

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Resíduos Industriais e Agro-industriais: uma
abordagem ecotecnológica na produção de
fotocatalisadores suportados**

TESE DE DOUTORADO

William Leonardo da Silva

Porto Alegre, RS

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Resíduos Industriais e Agro-industriais: uma
abordagem ecotecnológica na produção de
fotocatalisadores suportados**

William Leonardo da Silva

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador:

Prof^o. Dr^o. João Henrique Zimnoch dos Santos

Co-orientadora:

Prof^a. Dr^a. Marla Azário Lansarin

Porto Alegre, RS

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DE RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese de Doutorado *Resíduos Industriais e Agro-industriais: uma abordagem ecotecnológica na produção de fotocatalisadores suportados* elaborada por William Leonardo da Silva, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Liliana Amaral Féris – PPGEQ/UFRGS

Prof^a. Dr^a. Tânia Mara Pizzolato – IQ/UFRGS

Dr^o. Adriano Fisch – Braskem

**“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor,
mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser,
mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.**

(Marthin Luther King)

Agradecimentos

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela oportunidade realização deste trabalho.

À CAPES e ao CNPq, pelo apoio financeiro, sem qual este trabalho não poderia ser realizado.

Ao Prof. Dr^o. João Henrique Zimnoch dos Santos pela orientação, compreensão, ensinamentos e dedicação durante a realização deste trabalho que com certeza me fizeram crescer pessoal e profissionalmente.

À Prof. Dr^a. Marla Azário Lansarin pela co-orientação e por toda confiança e empenho por mim depositados.

Ao Prof. Dr^o. John Anthony Byrne pela acolhida e paciência durante o período de estágio sanduiche na Ulster University – Irlanda do Norte, onde tive a oportunidade de expandir enormemente meus conhecimentos e realizar um trabalho diferenciado.

Aos Professores que compuserem a banca de qualificação Prof. Dr^o. Nilson Romeu Marcilio e Dr^o. Fernando Silveira.

Aos colegas e ex-colegas do Laboratório de Reatores (LARET) e Laboratório de Catálise Ziegler-Natta da UFRGS, pela convivência e amizade durante uma significativa parte da minha vida. Aos colegas da Ulster University por todo auxílio científico e aqueles não tão científico, pela agradável convivência durante o período de estágio sanduiche.

Aos meus familiares e amigos, por toda paciência durante este período de aprendizado, pelas conversas, pela dedicação e por me apoiarem sempre, acreditando em mim.

Enfim, a todos que de alguma forma me auxiliaram nesta caminhada.

Resumo

A presente Tese, elaborada pela integração de artigos científicos publicados ou submetidos em periódicos internacionais, tem por objetivo geral investigar as potencialidades e limitações de resíduos industriais, acadêmicos e agroindustriais na obtenção de catalisadores para degradação de poluentes orgânicos. Foram utilizados resíduos industriais (banhos de galvanização, areias de fundição e petroquímico), acadêmicos (soluções residuais de aula de fotografia contendo prata e solução residual das aulas de química analítica contendo metais) e agro-industriais (casca de arroz, casca de acácia esgotada, pó de fumo) na preparação dos fotocatalisadores suportados. Os sólidos foram caracterizados por um conjunto de técnicas espectroscópicas, volumétricas, microscópicas, eletroquímicas visando descrever os catalisadores do ponto de vista, elementar, estrutural, textural e morfológico, como espectroscopia de emissão de raios X por dispersão de energia (SEM-EDX), espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS), espectroscopia de reflectância difusa no ultravioleta (DRS-UV), espectroscopia de espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), porosimetria de nitrogênio e medidas de potencial zeta (ZP). Os sistemas foram avaliados na fotodegradação de corante (rodamina B), fenol e fármacos sob radiação ultravioleta e visível. Para fins de comparação, titânia comercial P25 (Degussa) foi empregada como catalisador. Além disso, o efeito da reutilização dos catalisadores e atividade fotocatalítica frente a amostras reais foram estudados. O catalisador suportado preparado a partir do resíduo da indústria petroquímica e suportado em sílica apresentou a melhor atividade fotocatalítica na degradação de todas as moléculas testadas, tal como RhB (67 % sob radiação UV e 61 % sob radiação visível), fármaco guaifenesin (49 % UV e 45 % visível) e fenol (44 % UV), enquanto que o P25 comercial apresentou 93 % e 14 %, respectivamente, para a radiação ultravioleta e visível.

Palavras-chave: Fotocatálise; resíduo industrial; atividade fotocatalítica; sílica.

Abstract

This thesis, developed by the integration of scientific papers published or submitted in international journals, has the objective to investigate the potential and limitations of industrial waste, academics and agroindustrial to obtain catalysts for degradation of organic pollutants. Industrial waste (galvanic baths, foundry sands and petrochemical), academics (residual solutions of class photograph containing silver and residual solution of analytical chemistry classes containing metals) and agroindustrial (rice husk, exhausted bark acacia, tobacco dust) were used in the preparation of the supported photocatalyst. The solids were characterized by a set of spectroscopic, volumetric, microscopic electrochemical techniques in order to describe elementary structural, textural and morphological properties, such as Scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX), Rutherford backscattering spectrometry (RBS), diffuse reflectance spectroscopy in the ultraviolet (DRS-UV), small-angle X-ray scattering (SAXS), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), nitrogen porosimetry and zeta potential (ZP) measurements. The catalyst activity was evaluated on the dye (RhB), phenol and drugs photodegradation under ultraviolet and visible radiation. For comparative reasons, P25 (Degussa) was also employed as the catalyst. Furthermore, the effect of reuse of catalysts and photocatalytic activity compared to real samples were also evaluated. The silica supported catalyst prepared from petrochemical waste and supported on silica showed the best photocatalytic activity in the degradation of all tested molecules, such as RhB (67% and 61% under UV and visible radiation, respectively), guaifenesin drug (49% UV and 45 % visible radiation) and phenol (44 % UV radiation), while the commercial P25 showed 93 % and 14 %, to ultraviolet and visible radiation, respectively.

Keywords: Photocatalyst; industrial residue; photocatalytic activity; silica.

Sumário

APRESENTAÇÃO	1
LISTA DE FIGURAS	2
LISTA DE TABELAS	3
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	4
LISTA DE SÍMBOLOS	5
INTRODUÇÃO	6
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
1.1 Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	8
1.2 Fotocatálise Heterogênea	11
1.3 Catalisadores Semicondutores.....	18
1.4 Resíduos Industriais.....	24
2. OBJETIVOS.....	28
2.1 Objetivo Geral	28
2.2 Objetivos Específicos	28

3. Artigo 1: The potential of chemical industrial and academic wastes as a source of supported photocatalysts.....	29
4. Artigo 2: Photocatalytic degradation of drugs by supported titania-based catalysts produced from petrochemical plant residue	30
5. Artigo 3: Industrial and agroindustrial wastes: An echotechnological approach to the production of supported photocatalysts.....	31
6. TRABALHOS SUBMETIDOS	32
7. CONCLUSÕES	40
8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	45
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46
APÊNDICE.....	61
A1 Outros Trabalhos Publicados	61
A2 Doutorado Sanduiche no exterior	64
A3 Trabalhos gerados da Tese de Doutorado	71

Apresentação

A presente Tese de Doutorado foi desenvolvida por William Leonardo da Silva, no Programa de Pós Graduação em Engenharia Química (PPGQ/UFRGS), sob a orientação do Prof. Drº João Henrique Zimnoch dos Santos e a co-orientação da Profª Drª Marla Azário Lansarin.

Lista de Figuras

1.1 Processos Oxidativos Avançados; formas de obtenção dos radicais hidroxila	9
1.2. Mecanismo de um processo fotocatalítico indireto	11

Lista de Tabelas

1.1 Exemplos de tipos de processos oxidativos avançados (POAs)	10
1.2 Revisões bibliográficas acerca de fotocatalise heterogênea publicados no período 2010-2016	14
1.3 Pesquisas com semicondutores publicadas na literatura para aplicação em fotocatalise heterogênea no período de 2014-2016	20
1.4 Principais metais presentes nos resíduos industriais e suas respectivas fontes	24
1.5 Alguns estudos com resíduos industriais e a sua utilização para fins alternativos	25
1.6 Resíduos agrícolas utilizados para aplicação em fotocatalise	26

Lista de Abreviaturas e Siglas

Abetre	Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos
BC	Banda de condução
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BJH	Barret, Joyner and Halenda
BV	Banda de valência
CGTRQ	Centro de Gestão e Tratamento de Resíduos Químicos
DRS	<i>Diffuse Reflectance Spectroscopy</i>
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
POAs	Processos Oxidativos Avançados
RBS	<i>Rutherford Backscattering Spectroscopy</i>
RhB	Rodamina B
SAXS	<i>Small Angle X Ray Scattering</i>
Sc	Semicondutor
SEM-EDX	<i>Scanning Electron Microscopy with energy dispersive spectrometer</i>
u.a.	Unidades arbitárias
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
UV	Ultravioleta
vís	Visível
PZ	Potencial zeta
XPS	<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>

Lista de Símbolos

C_i	Concentração do reagente i
C_{i0}	Concentração inicial do reagente i
D_p	Diâmetro de poros
e^-_{BC}	Elétron da banda de condução
E_g	Diferença entre a energia da banda de valência e a banda de condução
E^0	Potencial de oxidação
h^+_{BV}	Vacância (lacuna) positiva foto gerada na banda de valência
$h\nu$	Energia do fóton
$H_2O_{(Ads)}$	Molécula de água adsorvida na superfície do catalisador
$\bullet OH$	Radical hidroxila
k	Constante cinética da reação
K	Constante de equilíbrio de adsorção
k_s	Constante cinética da reação superficial
M^{n+}	Íons de metais de transição
$M^{(n-1)+}$	Íons de metais de transição sobre a banda de condução
$O_{2(Ads)}$	Molécula de oxigênio adsorvida na superfície do catalisador
O_2^-	Radical superóxido
r_i	Taxa de consumo do reagente
S_{BET}	Área específica
V_p	Volume de poro
λ	Comprimento de onda

INTRODUÇÃO

Com a evolução dos processos industriais e o surgimento de inúmeros produtos, a atividade industrial cada vez mais adquiriu um caráter essencial na sociedade contemporânea. Ao longo das décadas, as atividades industriais têm produzido rejeitos gasosos, líquidos e sólidos nocivos ao meio ambiente. Segundo a Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos (Abetre) a geração de resíduos no Brasil cresceu 1,3%, de 2011 para 2012, índice superior à taxa de crescimento populacional urbano no país (0,9%). Estima-se que as empresas brasileiras gastam mais de R\$ 400 milhões por ano para proporcionar o destino adequado a este grande volume de resíduos.

Assim, uma importante parcela do processo de contaminação de solos e rios pode ser atribuída às atividades das refinarias de petróleo, indústrias químicas, têxteis e papeleiras, laboratórios de pesquisa nas universidades e também resíduos agroindustriais. Os materiais agroindustriais destacam-se pelo caráter de resíduo, conferido por sua obtenção, após o processamento de matérias-primas, que apresentam maior valor agregado. O aproveitamento de resíduos agroindustriais destaca-se na produção de combustíveis renováveis, produtos químicos e de energia, uma vez que sua disponibilidade acaba por solucionar o problema do acúmulo de resíduos e evita a contaminação de solos e rios (FERREIRA-LEITÃO *et al.*, 2010).

A fim de preservar os recursos naturais, bem como atender às normas e a legislação sobre padrões de emissão de efluentes, busca-se minimizar e/ ou evitar a poluição por meio de diferentes tecnologias avançadas de tratamento.

Dentre essas, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs), tecnologias com potencial de oxidar uma grande variedade de compostos orgânicos complexos (MA *et al.*, 2014). Estes métodos baseam-se na ação de uma espécie altamente oxidante (o radical hidroxila, $\cdot\text{OH}$), que reage com os diversos compostos orgânicos, mineralizando-os em formas não tóxicas, como CO_2 e H_2O (PEREIRA *et al.*, 2010). Assim, a grande vantagem dos POAs é que, durante o tratamento dos compostos orgânicos, estes são destruídos e não apenas transferidos de uma fase para outra, como ocorre em alguns processos de tratamento convencionais. Dentre os POAs destaca-se a fotocatalise heterogênea, processo que envolve reações redox induzidas pela radiação na superfície de semicondutores minerais (catalisadores).

O escopo da presente tese é o desenvolvimento de fotocatalisadores potencialmente ativos para POAs gerados a partir de resíduos químicos e da agroindústria.

Este trabalho está estruturado em capítulos. No primeiro capítulo encontra-se uma breve discussão sobre a importância do estudo de tratamento de resíduos industriais e a utilização destes na síntese de catalisadores para aplicação em fotocatalise heterogênea, além de uma revisão bibliográfica sobre os Processos Oxidativos Avançados (POAs), com destaque ao processo de fotocatalise heterogênea. O segundo capítulo apresenta o objetivo geral e os específicos. Os terceiro, quarto, quinto e sexto capítulos estão apresentados na forma de artigos científicos que foram publicados. O sétimo capítulo apresenta as considerações finais sobre o trabalho. Ao final, nos apêndices, são apresentadas informações sobre artigos submetidos para publicações e a respeito do doutorado sanduíche realizado na University of Ulster (Irlanda do Norte).

Capítulo 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo visa apresentar conceitos e pesquisas que nortearam o presente trabalho. Assim, será apresentada uma revisão que abrange informações encontradas na literatura a respeito dos Processos Oxidativos Avançados (POAs), em especial sobre a Fotocatálise Heterogênea, passando pela contextualização da questão do gerenciamento de resíduos e suas utilizações dentro do tema fotocatalise.

