



CARACTERIZAÇÃO DE XEROGEL DE CARBONO/ÓXIDO DE ZINCO (XC/ZNO) PRODUZIDOS POR SPRAY DRYER

PAULO H. DE FARIA-NETO¹, LIANA A. RODRIGUES¹, LÍVIA CHAGURI^{1*}

¹Universidade de São Paulo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola de Engenharia Química de Lorena

*e-mail: lchaguri@usp.br

RESUMO - A secagem por atomização utilizando um *spray dryer* de fotocatalisadores, que usualmente são produzidos por secagem em estufas, vem crescendo. A proposta de variação em algumas operações unitárias da síntese (mistura reacional) e da secagem, para produção do precursor e do fotocatalisador XC/ZnO, foi um dos objetivos deste trabalho, bem como a caracterização. Da dispersão foram determinados sólidos totais (39,51-164,05 kg/m³), sólidos solúveis (1,3-6,7 °Brix), pH (8,06-8,23) e densidade (1047,1-1082,3 kg/m³). A dispersão foi elaborada com e sem as etapas de filtração e lavagem, sendo seca em *spray dryer* controlando a temperatura de entrada a 100 °C, com vazão de alimentação de 0,15 L/h e vazão de ar 1,25 m³/min. O produto em pó seco, precursor e fotocatalisador (XC-ZnO-FL e XC-ZnO-FLc) apresentou conteúdo de umidade de 1,51% (b.s.), o conteúdo de umidade do precursor XC/Zn-N foi de 0,46%. O intervalo de tamanho das partículas foi de 1-70 µm para XC-ZnO-FL e XC-ZnO-FLc, ligeiramente menor, comparado ao intervalo 1-100 µm de Xc/ZnO-N. A constituição de XC-ZnO-FL e XC-ZnO-FLc foi somente ZnO. As partículas formaram aglomerados heterogêneos e esféricos. A eficiência de fotodegradação em azul de metileno foi 99,9% e 4-clorofenol de 66,5%. O rendimento do produto foi de 56,1-89,6%.

INTRODUÇÃO

As estações de tratamento de água residuais frequentemente detectam em seus efluentes, uma diversidade de poluentes. Existem diversas classes de poluentes que podem ser denominadas como emergentes, metais, fármacos, pesticidas e contaminantes orgânicos persistentes (Ribeiro et al., 2020). De modo geral, o efluente líquido proveniente dos esgotos sanitários, das indústrias e da atividade agrícola é uma mistura de produtos químicos, com diferentes propriedades físicas, químicas e biológicas. Essa mistura de produtos químicos pode conter substâncias como o azul de metileno e o 4-clorofenol, além de outras substâncias, consideradas tóxicas (Ribeiro et al., 2020). Portanto, todo efluente deve ser tratado antes de retornar aos recipientes receptores (Ribeiro et al., 2020). O

comportamento, destino e toxicidade dos poluentes, bem como os produtos intermediários que são originados da sua degradação são, em muitos casos desconhecidos. Este cenário indica a necessidade de desenvolver produtos e tecnologias que possam degradar de forma eficiente os efluentes (de Moraes et al., 2019; Feng et al., 2022; Ribeiro et al., 2020).

O azul de metileno é um corante muito comum, frequentemente usado como modelo de molécula orgânica para fotodegradação por alguns aspectos positivos como baixo valor agregado, fácil medição e possibilidade de acompanhar a degradação visualmente. Ele tem origem, principalmente, em indústrias têxteis, onde desempenha a função de tingimento. Além disso, é conhecido por causar danos ao meio ambiente e estar relacionado a efeitos mutagênicos e carcinogênicos à biota (de Moraes et al., 2019).

Já o 4-clorofenol se encaixa como um exemplo de poluente orgânico persistente, sendo resistente aos processos de degradação. Esse tipo de poluente tem um maior valor agregado e sua medição é mais difícil, entretanto, ele é mais tóxico do que o azul de metileno, o que torna essencial o estudo de sua degradação (de Moraes et al., 2020a).

O ZnO é um semicondutor com ampla banda de energia (3,37 eV) e elevada energia de ligação (60 meV). Esse material tem sido utilizado em processos fotocatalíticos e em células solares devido sua abundância, natureza não tóxica, elevada mobilidade eletrônica, baixa temperatura de cristalização e simplicidade de síntese. O ZnO surge como o catalisador eficiente na descontaminação de efluentes aquosos, devido a sua maior eficiência na geração de H₂O₂, maiores taxas de reação e mineralização, maior número de sítios ativos e alta reatividade superficial (de Moraes et al., 2019; Elamin and Elsanousi, 2013).

