÓSITOS $\text{TiO}_2/\text{BIOCHAR}$

Nº	Amostra	k (min ⁻¹)	Nº	Amostra	k (min ⁻¹)
1	$\text{TiO}_2/\text{SM.SGa}$	0,1356	9	$\text{TiO}_2/\text{SM.MMa}$	0,0820
2	$\text{TiO}_2/\text{BC.SGa}$	0,2174	10	$\text{TiO}_2/\text{BC.MMa}$	0,1935
3	$\text{TiO}_2/\text{pSM.SGa}$	0,0245	11	$\text{TiO}_2/\text{pSM.MMa}$	0,0313
4	$\text{TiO}_2/\text{pBC.SGa}$	0,1600	12	$\text{TiO}_2/\text{pBC.MMa}$	0,0995
5	$\text{TiO}_2/\text{SM.SGb}$	0,1749	13	$\text{TiO}_2/\text{SM.MMb}$	0,1296
6	$\text{TiO}_2/\text{BC.SGb}$	0,0965	14	$\text{TiO}_2/\text{BC.MMb}$	0,1086
7	$\text{TiO}_2/\text{pSM.SGb}$	0,1467	15	$\text{TiO}_2/\text{pSM.MMb}$	0,1528
8	$\text{TiO}_2/\text{pBC.SGb}$	0,1376	16	$\text{TiO}_2/\text{pBC.MMb}$	0,1218

Fonte: A autora (2021).

FIGURA 44 - CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE SMX EM PH 4 PELAS AMOSTRAS DE $\text{TiO}_2/\text{BIOCHAR}$ SINTETIZADAS A PARTIR DO MÉTODO SGB.

Fonte: A autora (2021).

Em razão destes resultados se admite que a remoção do antibiótico seja em função de processos de fotocatalise, viabilizados pelo TiO_2 amorfo e/ou pelo próprio *biochar*.

Atualmente, existe um crescente interesse em estudar as características estruturais do TiO_2 amorfo, objetivando avaliar potenciais aplicações tecnológicas (HONG, 2010). Vários trabalhos foram desenvolvidos dentro deste contexto (VARGAS

e RODRIGUEZ-PAEZ, 2017; RANDORN *et al.*, 2008; ZHANG *et al.*, 2004; JEENSEN *et al.*, 2004), incluindo alguns que demonstram a atividade fotocatalítica deste material em processos de desinfecção bacteriana (VARGAS e RODRÍGUEZ-PAEZ, 2017). Esta última pesquisa demonstrou que as bactérias de *E. coli* expostas à ação do TiO₂ amorfo ativado por luz UV perdem a sua viabilidade, degradando-se completamente em 30 min de tratamento. A metodologia, que compreendeu etapas de iluminação seguida de intervalos escuros, revelou um "efeito de memória", resultante de uma alta concentração de defeitos superficiais que favorecem a quimissorção dissociativa da água, o que favorece uma alta concentração de hidroxilas residuais.

Quanto ao *biochar*, suas propriedades fotoquímicas ainda são pouco conhecidas (FANG *et al.*, 2017; FANG *et al.*, 2014). Entretanto, alguns trabalhos demonstram que o *biochar* não participa apenas como agente adsorvente que aproxima substrato e sítios ativos, mas também contribui com a geração de espécies oxidantes, como •OH (radical hidroxila) e ¹O₂ (oxigênio singlete), que participam dos processos de fototransformação (FANG *et al.*, 2017).

Outra possibilidade, é que após ser fotoinduzido ocorra transferência de carga do *biochar* para a molécula de SMX. O *biochar* absorve em uma ampla faixa do UV e toda região visível podendo atuar como um fotossensibilizador e acelerar a fotodegradação do SMX.

Os ensaios de degradação do corante foram realizados com as amostras de *Salvinia molesta* pelo fato de adsorverem menos contaminantes que as amostras preparadas com bagaço de cana (

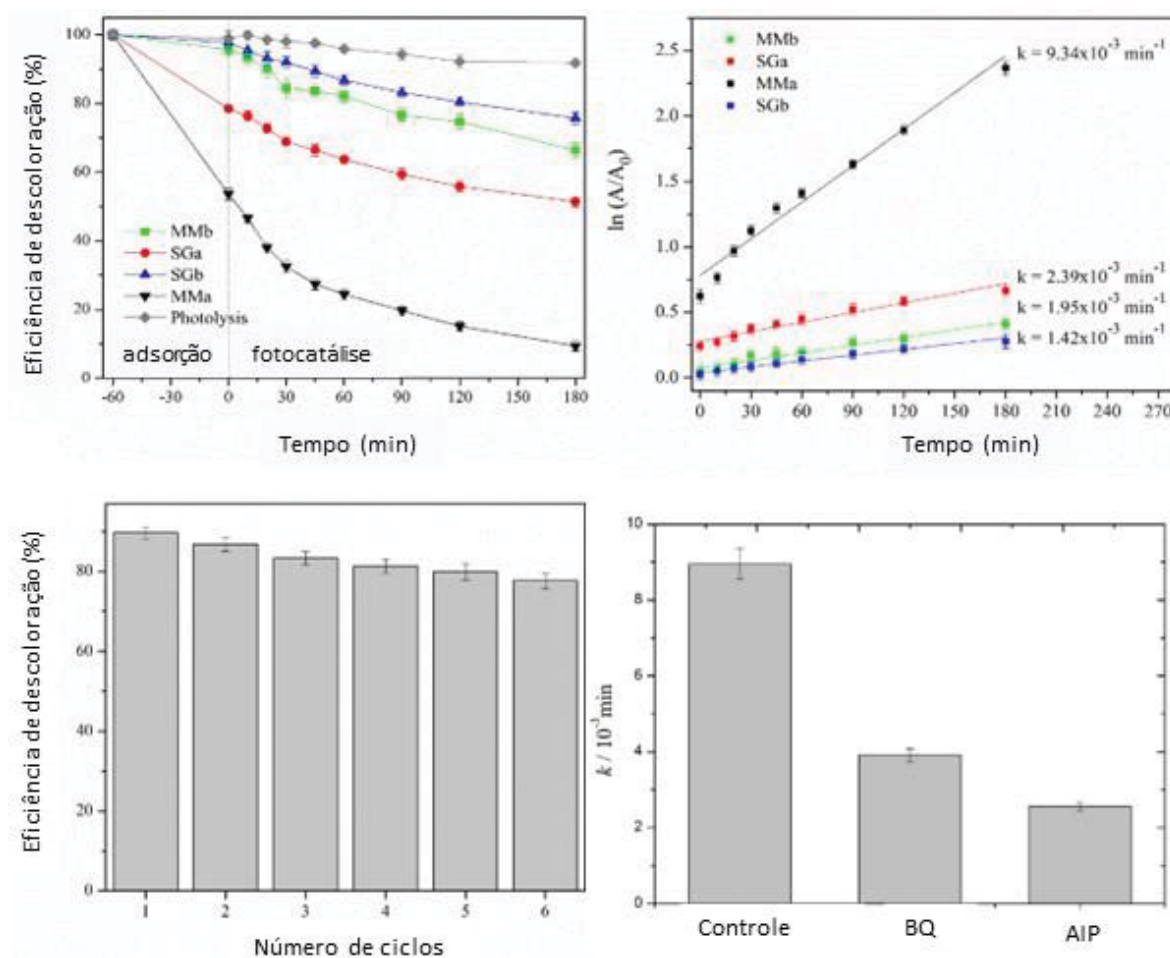
Figura 45).

Assim como nos ensaios com ZnO/*biochar*, o corante foi o contaminante mais resistente a degradação. A amostra MMA apresentou o melhor resultado e foi utilizada no teste de reciclo ao longo de seis ciclos consecutivos, e os resultados mostram que a eficiência de degradação permaneceu semelhante à inicial.

A fim de investigar as espécies reativas de oxigênio (ROS) gerados pela amostra MMA na degradação de AO7 novos ensaios foram realizados usando benzoquinona como capturador de O₂•⁻ e álcool isopropílico como sequestradores de radicais •OH. As taxas de degradação na presença dos sequestradores e do ensaio controle são mostradas na

Figura 45d.

Figura 45 - A) DEGRADAÇÃO DO CORANTE AO7 PELOS COMPÓSITOS $\text{TiO}_2/\text{BIOCHAR}$ DE *SALVINIA MOLESTA*. B) CINÉTICA DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE AO7. C) TESTE DE RECICLO DO COMPOSTO $\text{TiO}_2/\text{SM.MMb}$ PARA DEGRADAÇÃO DE AO7. D) EFEITOS DAS ADIÇÕES DE BENZOQUINONA (BQ) E ÁLCOOL ISOPROPÍLICO NA VELOCIDADE DE DEGRADAÇÃO DO AO7.