1.1 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são definidos, de uma forma geral, como processos de oxidação em fase aquosa que se baseiam principalmente no uso de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), as principais espécies reativas geradas por esses processos, na oxidação do composto orgânico (CARBALLA *et al.*, 2004). Estes radicais hidroxilas livres são efetivos em destruir matéria orgânica por que são eletrófilos altamente reativos ($E^0 = 2,8 \text{ V}$) que se ligam de forma rápida e não seletivamente com quase todos os compostos orgânicos ricos em elétrons (STASINAKIS, 2008), sendo uma ótima alternativa para o tratamento de compostos orgânicos recalcitrantes. A versatilidade dos POAs está no fato dos radicais hidroxila poderem ser gerados a partir de diferentes rotas. A Figura 1.1 mostra os meios conhecidos para obtenção dos radicais hidroxilas.

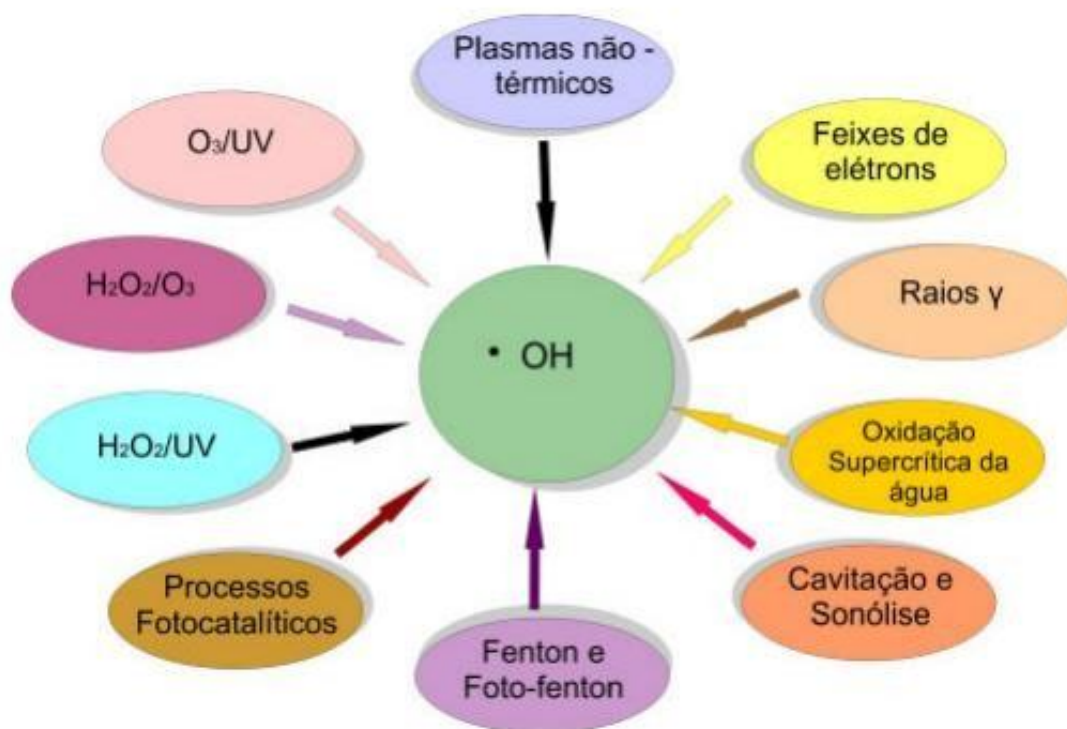


Figura 1.1 Processos Oxidativos Avançados; formas de obtenção dos radicais hidroxila.
(Fonte: DEZZOTI, 2003)

As grandes vantagens dos POAs frente a outros processos de remediação são (DEZZOTI, 2003):

- i. mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase;
- ii. são muito usados para compostos refratários e outros tratamentos;
- iii. transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis;
- iv. podem ser usados em combinação com outros processos (pré- e pós-tratamento);
- v. têm forte poder oxidante, com cinética de reação elevada;
- vi. geralmente não necessitam de um pós-tratamento ou disposição final;
- vii. tendo sido utilizado oxidante suficiente, mineralizam o contaminante e não formam subprodutos;
- viii. geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada;
- ix. em muitos casos, consomem menos energia, acarretando menor custo;
- x. possibilitam tratamento *in situ*.

Os POAs são genericamente classificados em dois grandes sistemas: homogêneo e heterogêneo, exemplificados na Tabela 1.1, com ou sem radiação UV.

Tabela 1.1 Exemplos de tipos de processos oxidativos avançados (POAs) (MORAIS, 2005)

Sistemas Homogêneos		Sistemas Heterogêneos	
Com irradiação	Sem irradiação	Com Irradiação	Sem irradiação
O ₃ /UV(ozonólise fotocatalítica)	O ₃ / [•] OH	Sc/O ₃ /UV (fotocatálise)	Eletro Fenton
H ₂ O ₂ H ₂ O ₂ /Fe ⁺² /UV(foto Fenton)	O ₃ /H ₂ O ₂ H ₂ O ₂ /Fe ⁺²	Sc/H ₂ O ₂ /UV (fotocatálise)	

Sc: semicondutor (TiO₂, ZnO, por exemplo)

De acordo com a Tabela 1.1, nos sistemas homogêneos não existe a presença de catalisadores sólidos e a degradação do composto orgânico pode acontecer sem ou com irradiação ultravioleta (fotólise direta) usando oxidantes fortes (como peróxido de hidrogênio, H₂O₂ e ozônio, O₃) com ou sem irradiação (TEIXEIRA e JARDIM 2004). Os sistemas heterogêneos caracterizam-se pela presença de catalisadores semicondutores e as reações realizadas na presença destes são denominadas reações catalíticas.

A oxidação através do H₂O₂, somente, não é eficiente para altas concentrações de certos contaminantes refratários, como compostos altamente clorados e compostos inorgânicos (por exemplo, cianeto), devido às baixas taxas de reação com H₂O₂. Sais de metais de transição (por exemplo, sais de ferro), ozônio e luz UV podem ativar o H₂O₂ formando radicais hidroxila que possuem alto poder oxidante (NEYENS e BAEYENS, 2003). O reagente de Fenton consiste na combinação de peróxido de hidrogênio e de íons ferrosos (H₂O₂/Fe⁺²), sob a ação da luz UV, a reação é denominada de foto Fenton. Seu mecanismo reacional consiste, primeiramente, na decomposição de peróxido de hidrogênio em meio ácido na presença de íons ferrosos, levando à formação

de radicais hidroxilas, os quais oxidam os compostos orgânicos presentes no meio reacional, oxidando-os. Diversas variações do processo Fenton têm sido pesquisadas, e alguns delas têm mostrado vantagens sobre o processo Fenton clássico. Por exemplo, no processo de eletro Fenton é utilizado um ânodo de sacrifício de Fe, o que acarreta maior eficiência.

1.2 Fotocatálise Heterogênea

A União Internacional da Química Pura e Aplicada (IUPAC) define o termo fotocatalise como uma reação catalítica que envolva absorção da luz por um catalisador ou um substrato. Nesse caso, o catalisador envolvido é definido como uma substância que possa produzir, por absorção de um quantum de luz, as transformações químicas dos participantes da reação.

A fotocatalise é um processo que envolve a irradiação de um fotocatalisador, geralmente um semicondutor inorgânico, pela luz UV em comprimento de onda abaixo de 400 nm, gerando um par elétron-lacuna na superfície do semicondutor e formando radicais oxidantes, não seletivos, de elevada reatividade. A Figura 1.2 mostra o esquema de excitação, pela radiação luminosa, de uma partícula de semicondutor.

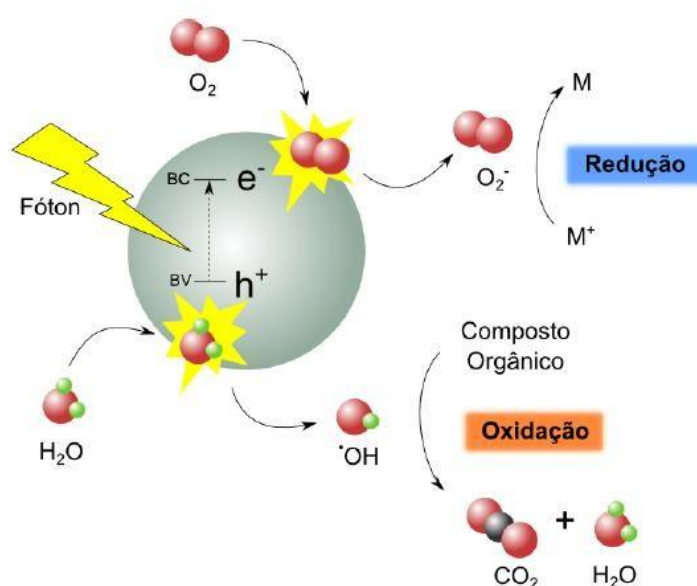
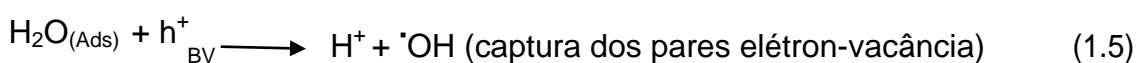
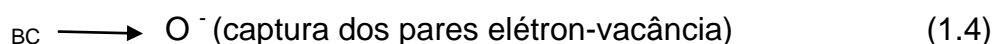
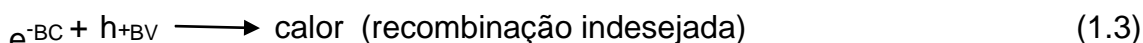
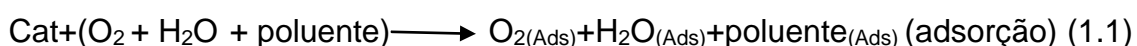


Figura 1.2 Mecanismo de um processo fotocatalítico indireto (Fonte: HERMES, 2014)

A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semiconductor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor. Estes pares elétron-vacância, desde que não se recombinem, podem participar de subsequentes reações de oxidação e redução com espécies que se encontrem adsorvidas na superfície do semiconductor, causando a degradação (cisão/oxidação) dos compostos orgânicos presentes do meio reacional (CHATTERJEE e DASGUPTA, 2005). Um processo fotocatalítico envolve um considerável número de reações simultâneas (em série e em paralelo). As principais reações são (GAYA e ABDULLAH, 2008):



Os processos de fotocatalise heterogênea podem sofrer interferências ao longo das reações, devido a alguns fatores como pH, concentração do catalisador, concentração do poluente, intensidade luminosa, presença e concentração de oxidantes auxiliares (H_2O_2 e O_3), dopagem do catalisador e a temperatura (MARSCHALL e WANG, 2014).

O efeito do pH no desempenho fotocatalítico está associado à interação eletrostática entre a superfície do catalisador e o substrato (COMPARELLI *et al.*, 2005). O aumento na concentração do catalisador, bem como a concentração do poluente, podem causar uma aglomeração das partículas resultando na perda de área específica disponível a receber luz (EVGENIDOU *et al.*, 2007). A presença e concentração de oxidantes auxiliares (H_2O_2 e O_3) e a dopagem do catalisador auxiliam na transferência de elétrons para fora da banda de condução dos semicondutores evitando o rearranjo de elétrons (WU e TSENG, 2006). A influência da temperatura varia de acordo com as características físico-químicas do composto a ser degradado (WU e TSENG, 2006). Embora a temperatura seja um fator importante de interferência em processos fotocatalíticos, o oxigênio exerce maior influência nesses processos do que a temperatura.

O aceptor de elétrons (O_2) é fundamental para o processo, uma vez que a captura do elétron impede a recombinação do par e^-/h^+ , provendo mais vacâncias para formação de radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$) e gerando uma maior eficiência da atividade fotocatalítica.

Na tentativa de traçar um panorama dos estudos que estão sendo realizados com o tema fotocatalise heterogênea na literatura, a Tabela 1.2 lista as principais tendências de pesquisa em fotocatalise no período de 2010 e 2016 (Busca realizada no banco de dados do Scopus (www.scopus.com) restringindo à palavra-chave “heterogeneous photocatalysis”, limitando para documentos do tipo “review”).

Tabela 1.2 Revisões bibliográficas acerca de fotocatalise heterogênea publicados no período 2010-2016

Pesquisa	Comentário	Referência
Tratamento de Resíduos sólidos urbanos	Estudo sobre o tratamento de chorume municipal com TiO_2 , indicando fotoreatores utilizados, parâmetros que afetam a eficiência do processo, principais vantagens e desvantagens	HASSAN <i>et al.</i> , 2016
Degradação de compostos orgânicos com ZnO para tratamento de água	Estudo sobre as estratégias para melhorar eficiência fotocatalítica na degradação de contaminantes orgânicos utilizando ZnO, bem como fatores que afetam na fotodegradação	LEE <i>et al.</i> , 2016
Tratamento de compostos farmacêutico em água	Estudo sobre a degradação de analgésicos e anti-inflamatórios por fotocatalise heterogênea destacando cinética e efeitos sobre eficiência da degradação de vários compostos	KAUR <i>et al.</i> , 2016
Fotocatalise para síntese de moléculas orgânicas	Estudo sobre utilização da fotocatalise heterogênea e fotoeletrocatalise para síntese seletiva de moléculas orgânicas com a presença de várias amostras de TiO_2 e recuperação dos produtos por acoplamentofotocatalise com tecnologia de	AUGUGLIARO <i>et al.</i> , 2015
Degradação de compostos orgânicos com TiO_2 dopado com nitrogênio	Estudo do efeito da dopagem nitrogênio sobre a sensibilização do TiO_2 sob a luz visível para a degradação de compostos orgânicos dissolvidos no tratamento de águas residuais	ZHANG <i>et al.</i> , 2015
Descontaminação de águas residuárias	Estudo sobre abordagens eletroquímicas para o tratamento de efluentes contendo corantes	BRILLAS e MARTÍNEZ-HUITLE, 2015