A elaboração da mistura reacional, que quando seca irá formar o precursor, para posteriormente dar origem ao fotocatalisador, após etapa de calcinação, depende de uma série de operações unitárias, como a filtração e em alguns casos da lavagem da torta formada para retirada do solvente utilizado na impregnação. Ainda assim, o produto formado, que usualmente é seco por convecção, em estufa (com temperatura variando entre 80 e 200 °C) deve passar pelas etapas de moagem e peneiramento a fim de reduzir e classificar o tamanho do sólido particulado (Noorithaya et al., 2019). Este método de secagem, na maioria das vezes, produz partículas com grande variedade de forma, estrutura espacial e tamanho (de Moraes et al., 2020b). Alguns autores vêm estudando diferentes métodos de secagem para a produção destes fotocatalisadores. A secagem por micro-ondas para obtenção do catalisador, Pt/Al₂O₃, que é muito utilizado na catálise automotiva foi proposto por (Auvray and Thuault, 2018). Já o método de secagem *spray drying* para obtenção do fotocatalisador XC/Nb₂O₅ foi proposto por de Moraes et al (2020b). Esta técnica também foi utilizada para produção de partículas de CuO-TiO₂ (Liu and Zhou 2015).

A obtenção de produtos com propriedades fotocatalíticas processados em

spray dryer é um método interessante, uma vez que pode melhorar o tamanho, forma, cristalinidade e eficiência fotocatalítica (de Moraes et al., 2020b).

O desenvolvimento da síntese reacional que origina o fotocatalisador, de luz visível e solar, xerogel de carbono/óxido de zinco (XC/ZnO), foi estudado por (de Moraes et al. 2019)

O objetivo desde trabalho é caracterizar a mistura reacional (dispersão), elaboradas com e sem as etapas de filtração e lavagem, bem como caracterizar o produto em pó, XC/ZnO, secos por *spray dryer*, antes e após a etapa de calcinação. Portanto, determinar o conteúdo de umidade, tamanho de partícula, morfologia, composição, atividade fotocatalítica na degradação do azul de metileno e do 4-clorofenol sob radiação solar, bem como rendimento do produto no processo de atomização.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparo da dispersão que dará origem ao precursor de XC/ZnO

A dispersão (ZnO.nH₂O/xerogel de tanino-formaldeído) foi preparada adaptando o procedimento experimental descrito por de Moraes et al. (2019). Portanto, utilizando nitrato de zinco ao invés de acetato de zinco e calcinando as amostras a 600 °C. Resumidamente, a dispersão foi elaborada da seguinte forma:

a) preparou-se uma solução contendo 20 g de Zn(NO₃)₂.6H₂O em 50 ml de água deionizada;

b) adicionou-se 1 g de tanino (PHENOTAN AP) na solução formada em 'a' até sua completa dissolução;

c) adicionou-se 1,1 ml de formaldeído na solução formada em 'b';

d) preparou-se uma solução contendo 9 g de KOH em 50 ml de água deionizada;

e) adicionou-se a solução formada em 'd' na solução formada em 'c';

f) a dispersão formada em 'e' apresentou as seguintes variações, não foi lavada e filtrada, foi filtrada e lavada a vácuo até o filtrado atingir pH 7,0.

Caracterização da dispersão/alimentação

As seguintes análises de caracterização das dispersões foram realizadas:

Sólidos totais (ST)

A determinação dos sólidos totais, em kg/m^3 , foi realizada em triplicata. Os cadinhos de porcelana foram previamente lavados e secos em estufa (Solidsteel, SSD) a $105\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora. Uma vez retirada qualquer impureza e/ou umidade dos cadinhos, foram resfriados a temperatura ambiente em dessecador. Os cadinhos vazios foram pesados em balança analítica $\pm 0,0001\text{ g}$ (Shimadzu, ATX224). Em cada cadinho, foram adicionados 5,0 ml da suspensão. As amostras foram evaporadas em placa de aquecimento a temperatura de $50\text{ }^\circ\text{C}$. Após a evaporação, as amostras foram inseridas na estufa a $105\text{ }^\circ\text{C}$ e secas até que atingissem peso constante (APHA, 1998; Zenebon & Pascuet, 2005).

Sólidos solúveis (SS)

O teor de sólidos solúveis, expresso em $^\circ\text{Brix}$, foi determinado utilizando refratômetro portátil (Vodex, ATC).

Potencial hidrogeniônico (pH)

O pH foi medido em triplicata, utilizando o medidor de pH digital (Tecnal, R-TEC7-MP) em aproximadamente 5,0 ml de amostra.

Densidade da dispersão (ρ_d)

A densidade, em kg/m^3 , foi determinada por proveta utilizando 5,0 ml de amostra.

Secagem em Spray Dryer

Após as operações de filtração e lavagem, a torta formada foi dispersa em 100 ml de água deionizada. Este material foi denominado XC/ZnO-FL. Já o material que não passou pelas etapas de filtração e lavagem, não teve adição de água e foi denominado XC/ZnO-N. A dispersão, segundo variações descritas, foi seca em *spray dryer* (Labmaq, MSD 0.5), utilizando o bico aspersor de menor abertura (0,7 mm), controlando a temperatura de entrada a $100\text{ }^\circ\text{C}$, com vazão de alimentação (\dot{Q}_{al}) igual a 0,15 L/h e com vazão de ar (\dot{Q}_{ar}) $1,25\text{ m}^3/\text{min}$. A temperatura de secagem escolhida tem como finalidade não variar esse parâmetro, dado que este material é seco a $100\text{ }^\circ\text{C}$ em estufa (de Moraes et al., 2019).