Fonte: A autora (2021).

A adição de BQ e AIP no sistema leva a uma diminuição da velocidade de reação. O BQ tem a capacidade de capturar os radicais $\text{O}_2^{\bullet-}$ formados no processo de fotocatalise, consequentemente a captura das espécies $\text{O}_2^{\bullet-}$ do sistema diminui a constante da taxa de degradação, indicando a presença de radicais $\text{O}_2^{\bullet-}$. Uma diminuição de k é observada usando IPA, implicando o aparecimento de espécies $\bullet\text{OH}$ na reação fotocatalítica, portanto, AO7 foi principalmente oxidado no processo fotocatalítico. Além disso, o fato de BQ e AIP ter efeito sobre a atividade fotocatalítica do composto $\text{TiO}_2/\text{Salvinia molesta}$ implica ambos os radicais $\text{O}_2^{\bullet-}$ e $\bullet\text{OH}$ contribuem para um desempenho fotocatalítico.

As amostras do método MMA degradaram os dois tipos de contaminantes, devido a geração de radicais $O_2^{\bullet-}$ e $\bullet OH$ pelo TiO_2 , já as amostras dos outros métodos, especialmente do SGb, degradaram de forma satisfatória apenas o sulfametoxazol, devido mecanismos com menor capacidade de oxidação.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados aqui apresentados demonstram que algumas amostras possuem grande potencial para uso como fotocatalisadores.

No estudo dos materiais de ZnO/*biochar* as amostras BC450 e SM450 degradaram poluentes orgânicos modelo em fase aquosa, evidenciando, inclusive, efeitos sinérgicos que são característicos deste tipo de associação. Por outro lado, as amostras preparadas com casca esgotada de acácia e todas as que foram pirolisadas em 350 °C não apresentaram degradação satisfatória, principalmente para o corante.

Em relação as amostras de TiO₂/*biochar* foi possível observar uma grande influência das matérias primas, dos precursores e das condições de síntese na capacidade de fotodegradação promovida por cada material. Pelo método sol-gel com pirólise a 350 °C, a conversão do precursor de titânio em TiO₂ e sua impregnação no *biochar* só ocorreu efetivamente quando usado o precursor TTiP. As amostras preparadas por esse método com precursor TiOSO₄ auxiliaram na degradação do SMX por mecanismos distintos das amostras em que houve formação do óxido. As hipóteses que podem explicar este fato são: (1) fotocátalise promovida pelo TiO₂ amorfo; (2) radicais gerados pelo *biochar* podem auxiliar na degradação do antibiótico; (3) o *biochar* pode atuar como um fotossensibilizador, aumentando a taxa de fotólise do SMX.

Foi constatado que a utilização do *biochar* como âncora de ZnO e TiO₂ facilita a separação do fotocatalisador da fase aquosa, sendo possível reutilizar o fotocatalisador em ciclos posteriores.

Destaca-se que neste estudo foram empregadas condições brandas de pirólise em comparação aos antecedentes literários, e embora essa condição tenha impedido o bom desempenho dos materiais com TiO₂, foi possível alcançar bons resultados de degradação e com estabilidade adequada com as amostras de ZnO, o que pode representar uma vantagem significativa no custo de produção.

REFERÊNCIAS

- AL-WABEL, M. I.; AL-OMRAN, A.; EL-NAGGAR, A. H.; NADEEM, M.; USMAN, A. R. A. Bioresource Technology Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of *biochar* produced from conocarpus wastes. **Bioresource Technology**, v. 131, p. 374–379, 2013.
- ALALM, M. G.; TAWFIK, A.; OOKAWARA, S. Enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ by immobilization on activated carbon for degradation of pharmaceuticals. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 4, n. 2, p. 1929–1937, 2016. Elsevier.
- ANTUNES, F. A.; CHANDEL, A. K.; POLIKARPOV, I.; et al. Multi-scale structural and chemical analysis of sugarcane bagasse in the process of sequential acid–base pretreatment and ethanol production by *Scheffersomyces shehatae* and *Saccharomyces cerevisiae*. **Biotechnology for Biofuels**, v. 7, n. 1, p. 63, 2014.
- ATKINS, P.; OVERTON, T. **Shriver and Atkins' inorganic chemistry**. Oxford University Press, USA, 2010.
- BACCARO, A. L. B.; GUTZ, I. G. R. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. **Química Nova**, v. 41, n. 3, p. 326–339, 2018. SciELO Brasil.
- BÄHRLE, C.; CUSTODIS, V.; JESCHKE, G.; VAN BOKHOVEN, J. A.; VOGEL, F. In situ observation of radicals and molecular products during lignin pyrolysis. **ChemSusChem**, v. 7, n. 7, p. 2022–2029, 2014. Wiley Online Library.
- BAK, T.; NOWOTNY, M. K.; SHEPPARD, L. R.; NOWOTNY, J. Mobility of electronic charge carriers in titanium dioxide. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 33, p. 12981–12987, 2008. ACS Publications.
- BALAKRISHNAN, V. K.; SHIRIN, S.; AMAN, A. M.; et al. Genotoxic and carcinogenic products arising from reductive transformations of the azo dye, Disperse Yellow 7. **Chemosphere**, v. 146, p. 206–215, 2016. Elsevier.
- BASSO, A. S.; MIGUEZ, F. E.; LAIRD, D. A.; HORTON, R.; WESTGATE, M. Assessing potential of *biochar* for increasing water-holding capacity of sandy soils. **Gcb Bioenergy**, v. 5, n. 2, p. 132–143, 2013. Wiley Online Library.
- BAVYKIN, D. V.; DUBOVITSKAYA, V. P.; VORONTSOV, A. V.; PARMON, V. N. Effect of TiOSO₄ hydrothermal hydrolysis conditions on TiO₂ morphology and gas-phase oxidative activity. **Research on Chemical Intermediates**, v. 33, n. 3, p. 449–464, 2007. Springer.
- BURGESS, J.; TWIGG, M. V. Iron: inorganic & coordination chemistry. **Encyclopedia of Inorganic Chemistry**, 2006. Wiley Online Library.

CASE, S. D. C.; MCNAMARA, N. P.; REAY, D. S.; WHITAKER, J. The effect of *biochar* addition on N₂O and CO₂ emissions from a sandy loam soil—the role of soil aeration. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 51, p. 125–134, 2012. Elsevier.

CATALKAYA, E. C.; KARGI, F. Advanced oxidation treatment of pulp mill effluent for TOC and toxicity removals. **Journal of Environmental Management**, v. 87, n. 3, p. 396–404, 2008. Elsevier.

CHAKARAWET, K.; HARRIS, T. D.; LONG, J. R. Semiquinone radical-bridged M² (M= Fe, Co, Ni) complexes with strong magnetic exchange giving rise to slow magnetic relaxation. **Chemical Science**, v. 11, n. 31, p. 8196–8203, 2020. Royal Society of Chemistry.

CHAN, K. Y.; XU, Z. *Biochar*: nutrient properties and their enhancement. **Biochar for environmental management: science and technology**, v. 1, p. 67–84, 2009. Earthscan London.

CHEN, M.; BAO, C.; HU, D.; JIN, X.; HUANG, Q. Facile and low-cost fabrication of ZnO/*biochar* nanocomposites from jute fibers for efficient and stable photodegradation of methylene blue dye. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 139, n. November 2018, p. 319–332, 2019. Elsevier.

CHEN, T.; YU, S.; FANG, X.; et al. Enhanced photocatalytic activity of C@ ZnO core-shell nanostructures and its photoluminescence property. **Applied Surface Science**, v. 389, p. 303–310, 2016. Elsevier.

CHENG, F.; LI, X. Preparation and application of *biochar*-based catalysts for biofuel production. **Catalysts**, v. 8, n. 9, p. 1–35, 2018.

CONAB, C. Acompanhamento da safra brasileira Cana-de-açúcar. , 2014. Safra.

DA COSTA, E.; ZARBIN, A. J. G.; PERALTA-ZAMORA, P. Multivariate optimisation of TiO₂/carbon nanocomposites for photocatalytic degradation of a reactive textile dye. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 2, p. 581–586, 2013. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.11.045>>. .

CRUZ, G. J. F.; MONDAL, D.; RIMAYCUNA, J.; et al. Agrowaste derived *biochars* impregnated with ZnO for removal of arsenic and lead in water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 103800, 2020.

DA CRUZ, L. H.; HENNING, F. G.; DOS SANTOS, A. B.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação fotocatalítica de sulfametoxazol, trimetoprima e diclofenaco em solução aquosa. **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1270–1274, 2010.