Continuação Tabela 1.2

Produção de hidrogênio	Estudo sobre sistemas fotocatalíticos híbridos (semicondutores com complexos organometálicos ou nanomateriais poliméricos) para geração de H ₂ a partir de água	WANG <i>et al.</i> , 2015
Tratamento de água via processo fotocatalítico sobre luz visível	Estudo sobre fabricação de fotocatalisadores para aplicação sob luz visível no tratamento de água, destacando para algumas estratégias como a modificação do fotocatalisador tradicional por dopagem, sensibilização de corantes ou formação de heteroestruturas	DONG <i>et al.</i> , 2015
Degradação de corantes azos presente em água	Estudo da fotodegradação de diferentes poluentes orgânicos presentes em águas residuais da indústria têxtil e outros processos com a utilização de nanofibras de ZnO	PANTHI <i>et al.</i> , 2015
Produção de hidrogênio	Produção de hidrogênio pelo processo de separação fotocatalítica da água usando a luz solar e a combinação de diferentes semicondutores	GHOLIPOUR <i>et al.</i> , 2015
Tratamento de resíduos farmacêuticos	Degradação de fármacos (antibióticos, anti-inflamatórios, analgésicos, antiepiléticos) utilizando TiO ₂ . Estudo da cinética de degradação e parâmetros de reação (pH da solução, concentração de fármaco, concentração de TiO ₂)	KANAKARAJU <i>et al.</i> , 2014
Transformação de compostos derivados de biomassa	Avaliação do potencial e aplicações de fotocatalisadores para transformação seletiva de substratos derivados de biomassa (glicose, lignocelulose, lignina)	COLMENARES e LUQUE, 2014
Transformações orgânicas seletivas sob radiação visível	Discussão sobre a importância da combinação de fotocatalisadores (óxidos metálicos) com Pd ou organocatalisadores, para aplicação sob luz visível	LANG <i>et al.</i> , 2014

Continuação Tabela 1.2

Nanotubos de TiO ₂ para degradação de corante	Estudo de modificações (dopantes catiônicos e aniônicos) para aumentar a atividade fotocatalítica na degradação dos corantes usando nanotubos de TiO ₂ .	LAI <i>et al.</i> , 2014
Oxidação da água	Utilização de TiO ₂ (rutilo) como fotocatalisadores para promover a oxidação da água na presença de um aceptores de elétrons (IO ₃ ⁻ ou Fe ³⁺) avaliando fatores que afetam na atividade fotocatalítica	MAEDA, 2014
Redução de CO ₂ com TiO ₂	Estudo sobre a redução fotocatalítica de CO ₂ para a produção de combustíveis solares, focando em aspectos como teor de fotocatalisador, limitações decorrentes da falta de luz visível de óxido de titânio, utilização de co-catalisadores e várias estratégias para melhorar a eficiência fotocatalítica	NEAȚ U <i>et al.</i> , 2014
Fotocatálise para o tratamento de água	Comparativo de diferentes métodos de modificações químicas no semicondutor catalítico (dopagem com metais de transição e utilização de mistura de sistemas óxidos-metals) para aumento da atividade fotocatalítica na tratamento de água industrial	PRIHOD'KO e SOBOLEVA, 2013
Degradação de pesticidas com TiO ₂	Estudo de parâmetros (pH, concentração do pesticida e de TiO ₂ , tempo de radiação, aceptores de elétrons) no processo de degradação de pesticidas	DÂRJAN <i>et al.</i> , 2013
TiO ₂ utilizado para redução de NO _x	Estudo da redução de NO _x com TiO ₂ , avaliando efeitos das condições de operação, imobilização fotocatalítica do TiO ₂ e suas aplicações	ÂNGELO <i>et al.</i> , 2013
Mecanismo de degradação de fenol em sistemas TiO ₂ /UV e dopado TiO ₂ /Vis	Estudo da fotodegradação do fenol utilizando TiO ₂ . Identificação dos intermediários formados durante a degradação	GRABOWSKA <i>et al.</i> , 2012

Continuação Tabela 1.2

Mecanismo de oxidação de compostos orgânicos com TiO ₂	Estudo sobre mecanismo de oxidação de compostos orgânicos com TiO ₂ , em especial a conversão de espécies de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos.	PALMISANO <i>et al.</i> , 2012
Degradação de corante azo	Utilização de TiO ₂ dopados com metais de transição (Cr, Cu, Fe, Mn, Zn, V, Ag e W) na degradação de corantes azo sob radiação visível	RAUF <i>et al.</i> , 2011
Degradação de pesticidas e contaminantes fenólicos	Estudo da oxidação de pesticidas e compostos fenólicos presentes em efluentes residuais com TiO ₂ . Efeitos de parâmetros (pH, temperatura de calcinação, intensidade de radiação, concentração)	AHMED <i>et al.</i> , 2011
Degradação fotocatalítica de corantes orgânicos	Estudo da degradação fotocatalítica de corantes orgânicos utilizando TiO ₂ . Relação entre a estrutura molecular e da natureza dos grupos auxiliares ligados aos núcleos aromáticos do corante e facilidade de degradação	KHATAEE e KASIRI, 2010
Degradação de fenóis em águas residuais	Estudo sobre os parâmetros operacionais (concentração de catalisador, intensidade de radiação, concentração inicial de fenol, pH, presença de aceptores de elétrons, temperatura de calcinação, dopagem) utilizando TiO ₂ na presença de radiação UV, visível ou luz solar	AHMED <i>et al.</i> , 2010

Assim, é possível verificar que a fotocatalise heterogênea apresenta uma série de potenciais aplicações, tais como na degradação de determinados poluentes (corantes, fármacos, pesticidas), purificação fotocatalítica da água e estudo da inativação de microrganismos. Além disso, dentre as revisões bibliográficas pesquisadas, o TiO_2 foi o semicondutor mais estudado como fotocatalisador, com o foco no seu desempenho fotocatalítico sob radiação ultravioleta. Isso pode ser justificado pelo fato que a fotocatalise heterogênea apresenta algumas vantagens em relação aos demais Processos Oxidativos Avançados (POAs), a saber:

- i. Incluir uma ampla faixa de compostos orgânicos que possam ser degradados (alcanos, haloalcanos, álcoois alifáticos, ácidos carboxílicos, alcenos, aromáticos, haloaromáticos, polímeros, surfactantes, herbicidas, pesticidas e corantes);
- ii. permitir o reuso do catalisador;
- iii. ser processo de baixo custo.

1.3 Catalisadores Semicondutores

Os semicondutores que atuam como fotocatalisadores possuem uma região de baixa energia, conhecida como banda de valência (BV), onde os elétrons não possuem movimento livre, e a outra região de alta energia, chamada de banda de condução (BC), onde os elétrons são livres para transferência. Entre essas duas regiões, existe a zona de *band gap*, a qual é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo da banda de valência para a banda de condução.

Os grupos de semicondutores usados em processos de fotocatalise heterogênea envolvem, geralmente, substâncias provenientes de óxidos e sulfetos. Isso porque esses grupos possuem propriedades que favorecem a

separação e mobilidade das cargas eletrônicas sobre a superfície dos semicondutores (HEIGHT *et al.*, 2006; HUNG *et al.*, 2008).

Os semicondutores, para serem utilizados nos processos de fotocatalise heterogênea, devem apresentar algumas características, a saber (CUN *et al.*, 2002):

- i. Ser fotoativo com radiação que compreenda um intervalo UV-vis próximo, para que seja possível utilizar a luz solar como fonte de ativação do semicondutor;
- ii. apresentar um potencial redox da banda de condução positiva o suficiente para desencadear a mineralização da matéria orgânica;
- iii. ser fotoestável, ou seja, deve ser resistente à fotocorrosão anódica ou catódica;
- iv. ser eficiente na catálise da reação de redução do oxigênio;
- v. deve apresentar baixa toxicidade, haja vista, a possibilidade de fotocorrosão para alguns semicondutores que possuam íons que são extremamente tóxicos;
- vi. deve apresentar baixo custo, uma vez que esse ponto é fator determinante quanto à aplicação do semicondutor na indústria.

Assim, a Tabela 1.3 apresenta alguns destes semicondutores que estão presentes na literatura em 2014-2016 (Busca realizada no banco de dados do Scopus (www.scopus.com) restringindo às palavras-chaves “semiconductors” e “heterogeneous photocatalysis”).

Tabela 1.3 Pesquisas com semicondutores publicadas na literatura para aplicação em fotocatalise heterogênea no período de 2014-2016

Fotocatalisador	Comentário	Referência
ZnO dopado com N-, C- e S	Estudo sobre as estruturas eletrônicas, propriedades ópticas e massa efetiva de elétrons e vacâncias fotogeradas de catalisadores de ZnO dopados com N, C e S	YU <i>et al.</i> , 2016
Fe-TiO ₂	TiO ₂ dopado com diferentes concentrações de Fe pelo método sol-gel e utilizado na degradação de arsênico (As ⁺³) sob radiação visível	GARZA-ARÉVALO <i>et al.</i> , 2016
α-Fe ₂ O ₃ -TiO ₂	Degradação do alaranjado de metila utilizando um Nanocompósitos de TiO ₂ dopado com hematita (α-Fe ₂ O ₃ @ TiO ₂)	LIU <i>et al.</i> , 2016
Au-TiO ₂	TiO ₂ dopado com Au para degradação do alaranjado de metila e atividade antibacteriana (<i>Escherichia coli</i>) sob radiação visível	ZHANG <i>et al.</i> , 2016
TiO ₂	Review sobre o efeito da dopagem sobre TiO ₂ no desempenho fotocatalítico	LI, 2015
CdS/TiO ₂	Degradação dos corantes eosina vermelha, vermelho do Congo e azul de metileno sob radiação visível com diferentes quantidades de CdS sobre TiO ₂	LI <i>et al.</i> , 2015
NiS-TiO ₂	Degradação do corante amarelo crepúsculo sob luz solar	RAJAMANICKAM <i>et al.</i> , 2015
AgI/TiO ₂	Degradação do alaranjado de metila e atividade antibacteriana (<i>Escherichia coli</i>) sob radiação visível	XUE <i>et al.</i> , 2015
N-ZnS	Produção de hidrogênio sob irradiação solar simulada	ZHOU <i>et al.</i> , 2015
TiO ₂ , ZnO, Zn ₂ TiO ₄ e ZnTiO ₃	Degradação de um pesticida (pirimicarb) sob radiação de luz artificial (300–460 nm)	FENOLL <i>et al.</i> , 2015
N-ZnO	Degradação dos herbicidas 2,4-D e picloram sob radiação visível	MACÍAS-SÁNCHEZ <i>et al.</i> , 2015

Continuação Tabela 1.3

P3HT/TiO ₂	Catalisador conjugado entre polímero P3HT e TiO ₂ na degradação do corante alaranjado de metila sob radiação visível	ZHANG <i>et al.</i> , 2015
TiO ₂ dopado com La e Mo	Degradação fotocatalítica dos corantes amarelo ácido 29, azul de coomassie G250 e verde ácido 25 com TiO ₂ sob radiação visível	RAZA <i>et al.</i> , 2015
Mn-,Co- e Mn/Co dopado em TiO ₂	Catalisador preparado pelo método de co-precipitação de Co e Mn sobre TiO ₂ . Eficiência fotocatalítica na eliminação de bactérias patogênicas presentes em água sob irradiação solar	VENIERI <i>et al.</i> , 2014
TiO ₂	Degradação do alaranjado de metila sob irradiação UV-LEDS	TOKODE <i>et al.</i> , 2014
Filmes de P25-TiO ₂ e TiO ₂ modificado com carbono	Degradação de ácido esteárico em filmes de TiO ₂ e em TiO ₂ modificado com carbono	QUESADA-CABRERA <i>et al.</i> , 2014
Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /politiofeno	Eficiência fotocatalítica de degradação do alaranjado de metila	ZHANG <i>et al.</i> , 2014
Pt-TiO ₂	Degradação do azul de metileno sob radiação UV e visível	SEMLALI <i>et al.</i> , 2014
TiO ₂ com óxido de grafeno	Oxidação de etanol e benzeno sob radiação UV	STROYUK e ANDRYUSHINA, 2014
TiO ₂ /SiO ₂	Decomposição de KMnO ₄ sob temperatura ambiente	SAHA <i>et al.</i> , 2014
SnO ₂ – TiO ₂	Degradação do azul de metileno sob radiação UV	ENESCA <i>et al.</i> , 2014
TiO ₂ , SnO ₂ , ZnO	Avaliação da evolução de H ₂ sob radiação visível	MAITANI <i>et al.</i> , 2014
TiO ₂ dopado com N e S	Degradação de três corantes (eosina B, rodamina 6G e rodamina B) sob radiação visível	ASIRI <i>et al.</i> , 2014

Continuação Tabela 1.3

Co-Pi-TiO ₂ , Pt-TiO ₂ e Co-Pi-Pt-TiO ₂	Avaliação de atividade fotocatalítica na oxidação de dois corantes fluorescentes (APF e HPF) sob radiação UV	TACHIKAWA <i>et al.</i> , 2014
TiO ₂ dopados com Fe, Co e Ni	Degradação do azul de metileno sob radiação UV e visível	SUN <i>et al.</i> , 2014
TiO ₂ dopado com metais de transição (V, Cr, Fe, Co, Mn, Mo, Ni, Cu, Y, Ce, and Zr)	Degradação da acetonitrila sob radiação visível	INTURI <i>et al.</i> , 2014
NiO/TiO ₂	Degradação fotocatalítica do corante azul de metileno sob radiação UV	YU <i>et al.</i> , 2014

LEDS: luz ultravioleta emitida por diodo; APF: 3-p-aminofenil flurescente; HPF: 3-p-hidroxfenil fluorescente; P3HT: poli (3-hexiltiofeno); 2,4-D: (2,4-Dichlorophenoxy)acetic acid; picloram: 4-amino-3,5,6-trichloropyridine-2-carboxylic acid; pirimicarb: [2-(dimethylamino)-5,6-dimethylpyrimidin-4-yl] N,N-dimethylcarbamate;

De acordo com a Tabela 1.3, o dióxido de titânio (TiO₂) é o semicondutor mais utilizado em fotocatalise heterogênea, pois suas propriedades favorecem sua utilização, a saber (AUGUGLIARO *et al.*, 2006; BASHA *et al.*, 2010; BESSA *et al.*, 2001; MARCONE *et al.*, 2012):

- i. Elevada atividade fotocatalítica sob radiação UV devido ao elevado *band gap* (3,2 eV);
- ii. Estabilidade química em uma ampla faixa de pH (3-13);
- iii. Baixo custo (US\$ 1.750 – 2.300 / tonelada);
- iv. Pouca toxicidade e insolubilidade em água

Conforme ilustrado na Tabela 1.3, é possível verificar que uma estratégia que vem sendo utilizada para melhorar a eficiência do processo fotocatalítico, devido a melhor separação de cargas, é a obtenção de fotocatalisadores do tipo metal/TiO₂ e semicondutor/TiO₂. O revestimento do semicondutor pode ser realizado com metais como Ag, Pt, Au, Pb, Cr, dentre outros. No entanto, cabe salientar que o Cr e o Pb possuem um potencial tóxico muito elevado, enquanto Au e Pt são metais de elevado custo econômico.