Após a secagem, o conteúdo de umidade (X), em base seca (g de água/g de sólido seco), foi determinado pelo método gravimétrico. As

amostras foram pesadas em balança analítica $\pm 0,0001\text{ g}$ (Shimadzu, ATX224) e secas em estufa a vácuo (Tecnal, TE-395) a $70\text{ }^\circ\text{C}$ até a obtenção de peso constante, segundo metodologia descrita pela AOAC (AOAC, 1995). O conteúdo de umidade, em base seca, é calculado segundo a equação (1).

$$X = \frac{m_a}{m_{ss}} \quad (1)$$

sendo m_a - massa de água evaporada (kg) e m_{ss} - massa de sólido seco (kg).

Calcinação em forno mufla

As amostras obtidas a partir da secagem em *spray dryer* que passaram pelas operações de filtração e lavagem (XC/ZnO-FL) foram calcinadas em forno mufla (Spencer, SP2707-21) a $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante 60 minutos, sob atmosfera de nitrogênio baseado no procedimento experimental definido por (de Moraes et al., 2019). Estas amostras foram denominadas XC/ZnO-FLc. Em contrapartida, as amostras que não foram filtradas nem lavadas (XC/ZnO-N), não foram calcinadas por apresentarem excesso de KOH que, em altas temperaturas, poderia entrar combustão dado que esta base é muito reativa.

A Figura 1 esquematiza o procedimento experimental realizado com as variações indicadas.

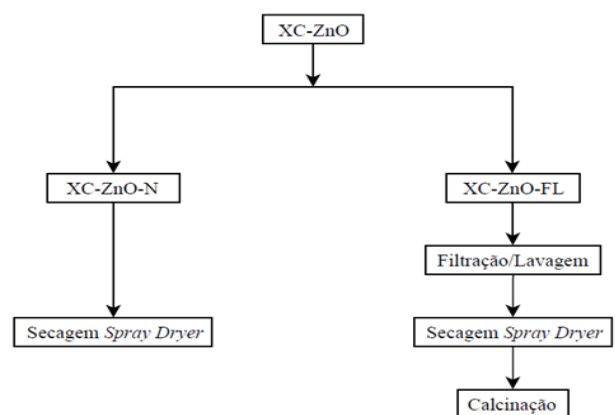


Figura 1: Representação das etapas para obtenção dos precursores e dos fotocatalisadores

Caracterização do pó obtido

Uma vez obtido o produto em pó, as amostras foram caracterizadas:

Tamanho de partícula

A técnica de difração a laser foi utilizada para determinar a distribuição do tamanho das partículas dos precursores e dos fotocatalisadores, isto é, após a secagem (XC/ZnO-N e XC/ZnO-FL) e após a calcinação (XC/ZnO-FLc). Portanto, as amostras foram dispersas em água deionizada, em uma obscuração de laser de até 3% para determinação do tamanho da partícula no analisador Mastersizer 3000 (Malvern Instruments). O procedimento experimental dessas análises foi realizado adaptando as condições descritas em trabalhos anteriores, para celulose e óxido de nióbio, respectivamente (Berto and Arantes, 2019; de Moraes et al., 2020b).

Morfologia

A morfologia da superfície das amostras foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no microscópio (Tescan, model. Mira 3) com feixe principal de elétrons (FEG-SEM).

Difração de raio X

Para obter os difratogramas de raios X do material, foi utilizado um difratômetro Empyrean Alpha-1, o qual usa radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$).

Espectros de absorção

Para obtenção dos espectros de absorção do material, foi utilizado um espectrofotômetro Shimadzu UV-2600, equipado com esfera de integração ISR-2600 Plus.

Fotocatálise

Os testes para a determinação da atividade fotocatalítica foram realizados conforme procedimento experimental descrito por (de Moraes et al., 2019). Para tais experimentos, foi utilizado um reator encamisado (medindo 10 cm de comprimento e 10 cm de diâmetro interno), sendo utilizada uma lâmpada com radiação solar OSRAM Ultra Vitalux 300 W simulada para excitação do semiconductor. O reator foi preenchido de duas maneiras, com 500 ml de solução de azul de metileno e com 500 ml de solução 4-clorofenol, ambos de concentração conhecida e quantidade conhecida de fotocatalisador. A temperatura do processo fotocatalítico foi mantida a 25°C. Uma suspensão uniforme do fotocatalisador na

solução foi obtida através de agitação magnética. Alíquotas de 2 ml foram coletadas em intervalos regulares e filtradas em filtros descartáveis de 0,22 μm . A concentração de corante no filtrado foi determinada por espectrofotômetro (comprimentos de onda de 673 nm e 224 nm para o azul de metileno e o 4-clorofenol, respectivamente). A quantidade de corante adsorvida no fotocatalisador foi calculada pela diferença entre a quantidade inicial de corante em solução e a quantidade total de corante em solução num dado tempo t . Após a determinação do equilíbrio de adsorção-desorção, as amostras foram expostas à radiação de uma fonte de luz artificial. A reação fotocatalítica foi monitorada durante 180 min para o azul de metileno e 300 min o 4-clorofenol. A eficiência de degradação (η_d) foi calculada conforme a equação (2):

$$\eta_d = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \% \quad (2)$$

sendo C_0 a concentração de corante no equilíbrio de adsorção (mg/ml) e C a concentração de corante (mg/ml) num dado tempo t .