DONG, S. S.; ZHANG, J. BIN; GAO, L. L.; WANG, Y. L.; ZHOU, D. D. Preparation of spherical activated carbon-supported and Er³⁺:YAIO₃-doped TiO₂ photocatalyst for methyl orange degradation under visible light. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 22, n. 10, p. 2477–2483, 2012. The Nonferrous Metals Society of China. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61488-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61488-X)>. .

DOUMER, M. E.; ARÍZAGA, G. G. C.; DA SILVA, D. A.; et al. Slow pyrolysis of different Brazilian waste biomasses as sources of soil conditioners and energy, and for environmental protection. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 113, p. 434–443, 2015. Elsevier B.V.

EL-SAYED, S. A.; MOSTAFA, M. E. Pyrolysis characteristics and kinetic parameters determination of biomass fuel powders by differential thermal gravimetric analysis (TGA / DTG) Pyrolysis characteristics and kinetic parameters determination of biomass fuel powders by differential thermal. **Energy Conversion and Management**, v. 85, n. September, p. 165–172, 2014. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2014.05.068>>. .

FAGAN, R.; MCCORMACK, D. E.; DIONYSIOU, D. D.; PILLAI, S. C. Materials Science in Semiconductor Processing A review of solar and visible light active TiO₂ photocatalysis for treating bacteria , cyanotoxins and contaminants of emerging concern. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 42, p. 2–14, 2016. Elsevier. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2015.07.052>>. .

FALLA, P. H.; DIAS, M. O. G.; VIEIRA, H.; et al. Optimization the efficiency photovoltaic solar cells using synthesized TiO₂ semiconductor nanomaterials and functionalized Carbon Nanotubes. **Energy Procedia**, v. 57, p. 1860–1867, 2014. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.10.050>>. .

FANG, G.; GAO, J.; LIU, C.; et al. Key role of persistent free radicals in hydrogen peroxide activation by *biochar*: implications to organic contaminant degradation. **Environmental science & technology**, v. 48, n. 3, p. 1902–1910, 2014. ACS Publications.

FANG, X.; ZHANG, Z.; CHEN, Q.; JI, H.; GAO, X. Dependence of nitrogen doping on TiO₂ precursor annealed under NH₃ flow. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, n. 4, p. 1325–1332, 2007. Elsevier.

FANG, Z. Z.; WANG, H. Densification and grain growth during sintering of nanosized particles. **International Materials Reviews**, v. 53, n. 6, p. 326–352, 2008.

GE, M.; GUO, C.; ZHU, X.; et al. Photocatalytic degradation of methyl orange using ZnO/TiO₂ composites. **Frontiers of Environmental Science & Engineering in China**, v. 3, n. 3, p. 271–280, 2009. Springer.

GENT, S.; TWEDT, M.; GEROMETTA, C.; ALMBERG, E. Introduction to Thermochemical Conversion Processes. **Theoretical and Applied Aspects of Biomass Torrefaction**, p. 1–16, 2017.

GHANI, W. A. W. A. K.; MOHD, A.; DA SILVA, G.; et al. *Biochar* production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: chemical and physical characterization. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 18–24, 2013. Elsevier.

GHOLAMI, P.; DINPAZHOH, L.; KHATAEE, A.; OROOJI, Y. Sonocatalytic activity of *biochar*-supported ZnO nanorods in degradation of gemifloxacin: Synergy study, effect of parameters and phytotoxicity evaluation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 55, n. July

2018, p. 44–56, 2019. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.03.001>>. .

GORDON, T. R.; CARGNELLO, M.; PAIK, T.; et al. Nonaqueous synthesis of TiO₂ nanocrystals using TiF₄ to engineer morphology, oxygen vacancy concentration, and photocatalytic activity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 15, p. 6751–6761, 2012. ACS Publications.

GOUMA, P. I.; MILLS, M. J. Anatase-to-rutile transformation in titania powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 3, p. 619–622, 2001. Wiley Online Library.

GUAN, K.; ZHOU, P.; ZHANG, J.; ZHU, L. Synthesis and characterization of ZnO@RSDBC composites and their Photo-Oxidative degradation of Acid Orange 7 in water. **Journal of Molecular Structure**, v. 1203, p. 127425, 2020. Elsevier B.V.

HAN, F.; KAMBALA, V. S. R.; DHARMARAJAN, R.; LIU, Y.; NAIDU, R. Photocatalytic degradation of azo dye acid orange 7 using different light sources over Fe³⁺-doped TiO₂ nanocatalysts. **Environmental Technology & Innovation**, v. 12, p. 27–42, 2018. Elsevier.

HERRMANN, J.-M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis today**, v. 53, n. 1, p. 115–129, 1999. Elsevier.

HITKARI, G.; SINGH, S.; PANDEY, G. Structural, optical and photocatalytic study of ZnO and ZnO–ZnS synthesized by chemical method. **Nano-Structures and Nano-Objects**, v. 12, p. 1–9, 2017. Elsevier B.V.

HU, H.; SUN, L.; GAO, Y.; et al. Synthesis of ZnO nanoparticle-anchored *biochar* composites for the selective removal of perchlorate, a surrogate for pertechnetate, from radioactive effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 387, n. November, p. 121670, 2020. Elsevier B.V.

HU, H.; SUN, L.; WANG, T.; et al. Nano-ZnO functionalized *biochar* as a superhydrophobic biosorbent for selective recovery of low-concentration Re(VII) from strong acidic solutions. **Minerals Engineering**, v. 142, n. August, p. 105885, 2019. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105885>>. .

HU, Y.; ZHU, Y.; ZHANG, Y.; et al. An efficient adsorbent: Simultaneous activated and magnetic ZnO doped *biochar* derived from camphor leaves for ciprofloxacin adsorption. **Bioresource Technology**, v. 288, n. April, p. 1–8, 2019.

KHOMCHENKO, V.; SOPINSKY, M.; MAZIN, M.; et al. The violet luminescence band in ZnO and ZnO–Ag thin films. **Journal of Luminescence**, v. 213, p. 519–524, 2019. Elsevier.

KHOSHESAB, Z. M.; SARFARAZ, M.; ASADABAD, M. A. Preparation of ZnO nanostructures by chemical precipitation method. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry**, v. 41, n. 7, p. 814–819, 2011.

Taylor & Francis.

KLINGSHIRN, C.; HAUSCHILD, R.; FALLERT, J.; KALT, H. Room-temperature stimulated emission of ZnO: Alternatives to excitonic lasing. **Physical Review B**, v. 75, n. 11, p. 115203, 2007. APS.

KUHN, B. L.; PAVEGLIO, G. C.; SILVESTRI, S.; et al. TiO₂ nanoparticles coated with deep eutectic solvents: characterization and effect on photodegradation of organic dyes. **New Journal of Chemistry**, v. 43, n. 3, p. 1415–1423, 2019. Royal Society of Chemistry.

LAIRD, D. A.; FLEMING, P.; DAVIS, D. D.; et al. Impact of *biochar* amendments on the quality of a typical Midwestern agricultural soil. **Geoderma**, v. 158, n. 3–4, p. 443–449, 2010. Elsevier.

LEARY, R.; WESTWOOD, A. Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis. , v. 9, 2010.

LEE, J.; KIM, K.; KWON, E. E. *Biochar* as a Catalyst. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 77, n. August 2016, p. 70–79, 2017. Elsevier Ltd.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. ***Biochar for environmental management: science and technology***. Routledge, 2012.

LEWIŃSKI, J.; BURY, W.; DUTKIEWICZ MICHAŁ AND MAURIN, M. J. I.; LIPKOWSKI, J. Alkylzinc carboxylates as efficient precursors for zinc oxocarboxylates and sulfidocarboxylates. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 3, p. 573–576, 2008. WILEY-VCH Verlag Weinheim.

LI, Q.; KONG, H.; LI, P.; SHAO, J.; HE, Y. Photo-Fenton degradation of amoxicillin via magnetic TiO₂-graphene oxide-Fe₃O₄ composite with a submerged magnetic separation membrane photocatalytic reactor (SMSMPR). **Journal of Hazardous Materials**, v. 373, n. March, p. 437–446, 2019. Elsevier.

LI, XIAOWEI; CHAO, Y.; CHEN, L.; et al. Taming wettability of lithium ion sieve via different TiO₂ precursors for effective Li recovery from aqueous lithium resources. **Chemical Engineering Journal**, v. 392, p. 123731, 2020. Elsevier.

LI, XIANGPING; WANG, C.; ZHANG, J.; et al. Preparation and application of magnetic *biochar* in water treatment: A critical review. **Science of the Total Environment**, v. 711, p. 134847, 2020. Elsevier B.V.