Desta forma, os metais utilizados para aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea devem ser avaliados quanto ao seu custo, toxicidade e eficiência no processo fotocatalítico (HEWER, 2006; ZALESKA, 2008).

A explicação do bom desempenho na introdução destes íons de metais de transição está relacionada ao mecanismo da fotocatalise, nos quais os íons ajudam a captar os elétrons na banda de condução (BC) do fotocatalisador, conforme Equação 1.6.



Muitos desses metais podem ser encontrados em resíduos industriais, o que poderia vir a servir de precursores metálicos para a obtenção de fotocatalisadores heterogêneos.

1.4 Resíduos Industriais

O resíduo industrial é um dos maiores responsáveis pelas agressões fatais ao ambiente. Nele estão incluídos produtos químicos (cianureto, pesticidas, solventes, por exemplo), metais (tais como, mercúrio, cádmio, chumbo) e solventes químicos que ameaçam os ciclos naturais onde são despejados. A Tabela 1.4 ilustra os principais metais presentes nos resíduos industriais, bem como suas respectivas fontes.

Tabela 1.4 Principais metais presentes nos resíduos industriais e suas respectivas fontes
(Fonte: <http://www.ambientebrasil.com.br> - adaptado)

Metal	Fontes
Alumínio	Produção de artefatos de alumínio, serralheria, medicamentos (antiácidos) e tratamento convencional de água
Chumbo	Indústrias de tintas, indústria de baterias automotivas e soldagem
Cromo	Indústrias de corantes, esmaltes, tintas, ligas com aço e níquel, cromagem de metais, curtimento de couros e galvanoplastias
Níquel	Refinarias, fundição e niquelagem de metais
Titânio	Indústrias de tintas, vernizes, papel e plásticos
Zinco	Metalurgia (fundição e refinação), indústrias recicladoras de chumbo

A remoção de metais de resíduos industriais inclui técnicas como tratamentos biológicos, extração líquido-líquido, precipitação, osmose reversa, adsorção em carbono ativado e redução a forma elementar. Estas técnicas frequentemente utilizam materiais potencialmente perigosos ou poluentes e a maioria delas é não destrutiva.

Assim, a gestão dos resíduos gerados pela atividade industrial representa um desafio para um mundo sustentável. A fotocatalise heterogênea serviria como uma ferramenta para o tratamento destes resíduos industriais, visto que promoveria a redução/oxidação das espécies orgânicas presentes através dos elétrons/vacâncias fotogerados durante processo fotocatalítico.

Desse modo, várias iniciativas têm buscado alternativas na conquista de processos mais ecológicos, como a eliminação ou a conversão de lodo e o processamento de matérias-primas de esgoto, por exemplo (ALMEIDA *et al.*, 2013; SAMANLIOGLU, 2013). As tentativas de encontrar usos alternativos para resíduos industriais têm sido relatados na literatura, conforme mostrado na Tabela 1.5.

Tabela 1.5 Alguns estudos com resíduos industriais e a sua utilização para fins alternativos

Resíduo	Aplicação	Referência
Resíduo sólido de indústria fotônica, como fonte de sílica	Síntese de sílica esférica mesoporosa para utilização com adsorvente de CO ₂	LIN e BAI, 2012
Resíduos de escória metalúrgica	Preparação de fotocatalisadores com titânia a partir de escória metalúrgica para degradação de 2,4-diclorofenol (2,4-D) sob irradiação UV	LIU <i>et al.</i> , 2011
Resíduos industriais aquosos ricos em Ca oriundo de um processo de carbonatação	Preparação de acetileno como um novo material para o sequestro de CO ₂	MORALES-FLÓREZ <i>et al.</i> , 2011
Resíduos agroindustrial e municipal	Adsorventes para remoção de poluentes presentes em água	BHATNAGAR e SILANPÄÄ, 2010; BHATNAGAR e MINOCHA, 2009
Resíduo de cinzas de carvão resultantes de usinas térmicas	Materiais cerâmicos	EROL <i>et al.</i> , 2007
Resíduos sólidos altamente tóxicos	Aplicação em processo de tratamento de resíduo metalúrgico com Zn	PORCU <i>et al.</i> , 2004

fotônica: indústria de geração, emissão, transmissão, modulação, processamento de sinais, amplificação e detecção da luz

Por outro lado, os rejeitos e os resíduos agrícolas têm despertado o interesse para sua utilização em fotocatalise, visto que a agroindústria gera inúmeras fontes destas biomassas que não são satisfatoriamente e/ou adequadamente aproveitadas, transformando-as em rejeitos industriais. A Tabela 1.6 apresenta alguns estudos com estes rejeitos e sua aplicação na fotocatalise.

Tabela 1.6 Resíduos agrícolas utilizados para aplicação em fotocatalise

Resíduo	Aplicação	Referência
Casca de arroz	Casca de arroz como um precursor para síntese de um catalisador misto de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ para degradação de ácido tereftálico sob radiação UV-C	YENER e HELVACI, 2015
Casca de arroz	Casca de arroz como um precursor para síntese de um catalisador misto de $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$	FERREIRA <i>et al.</i> , 2015
Casca de arroz	Casca de arroz como um precursor para síntese de um catalisador misto de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ para degradação de corante violeta de metila	FATIMAH <i>et al.</i> , 2015
Casca de arroz	Catalisador preparado pela incorporação de titânia sob casca de arroz e testado na degradação do azul de metileno sob radiação UV	ADAM <i>et al.</i> , 2013
Casca de arroz	Casca de arroz utilizada como suporte para verificar sua influência sobre a degradação de fenol e 4-cloro-fenol (4-CP) em uma solução aquosa com TiO_2 sob radiação UV	NAEEM e OUYANG, 2013
Casca de arroz	Catalisador heterogêneo preparado a partir da casca de arroz e utilizado para determinação da cinética de degradação de 2-desoxirribose	KARTHIKEYAN e SEKARAN, 2014
Casca de coco	Catalisador preparado com TiO_2 e casca de coco via método de sol-gel ácido e utilizado na degradação de fármacos e herbicidas (carbamazepina, ácido clofíbrico e triclosano)	KHRAISHEH <i>et al.</i> , 2014
Fibras celulósicas	Fibras celulósicas foram utilizadas como suportes na preparação de catalisadores à base de zinco para degradação do verde brilhante	GAO <i>et al.</i> , 2014
Casca de arroz	Casca de arroz como um precursor para síntese de um catalisador misto de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ para degradação do azul de metileno sob radiação UV e visível	YANG <i>et al.</i> , 2011
Casca de arroz	Catalisador preparado a partir de impregnação de TiCl_4 em casca de arroz para avaliar a fotodegradação do azul de metileno, naftaleno, fenol e abamectina sob radiação UV	LATTUADA <i>et al.</i> , 2013

A partir dessas colocações surgiu alguns questionamentos:

1. Será que fotocatalisadores suportados poderiam ser sintetizados a partir de resíduos industriais ou acadêmicos? E estes apresentariam atividade fotocatalítica tanto sob radiação ultravioleta como no visível?
2. Rejeitos e resíduos agrícolas poderiam atuar como suportes? E como eles poderiam afetar o desempenho fotocatalítico do catalisador suportado, comparando com suportes comerciais conhecidos?
3. Uma vez determinado o catalisador suportado com melhor desempenho fotocatalítico na degradação do corante, como seria a eficiência deste na degradação de poluentes orgânicos?

Assim, a hipótese da presente tese é que resíduos industriais e acadêmicos contendo metais possam servir para obtenção de fotocatalisadores suportados em matrizes geradas de resíduos de agronegócio.

Capítulo 2

OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo da presente tese de doutorado é investigar as potencialidades e limitações de resíduos industriais, acadêmicos e agroindustriais na obtenção de catalisadores ativos na fotodegradação de poluentes orgânicos ou de suportes catalíticos, para aplicação como catalisadores em fotocatalise heterogênea.

2.2 Objetivos Específicos

- a. Identificar resíduos potenciais para confecção de suportes ou fotocatalisadores, conforme Artigos 01 e 03 .
- b. Correlacionar a atividade fotocatalítica na degradação de poluentes com as características elementares, estruturais e texturais dos catalisadores sintetizados, conforme Artigos 01, 02 e 03.
- c. Comparar o efeito de suportes comerciais e dos suportes gerados a partir de resíduos agroindustriais no desempenho fotocatalítico, conforme Artigo 03.

Capítulo 3

ARTIGO 1 - The potential of chemical industrial and academic wastes as a source of supported photocatalysts

Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 393 (2014) 125–133

<http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2014.05.040>



Highlights

- ▶ Photocatalysts were obtained from academic and industrial waste.
- ▶ The photocatalytic activity was evaluated by degradation of the dye Rhodamine B.
- ▶ Catalysts with Zn, Ti, Ag, Cu and Cr showed photocatalytic activity.
- ▶ Analogous catalysts does not afford comparable with photocatalyst activity.
- ▶ Catalyst with petrochemical residue showed the best photocatalytic activity.

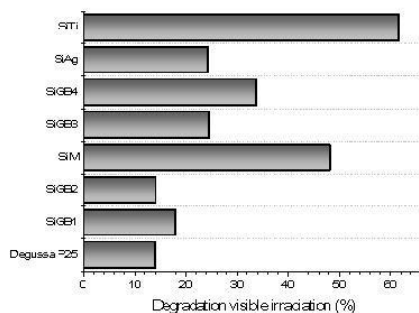
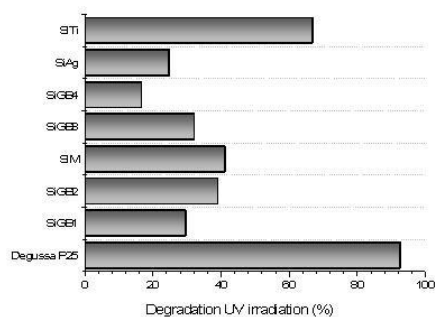
Graphical Abstract



Residue
(petrochemical industry)



SITi

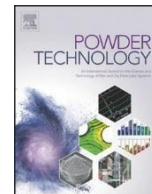


Capítulo 4

ARTIGO 2 - Photocatalytic degradation of drugs by supported titania-based catalysts produced from petrochemical plant residue

Powder Technology 279(2015) 166–172

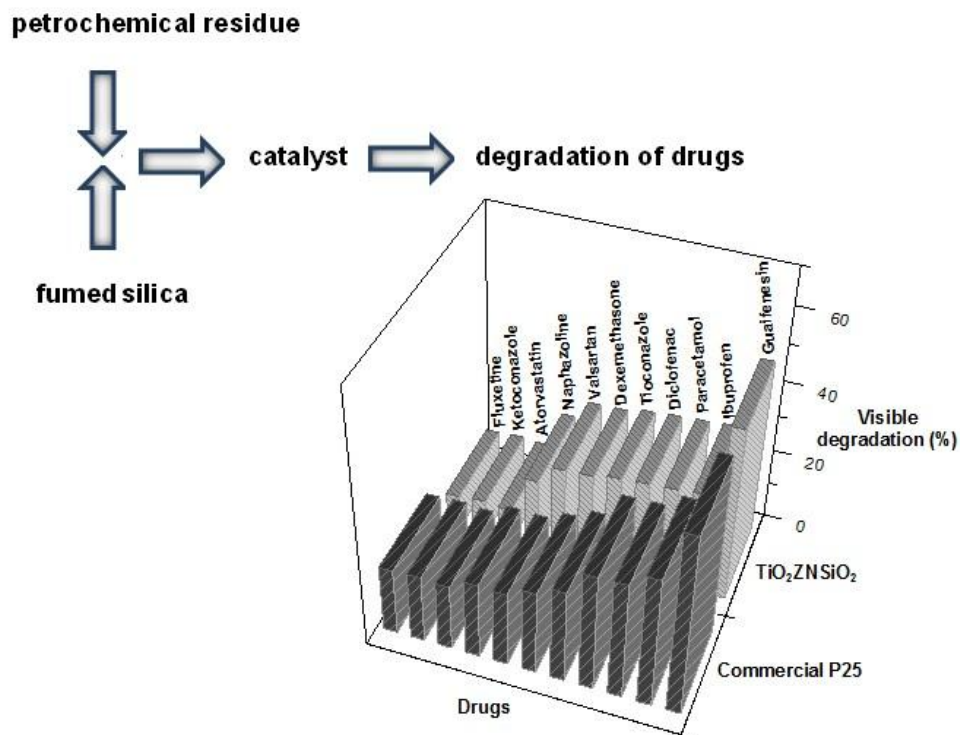
<http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2015.03.045>



Highlights

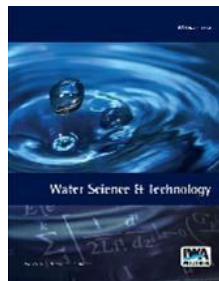
- ▶ Photocatalyst produced from petrochemical residue active for drugs degradation.
- ▶ The photocatalytic activity was evaluated by degradation of eleven drugs (UV/vis).
- ▶ Volume and structure of the drug influence on the easiness to degradation.
- ▶ Catalyst with petrochemical residue showed roughness after five cycles of reusing.