Rendimento (r)

O rendimento do produto seco (r) no *spray dryer*, em porcentagem, foi obtido segundo a expressão descrita pela equação (3):

$$r = \frac{m_p}{ST \cdot (V_i - V_f)} \times 100 \% \quad (3)$$

sendo m_p - massa do produto seco (kg); ST - sólidos totais da dispersão da alimentação (kg/m^3); V - volume da dispersão (m^3) e os subíndices i e f representam, respectivamente, as condições inicial e final.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores médios das propriedades químicas de sólidos totais (ST), sólidos solúveis (SS), pH e densidade da dispersão (ρ_d) das dispersões preparadas com presença ou não das operações de filtração e lavagem podem ser observados na Tabela 1. Os valores médios de sólidos totais e sólidos solúveis foram maiores para as amostras XC/ZnO-N em relação às amostras XC/ZnO-FL, o que indica que as

etapas de filtração e lavagem conseguem arrastar os sólidos presentes na solução.

Tabela 1: Propriedades químicas das alimentações.

Propriedade	XC/ZnO-N	XC/ZnO-FL
ST (kg/m ³)	164,05 ± 0,01	39,51 ± 0,01
SS (°Brix)	6,7 ± 0,5	1,3 ± 0,5
pH	8,23 ± 0,34	8,06 ± 0,27
ρ_d (kg/m ³)	1082,3 ± 42,2	1047,1 ± 48,5

Com relação ao Ph (Tabela 1), as amostras XC/ZnO-N e XC/ZnO-FL apresentaram valores próximos entre si, denotando que a torta retida no filtro nas etapas de filtração e lavagem, quando dispersa novamente em água deionizada, apresenta, para este parâmetro, característica muito similar, em relação a dispersão que não foi filtrada e lavada. Vale ressaltar que, quando a etapa de lavagem é realizada, é o pH do filtrado que deve atingir o valor de 7,0, e não o da torta. Os valores das densidades das dispersões também apresentaram valores próximos entre si, independente da variação das etapas empregadas.

Os valores de conteúdo de umidade, em base seca, do pó obtido após a secagem foram: 0,46 % ± 0,21 e 1,51 % ± 0,24 para as amostras XC/ZnO-N e XC/ZnO-FL, respectivamente. As amostras apresentaram baixos valores de conteúdo de umidade, indicando que o processo de secagem por *spray dryer* é efetivo na eliminação da água da dispersão.

As curvas de distribuição granulométrica, das amostras podem ser observadas na Figura 2.

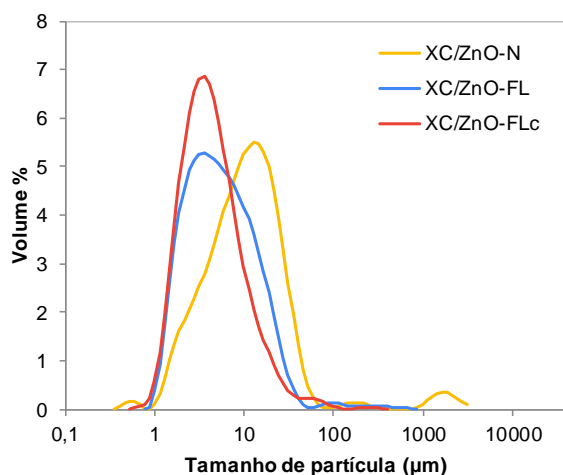


Figura 2: Curvas de distribuição de tamanho das partículas.

Das curvas de distribuição de tamanho de partículas é possível observar que as amostras XC/ZnO-N apresentam maior intervalo de tamanho das partículas (estando a curva deslocada para direita, em relação as outras amostras), sendo que a maior parte das partículas, apresentaram intervalo de tamanho de 1 a 100 µm. Estas amostras apresentaram um segundo intervalo de tamanho de partícula de 1000 a 3080 µm, de menor intensidade, sendo as únicas a apresentar o comportamento binodal. As amostras XC/ZnO-FL apresentaram o intervalo de tamanho de 1 a 70 µm, ligeiramente menor, do que a XC/ZnO-N. Já as amostras XC/ZnO-FLc, apresentaram intervalo de tamanho de partícula similar a XC/ZnO-FL, no entanto, nota-se que a curva se alonga em um pico superior (chegando a 7 % de volume), indicando um aumento percentual do volume, quantidade dessas amostras, em um mesmo intervalo de tamanho de partícula (1 a 70 µm). Portanto, a realização das etapas de filtração e lavagem arrastam e removem partículas de maior tamanho. O intervalo de tamanho das partículas de XC/ZnO foi significativamente superior ao intervalo de tamanho das amostras xerogel de carbono óxido de nióbio, também obtidos por *spray dryer*, as quais, apresentaram intervalo de tamanho de 1 a 25 µm (de Moraes et al., 2020b).