LIAO, S.; PAN, B.; LI, H.; ZHANG, D.; XING, B. Detecting Free Radicals in *Biochars* and Determining Their Ability to Inhibit the Germination and Growth of Corn, Wheat and Rice Seedlings. , 2014.

LISOWSKI PAWEŁ AND COLMENARES, J. C.; MAŠEK, O.; ŁOMOT, D.; CHERNYAYEVA, O.; LISOVYTSKIY, D. Novel biomass-derived hybrid TiO₂/carbon material using tar-derived secondary char to improve TiO₂ bonding to carbon matrix. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 131, p. 35–41, 2018. Elsevier.

LIU, F.; YI, P.; WANG, X.; GAO, H.; ZHANG, H. Degradation of Acid Orange 7 by an ultrasound/ZnO-GAC/persulfate process. **Separation and Purification Technology**, v. 194, n. July 2017, p. 181–187, 2018. Elsevier.

LIVAGE, J.; HENRY, M.; SANCHEZ, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. **Progress in solid state chemistry**, v. 18, n. 4, p. 259–341, 1988. Elsevier.

LONG, L.; XUE, Y.; ZENG, Y.; YANG, K.; LIN, C. Synthesis, characterization and mechanism analysis of modified crayfish shell *biochar* possessed ZnO nanoparticles to remove trichloroacetic acid. **Journal of Cleaner Production**, v. 166, p. 1244–1252, 2017. Elsevier Ltd.

LV, X.; LIANG, G.; LI, Y.; et al. Properties and Microstructure of Copper and/or Nickel Supported on GO, rGO, and NGO. Minerals, Metals and Materials Series. **Anais...** . p.127–135, 2020. Springer.

MAKROPOULOU, T.; KORTIDIS, I.; DAVIDIDOU, K.; MOTAUNG, D. E.; CHATZISYMEON, E. Journal of Water Process Engineering Photocatalytic facile ZnO nanostructures for the elimination of the antibiotic sulfamethoxazole in water. **Journal of Water Process Engineering**, v. 36, n. April, p. 101299, 2020. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101299>>. .

MARCHANTE, E.; FREITAS, H.; MARCHANTE, H. **Guia prático para a identificação de plantas invasoras de Portugal Continental**. Imprensa da Universidade de Coimbra/Coimbra University Press, 2008.

MARSALEK, R. Particle size and Zeta Potential of ZnO. **Procedia - Social and Behavioral Sciences**, v. 9, p. 13–17, 2014. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcbee.2014.01.003>>. .

MARTÍN-POZO, L.; DE ALARCÓN-GÓMEZ, B.; RODRÍGUEZ-GÓMEZ, R.; et al. Analytical methods for the determination of emerging contaminants in sewage sludge samples. A review. **Talanta**, v. 192, n. June 2018, p. 508–533, 2019. Elsevier B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.09.056>>. .

MATOS, J. Eco-Friendly Heterogeneous Photocatalysis on *Biochar*-Based Materials under Solar Irradiation. **Topics in Catalysis**, v. 59, n. 2–4, p. 394–402, 2016. Springer US.

MATOS, J.; MONTAÑA, R.; RIVERO, E.; VELASCO, J.; LEDEZMA, G. Photocatalytic Activity of ZnO-*Biochar* Hybrid Composites. , v. 16, p. 293–297, 2014.

MATOS, T. T. S.; SCHULTZ, J.; KHAN, M. Y.; et al. Using magnetized (Fe₃O₄ / *biochar* nanocomposites) and activated *biochar* as adsorbents to remove two neuro-active pesticides from waters. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 10, p. 1975–1987, 2017.

MIRZAEI, A.; YERUSHALMI, L.; CHEN, Z.; HAGHIGHAT, F. Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole by hierarchical magnetic ZnO @ g-C₃N₄: RSM optimization , kinetic study , reaction pathway and toxicity evaluation. **Journal of**

Hazardous Materials, v. 359, n. January, p. 516–526, 2018. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.07.077>>. .

MORKOÇ, H.; ÖZGÜR, Ü. **Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology**. John Wiley & Sons, 2008.

MRAGUI, A. EL; DAOU, I.; ZEGAOUI, O. Influence of the preparation method and ZnO/(ZnO + TiO₂) weight ratio on the physicochemical and photocatalytic properties of ZnO-TiO₂ nanomaterials. , n. November 2017, p. 29–34, 2018.

MUKHERJEE, A.; ZIMMERMAN, A. R.; HARRIS, W. Geoderma Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced *biochars*. **Geoderma**, v. 163, n. 3–4, p. 247–255, 2011. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.04.021>>. .

MÜLLER, C.; KÜES, U.; SCHÖPPER, C.; KHARAZIPOUR, A. 16. Natural Binders. **Wood production, wood technology, and biotechnological impacts**, p. 347, 2007. Universitätsverlag Göttingen.

NELSON, P. F.; CHAN, K. Y.; HOSSAIN, M. K.; STREZOV, V.; ZIOLKOWSKI, A. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge *biochar*. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 1, p. 223–228, 2010. Elsevier Ltd.

NETHERTON, E. *Biochar Effects on Soil Quality as Evaluated by Physical, Chemical, and Biological Parameters*. , n. June, p. 270, 2013.

NEUREITER, M.; DANNER, H.; THOMASSER, C.; SAIDI, B.; BRAUN, R. Dilute-acid hydrolysis of sugarcane bagasse at varying conditions. **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 98, n. 1, p. 49–58, 2002. Springer.

NOVOTNY, E. H.; MAIA, C. M. B. DE F.; CARVALHO, M. T. DE M.; MADARI, B. E. *Biochar: Carbono pirogênico para uso agrícola - Uma revisão crítica*. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 39, n. 2, p. 321–344, 2015.

OGEDA, T. L.; PETRI, D. F. S. Hidrólise enzimática de biomassa. **Quimica Nova**, v. 33, n. 7, p. 1549–1558, 2010.

ONG, C. B.; NG, L. Y.; MOHAMMAD, A. W. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: synthesis, mechanisms and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 536–551, 2018. Elsevier.

ÖZGÜR, Ü.; AVRUTIN, V.; MORKOÇ, H. Zinc oxide materials and devices grown by molecular beam Epitaxy. **Molecular Beam Epitaxy**. p.343–375, 2018. Elsevier.

PANDEY, K. K.; PITMAN, A. J. FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 52, n. 3, p. 151–160, 2003.

PENG, X.; WANG, M.; HU, F.; et al. Facile fabrication of hollow *biochar* carbon-doped

TiO₂/CuO composites for the photocatalytic degradation of ammonia nitrogen from aqueous solution. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 770, p. 1055–1063, 2019. Elsevier.

PIERRE, A. C. **Introduction to sol-gel processing**. Springer Nature, 2020.

PREDA, S.; TEODORESCU, V. S.; MUSUC, A. M.; ANDRONESCU, C.; ZAHARESCU, M. Influence of the TiO₂ precursors on the thermal and structural stability of titanate-based nanotubes. **Journal of Materials Research**, v. 28, n. 3, p. 294, 2013. Cambridge University Press.

PROLA, L.; BACH-TOLEDO, L.; SCHULTZ, J.; MANGRICH, A.; PERALTA-ZAMORA, P. Synthesis, Characterization, and Synergic Photocatalytic Activity of Amorphous TiO₂/Chitosan Carbon Microspheres. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 6, p. 1306–1316, 2020.

QOURZAL, S.; TAMIMI, M.; ASSABBANE, A.; AIT-ICHOU, Y. Photocatalytic degradation and adsorption of 2-naphthol on suspended TiO₂ surface in a dynamic reactor. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, n. 2, p. 621–626, 2005. Elsevier.

RANE, A. V.; KANNY, K.; ABITHA, V. K.; THOMAS, S. Methods for synthesis of nanoparticles and fabrication of nanocomposites. **Synthesis of inorganic nanomaterials**. p.121–139, 2018. Elsevier.

RIEGEL, I.; MOURA, A. B. D.; MORISSO, F. D. P.; MELLO, F. DE S. Análise termogravimétrica da pirólise da acácia-negra (*Acacia mearnsii* de Wild.) cultivada no Rio Grande do Sul, Brasil. **Revista Árvore**, v. 32, n. 3, p. 533–543, 2008. SciELO Brasil.

RUAN, S.; HUANG, W.; ZHAO, M.; SONG, H.; GAO, Z. A Z-scheme mechanism of the novel ZnO/CuO n-n heterojunction for photocatalytic degradation of Acid Orange 7. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 107, p. 104835, 2020a. Elsevier.

RUAN, S.; HUANG, W.; ZHAO, M.; SONG, H.; GAO, Z. Materials Science in Semiconductor Processing A Z-scheme mechanism of the novel ZnO / CuO n-n heterojunction for photocatalytic degradation of Acid Orange 7. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 107, n. October 2019, p. 104835, 2020b. Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104835>>. .