Graphical Abstract



Capítulo 5

ARTIGO 3 - Industrial and agroindustrial wastes: An echotechnological approach to the production of supported photocatalysts



Water Science and Technology 73 (2016) 28-38

DOI: 10.2166/wst.2015.263

Highlights

- ▶ Agroindustrial wastes and foundry sands were used as the source for photocatalyst.
- ▶ The photocatalytic activity was evaluated by degradation of the dye Rhodamine B.
- ▶ TiCl_4 was used as the titanium precursor for the preparation of supported catalysts.
- ▶ Resulting photocatalyst most active than P25 under visible irradiation.
- ▶ Catalyst with green disposal foundry sand showed the best photocatalytic activity.

Capítulo 6

TRABALHOS SUBMETIDOS

6.1. *Artigo submetido em Journal A1: Da Silva, W.L.; Lansarin, M.A.; Dos Santos, J.H.Z.; Da Rocha, Z.N.; Pepe, I.M. **Electrochemical and Catalytic studies of supported photocatalyst produced from petrochemical residue in photocatalytic degradation of dexamethasone and guaifenesin drugs.** Water, Air and Soil Pollution.*

----- Mensagem original -----

Dear Prof. Dos Santos,

Thank you for submitting your manuscript, "Electrochemical and Catalytic studies of a supported photocatalyst produced from petrochemical residue in the photocatalytic degradation of dexamethasone and guaifenesin drugs", to Water, Air, & Soil Pollution

The submission id is: WATE-D-16-00535

Please refer to this number in any future correspondence.

During the review process, you can keep track of the status of your manuscript by accessing the following web site: <http://wate.edmgr.com/>

Alternatively, please call us at 001-630-468-7784 (outside the US)/(630)-468-7784 (within the US) anytime from Monday to Friday.

Thank you very much.

With kind regards,

Journals Editorial Office WATE

Electrochemical and Catalytic studies of a supported photocatalyst produced from petrochemical residue in the photocatalytic degradation of dexamethasone and guaifenesin drugs

William Leonardo da Silva¹, Marla Azário Lansarin¹, João Henrique Z. dos Santos², Zenis N. Da Rocha³, Iuri Muniz Pepe⁴

¹ Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Rua Eng. Luis Englert s/n, 90040-040 - Porto Alegre - RS – Brasil

² Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Av. Bento Gonçalves n° 9500. 91501-970 - Porto Alegre – BRASIL

³ Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, 40170-290
Salvador, BA, Brasil

⁴ Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, 40210-340 Salvador,
BA, Brazil

Abstract. Dexamethasone and guaifenesin were comparatively degraded under UV and visible radiation in the presence of a supported photocatalyst generated from petrochemical residue. For comparative reasons, photochemical tests were also conducted in the presence of commercial titania (P25). The photoelectrochemical behavior of the supported photocatalyst was examined using cyclic voltammetry and differential pulse voltammetry in the dark and under LED irradiation. This photodegradation study indicates the highest drug degradation values were observed for guaifenesin under UV (48.6 %) and visible (45.2 %) radiation with the synthesized photocatalyst. Under the same conditions, the commercial P25 catalyst achieved 66.3 % and 50.2 % of the degradation under UV and visible radiation, respectively. Exploratory tests with tap water samples revealed that the system may be sensitive to other analytes present in these environmental samples.

Keywords. Pharmaceuticals; catalyst residue; photocatalysis; voltammetry.

6.2. *Artigo submetido em Journal A1: Da Silva, W.L.; Lansarin, M.A.; Dos Santos, J.H.Z.; Silveira, F. **Photocatalytic degradation of paracetamol and diclofenac sodium by supported titania-based catalysts from petrochemical residue: Effect of doping with magnesium.** Applied Catalysis A: General.*

----- Mensagem original -----

From: Applied Catalysis A
To: jhzds@iq.ufrgs.br
Subject: Applied Catalysis A: General: Submission Confirmation

Title: Photocatalytic degradation of paracetamol and diclofenac sodium by supported titania-based catalysts from petrochemical residue: Effect of doping with magnesium
Corresponding Author: Prof. Joao Henrique Zimnoch Zimnoch dos Santos
All Authors: William Leonardo da Silva; Marla Azário Lansarin; Fernando Silveira; Joao Henrique Zimnoch Zimnoch dos Santos, Ph.D.

Dear Prof. Zimnoch dos Santos,

Your submission entitled "Photocatalytic degradation of paracetamol and diclofenac sodium by supported titania-based catalysts from petrochemical residue: Effect of doping with magnesium" under article type: Research Paper has been received by Applied Catalysis A.

Your paper will be given a manuscript number shortly and you will soon receive an e-mail with this number for your reference.

Thank you for submitting your manuscript to Applied Catalysis A: General. Should you have any questions, please feel free to contact our office.

Kind regards,

Applied Catalysis A: General Office

E-mail: apcata@elsevier.com

Photocatalytic degradation of paracetamol and diclofenac sodium by supported titania-based catalysts from petrochemical residue: Effect of doping with magnesium

William Leonardo da Silva¹, Marla Azário Lansarin¹, João Henrique Z. dos Santos², Fernando Silveira³

¹ Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Rua Eng. Luis Englert s/n, 90040-040 - Porto Alegre - RS – Brasil

² Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Av. Bento Gonçalves n° 9500. 91501-970 - Porto Alegre – Brasil

³ Braskem S.A., Centro de Inovação e Tecnologia – Plantas Piloto, PP1
III Pólo Petroquímico, Via Oeste, Lote 05, 95853-000 Triunfo – RS, Brasil

Abstract. Three different lots of the residual Ziegler–Natta catalyst slurry (bearing Ti and Mg) from an industrial petrochemical plant were employed as sources for photocatalysts supported on silica. The effect of additional magnesium (1.0–25.0 wt% Mg/SiO₂) on the photocatalytic properties of doped materials was investigated. The influence of Mg doping on structural, optical, and morphology of the photocatalysts prepared from petrochemical waste was studied by X-ray diffraction (XRD), ultraviolet diffuse reflectance spectroscopy (DRS-UV), small-angle X-ray scattering (SAXS), X-ray photoelectronic spectroscopy (XPS), nitrogen adsorption-desorption and zeta potential (ZP) measurements. Doping the titania-based photocatalyst with Mg impinges a shift in the absorption threshold toward the visible spectrum. The optical band gap energy of bare supported photocatalyst lain in the range of 2.5 eV and it shifted to 1.72 eV after 25 wt% Mg doping. The systems were evaluated for the photodegradation of one dye (rhodamine B) and two drugs (paracetamol and diclofenac sodium) under UV and visible radiation. Among the evaluated systems, doping with 25 wt% Mg afforded the highest degradation values for the target molecules under UV and visible radiation: 87 %, 60 % and 55 % of the rhodamine B, paracetamol and diclofenac under UV, and 82 %, 48.3 % and 48 % under visible irradiation.

Keywords. Photocatalyst; industrial residue; magnesium doping; dyes; drugs.

6.3. *Artigo submetido em Journal A1: Da Silva, W.L.; Dos Santos, J.H.Z.; Byrne, J.A. Photocatalytic degradation of phenol by supported photocatalyst produced from petrochemical residue. Catalysis Today.*

From: Pap Zsolt [mailto:k.pap.zsolt@gmail.com]

Sent: 10 March 2016 10:01

Subject: Special Issue - Prof. Dombi - minor updates and preparing the submission platform!

Dear Colleagues,

Please take into consideration the following aspects concerning the manuscript submission:

1. Please do not be late with the submission as, this is a special issue dedicated to the 70th birthday of Prof. Dombi!
2. The manuscripts submitted after the deadline will be automatically rejected.
3. The EES submission system will open in May.
4. Please let me know if you want to submit your paper earlier than May, as we will try to open the EES system sooner.
5. We have updated the invitation/instruction letter. **Please use THIS NEW LETTER when submitting your manuscript.**

Many thanks again for your contribution!

Best wishes,

Zsolt Pap

Photocatalytic degradation of phenol by supported photocatalyst produced from petrochemical residue

William Leonardo da Silva^{1,3}, João H. Z. dos Santos², John Anthony Byrne³

¹ Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Rua Eng. Luis Englert s/n, 90040-040 - Porto Alegre - RS – BRASIL

² Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Av. Bento Gonçalves n° 9500. 91501-970 - Porto Alegre – BRASIL

³ Photocatalysis Research Group, Nanotechnology and Integrated Bioengineering Centre

University of Ulster, Shore Road, Newtownabbey, Northern Ireland BT37 0QB, UK

Abstract. The aim of this study was to investigate the effectiveness of supported photocatalyst prepared from petrochemical residue (SiTi) on the removal of phenol using a Xenon lamp (light intensity of 61 W m^{-2}) as the irradiation source. The effect of catalyst loading, initial concentration of phenol, pH, presence of scavengers (NaHCO_3 , Na_2SO_4 , KI and NaCl) and doping with magnesium (xMg-SiTi) on the phenol degradation were studied. The solids were characterized by scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX), diffuse reflectance spectroscopy in the ultraviolet range (DRS-UV), small-angle X-ray scattering (SAXS), nitrogen adsorption-desorption at $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ and zeta potential (ZP) measurements. The photocatalytic efficacy of the prepared catalyst was studied for the degradation of phenol as a model pollutant in the aqueous phase. The photodegraded samples were analyzed by UV-visible spectroscopy. After 120 min of irradiation, 43.5 % of phenol was removed using 50 mg L^{-1} of the catalyst, 0.010 mol L^{-1} of the initial concentration of the phenol and natural pH (5.3), indicating the best conditions for these parameters. In the same conditions, the commercial catalyst showed 43.8 % of the phenol degradation. Moreover, doping with 25 wt% Mg afforded the highest degradation values for target molecules under UV radiation, showing the best photocatalytic activity in comparison to bare and others doped photocatalysts with degradation of 57.8 % of the phenol.

Keywords. Photocatalysis; industrial residue; phenol degradation; kinetic study.

6.4. *Artigo submetido em Journal A1: Da Silva, W.L.; Lansarin, M.A.; Dos Santos, J.H.Z., Byrne, J.A. **Agro- and Industrial residues: Potential raw materials for photocatalyst development.** Chemical Engineering Journal*

----- Mensagem original -----

Assunto:Submission Confirmation

Data:2016-03-21 11:27

Remetente:"Chemical Engineering Journal" <support@elsevier.com>

Para:jhzds@iq.ufrgs.br

Dear Dr. Zimnoch dos Santos,

Your submission entitled "AGRO- AND INDUSTRIAL RESIDUES: POTENTIAL RAW MATERIALS FOR PHOTOCATALYST DEVELOPMENT", article type "Research Paper" has been received by Chemical Engineering Journal

You may check on the progress of your paper by logging on to the Elsevier Editorial System as an author. The URL is <http://ees.elsevier.com/cej/>.

Your manuscript will be given a reference number once an Editor has been assigned.

Thank you for submitting your work to this journal.

For further assistance, please visit our customer support site at <http://help.elsevier.com/app/answers/list/p/7923>. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions and learn more about EES via interactive tutorials. You will also find our 24/7 support contact details should you need any further assistance from one of our customer support representatives.

Kind regards,

Elsevier Editorial System

Chemical Engineering Journal

AGRO- AND INDUSTRIAL RESIDUES: POTENTIAL RAW MATERIALS FOR PHOTOCATALYST DEVELOPMENT

William Leonardo da Silva¹, Marla Azário Lansarin¹, João H. Z. dos Santos^{2*}, John Anthony Byrne³

¹ Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Rua Eng. Luis Englert s/n, 90040-040 - Porto Alegre - RS – BRASIL

² Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Av. Bento Gonçalves n° 9500. 91501-970 - Porto Alegre - BRASIL

³ Photocatalysis Research Group, Nanotechnology and Integrated Bioengineering Centre
University of Ulster, Shore Road, Newtownabbey, Northern Ireland BT37 0QB, UK

Abstract. Agroindustrial waste (exhausted bark acacia) and Ziegler–Natta catalyst slurry (bearing Ti and Mg) from an industrial petrochemical plant were employed as a support source for photocatalysts. TiCl₄ and active carbon prepared from agroindustrial waste were used as the titanium precursor and support in the preparation of the photocatalysts, respectively. The solids were characterized by scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX), diffuse reflectance spectroscopy in the ultraviolet range (DRS-UV), small-angle X-ray scattering (SAXS), X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), nitrogen adsorption-desorption at -196 °C and zeta potential (ZP) measurements. The prepared catalyst systems contained Ti, Al, Mg, Si, Ca or Cu. All systems were also found to contain carbon. The systems were evaluated in the photodegradation of phenol. Among the tested systems, the greatest percentage of phenol degradation was 68.4 % under ultraviolet radiation using a Xenon lamp (light intensity of 61 W m⁻²) as the irradiation source, whereas in the same conditions, the commercial P25 catalyst achieved 43.8 % degradation. In spite of the comparable degradation capability, the proposed photocatalysts allowed reusing five times without losing catalyst activity.

Keywords. Photocatalyst; agroindustrial residue, industrial residue; rhodamine.

* Corresponding author. *Phone:* +55 51 3316 7238; *fax:* +55 51 3316 7304; and *e-mail address:* jhzds@iq.ufrgs.br (J.H.Z. dos Santos).

Capítulo 7

CONCLUSÕES

Neste projeto de doutorado foi desenvolvida uma abordagem ecotecnológica na produção de fotocatalisadores suportados a partir de resíduos industriais (banhos de galvanização, areias de fundição e petroquímico), acadêmicos (soluções residuais de aula de fotografia contendo prata e solução residual das aulas de química analítica contendo metais) e agro-industriais (casca de arroz, casca de acácia esgotada, pó de fumo) para degradação de poluentes orgânicos.

Na primeira etapa (Artigo 1) foram empregados resíduos industriais de banhos de galvanização, soluções residuais de aula de fotografia contendo prata, solução residual das aulas de química analítica contendo metais e resíduo catalítico Ziegler-Natta de uma planta petroquímica como fonte de fotocatalisadores suportados. Esses resíduos foram impregnados em suporte comercial de sílica pirogênica (SiO_2). Estes fotocatalisadores foram avaliados frente à degradação do corante rodamina B (RhB) sob radiação ultravioleta e visível e sua atividade fotocatalítica correlacionada com as propriedades elementares, estruturais e texturais dos catalisadores sintetizados. Nesta etapa pode-se concluir que:

- i. O catalisador suportado preparado a partir do resíduo da indústria petroquímica e suportado em sílica (SiTi) apresentou a melhor atividade fotocatalítica na degradação do corante sob radiação ultravioleta (67 %) e visível (61 %), enquanto que o P25 comercial apresentou 93 % e 14 %, respectivamente, para a radiação ultravioleta e visível.