As micrografias obtidas utilizando o microscópio eletrônico de varredura (MEV) com aumento 20.000 vezes encontram-se nas Figuras 3, 4 e 5, para as amostras XC/ZnO-N, XC/ZnO-FL e XC/ZnO-FLc, respectivamente.

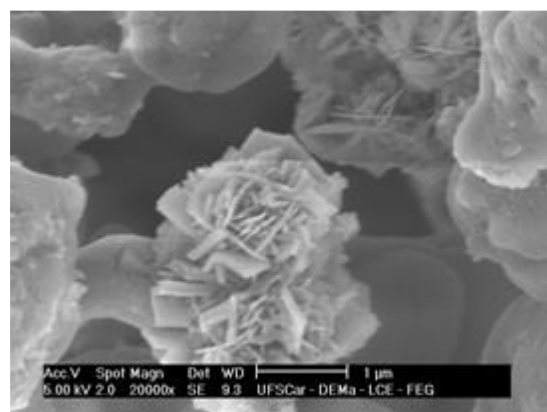


Figura 3: Imagens da microscopia eletrônica de varredura com aumento 20.000x

para as amostras que não foram filtradas, lavadas e calcinadas: XC/ZnO-N.

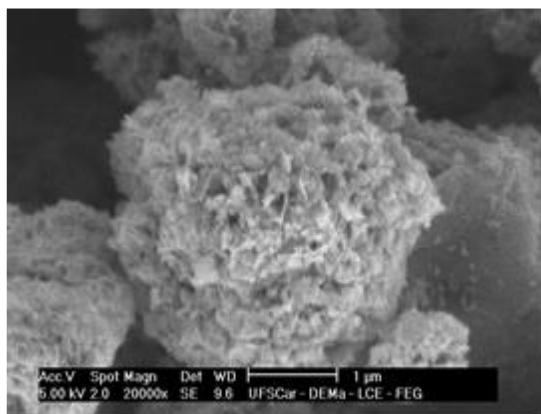


Figura 4: Imagens da microscopia eletrônica de varredura com aumento 20.000x para as amostras que foram filtradas, lavadas sem calcinar: XC/ZnO-FL.

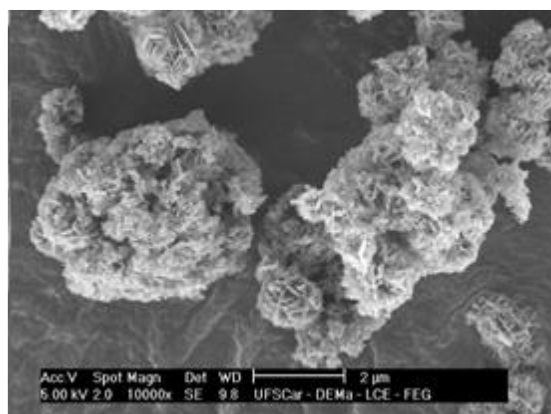


Figura 5: Imagens da microscopia eletrônica de varredura com aumento 20.000x para as amostras que foram filtradas, lavadas e calcinadas: XC/ZnO-FLc.

De modo geral, as imagens indicam um aglomerado de partículas com diversos formatos, formando em alguns casos, aglomerados com tendência esférica como pode ser observado nas Figura 3, 4 e 5, ainda que nestes casos, observa-se que as partículas têm formato similar aos da partículas de XC/ZnO com diferentes composições de carbono e zinco, secas em estufa, posteriormente calcinadas e que foram preparadas com as etapas de filtração e lavagem, conforme reportado por Moraes et al. (2019), que observaram o formato de placas planas. Ao que tudo indica, a secagem por *spray dryer* destes materiais, favorece a formação de aglomerados esféricos, sendo mais acentuado quando as dispersões são filtradas e lavadas (Figuras 4 e

5), ainda que, apresentem também placas planas aglomeradas à esfera.

Os difratogramas de raios X, em função das variações das etapas de filtração e lavagem e da etapa de calcinação podem ser observados nas Figuras 6 e 7. Em relação a variação das etapas de elaboração da dispersão (Figura 6), o difratograma da amostra XC-ZnO-N apresentou nitrato de potássio, observado nos picos de maiores intensidades nos ângulos 2θ de $23,5^\circ$, $23,8^\circ$, $29,4^\circ$, $33,8^\circ$ e $41,1^\circ$ e óxido de zinco, observado nos picos de maiores intensidades nos ângulos 2θ de $31,8^\circ$, $34,4^\circ$, $36,3^\circ$, $56,6^\circ$ e $62,9^\circ$, em sua composição. Já o difratograma da amostra XC-ZnO-FL acusou somente a presença de óxido de zinco, de estrutura hexagonal, com os picos relativos a essa fase nos ângulos 2θ de $31,7^\circ$, $34,4^\circ$, $36,2^\circ$, $47,5^\circ$, $56,5^\circ$, $62,8^\circ$, $66,3^\circ$, $67,9^\circ$ e $69,0^\circ$. Portanto, as etapas de filtração e lavagem retiram das amostras o nitrato de potássio.