SAHAI, A.; GOSWAMI, N. Structural and vibrational properties of ZnO nanoparticles synthesized by the chemical precipitation method. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 58, p. 130–137, 2014. Elsevier.

SANTOS, F. A; QUEIRÓZ, J. H. DE; COLODETTE, J. L.; et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química nova**, v. 35, n. 5, p. 1004–1010, 2012.

SCANLON, D. O.; DUNNILL, C. W.; BUCKERIDGE, J.; et al. Band alignment of rutile

and anatase TiO₂. **Nature materials**, v. 12, n. 9, p. 798–801, 2013. Nature Publishing Group.

SCARPELLI, F.; MASTROPIETRO, T. F.; POERIO, T.; GODBERT, N. Mesoporous TiO₂ thin films: State of the art. **Titanium Dioxide-Material for a Sustainable Environment**, v. 508, 2018. IntechOpen.

SHAFIA, E.; ESPOSITO, S.; ARMANDI, M.; et al. Reactivity of bare and Fe-doped alumino-silicate nanotubes (imogolite) with H₂O₂ and the azo-dye Acid Orange 7. **Catalysis Today**, v. 277, p. 89–96, 2016. Elsevier.

SHAN, R.; LU, L.; GU, J.; et al. Photocatalytic degradation of methyl orange by Ag/TiO₂/*biochar* composite catalysts in aqueous solutions. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 114, p. 105088, 2020. Elsevier.

SHINDE, P. S.; GO, G. H.; LEE, W. J. Facile growth of hierarchical hematite (α-Fe₂O₃) nanopetals on FTO by pulse reverse electrodeposition for photoelectrochemical water splitting. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 21, p. 10469–10471, 2012. Royal Society of Chemistry.

SILVA JUNIOR, E. Estudo da relação de ordem-desordem estrutural em nanopartículas de TiO₂. , 2015. Universidade Estadual Paulista (UNESP).

SILVA, M. DAS G. E. DA; JÚNIOR, J. L. DA S.; JÚNIOR, C. R. T. P. Produção de Etanol de Segunda Geração : Uma Revisão. **Pensamento Plural**, v. 4, n. 2, p. 59–71, 2010.

SILVESTRI, SIARA; FERREIRA, C. D.; OLIVEIRA, V.; et al. Synthesis of PPy-ZnO composite used as photocatalyst for the degradation of diclofenac under simulated solar irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 375, n. February, p. 261–269, 2019. Elsevier.

SILVESTRI, S; GONÇALVES, M. G.; VEIGA, P. A. S.; et al. TiO₂ supported on *Salvinia molesta biochar* for heterogeneous photocatalytic degradation of Acid Orange 7 dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, p. 102879, 2019.

SIVAKUMAR, T.; SHANTHI, K.; SAMUEL, T. N. Photocatalysed decomposition of anthraquinone sulphonic acid (sodium salt) using ZnO. **Bioprocess Engineering**, v. 23, n. 6, p. 579–583, 2000.

DE SOUZA, W.; ABUD, Y.; BON, E. P. DA S.; et al. Structural evaluation of sugarcane bagasse steam pretreated in the presence of CO₂ and SO₂. **Biotechnology for Biofuels**, v. 5, n. 1, p. 36, 2012.

SULIMAN, W.; HARSH, J. B.; ABU-LAIL, N. I.; et al. Biomass and Bioenergy Influence of feedstock source and pyrolysis temperature on *biochar* bulk and surface properties. **Biomass and Bioenergy**, v. 84, p. 37–48, 2016. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.11.010>>. .

SUN, Y.; YU, I. K. M.; TSANG, D. C. W.; et al. Multifunctional iron-*biochar* composites

for the removal of potentially toxic elements , inherent cations , and hetero-chloride from hydraulic fracturing wastewater. **Environment International**, v. 124, n. October 2018, p. 521–532, 2019. Elsevier. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.01.047>>. .

SWART, J. W. Semicondutores: Fundamentos, técnicas e aplicações. **Editora da UNICAMP, Campinas**, 2008.

TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. **physica status solidi (b)**, v. 15, n. 2, p. 627–637, 1966. Wiley Online Library.

THOMMES, M. Characterization of Nanoporous Materials. , , n. 7, 2010.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V; et al. Physisorption of gases , with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). , v. 87, p. 1051–1069, 2015.

TSO, C.; ZHUNG, C.; SHIH, Y.; et al. Stability of metal oxide nanoparticles in aqueous solutions. **Water science and technology**, v. 61, n. 1, p. 127–133, 2010. IWA Publishing.

VOLLATH, D. **Nanoparticles-nanocomposites--nanomaterials: An introduction for beginners**. John Wiley & Sons, 2013.

VOLLATH, D.; FISCHER, F. D.; HOLEC, D. Surface energy of nanoparticles--influence of particle size and structure. **Beilstein journal of nanotechnology**, v. 9, n. 1, p. 2265–2276, 2018. Beilstein-Institut.

WANG, D.; WANG, W.; MA, X.; et al. Comparative study on the influence of TiO₂ precursors on ZnO-based dye-sensitized solar cells. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 50, p. 12639–12645, 2015. ACS Publications.

WANG, S.; ZHOU, Y.; HAN, S.; et al. Carboxymethyl cellulose stabilized ZnO/*biochar* nanocomposites: Enhanced adsorption and inhibited photocatalytic degradation of methylene blue. **Chemosphere**, v. 197, p. 20–25, 2018. Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.022>>. .

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. The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.11.025>>. .

XIE, X.; LI, S.; ZHANG, H.; WANG, Z.; HUANG, H. Promoting charge separation of *biochar*-based Zn-TiO₂/pBC in the presence of ZnO for efficient sulfamethoxazole photodegradation under visible light irradiation. **Science of the Total Environment**, v. 659, p. 529–539, 2019. Elsevier B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.401>>. .

YU, J.; JIANG, C.; GUAN, Q.; et al. Enhanced removal of Cr(VI) from aqueous solution by supported ZnO nanoparticles on *biochar* derived from waste water hyacinth. **Chemosphere**, v. 195, p. 632–640, 2018. Elsevier Ltd.

ZEINER, M.; REZIC, I.; STEFFAN, I. TLC determination of allergenic and carcinogenic dyes. **Toxicology Letters**, , n. 164, p. S184, 2006.

ZHAI, J.; TAO, X.; PU, Y.; ZENG, X.-F.; CHEN, J.-F. Core/shell structured ZnO/SiO₂ nanoparticles: preparation, characterization and photocatalytic property. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 2, p. 393–397, 2010. Elsevier.

ZHANG, H.; WANG, Z.; LI, R.; et al. TiO₂ supported on reed straw *biochar* as an adsorptive and photocatalytic composite for the efficient degradation of sulfamethoxazole in aqueous matrices. **Chemosphere**, v. 185, p. 351–360, 2017. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.025>>.

ZHANG, Y.; SU, P.; WEATHERSBY, D.; et al. Synthesis of γ -Fe₂O₃-ZnO-*biochar* nanocomposites for Rhodamine B removal. **Applied Surface Science**, v. 501, p. 144217, 2020. Elsevier.

ZHAO, L.; CAO, X.; MAŠEK, O.; ZIMMERMAN, A. Heterogeneity of *biochar* properties as a function of feedstock sources and production temperatures. **Journal of Hazardous Materials**, v. 256–257, p. 1–9, 2013.

ZHAO, Y.; LIU, L.; CUI, T.; TONG, G.; WU, W. Enhanced photocatalytic properties of ZnO/reduced graphene oxide sheets (rGO) composites with controllable morphology and composition. **Applied Surface Science**, v. 412, p. 58–68, 2017. Elsevier B.V.

ZHOU, Y.; CAI, T.; LIU, S.; et al. N-doped magnetic three-dimensional carbon microspheres@TiO₂ with a porous architecture for enhanced degradation of tetracycline and methyl orange via adsorption/photocatalysis synergy. **Chemical Engineering Journal**, v. 411, p. 128615, 2021. Elsevier.

ZHU, Y.; ZENG, C.; ZHU, R.; et al. TiO₂/Schwertmannite nanocomposites as superior co-catalysts in heterogeneous photo-Fenton process. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 80, p. 208–217, 2019. Elsevier B.V.

AHMAD, M.; SOO, S.L.; DOU, X.; MOHAN, D.; SUNG, J.; YANG, J.E. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived *biochar* properties and TCE adsorption in water. **Bioresource Technology** 118, 536–544, 2012.

AHN, K. S. et al. Enhanced photoelectrochemical responses of ZnO films through Ga and N codoping. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 23, p. 91–94, 2007.