- ii. Este alto desempenho fotocatalítico do catalisador SiTi está relacionado com as suas propriedades elementares, visto que o mesmo apresenta os maiores teores de titânio e a presença de magnésio, o qual pode ter impedido as possíveis recombinações do par elétron/vacância, bem como com as suas características texturais e estruturais, ou seja, baixa energia proibida (*band gap*) (1,78 eV), elevada área específica (279,7 m² g⁻¹), alto volume de poros (1,95 cm³ g⁻¹) e alto valor de potencial zeta (-36,4 mV).
- iii. O catalisador SiTi mostrou-se ativo para degradação de dois fármacos, paracetamol e diclofenaco de sódio sob radiação ultravioleta e visível.

A respeito da segunda etapa (Artigo 2), o catalisador suportado preparado a partir do resíduo da indústria petroquímica foi avaliado frente à degradação de onze fármacos (atorvastatina cálcica, diclofenaco de sódio, fluoxetina, cetoconazol, ibuprofeno, dexametasona, tioconazol, cloridrato de nafazolina, valsartana, guaifenesina e o paracetamol) sob radiação ultravioleta e visível, a fim de promover uma maior aplicabilidade e avaliar sua capacidade de reciclagem. Assim, nesta etapa pode-se concluir:

- i. A influência da fotólise sobre a degradação dos fármacos foi menor do que 5% e que o catalisador preparado com resíduo petroquímico (TiO₂ZNSiO₂) apresentou atividade fotocatalítica maior do que o catalisador comercial (P25 Degussa) sob radiação visível.
- ii. Relação indireta entre o volume molecular e a degradação dos fármacos estudados sob a radiação UV ou visível.
- iii. O catalisador preparado mostrou capacidade de reuso após cinco ciclos (com perda de apenas 7 %).

A terceira etapa (artigo 3) baseou-se na utilização de resíduos industriais (areias de fundição da indústria de fundição de ferro) e agro-industriais (casca de arroz, casca de acácia esgotada, pó de fumo) como suportes para a preparação dos fotocatalisadores e TiCl₄ como precursor de titânio. Esses fotocatalisadores foram

avaliados frente à degradação do corante rodamina B (RhB) sob radiação ultravioleta e visível, além da avaliação da atividade fotocatalítica frente a amostras reais (água do lago, potável e chuva). Para esta etapa pode-se concluir:

- i. Uma relação entre as características texturais e estruturais do catalisador suportado preparado com resíduo de areia de fundição verde de descarte (TS7) com seu melhor desempenho fotocatalítico, ou seja, menor valor de energia proibida (*band gap*) (2,5 eV), elevada área específica (562,3 m² g⁻¹) e alto volume de poros (1,53 cm³ g⁻¹) e de potencial zeta (- 24,4 mV).
- ii. Entre as amostras reais, a amostra TS7 mostrou o melhor desempenho fotocatalítico com a solução preparado com água potável, com degradação de 53,1 % e 35 % sob radiação ultravioleta e visível, respectivamente.
- iii. Entre os catalisadores preparados com resíduos agro-industriais, a amostra com casca de arroz (TS2) mostrou o melhor desempenho na degradação fotocatalítica de rodamina B sob luz ultravioleta (43,0 %) e visível (38,0 %).

Os trabalhos submetidos basearam-se na utilização do catalisador suportado preparado a partir do resíduo da indústria petroquímica frente à degradação de fármacos (dexametasona, paracetamol, diclofenaco de sódio e guaifenesina), do corante rodamina B e da molécula orgânica fenol. No primeiro trabalho submetido foi realizado um estudo eletroquímico e catalítico com o catalisador preparado com resíduo petroquímico na degradação dos fármacos dexametasona e guaifenesina, onde o fármaco guaifenesina apresentou melhor desempenho fotocatalítico sobre radiação UV (48,6 %) e visível (45,2 %), enquanto as análises fotoeletroquímicas mostraram que a fotodegradação dos fármacos ocorreu por foto-oxidação e fotoredução.

No segundo trabalho submetido foi avaliado o efeito da dopagem com magnésio na degradação fotocatalítica do corante RhB e dos fármacos paracetamol e diclofenaco de sódio utilizando o catalisador preparado com resíduo industrial. A amostra preparada com maior teor de Mg (25 Mg-SiTi) apresentou o melhor desempenho, com uma taxa de conversão de 87 % a rodamina B, 60% de

paracetamol e 55% para diclofenaco de sódio sob radiação UV, indicando que dopagem com uma quantidade adicional de Mg proporcionou alterações em termos de propriedades estruturais, texturais, ópticas e fotocatalítica das amostras de Mg-SiTi em comparação com SiTi (sem dopagem).

O objetivo do terceiro trabalho submetido foi realizar um estudo fotocatalítico avaliando uma série de parâmetros (efeito da massa de catalisador, a concentração inicial de poluente, pH, presença de aceptores de elétrons e a dopagem com magnésio) sobre a degradação do fenol. Assim foram determinadas as melhores condições de reação: concentração inicial de fenol de $0,010 \text{ mol L}^{-1}$, 50 mg L^{-1} de catalisador e pH de 5,73 (pH natural), além disso efeito da dopagem com magnésio proporcionou um aumento de 33 % na atividade fotocatalítica da degradação de fenol sob radiação UV.

O quarto trabalho submetido baseou-se na utilização de resíduo agro-industrial (casca de acácia esgotada) e industrial (borra catalítica) para preparação de catalisadores com TiCl_4 como precursor de titânio. Estes sistemas preparados foram avaliados na degradação de fenol utilização radiação ultravioleta. Assim, a amostra preparada com a casca de acácia impregnada, carvão ativado da casca de acácia e o resíduo petroquímico (Ti_4) apresentou melhor desempenho fotocatalítico, o qual está relacionado com as suas propriedades texturais e estruturais, como menor valor de energia de banda proibida (2,55 eV), elevada área de superfície ($562,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e diâmetro de poro (32,95 nm) e alto valor potencial zeta (-28,4 mV).

Em conclusão, os estudos realizados neste trabalho demonstraram que é possível identificar uma atividade fotocatalítica considerável para as amostras preparadas a partir de resíduos industriais (banhos de galvanização, areias de fundição e petroquímico), acadêmicos (soluções residuais de aula de fotografia contendo prata e solução residual das aulas de química analítica contendo metais) e agro-industriais (casca de arroz, casca de acácia esgotada, pó de fumo), correlacionando a atividade fotocatalítica na degradação de poluentes com as características elementares, estruturais e texturais dos catalisadores sintetizados.

Por conseguinte, este projeto de doutorado conseguiu alcançar seu objetivo principal: foi possível avaliar as potencialidades e limitações de resíduos industriais, acadêmicos e agroindustriais para a obtenção de catalisadores fotoativos na degradação de poluentes orgânicos ou de suportes catalíticos, para aplicação como catalisadores em fotocatalise heterogênea.

Capítulo 8

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se para futuros trabalhos que darão continuidade a este estudo:

- Identificar e quantificar os intermediários formados durante os processos fotocatalíticos.
- Avaliar a toxicidade destes subprodutos e correlacionar com os parâmetros físico-químicos da molécula estudada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAM, F.; MUNIANDY, L.; THANKAPPAN, R. **Ceria and titania incorporated silica based catalyst prepared from rice husk: Adsorption and photocatalytic studies of methylene blue.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 406, p. 209–216, 2013.

AHMED, S.; RASUL, M.G.; BRWN, R.; HASHIB, M.A. **Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review.** *Journal of Environmental Management*, v. 92, p. 311-330, 2011.

AHMED, S.; RASUL, M.G.; MARTENS, W.N.; BROWN, R.; HASHIB, M.A. **Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments.** *Desalination*, v. 261, p. 3–18, 2010.

ALMEIDA, C.M.V.B.; BONILLA, S.H.; GIANETTI, B.F.; HUISINGH, D. **Cleaner production initiatives and challenges for a sustainable world: an introduction to this special volume.** *Journal of Cleaner Production*, v. 47, p. 1-10, 2013.

ÂNGELO, J., ANDRADE, L., MADEIRA, L.M., MENDES, A. **An overview of photocatalysis phenomena applied to NO_x abatement.** *Journal of Environmental Management*, v. 129, 522-539, 2013.

ARTKLA, S. **Photodecomposition of polyphenols in *E. camaldulensis* leaves in the presence of hybrid catalyst of titania and MCM-41 synthesized from rice husk silica.** *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 29, p. 555-562, 2012.

ASIRI, A.M.; AL-AMOUDI, M.S.; BAZAID, S.A.; ADAM, A.A.; ALAMRY, K.A.; ANANDAN, S. **Enhanced visible light photodegradation of water pollutants over N-, S- doped titanium dioxide and n-titanium dioxide in the presence of inorganic anions.** *Journal of Saudi Chemical Society*, v. 18, p. 155-163, 2014.

AUGUGLIARO, V.; CAMERA-RODA, G.; LODDO, V.; PALMISANO, G.; PALMISANO, L.; SORIA, J.; YURDAKA, S. **Heterogeneous Photocatalysis and Photoelectrocatalysis: From Unselective Abatement of Noxious Species to Selective Production of High-Value Chemicals.** *Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 6, p. 1968–1981, 2015.

AUGUGLIARO, V.; LITTER, M.; PALMISANO, L.; SORIA, J. **The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: a tool for improving the photoprocess performance.** *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v.7, p. 127-144, 2006.

BASHA, S.; KEANE, D.; MORRISSEY, A.; NOLAN, K.; OELGEMOLLER, M.; TOBIN, J. **Studies on the adsorption and kinetics of photodegradation of pharmaceutical compound, indomethacin using novel photocatalytic adsorbents (IPCA).** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 49, p. 11302-11309, 2010.

BESSA, E.; SANT'ANNA JR, G.L.; DEZOTTI, M. **Photocatalytic/H₂O₂ treatment of oil field produced waters.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 29, p. 125-134, 2001.

BHATNAGAR, A.; MINOCHA, A.K. **Utilization of industrial waste for cadmium removal from water and immobilization in cement.** *Chemical Engineering Journal*, v. 150, p. 145-151, 2009.

BHATNAGAR, A.; SILANPÄÄ, M. **Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment – A review.** *Chemical Engineering Journal*, v. 157, p. 277-296, 2010.

BRILLAS, E., MARTÍNEZ-HUITLE, C.A. **Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 166–167, p. 603–643, 2015.

CARBALLA, M.; OMIL, F.; LEMA, J.M.; LLOMPART, M.; GARCÍA-JARES, C.; RODRÍGUEZ, I.; GÓMEZ, M.; TERNES, T. **Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant.** *Water Research*, v. 38, p. 2918-2926, 2004.

CHATTERJEE, D.; DASGUPTA, S. **Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants.** *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 6, p. 186-205, 2005.

COMPARELLI, R.; FANIZZA, E.; CURRI, M.L.; COZZOLI, P.D.; MASCOLO, G.; AGOSTIANO, A. **UV-induced photocatalytic degradation of azo dyes by organic-capped ZnO nanocrystals immobilized onto substrates.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 60, p. 1-11, 2005.

COLMENARES, J.C.; LUQUE, R. **Heterogeneous photocatalytic nanomaterials: prospects and challenges in selective transformations of biomass-derived compounds.** *Chemical Society Reviews*, v. 43, p. 765-778, 2014.

CUN, W.; JINCAI, Z.; XINMING, W.; BIXIAN, M.; GUOYING, S.; PING'AN, P.; JIAMO, F. **Preparation, characterization and photocatalytic activity of nanosized ZnO/SnO₂ coupled photocatalysts.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 39, p. 269–279, 2002.

DÂRJAN, A.; DRAGHICI, C.; PERNIU, D.; DUTA A. **Degradation of Pesticides by TiO₂ Photocatalysis.** *NATO Science for Peace and Security Series–C: Environmental Security*, Capítulo 14, p. 155-163, 2013.

DEZOTTI, M. **Apostila do Curso da Escola Piloto: Técnicas de Controle Ambiental em efluentes líquidos – Processos Oxidativos Avançados**. Escola Piloto Virtual, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

DONG, S.; FENG, J.; FAN, M.; PI, Y.; HU, L.; HAN, X.; LIU, M.; SUN, J.; SUN, J. **Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: a review**. *RSC Advances*, v. 5, p. 14610-14630, 2015.

ENESCA, A.; ISAC, L.; ANDRONIC, L.; PERNIU, D.; DUTA, A. **Tuning SnO₂-TiO₂ tandem systems for dyes mineralization**. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 147, p. 175–184, 2014.

EROL, M.; KÜÇÜKBAYRAK, S.; ERSON-MERİÇBOYU, A. **Production of glass-ceramics obtained from industrial wastes by means of controlled nucleation and crystallization**. *Chemical Engineering Journal*, v. 132, p. 335-343, 2007.

EVGENIDOU, E.; KONSTANTINOU, I.; FYTIANOS, K.; POULIOS, I.; ALBANIS, T. **Photocatalytic oxidation of methyl parathion over TiO₂ and ZnO suspensions**. *Catalysis Today*, v. 124, p. 156–162, 2007.

FATIMAH, I.; SAID, A.; HASANAH, U.A. **Preparation of TiO₂-SiO₂ using rice husk ash as silica source and the kinetics study as photocatalyst in methyl violet decolorization**. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*, v. 10, p. 43-49, 2015.

FENOLL, J.; GARRIDO, I.; ELLÍN, P.; FLORES, P.; VELA, N.; NAVARRO, S. **Photocatalytic oxidation of pirimicarb in aqueous slurries containing binary and ternary oxides of zinc and titanium**. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 298, p. 24–32, 2015.