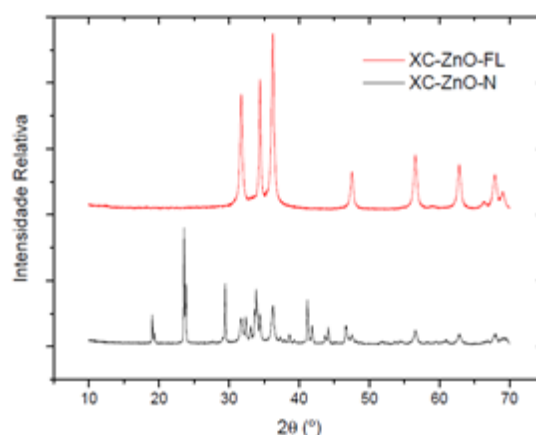


Figura 6: Difratogramas das amostras XC/ZnO-FL e XC/ZnO-N.

Na Figura 7 é possível observar maiores picos de intensidade nos materiais calcinados (XC-ZnO-FLc), o que significa uma maior cristalinidade, ocorrência esperada do processo de calcinação, quando comparados aos materiais que não passaram por esta etapa (XC/ZnO-FL). Cabe indicar que a variação desta etapa somente é possível ser observada quando a dispersão é filtrada e lavada, dado que estas etapas são realizadas para reduzir a quantidade de KOH na síntese, uma vez que é um material bastante reativo, principalmente em altas temperatura, como é o caso da calcinação.

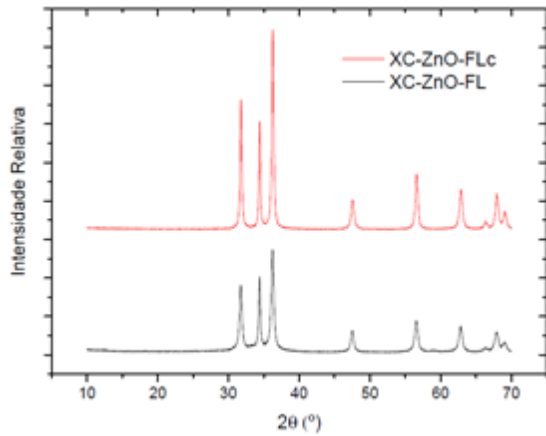


Figura 7: Difractogramas das amostras XC/ZnO-FL e XC/ZnO-FLc.

Os espectros de absorção do corante azul de metileno, para diferentes tempos de absorção, durante o processo de fotodegradação, podem ser observados na Figura 8. As absorbâncias observadas são características do corante azul de metileno.

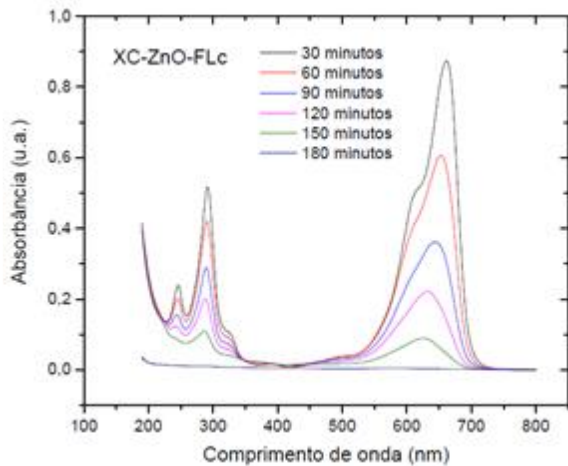


Figura 8: Espectro de absorção XC-ZnO-FLc em azul de metileno.

Os espectros de absorção do 4-clorofenol, para diferentes tempos de absorção, durante o processo de fotodegradação, podem ser observados na Figura 9. As absorbâncias observadas são características do 4-clorofenol.

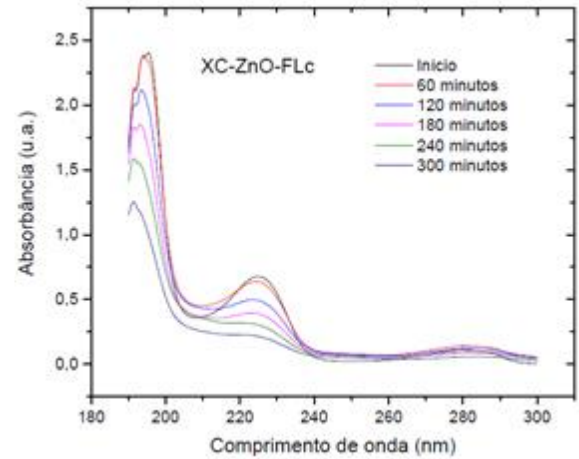


Figura 9: Espectro de absorção XC-ZnO-FLc em 4-clorofenol.

A cinética de degradação do fotocatalisador XC/ZnO-FLc em azul de metileno pode ser observada na Figura 10. A curva exibe comportamento assintótico, decrescente em função do tempo.