ALBERTINI, S.; CARMO, L. F.; PRADO FILHO L. G. Utilização de serragem e bagaço de cana-de-açúcar para adsorção de cádmio. **Ciênc. Tecnol. Aliment.** 27(1): 113–118, 2007.

AMAT, A. M; ARQUES, A ; GALINDO, F; MIRANDA, A. F; SANTOS-JUANES, L; VERCHER, R. F; , VICENTE, R. Acridineyellow as solar photocatalyst for enhancing biodegradability and eliminating ferulic acid as model pollutant. **Applied Catalysis B: Environmental**, 73, 220-226, 2007.

BAEK, M.H.; YOON, J.W.; HONG, J.S.; SUH, J.K. Application of TiO₂-containing mesoporous spherical activated carbon in a fluidized bed photoreactor—Adsorption and photocatalytic activity. **Applied Catalysis A: General**, 450, 222– 229, 2013.

BANDOSZ, T. J. *et al.* Photoactivity of S-doped nanoporous activated carbons: A new perspective for harvesting solar energy on carbon-based semiconductors. **Applied Catalysis A: General**, v. 445–446, p. 159–165, 2012.

BENRAMACHE, S., BELAHSEN, O., GUETTAF, A., ARIF, A. Correlation between crystallite size-optical gap energy and precursor molarities of ZnO thin films. **J. Semicond.** 35, 1–4, 2014.

BOGER, B.; TONIN, F. S.; ZAMORA, P. G. P.; WAGNER, R.; GOMES, E. C. Micropoluentes emergentes de origem farmacêutica em matrizes aquosas do Brasil: uma revisão sistemática. **Revista do Centro de Ciências Naturais e Exatas – UFSM**, v. 37, n. 4, p. 725-739, 2015.

BOON, C.; YONG, L.; WAHAB, A. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts : Synthesis , mechanisms and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 81, p. 536– 551, 2018.

BRASIL, I. TRATA. Ranking do Saneamento. In: Ranking do Saneamento - Instituto Trata Brasil 2016. [s.l: s.n.]. p. 111.

BUSFIELD, J. Assessing the overuse of medicines. **Social Science & Medicine**, 131, 199-206, 2015.

CAMPANHA, M.B.; AWAN, A.T.; SOUSA, D.N.R.; GROSSELI, G.M.; MOZETO, A.A.; FADINI, P.S.; A 3-year study on occurrence of emerging contaminants in an urban stream of São Paulo State of Southeast Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, 22, 7936–7947, 2015.

CARRIER, M.; HARDIE, R.; URAS, U.; GORGENS, J.; KNOETZE, J.H. Production of char from vacuum pyrolysis of South-African sugar cane bagasse and its characterization as activated carbon and *biochar*. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 96, 24–32, 2012.

CHEONG, K. Y. Two-dimensional nanostructures for energy-related applications. CRC Press, 412p, 2016.

CHOI, K.; KANG, T.; OH, S. G. Preparation of disk shaped ZnO particles using surfactant and their PL properties. **Materials Letters**, v. 75, p. 240–243, 2012.

COLETTI, C.; TESTEZLAF; R.; RIBEIRO; T.A.P.; SOUZA, R.T.G.; PEREIRA, D.A. Waterquality index usingmultivariatefactorialanalysis.**Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, 14 (5), 517-522, 2010.

COSTA, A.C.F., RAMALHO, M.A.F., NEIVA, L.S., ALVES-JR, S., KIMINAMI, R.H.G.A., GMA, L., Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, p. 14–19, 2007.

COUTINHO, F. M. B.; REZENDE, S. M. Catalisadores Sulfônicos Imobilizados em Polímeros:Síntese, Caracterização e Avaliação. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 11(4), p. 222-233, 2001.

DEVI, P. G.; VELU, A. S. Structural, optical and photoluminescence properties of copper and iron doped nanoparticles prepared by co-precipitation method. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 10, p. 10833–10840, 2016.

DONG, S. S.; ZHANG, J. BIN; GAO, L. L.; WANG, Y. L.; ZHOU, D. D. Preparation of spherical activated carbon-supported and Er 3+:YAIO 3 -doped TiO 2 photocatalyst for methyl orange degradation undervisible light. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 22, n. 10, p. 2477–2483, 2012.

FAGAN, R.; MCCORMACK, D.E.; DIONYSIOU, D.D.; PILLAI, S.C. A review of solar and visible light activeTiO2 photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern. **Materials Science in Semiconductor Processing**. 42, 2–14, 2016.

FALLA, P. H.; DIAS, M. O. G.; VIEIRA, H.; *et al.* Optimization the efficiency photovoltaic solar cells using synthesized TiO2 semiconductor nanomaterials and functionalized Carbon Nanotubes. **Energy Procedia**, v. 57, p. 1860–1867, 2014.

FANG, G.; GAO, J.; LIU, C.; DIONYSIOU, D.D.; WANG, Y.; ZHOU, D. Key Role of Persistent Free Radicals in Hydrogen Peroxide Activation by *Biochar*: Implications to Organic Contaminant Degradation. **Environmental Science and Technology**. 48, 1902–1910, 2014.

FANG, G; LIU, C; WANG, Y; DIONYSIOU, D.D; ZHOU, D. Photogeneration of Reactive Oxygen Species from *Biochar* Suspension forDiethyl Phthalate Degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.214, p.34-45,2017.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. **Comptesrendus Chimie**9, 750–760, 2006.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D.A. Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup International. **Journal of Hydrogen Energy**. 32, 2664 – 2672, 2007.

GALEND, A., VISENTIN, F., GERBASI, R., BATTISTON, S., HABRA, N. Effective and Low-Cost Synthesis of Sulphur-Modified TiO2 Nanopowder with Improved Photocatalytic Performances in Water Treatment Applications. **Water Air Soil Pollut**, 228, 416, 2017.

GASKIN, J.; STEINER, C.; HARRIS, K.; DAS, K.; BIBENS, B. Effect of low-temperature pyrolysis conditions on *biochar* for agricultural use. **American Society of Agricultural and Biological Engineers**. **51**, 2061–2069, 2008.

GHOLAMI, P.; DINPAZHOH, L.; KHATAEE, A.; OROOJI, Y. Sonocatalytic activity of *biochar*-supported ZnO nanorods in degradation of gemifloxacin: Synergy study, effect of parameters and phytotoxicity evaluation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 55, n. July 2018, p. 44–56, 2019.

GOMIS, J.; GONCALVES, M.G.; VERCHERA, R.F.; SABATER, C.; CASTILLO, M.A.; PREVOT, A.B.; AMAT, A.M.; ARQUES, A. Determination of photostability, biocompatibility and efficiency as photo-Fenton auxiliaries of three different types of soluble bio-based substances (SBO). **Catalysis Today**. 252, 177–183, 2015.

HITKARI, G.; SINGH, S.; PANDEY, G. Structural, optical and photocatalytic study of ZnO and ZnO–ZnS synthesized by chemical method. **Nano-Structures and Nano-Objects**, v. 12, p. 1–9, 2017.

HOLTZ, R. D.; OLIVEIRA, S. B.; FRAGA, M. A.; RANGEL M.C., Synthesis and characterization of polymeric activated carbon-supported vanadium and magnesium catalysts for ethylbenzene dehydrogenation. **Applied Catalysis A: General**, v. 350, p. 79–85, 2008.

INYANG, M.; DICKENSON, E. The potential role of *biochar* in the removal of organic and microbial contaminants from potable and reuse water: A review. **Chemosphere**, 134, 232–240, 2015.

JEENSEN, H; JOENSEN, K.D.; JORGENSEN, J.E; PEDERSEN, J.S.; SOGAARD, E.G.. Characterization of nanosized partly crystalline photocatalysts. **J. Nanopart. Res**, 6 (5), 519–526, 2004

JIANG, Y.; ZONG, P.; TIAN, B.; *et al.* Pyrolysis behaviors and product distribution of Shenmu coal at high heating rate : A study using TG-FTIR and Py-GC / MS. **Energy Conversion and Management**, v. 179, n. October 2018, p. 72–80, 2019.

KALINKE, C.; MANGRICH, A. S.; MARCOLINO-JUNIOR, L. H.; BERGAMINI, M. F. *Biochar* prepared from castor oil cake at different temperatures: A voltammetric study applied for Pb²⁺, Cd²⁺ and Cu²⁺ ions preconcentration. **Journal of Hazardous Materials**, v. 318, p. 526–532, 2016.

KHAN, M.K.; MANGRICH, A.S; SCHULTZ, J.; GRASEL, F.S.; MATTOSO, N.; MOSCA, D.H. Green chemistry preparation of superparamagnetic nanoparticles containing Fe₃O₄ cores in *biochar*. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 116, 42-48, 2015.