FERREIRA, C.S.; SANTOS, P.L.; BONACIN, J.A.; PASSOS, R.R.; POCRIFKA, L.A. **Rice Husk Reuse in the Preparation of SnO₂/SiO₂ Nanocomposite.** *Materials Research*, v. 18, p. 639-643, 2015.

FERREIRA-LEITÃO, V.; GOTTSCHALK, L.M.F.; FERRARA, M.A.; NEPOMUCENO, A.L.; MOLINARI, H.B.C. **Biomass Residues in Brazil: availability and potential uses.** *Waste Biomass*, v. 1, p. 65-76, 2010.

GAO, M.; LI, N.; LU, W.; CHEN, W. **Role of cellulose fibers in enhancing photosensitized oxidation of basic green 1 with massive dyeing auxiliaries.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 147, p. 805– 812, 2014.

GARZA-ARÉVALO, J.I., GARCÍA-MONTES, I., REYES, M.H., GUZMÁN-MAR, J.L., RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, V., REYES, L.H. **Fe doped TiO₂ photocatalyst for the removal of As(III) under visible radiation and its potential application on the treatment of As-contaminated groundwater.** *Materials Research Bulletin*, v. 73, p. 145–152, 2016.

GAYA, U.I.; ABDULLAH, A.H. **Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems.** *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 9, p. 1-12, 2008.

GERNJAK, W., FUERHACKER, M., FERNÁNDEZ-IBAÑEZ, P., BLANCO, J., MALATO, S. **Solar photoFenton treatment — process parameters and process control.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 64, p. 121–130, 2006.

GHOLIPOUR, M.R.; DINH, C.; BÉLANDB, F.; DO, T. **Nanocomposite heterojunctions as sunlight-driven photocatalysts for hydrogen production from water splitting.** *Nanoscale*, v. 7, p. 8187-8208, 2015.

GRABOWSKA, E.; RESZCZNSKA, J.; ZALESKA, A. **Mechanism of phenol photodegradation in the presence of the pure and modified-TiO₂: A review.** *Water Research*, v. 46, p. 5453-5471, 2012.

HASSAN, M., ZHAO, Y., XIE, B. **Employing TiO₂ photocatalysis to deal with landfill leachate: Current status and development.** *Chemical Engineering Journal*, v. 285, p. 264–275, 2016.

HEIGHT, M.J.; PRATSINIS, S.E.; MEKASUWANDUMRONG, O.; PRASERTHDAM, P. **Ag-ZnO catalysts for UV-photodegradation of methylene blue.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 63, p. 305–312, 2006.

HERMES, N.A. **Oxidação fotocatalítica do glicerol sobre catalisadores de ZnO para produção de gliceraldeído.** Exame de Qualificação (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

HEWER, T.L.R. **Síntese e modificação superficial do TiO₂ visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos.** Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

HUNG, W.; CHEN, Y.; CHU, H.; TSENG, T. **Synthesis and characterization of TiO₂ and Fe/TiO₂ nanoparticles and their performance for photocatalytic degradation of 1,2-dichloroethane.** *Applied Surface Science*, v. 255, p. 2205–2213, 2008.

INTURI, S.N.R.; BONINGARI, T.; SUIDAN, M.; SMIRNIOTIS, P.G. **Visible-light-induced photodegradation of gas phase acetonitrile using aerosol-made transition metal (V, Cr, Fe, Co, Mn, Mo, Ni, Cu, Y, Ce, and Zr) doped TiO₂.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 144, p. 333–342, 2014.

KANAKARAJU, D.; GLASS, B.D.; OELGEMÖLLER, M. **Titanium dioxide photocatalysis for pharmaceutical wastewater treatment.** *Environmental Chemical Letters*, v. 12, p. 27–47, 2014.

KARTHIKEYAN, S.; SEKARAN, G. **In situ generation of a hydroxyl radical by nanoporous activated carbon derived from rice husk for environmental applications: kinetic and thermodynamic constants.** *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 16, p. 3924-3933, 2014.

KHATAEE, A.R.; KASIRI, M.B. **Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 328, p. 8-26, 2010.

KLANKAW, P.; CHAWENGIJWANICH, C.; GRISDANURAK, N.; CHIARAKORN, S. **The hybrid photocatalyst of TiO₂-SiO₂ thin film prepared from rice husk silica.** *Superlattices and Microstructures*, v. 51, p. 343–352, 2012.

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

LAI, C.W.; JUAN, J.C.; KO, W.B., HAMID, S.B.A. **An Overview: Recent Development of Titanium Oxide Nanotubes as Photocatalyst for Dye Degradation.** *International Journal of Photoenergy*, v. 1, p. 1-15, 2014.

LANG, X.; CHEN, X.; ZHAO, J. **Heterogeneous visible light photocatalysis for selective organic transformations.** *Chemical Society Reviews*, v. 43, p. 473-486, 2014.

LATTUADA, R.M.; RADTKE, C.; PERALBA, M.C.R.; Dos Santos, J.H.Z. **Rice Husk: Raw Material in the Catalyst Preparation for Advanced Oxidative Processes**

Applied in the Industrial Effluent Treatment and from Acid Drainage of a Mine. *Water Air Soil Pollut*, v. 224, p. 1-11, 2013.

LEE, K.M.; LAI, C.W.; NGAI, K.S.; JUAN, J.C. **Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review.** *Water Research*, v. 88, p. 428-448, 2016.

LI, W. **Influence of electronic structures of doped TiO₂ on their photocatalysis.** *Physica Status Solidi*, v. 9, p. 10–27, 2015.

LI, X.; CHEN, X.; NIU, H.; HAN, X.; ZHANG, T.; LIU, J.; LIN, H.; QU, F. **The synthesis of CdS/TiO₂ hetero-nanofibers with enhanced visible photocatalytic activity.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 452, p. 89–97, 2015.

LIN, L.Y.; BAI, H. **Aerosol processing of low cost-mesoporous silica spherical particles from photonic waste powder for CO₂ capture.** *Chemical Engineering Journal*, v. 197, p. 215-222, 2012.

LIU, D., LI, Z., WANG, W., WANG, G., LIÚ, D. **Hematite doped magnetic TiO₂ nanocomposites with improved photocatalytic activity.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 654, p. 491-497, 2016.

LIU, H.; XIA, T.; SHON, H.K.; VIGNESWARAN, S. **Preparation of titania-containing photocatalysts from metallurgical slag waste and photodegradation of 2,4-dichlorophenol.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 17, p. 461–467, 2011.

MA, J., LI, L., ZOU, J., KONG, Y., KOMARNENI, S. **Highly efficient visible light degradation of Rhodamine B by nanophasic Ag₃PO₄ dispersed on SBA-15.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 193, p. 154-159, 2014.

MACÍAS-SÁNCHEZ, J.J.; HINOJOSA-REYES, L.; CABALLERO-QUINTERO, A.; DE LA CRUZ, W.; RUIZ-RUIZ, E.; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A.; GUZMÁN-MAR, J.L.

Synthesis of nitrogen-doped ZnO by sol-gel method: characterization and its application on visible photocatalytic degradation of 2,4-D and picloram herbicides. *Photochemical & Photobiological Sciences*, v. 14, p. 536-542, 2015.

MAEDA, K. **Effects of the Physicochemical Properties of Rutile Titania Powder on Photocatalytic Water Oxidation.** *ACS Catalysis*, v. 4, p. 1632-1636, 2014.

MAITANI, M.M.; ZHAN, C.; MOCHIZUKI, D.; SUZUKI, E.; WADA, Y. **Influence of co-existing species on charge transfer in dye-sensitized nanocrystalline oxide semiconductors in aqueous suspension for H₂ evolution under visible light.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 147, p. 770– 778, 2014.

MANURUNG, P.; SITUMEANG, R.; GINTING, E.; PARDEDE, I. **Synthesis and characterization of titania-rice husk silica composites as photocatalyst.** *Indonesian Journal of Chemistry*, v. 15, p. 36 – 42, 2015.

MARCONE, G.P.S.; OLIVEIRA, A.C.; ALMEIDA, G.; UMBUZEIRO, G.A.; JARDIM, W.F. **Ecotoxicity of TiO₂ to daphnia similis under irradiation.** *Journal of Hazardous Materials*, p. 436-442, 2012.

MARSCHALL, R.; WANG, L. **Non-metal doping of transition metal oxides for visible-light photocatalysis.** *Catalysis Today*, v. 225, p. 111-135, 2014.

McCULLAGH, C., ROBERTSON, J.M.C., BAHNEMANN, D.W., ROBERTSON, P.K.J. **The application of TiO₂ photocatalysis for disinfection of water contaminated with pathogenic micro-organisms: a review.** *Research on Chemical Intermediates*, v. 33, p. 359–375, 2007.

MOHAMED, R.M.; MKHALID, I.A.; SALAM, M. A.; BARAKAT, M.A. **Zeolite Y from rice husk ash encapsulated with Ag-TiO₂: characterization and applications for photocatalytic degradation catalysts.** *Desalination and Water Treatment*, v. 51, p. 7562-7569, 2013.

MORAIS, J.L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário.** Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

MORALES-FLÓREZ, V.; SANTOS, A.; LEMUS, A.; ESQUIVIAS, L. **Artificial weathering pools of calcium-rich industrial waste for CO₂ sequestration.** *Chemical Engineering Journal*, v. 166, p. 132-137, 2011.

NAEEM, K.; OUYANG, F. **Influence of supports on photocatalytic degradation of phenol and 4-chlorophenol in aqueous suspensions of titanium dioxide.** *Journal of Environmental Sciences*, v. 25, p. 399–404, 2013.

NEAȚ U, S., MACIÁ-AGULLÓ, J.A., GARCIA, H. **Solar light photocatalytic CO₂ reduction: general considerations and selected bench-mark photocatalysts.** *International Journal of Molecular Sciences*, v. 15, p. 5246-5262, 2014.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. **A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 98, p 33-50, 2003.

OMRI, A.; BENZINA, M.; AMMAR, N. **Preparation, modification and industrial application of activated carbon from almond shell.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 19, p. 2092–2099, 2013.

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

PALMISANO, G.; AUGUGLIARO, V.; BELLARDITA, M.; LODDO, V.; PALMISANO, L.; YURDAKAL, S. **Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO₂ in heterogeneous photocatalysis.** *Journal of Photochemistry and Photobiology C:Photochemistry Reviews*, v. 13, p. 224-245, 2012.

PANTHI, G.; PARK, M.; KIM, H.; LEE, S.; PARK, S. **Electrospun ZnO hybrid nanofibers for photodegradation of wastewater containing organic dyes: A review.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 21, p. 26–35, 2015.

PEREIRA, V.J., FERNANDES, D., CARVALHO, G., BENOLIEL, M.J., SAN ROMÃO, M.V., BARRETO CRESPO, M.T. **Assessment of the presence and dynamics of fungi in drinking water sources using cultural and molecular methods.** *Water Resources*, v. 44, p. 4850-4859, 2010.

PORCU, M.; ORRÙ, R.; CAO, G. **On the use of industrial scraps for the treatment of zinc hydrometallurgical wastes by self-propagating reactions.** *Chemical Engineering Journal*, v. 99, p. 247-256, 2004.

PRIHOD'KO, R.V.; SOBOLEVA, N.M. **Photocatalysis: Oxidative Processes in Water Treatment.** *Journal of Chemistry*, v. 1, p. 1-9, 2013.

QUESADA-CABRERA, R.; MILLS, A.; O'ROURKE, C. **Action spectra of P25 TiO₂ and a visible light absorbing, carbon-modified titania in the photocatalytic degradation of stearic acid.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 150, p. 338–344, 2014.

RAJAMANICKAM, D.; DHATSHANAMURTHI, P.; SHANTHI, M. **Enhanced photocatalytic efficiency of NiS/TiO₂ composite catalysts using sunset yellow, an azo dye under day light illumination.** *Materials Research Bulletin*, v. 61, p. 439–447, 2015.

RAUF, M.A.; MEETANI, M.A.; HISAINDEE, S. **An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals.** *Desalination*, v. 276, p. 13-27, 2011.

RAZA, W.; HAQUE, M.M.; MUNEER, M.; FLEISCH, M.; HAKKI, A.; BAHNEMANN, D. **Photocatalytic degradation of different chromophoric dyes in aqueous**

phase using La and Mo doped TiO₂ hybrid carbon spheres. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 632, p. 837-844, 2015.

RINCÓN, A.G., PULGARIN, C. **Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H₂O₂ on E. coli K12 photocatalytic inactivation by TiO₂: implications in solar water disinfection.** *Applied Catalysis. B: Environmental*, v. 51, p. 283–302, 2004.

SAHA, J.; MITRA, A.; DANDAPAT, A.; DE, G. **TiO₂ nanoparticles doped SiO₂ films with ordered mesopore channels: a catalytic nanoreactor.** *Dalton Transactions*, v. 43, p. 5221-5229, 2014.

SAMANLIOGLU, F. **A multi-objective mathematical model for the industrial hazardous waste location-routing problem.** *European Journal of Operational Research*, v. 226, p. 332-340, 2013.

SEMLALI, S.; PIGOT, T.; FLAHAUT, D.; ALLOUCHE, J.; LACOMBE, S.; NICOLE, L. **Mesoporous Pt-TiO₂ thin films: Photocatalytic efficiency under UV and visible light.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 150, p. 656–662, 2014.

SOON, A.N., HAMEED, B.H. **Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process.** *Desalination*, v. 269, p. 1–16, 2011.

SOUSA, S.; JIMÉNEZ-GUERRERO, P.; RUIZ, A.; RATOLA, N.; ALVES, A. **Organochlorine pesticides removal from wastewater by pine bark adsorption after activated sludge treatment.** *Environmental Technology*, v. 32, p. 673-683, 2011.

STASINAKIS, A. S. **Use of Selected Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater Treatment – a mini review.** *Global NEST Journal*, v. 10, p. 376-385, 2008.

STROYUK, O.L.; ANDRYUSHINA, N.S. **Influence of colloidal graphene oxide on photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ in gas-phase ethanol and benzene oxidation.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 148, p. 543–549, 2014.