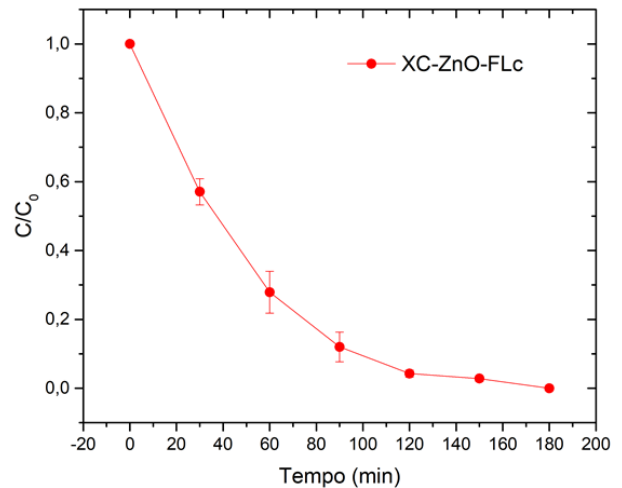


Figura 10: Cinética do fotocatalisador XC-ZnO-FLc em azul de metileno.

Já a curva de degradação do fotocatalisador XC/ZnO-FLc 4-clorofenol pode ser observada na Figura 11. Observa-se que no início da fotocatalise (entre 30 e 50 min), período em que o processo já está em equilíbrio de adsorção, a curva apresenta um ligeiro aumento no valor de C/C_0 . Este comportamento pode ser ocasionado pelo processo de dessorção, devido ao aumento da temperatura da solução.

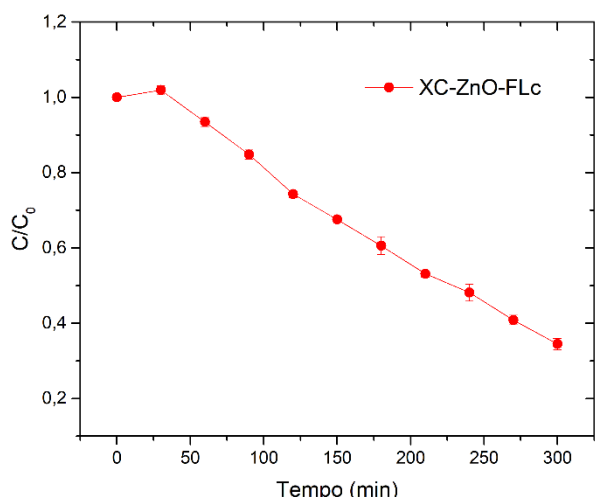


Figura 11: Cinética do fotocatalisador XC-ZnO-FLc em 4-clorofenol.

Comparando as cinéticas de fotocatalise (Figuras 9 e 10), pode-se observar que, por exemplo, no tempo de 120 min, o azul de metileno já foi praticamente degradado em 96%, enquanto que para o mesmo tempo, o 4-clorofenol apresentou degradação de 26%. Tal diferença tem explicação na classe do 4-clorofenol, que se encontra nos chamados poluentes orgânicos persistentes, sendo mais resistentes aos processos de degradação. Entretanto, seu estudo é fundamental por se tratar de um poluente muito mais tóxico do que o azul de metileno (de Moraes et al., 2020b).

Os resultados de fotodegradação, respeitando as diferenças existentes na síntese, foram similares com os encontrados por Moraes et. al. (2019). Tais diferenças estão presentes em alguns dos reagentes utilizados e na temperatura no processo de calcinação. Para a síntese usada nesse trabalho, foi utilizado nitrato de zinco e temperatura de calcinação de 600 °C ao invés de acetato de zinco e temperatura de calcinação de 300 °C.

A eficiência da fotodegradação das amostras XC/ZnOFLc em azul de metileno foi de 99,9 %, superior ao valor de eficiência da mesma amostra em 4-clorofenol, que foi de 65,6%. Estando estes resultados, condizentes com o comportamento cinético apresentado.

O rendimento dos precursores foi de 56,1% ± 7,6 para as amostras XC/ZnO-N e de 89,6 % ± 7,5 para as amostras XC/ZnOFL. Portanto, o rendimento da amostra XC-ZnO-FL foi praticamente 60% superior ao apresentado pela amostra XC-ZnO-N. Comparando este valor ao encontrado na literatura, para óxido de

nióbio seco em *spray dryer*, estas amostras resultaram em valores próximos de 50% (Dantas et al., 2019).

CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados foi possível caracterizar as dispersões, o precursor e o fotocatalisador XC/ZnO, obtidos segundo as variações na etapa de síntese, isto é, realizando ou não as operações unitárias de filtração e lavagem.

Os valores de pH e densidade da dispersão não tiveram influência da realização das etapas de filtração e lavagem, enquanto que os resultados de sólidos totais e sólidos solúveis, tiveram influência dessas operações.

Já o conteúdo de umidade apresentou influência da realização destas operações, sendo que o maior conteúdo de umidade, foi o da amostra XC/ZnO-FL (1,51%, em base seca).