KIM, J. R.; KAN, E. Heterogeneous photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in water using a *biochar*-supported TiO₂ photocatalyst. **Journal of Environmental Management**, 2016.

KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. **Environment International**, 35, 402-417, 2009.

LEARY, R.; WESTWOOD, A. Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ Photocatalysis. **Carbon**, 49, 741 –772, 2011.

LI, W.C. Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. **Environmental Pollution**, 187, 193-201, 2014.

LI, W.; ZENG, T. Preparation of TiO₂ Anatase Nanocrystals by TiCl₄ Hydrolysis with Additive H₂SO₄. **PLoS ONE**, v.6, Issue 6, e21082, 2011.

LU, H., MENG, X. Correlation between band gap, dielectric constant, Young's modulus and melting temperature of GaN nanocrystals and their size and shape dependences. **Sci. Rep.** 5, 1–8, 2015.

LU, L.; SHAN, R.; SHI, Y.; WANG, S.; YUAN, H. A novel TiO₂ /*biochar* composite catalysts for photocatalytic degradation of methyl orange. **Chemosphere**, v. 222, p. 391–398, 2019.

MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; RICHTER, C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: An overview. **Applied Catalysis B: Environmental**, n.37, p. 1-15, 2002.

MAROTTI, R.E., GIORGI, P., MACHADO, G., DALCHIELE, E.A..Crystallite size dependence of band gap energy for electrodeposited ZnO grown at different temperatures. **Sol. Energy Mater. Sol. Cells** 90, 2356–2361, 2006.

MARTIN, G. D. *et al.* Biological control of *Salvinia molesta* in South Africa revisited. **Biological Control**, v. 125, p. 74–80, 2018.

MATOS, J. Eco-Friendly Heterogeneous Photocatalysis on *Biochar*-Based Materials Under Solar Irradiation. **Topics in Catalysis**, 59(2), 394-402, 2015.

MATOS, J. *et al.* Photocatalytic activity of ZnO-*Biochar* hybrid composites. **Eurasian Chemico-Technological Journal**, v. 16, n. 4, p. 293–297, 2014.

MATOS, T. T. S. *et al.* Using magnetized (Fe₃O₄/ *biochar* nanocomposites) and activated *biochar* as adsorbents to remove two neuro-active pesticides from waters. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 10, p. 1975–1987, 2017.

MOLEFE, F. V. *et al.* Effect of reaction time on structural, morphology and optical properties of ZnO nanoflakes prepared by chemical bath deposition method. **Physica B: Condensed Matter**, v. 439, p. 185–188, 2014.

MU S, LONG Y, KANG S-Z, MU J. Surface modification of TiO₂ nanoparticles with a C60 derivative and enhanced photocatalytic activity for the reduction of aqueous Cr(VI) ions. **Catal Commun**, 11(8), 741–4, 2010.

NAIDU, R.; ESPANA, V.A.A.; LIU, Y.; JIT, J. Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management. **Chemosphere**, 154, 350-357, 2016.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, 13, 169–189, 2012.

NASCIMENTO FILHO, W. B. D.; FRANCO, C. R. Avaliação do potencial dos resíduos produzidos através do processamento agroindustrial no Brasil. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, p. 1968–1987, 2015.

NISKANEN, M.; KUISMA, M.; CRAMARIUC, O.; GOLOVANOV, V.; HUKKA, T. I.; TKACHENKO, N.; RANTALA, T. T. Porphyrin adsorbed on the (10[1 with combining macron]0) surface of the wurtzite structure of ZnO – conformation induced effects on the electron transfer characteristics. **Phys. Chem. Chem. Phys.** 15, 17408-17418, 2013,

NOSSOL, A.B.S. Preparo, caracterização e aplicação de nanocompósitos TiO₂/C na degradação de poluentes emergentes por fotocatalise heterogênea. (Dissertação de mestrado). Curitiba: UFPR, 2015

OBEYDAVI, A. *et al.* Insights into post-annealing and silver doping effects on the internal microstructure of ZnO nanoparticles through X-ray diffraction probe. **Solid State Sciences**, v. 69, p. 71–81, 2017.

OLLER, I; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination: a review. **Science of the Total Environment**, v.409, p.4141-4166, 2010.

OUZZINE, M.; ROMERO-ANAYA, A. J.; LILLO-RÓDENAS, M. A.; LINARES-SOLANO, A. Spherical activated carbon as an enhanced support for TiO₂/AC photocatalysts. **Carbon**, v. 67, p. 104–118, 2014.

PAL, A.; HE, Y.; JEKEL, M.; REINHARDA, M.; GIN, K.Y.H. Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle. **Environment International**. 71, 46–62, 2014.

PAPAMIJA, M.; SARRIA, V. Degradación fotocatalítica del ibuprofeno empleando dióxido de titânio. **Revista de ingeniería. Universidad de los Andes**. p. 47-53, 2010.

PATHAK, T. K.; SWART, H. C.; KROON, R. E. Structural and plasmonic properties of noble metal doped ZnO nanomaterials. **Physica B: Condensed Matter**, v. 535, n. April 2017, p. 114–118, 2018.

PEREIRA, M. F. .; ÓRFÃO, J. J. .; FIGUEIREDO, J. Influence of the textural properties of an activated carbon catalyst on the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 241(1-3), 165–171, 2004.

RANDORN, C; IRVINE, J. T. S; ROBERTSON, P. Synthesis of Visible-Light-Activated Yellow Amorphous Photocatalyst. **International Journal of Photoenergy**, 2008.

ROSA, S. M. C.; NOSSOL, A. B. S.; NOSSOL, E.; ZARBIN, A. J. G.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Non-synergistic UV-A photocatalytic degradation of estrogens by nano-TiO₂ supported on activated carbon. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 4, p. 582–588, 2017.

ROSA, S. M. C. PREPARO, CARACTERIZAÇÃO E USO DE NANOCOMPÓSITOS CONTENDO TiO₂ E CARVÃO ATIVADO, VISANDO A DEGRADAÇÃO DE ESTROGÊNIO POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA. (Dissertação de mestrado). Curitiba: UFPR, 2014.

SANGION, A.; GRAMATICA, P. PBT assessment and prioritization of contaminants of emerging concern: Pharmaceuticals. **Environmental Research**. 147, 297–306, 2016.

SANTOS, F. A. *et al.* Otimização do pré-tratamento hidrotérmico da palha de cana-de-açúcar visando à produção de etanol celulósico. **Química Nova**, v. 37, n. 1, p. 56–62, 2014.

SHAN, A.Y.; GHAZI, T.I.M.; RASHID, S.A. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. *Applied Catalysis A: General*. 389, 1–8, 2010.

SHARMA, J., VASHISHTHA, M., SHAH, D.O. Crystallite Size Dependence on Structural. **Glob. J. Sci. Front. Res. B Chem**. 14, 2014.

SHARMA, S.; SINGH, G.; KATARIA, R.; KUMAR, H. Temperature and concentration dependence towards physicochemical and FTIR spectral studies of glycine, L -alanine and L -valine in aqueous solutions of nortriptyline hydrochloride. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 130, p. 213–227, 2019.

SHARMA, V.; BHARDWAJ, S.; KUMAR, R. Vibrational Spectroscopy On the spectroscopic investigation of Kohl stains via ATR-FTIR and multivariate analysis: Application in forensic trace evidence. **Vibrational Spectroscopy**, v. 101, n. October 2018, p. 81–91, 2019.

SHI, Q.; LI, A.; ZHOU, Q.; SHUANG, C.; LI, Y.; MA, Y. Utilization of waste cation exchange resin to prepare carbon/iron composites for the adsorption of contaminants in water. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 1–5, 2014.

SILVA, C. G. A.; COLLINS, C. H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova**, 34(4), 665-676, 2011.

SILVESTRI, S., HENNEMANN, B., ZANATTA, N., LUIZ FOLETTO, E. Photocatalytic Efficiency of TiO₂ Supported on Raw Red Clay Disks to Discolour Reactive Red 141. **Water Air Soil Pollut**, 2018.

SODRÉ, F.F.; LOCATELLI, M.A.F.; JARDIM, W.F. Sistema limpo em linha para extração em fase sólida de contaminantes emergentes em águas naturais. **Química Nova**.33(1), 216-219, 2010.

SODRÉ, F.F.; MONTAGNER, C.C.; LOCATELLI, M.A.F.; JARDIM, W.F. Ocorrência de Interferentes Endócrinos e Produtos Farmacêuticos em Águas Superficiais da Região de Campinas (SP, Brasil). **Journal of The Brazilian Society of Ecotoxicology**.2(2), 187-196, 2007.

SOLDI, R. A.; OLIVEIRA, A. R. S.; RAMOS, L. P. CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F. “Estudo de novos catalisadores heterogêneos ácidos na síntese de biodiesel”, in: Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, Campina Grande - Paraíba, out (2007).

SOLEIMANIAN, V.; SAEEDI, M.; MOKHTARI, A. Materials Science in Semiconductor Processing The influence of heat treatment on the crystallite size , dislocation density , stacking faults probability and optical band gap of nanostructured cadmium sulfide films. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 30, p. 118–127, 2015.

SONG, K.C., PRATSINIS, S.E. The effect of alcohol solvents on the porosity and phase composition of Titania. **J. Colloid Interface Sci.** 231, 289–298, 2000.

TAHERAN, M.; NAGHDI, M.; BRAR, S. K.; VERMA, M.; SURAMPALLI, R. Y. Emerging contaminants: Here today, there tomorrow! **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 10, n. February, p. 122–126, 2018.

TAN, S. T.; CHEN, B. J.; SUN, X. W.; FAN, W. J.; KWOK, H. S.; ZHANG, X. H.; CHUA, S. J. Blueshift of optical band gap in ZnO thin films grown by metal-organic chemical-vapor deposition. **Journal of Applied Physics**, v. 98, 2005.

TAN, X.F; LIU, Y.G; GU, Y.L; XU, Y; ZENG, G.M; HU, X.J; LIU, S.B; WANG, X; LIU, S.M; LI, J. *Biochar*-based nano-composites for the decontamination of wastewater: A review. **Bioresourcetechnology**, v.212, p.318-333, 2016.

TANG, L.; YU, J.; PANG, Y.; *et al.* Sustainable efficient adsorbent: Alkali-acid modified magnetic *biochar* derived from sewage sludge for aqueous organic contaminant removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 336, n. November 2017, p. 160–169, 2018.

TAVARES, N.U.L.; BERTOLDI, A.D.; MUCCILLO-BAISCH, A.L. Prescrição de antimicrobianos em unidades de saúde da família no Sul do Brasil. **Caderno de Saúde Pública**. 24(8), 2008.

TEIXEIRA, C.P.A.B; JARDIM, W.F. Processos oxidantes avançados: conceitos teóricos. **Caderno temático. v. III. Campinas: UNICAMP**, 2004.

TORRES, N. H.; AMÉRICO, J. H. P.; FERREIRA, L. F. R.; NAZATO, C.; MARANHO, L. A.; VILCA, F. Z.; TORNISIELO, V. L. Fármacos no ambiente – revisão. **REA – Revista de estudos ambientais**, 14(4), 67-75, 2012.

TSAI, W.T., LIU, S.C., CHEN, H.R., CHANG, Y.M., TSAI, Y.L., Textural and chemical properties of swine-manure-derived *biochar* pertinent to its potential use as a soil amendment. **Chemosphere**, 89, 198–203, 2012.

VALENCIA, S., MARIN, J.M., RESTREPO, G. Study of the Bandgap of Synthesized Titanium Dioxide Nanoparticules Using the Sol-Gel Method and a Hydrothermal Treatment. **Open Mater. Sci. J.** 4, 9–14, 2010.

VILAR, V.J.P.; SOUZA, B.S.; MOREIRA, F.C.; DEZOTTI, M.W.C.; BOAVENTURA, R.A.R. Application of biological oxidation and solar driven advanced oxidation processes to remediation of winery wastewater. **Catalysis Today**, 209, 201-208, 2013.

VILAR, V.J.P.; CAPELO, S.M.S.; SILVA, T.F.C.S.; BOAVENTURA, R.A.R. Solar photoFenton as a pre-oxidation step for biological treatment of landfill leachate in a pilot plant with CPCs. **Catalysis Today**, 161, 228-234, 2011.

WANG, B.; LIU, B.; JI, X. X.; MA, M. G. Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of Bamboo charcoal/TiO₂ composites using four sizes powder. **Materials**, v. 11, n. 5, 2018.

WANG, D., ZHANG, W., HAO, X., ZHOU, D. Transport of *biochar* particles in saturated granular media: Effects of pyrolysis temperature and particle size. **Environ. Sci. Technol.** 47, 821–828, 2013.

WANG, S.; ZHOU, Y.; HAN, S.; *et al.* Carboxymethyl cellulose stabilized ZnO/*biochar* nanocomposites: Enhanced adsorption and inhibited photocatalytic degradation of methylene blue. **Chemosphere**, 2018.

WANG, X.S., MIAO, H.H., HE, W., SHEN, H.L. Competitive adsorption of Pb(II), Cu(II), and Cd(II) ions on wheat-residue derived black carbon. **J. Chem. Eng. Data** 56, 444–449, 2011.

XIANG, Y.; FANG, F.; SHANG, C. Kinetics and pathways of ibuprofen degradation by the UV/chlorine advanced oxidation process. **Water Research**, 90, 301-308, 2016.

XIE, X.; LI, S.; ZHANG, H.; WANG, Z.; HUANG, H. Promoting charge separation of *biochar*-based Zn-TiO₂/pBC in the presence of ZnO for efficient sulfamethoxazole photodegradation under visible light irradiation. **Science of the Total Environment**, v. 659, p. 529–539, 2019.

YAO, Y.; LI, G.; CISTON, S. LUEPTOW, R.M.; GRAY, K.A. Photoreactive TiO₂/carbon nanotube composites: synthesis and reactivity. **Environ Sci Technol.** 42(13):4952–7, 2008.

ZAAFOURI, K., BEN, A., TRABELSI, H., KRICHAH, S., OUEGHI, A., AYDI, A., ALBERTO, C., ANDRÉ, Z., NAOUI, S., BERGAOUI, L. Enhancement of biofuels production by means of co-pyrolysis of *Posidonia oceanica* (L.) and frying oil wastes: Experimental study and process modeling. **Bioresour. Technol.** 207, 387–398, 2016.

ZHANG, H.; WANG, Z.; LI, R.; *et al.* TiO₂ supported on reed straw *biochar* as an adsorptive and photocatalytic composite for the efficient degradation of sulfamethoxazole in aqueous matrices. **Chemosphere**, v. 185, p. 351–360, 2017.

ZHANG, X. *et al.* Effect of aspect ratio and surface defects on the photocatalytic activity of ZnO nanorods. **Scientific Reports**, v. 4, p. 4–11, 2014.

SWART, Jacobus W.. Semicondutores: Fundamentos, Técnicas e Aplicações. 1. ed. CAMPINAS: Editora da UNICAMP, 2008. v. 1. 374p .

GRIGOLETTI, A. *et al.* Sistemas de produção: Cultivo de Acácia-negra. 2003. Disponível em: (Disponível em: (<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br>) > Acesso em: 24/02/2020

APÊNDICE 1 – CLASSIFICAÇÃO DOS TAMANHOS DE POROS SEGUNDO A IUPAC

Microporos	0 ~ 2 nm (0 ~ 20 Å)
Mesoporos	2 ~ 50 nm (20 ~ 500 Å)
Macroporos	50 ~ 7500 nm (0,05 µm ~ 7,5 µm)
Megaporos	> 7500 nm (> 7,5 µm)

Fonte: Adaptado de THOMMES *et al.* 2015

ANEXO 1 – IDENTIFICAÇÃO DE ELEMENTOS, PORCENTAGEM EM MASSA E PORCENTAGEM DO NÚMERO ATÔMICO OBTIDOS POR EDS

	Elemento	% massa	% número atômico
BC350	C	7.693±0.502	20.353±0.980
	O	19.637±0.350	39.036±1.374
	Na	0.807±1.397	1.093±1.894
	Cl	11.100±0.798	9.957±0.725
	Zn	60.70±1.793	29.563±1.373
BC450	C	7.960±0.531	23.407±1.23
	O	15.180±0.602	33.527±1.245
	Al	0.197±0.340	0.260±0.450
	Cl	2.967±0.520	2.953±0.476
	Zn	73.700±0.989	39.853±1.141
SM350	C	10.867±0.884	30.343±1.573
	O	15.060±0.844	31.580±1.009
	Zn	74.0767±1.611	38.077±2.020
SM450	C	8.100±2.131	23.603±4.886
	O	16.027±0.875	35.353±2.157
	Zn	75.873±2.395	41.04±3.460
CE350	C	9.770±5.032	26.847±10.179
	O	15.433±0.627	33.077±2.884
	Cl	1.160±0.030	1.123±0.107
	Zn	73.640±5.583	38.954±7.263
CE450	C	7.387±0.321	22.14±0.898
	O	14.273±1.267	32.793±2.249
	Cl	0.923±0.159	0.960±0.185
	Zn	77.420±1.186	43.607±1.687

Fonte: A autora (2021)