O tamanho de partículas das amostras que passaram pelas etapas de filtração, lavagem e/ou calcinação (1-70 µm) foi inferior às amostras que não passaram por essas etapas (1-90 µm). A análise da morfologia confirmou este comportamento; e ainda indicou a formação de aglomerados de partículas heterogêneas.

A análise dos difratogramas de raios X confirmaram que as etapas de filtração e lavagem são capazes de retirar o nitrato de potássio, permanecendo apenas o produto de interesse, XC/ZnO. A realização da a etapa de calcinação gera maiores picos de intensidade, aumentando a cristalinidade.

A fotodegradação dos catalisadores em dos corantes azul de metileno e 4-clorofenol apresentou eficiência elevada, de 99,9% e 66,5%, respectivamente. A diferença de eficiência é devido que o 4-clorofenol se encontra na classe dos poluentes orgânicos persistentes, apresentando uma menor eficiência. Por último, os resultados de fotodegradação, apesar das diferenças nos procedimentos experimentais, foram similares com os encontrados para o mesmo material, reportado na literatura.

REFERÊNCIAS

AOAC. (1995), Official methods of analysis. Association of Official Analytical Chemists.

- APHA, AWWA, WPCF. (1998), Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th ed. Washington, DC.
- AUVRAY, X., THUAULT, A. (2018), Effect of microwave drying, calcination and aging of Pt/Al₂O₃ on platinum dispersion. *Catalysts* 8, 1–8. <https://doi.org/10.3390/catal8090348>
- BERTO, G.L., ARANTES, V. (2019), International Journal of Biological Macromolecules Kinetic changes in cellulose properties during de fibrillation into microfibrillated cellulose and cellulose nanofibrils by ultra-refining 127, 637–648. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.01.169>
- DANTAS, G. V. J., SOUZA, A. N., NETO, M. A. S., RODRIGUES, L. A., CHAGURI, L. (2019). Variação das condições de processo de secagem por spray dryer, para obtenção de precursores a base de nióbio. *Anais do XXXIX ENEMP 2019- Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados*, vol. 2, p.116125,p.466-471, Belém - PA.
- DE MORAES, N.P., ANSELMO, R.B., SARTOR, L.O., DANTAS, G.V.J., RODRIGUES, L.A., CHAGURI, L. (2020a), Spray drying as feasible processing technique to enhance the photocatalytic activity of the Nb₂O₅/carbon xerogel composite. *Mater. Lett.* 273. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127932>
- DE MORAES, N.P., BACETTO, L.A., SANTOS, G.S., SILVA, M.L.C.P., MACHADO, P.B., CAMPOS, T.M.B., THIM, G.P., RODRIGUES, L.A. (2019), Synthesis of novel ZnO/carbon xerogel composites: Effect of carbon content and calcination temperature on their structural and photocatalytic properties. *Ceram. Int.* 45, 3657–3667. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.027>
- DE MORAES, N.P., TOREZIN, F.A., JUCA DANTAS, G.V., SOUZA, J.G.M., VALIM, R.B., SILVA ROCHA, R., LANDERS, R., SILVA, M.L.C.P., RODRIGUES, L.A. (2020b), TiO₂/Nb₂O₅/carbon xerogel ternary photocatalyst for efficient degradation of 4-chlorophenol under solar light irradiation. *Ceram. Int.* 46, 14505–14515. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.249>
- ELAMIN, N., ELSANOUSI, A. (2013), Synthesis of ZnO Nanostructures and their Photocatalytic Activity. *J. Appl. Ind. Sci.* 1, 32–35.
- FENG, Y., WANG, Y., PANG, Z., ZHUANG, Y., HE, Y.S., ZHANG, W., MU, J., HUANG, X. (2022), Three-dimensional functional carbon nanotube architecture as a highly efficient and active indirect catalyst for degradation of 4-chlorophenol. *Sep. Purif. Technol.* 295, 121277. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121277>
- LIU, Z., ZHOU, C. (2015), Improved photocatalytic activity of nano CuO-incorporated TiO₂ granules prepared by spray drying. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 25, 334–341. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2015.07.005>
- NOORITHAYA, A. V., BISHOP, C., SARKAR, P., KHINAST, J.G., GLASSER, B.J. (2019), Drying of supported catalysts for high metal concentrations: A reduced parameter model. *Chem. Eng. Sci.* 206, 361–374. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.05.014>
- RIBEIRO, R.X., SILVA BRITO, R., PEREIRA, A.C., MONTEIRO, K.B. S., GONÇALVES, B.B., ROCHA, T.L. (2020), Ecotoxicological assessment of effluents from Brazilian wastewater treatment plants using zebrafish embryotoxicity test: A multi-biomarker approach. *Sci. Total Environ.* 735, 139036. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139036>
- YU, C., ZHOU, W., LIU, H., LIU, Y., DIONYSIOU, D.D. (2016), Design and fabrication of microsphere photocatalysts for environmental purification and energy conversion. *Chem. Eng. J.* 287, 117–129. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.112>
- ZENEBO, O.; PASCUET, N. S. (2005), Métodos físico-químicos para análises de

alimentos do Instituto Adolfo Lutz. 4a.
ed. Brasília: IAL - Instituto Adolfo Lutz,
Brasil.