SUN, L.; ZHAI, J.; LI, H.; ZHAO, Y.; YANG, H.; YU, H. **Study of Homologous Elements: Fe, Co, and Ni Dopant Effects on the Photoreactivity of TiO₂ Nanosheets.** *Chemcatchem*, v. 6, p. 339-347, 2014.

SURI, R.P.S.; LIU, J.; HAND, D.W.; CRITTENDEN, J.C.; PERRAM, D.L.; MULLINS, M.E. **Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water.** *Water Environmental Research*, v. 65, p. 665-673, 1993.

TACHIKAWA, T.; ZHANG, P.; BIAN, Z.; MAJIMA, T. **Efficient charge separation and photooxidation on cobalt phosphate-loaded TiO₂ mesocrystals upper structures.** *Journal of Materials Chemistry A*, v. 2, p. 3381-3388, 2014.

TEIXEIRA, C.P.A.B.; JARDIM, W.F. **Processos Oxidativos Avançados. Conceitos teóricos.** *Caderno Temático*, v. 3, Instituto de Química UNICAMP, Campinas/SP, 2004.

TOKODE, O.; PRABHU, R.; LAWTON, L.A.; ROBERTSON, P.K.J. **The effect of pH on the photonic efficiency of the destruction of methylorange under controlled periodic illumination with UV-LED sources.** *Chemical Engineering Journal*, v. 246, p. 337–342, 2014.

VENIERI, D.; FRAGGEDAKI, A.; KOSTADIMA, M.; CHATZISYMEON, E.; BINAS, V.; ZACHOPOULOS, A.; KIRIAKIDIS, G.; MANTZAVINOS, D. **Solar light and metal-doped TiO₂ to eliminate water-transmitted bacterial pathogens: Photocatalyst characterization and disinfection performance.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 154, p. 93–101, 2014.

WANG, C.; CHEN, S.; LI, Y. **Visible-light-driven photocatalytic H₂ evolution from aqueous suspensions of perylene diimide dye-sensitized Pt/TiO₂ catalysts.** *RSC Advances*, v. 5, p. 15880-15885, 2015.

WANG, M.; HAN, K.; ZHANG, S.; SUN, L. **Integration of organometallic complexes with semiconductors and other nanomaterials for photocatalytic H₂ production.** *Coordination Chemistry Reviews*, v. 287, p. 1–14, 2015.

WU, J.; TSENG, C. **Photocatalytic properties of nc-Au/ZnO nanorod composites.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 66, p. 51–57, 2006.

XUE, B.; SUN, T.; WU, J.; MAO, F.; YANG, W. **AgI/TiO₂ nanocomposites: Ultrasound-assisted preparation, visible-light induced photocatalytic degradation of methyl orange and antibacterial activity.** *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 22, p. 1–6, 2015.

YANG, D.; FAN, T.; ZHOU, H.; DING, J.; ZHANG, D. **Biogenic Hierarchical TiO₂/SiO₂ Derived from Rice Husk and Enhanced Photocatalytic Properties for Dye Degradation.** *Plos One*, v. 6, p. 1-10, 2011.

YENER, H.B.; HELVACI, S.S. **Effect of synthesis temperature on the structural properties and photocatalytic activity of TiO₂/SiO₂ composites synthesized using rice husk ash as a SiO₂ source.** *Separation and Purification Technology*, v. 140, p. 84–93, 2015.

YU, X.; XIE, C.; ZOU, Z.; YANG, L.; ZOU, T.; ZHANG, G. **Synthesis and Characterization of NiO-TiO₂ porous films and their photocurrent enhanced mechanism in gas phase.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 584, p. 356-362, 2014.

YU, W., ZHANG, J., PENG, T. **New insight into the enhanced photocatalytic activity of N-, C- and S-doped ZnO photocatalysts.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 181, p. 220–227, 2016.

ZALESKA, A. **Doped-TiO₂: a review.** *Recent Patents on Engineering*, p. 157-164, 2008.

ZHANG, F.; SHI, Y.; ZHAO, Z.; SONG, W.; CHENG, Y. **Influence of semiconductor/insulator/semiconductor structure on the photo-catalytic activity of Fe₃O₄/SiO₂/polythiophene core/shell submicron composite.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 150, p. 472–478, 2014.

ZHANG, J., SUO, X., ZHANG, J., HAN, H., LI, P., XUE, Y., SHI, H. **One-pot synthesis of Au/TiO₂ heteronanostructure composites with SPR effect and its antibacterial activity.** *Materials Letters*, v. 162, p. 235–237, 2016.

ZHANG, J.; YANG, H.; XU, S.; YANG, L.; SONG, Y.; JIANG, L.; DAN, Y. **Dramatic enhancement of visible light photocatalysis due to strong interaction between TiO₂ and end-group functionalized P3HT.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 174–175, p. 193–202, 2015.

ZHANG, W.; JIA, B.; WANG, Q.; DIONYSIOU, D. **Visible-light sensitization of TiO₂ photocatalysts via wet chemical N-doping for the degradation of dissolved organic compounds in wastewater treatment: a review.** *Journal of Nanoparticle Research*, v. 17, p. 221–232, 2015.

ZHOU, Y.; CHEN, G.; YU, Y.; FENG, Y.; ZHENG, Y.; HE, F.; HAN, Z. **An Efficient Method to Enhance the Stability of Sulphide Semiconductor Photocatalysts: A Case Study of N-Doped ZnS.** *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 17, p. 1870–1876, 2015.

A.1 Outros Trabalhos Publicados

1. Artigo publicado em Journal A2: Photocatalytic degradation of nicotine in an aqueous solution using unconventional supported catalysts and commercial ZnO/TiO₂ under ultraviolet radiation

Science of the Total Environment 494–495(2014) 97–103

<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.139>



Highlights

- ▶ The photocatalytic degradation of nicotine was studied under UV irradiation.
- ▶ Commercial catalysts ZnO and TiO₂ were tested using two central composite designs.
- ▶ Initial nicotine concentration, catalyst concentration and pH were evaluated.
- ▶ Catalysts were prepared using chemical wastes and tested at the best conditions.

2 *Capítulo de livro: Alternative Approaches in Development of Heterogeneous Titania-based Photocatalyst*

-----Mensagem Original-----

From: Dajana Pemac

Sent: Monday, March 07, 2016 7:15 AM

To: jhzds@iq.ufrgs.br

Subject: InTech – Photocatalysis

Dear Prof. Zimnoch Dos Santos,

It is my pleasure to inform you that your full chapter on "Alternative Approaches in Development of Heterogeneous Titania-based Photocatalyst" has been provisionally accepted by the editor for publishing in the book "Photocatalysis".

Your chapter is now forwarded to language and technical editing, and will be returned to you afterwards for your final revision.

Kind regards,

Ms. Dajana Pemac

InTech - open science | open minds

Email: pemac@intechopen.com

Website: <http://www.intechopen.com>

Phone: +385 51 686 168

Fax: +385 51 686 166

Janeza Trdine 9

51000 Rijeka, Croatia

Alternative Approaches in Development of Heterogeneous Titania-based Photocatalyst

Yolice P. Moreno¹, Cicero C. Escobar¹, William L. da Silva¹, João H. Z. dos Santos^{2*}

¹Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rua Engenheiro Luis Englert, CEP 90040-040, Porto Alegre, RS, Brazil.

²Instituto de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, CEP 91501-970, Porto Alegre, RS, Brazil

Abstract: Three alternative approaches for the development of heterogeneous photocatalysts are comparatively evaluated, namely: (i) the use of molecular imprinting concept for the development of heterogeneous catalysts employing rhodamine B as template and sol-gel as synthesis route; (ii) the impregnation of TiCl_4 on mixed nano- and micrometric silicas, followed by calcination; (iii) the use of industrial and academic chemical residues as source of potential photocatalyst species impregnated on supports. All tests were carried on with rhodamine B as target molecule. For comparative reasons, photocatalytic tests were carried out with commercial titania (P25). The solids were characterized by nitrogen porosimetry, small-angle X-ray scattering (SAXS), zeta potential (ZP), diffuse reflectance spectroscopy in the ultraviolet region (DRS-UV), diffuse reflectance infrared Fourier transmission spectroscopy (DRIFTS) and Rutherford backscattering spectrometry (RBS). The supported catalysts resulting from silica nanoparticles and residue of the petrochemical industry achieved higher percentage of the dye degradation under ultraviolet (68.0% and 66.8%, respectively) radiation. The industrial waste reached the highest photocatalytic activity under visible (61%) radiation, while the commercial P25 achieved 82.0% and 12.3% for ultraviolet and visible radiation, respectively. The textural and structural characteristics of the supported catalyst prepared with fumed silica and petrochemical waste (SiPe), namely, the low energy band gap (1.8 eV), large surface area ($280 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), high pore volume ($1.9 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) and high zeta potential value (-36.4 mV), may have been responsible for their high activity.

Keywords: Supported photocatalyst; rhodamine B; titania; silicas; residue; molecular imprinting.

*Corresponding author: Tel: +55 51 33087238; fax: +55 51 33087304. E-mail: jhzds@iq.ufrgs.br.

A.2 Doutorado Sanduíche no Exterior

Realizou-se parte do curso de doutorado fora do país, em uma universidade de renome internacional, a fim de melhorar o conhecimento de tecnologias que envolvem a caracterização de materiais fotocatalíticos para aplicação em remediação ambiental.

A universidade de destino, em que se pretende realizar o doutorado sanduíche, é a Universidade de Ulster (Irlanda do Norte), junto ao Centro de Nanotecnologia e Bioengenharia Integrado (NIBEC - *Nanotechnology and Integrated Bioengineering Centre*), que possui reconhecimento internacional em estudos de nanotecnologia e bioengenharia.

As atividades programadas para o estágio são referentes a utilização dos fotocatalisadores preparados para outras aplicações, além do aprimoramento com técnicas de caracterização. Essas atividades são compostas por uma parte experimental que a utilização dos catalisadores já preparados frente ao processo de degradação fotocatalítica de compostos orgânicos, além de proporcionar a ampla interação interdisciplinar em poder aplicar a ciência e engenharia de catalisadores preparados a partir de resíduos industriais e agroindustriais ao promissor campo da biotecnologia.

As atividades específicas estão listadas a seguir:

- Avaliar o desempenho fotocatalítico dos catalisadores suportados preparadas na degradação de outros poluentes orgânicos persistentes estudados pelo grupo de pesquisa do Prof^o Byrne;
- Caracterizar mais detalhadamente as amostras produzidas no Brasil, complementando as técnicas disponíveis no PPGEQ.

University of Ulster Nanotechnology and Integrated Bioengineering Centre (NIBEC)

A Universidade de Ulster é uma instituição pública com sede na Irlanda do Norte e com quatro campus: Coleraine, Belfast, Jordanstown e Magee. Fundada em 1984, tem, atualmente, 21 mil estudantes matriculados. A Universidade tem faculdades como Arte, Design e Ambientes Edificados; Computação e Engenharia; Ciências Biológicas e da Saúde; Ciências Sociais, e a Escola de Negócios de Ulster. A instituição oferece cursos e programas de pesquisa, sejam eles de meio período, integrais, ou à distância.

O NIBEC (Nanotechnology and Integrated Bioengineering Centre) está localizado no campus de Jordanstown e está equipado com um conjunto de equipamentos de caracterização, fabricação e manipulação, com acesso direto a esses equipamentos. Além disso, o centro apresenta laboratórios de estudo de superfície, biologia celular e cultura de tecidos. O grupo de estudo de fotocatalise é orientado pelo Prof^o. Dr^o. Byrne e conta com a colaboração de universidades e institutos de pesquisa, tais como: Universidade de Joseph Fourier (França), Universidade de Ben Gurion (Israel), Universidade de Groningen (Holanda), Universidade de Southampton (Reino Unido), Royal College of Surgeons (Irlanda), Instituto de Tecnologia de Dublin (Irlanda), Universidade de Edimburgo (UK) e Universidade de Havana (Cuba). Aliado a isso, o Prof^o Byrne possui parcerias com a União Européia (projeto SODISWATER) e indústrias, como TEXAM Ltd. (UK), Millenium Chemicals (Reino Unido), a Degussa (Alemanha), Philips (Holanda) e Everpure (EUA).

Orientação (Prof^o. Dr^o. John Byrne)

J. ANTHONY BYRNE, B.Sc.(Hons), D.Phil., MRSC

Professor of Photocatalysis, Nanotechnology and Integrated BioEngineering Centre,
University of Ulster, Northern Ireland BT37 0QB, United Kingdom

Telephone: +442890368941

Email: j.byrne@ulster.ac.uk

EDUCATION:

PGCUT: Postgraduate Diploma in University Teaching, University of Ulster, 2000

D.Phil: Physical Chemistry, University of Ulster, UK 1997.

BSc(Hons): Applied Biochemical Sciences with DIS, University of Ulster, 1993

HND: Applied Biology, University of Ulster, 1990.

PROFESSIONAL HISTORY:

1996-2004: Research Officer, University of Ulster

2004-2005: Research Fellow, University of Ulster

2005-2008: Lecturer, School of Engineering, University of Ulster

2008-2012: Reader, School of Engineering, University of Ulster

2012 to date: Professor, School of Engineering, University of Ulster

REPRESENTATIVE RECENT AWARDS/HONORS/RECOGNITION:

- Ex-officio Committee Member, Royal Society of Chemistry, Northern Ireland Section Trust.
- Chairperson of the Professional Bodies Forum in support of the All Party Group on Science and Technology, Northern Ireland Legislative Assembly, 2012 to date.
- Invited lecture, Photocatalytic and Superhydrophilic Surfaces Workshop, PSS 2013, Manchester, UK 12-13 December 2013,
- Keynote lecture, 3rd European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Technologies, Almeria, Spain, 28-30 October 2013.
- Keynote lecture, 4th International Conference on Semiconductor Photochemistry, Prague, Czech Republic, 23-27 June 2013.

- Chair of the organizing committee, Photochemistry Early Career Researchers Meeting 2013, Royal Society of Chemistry Photochemistry Special Interest Group biannual meeting, 15-16 May 2013, Belfast, UK
- Session organizer, co-chair and invited lecture, 4th International Conference from Nanoparticles and Nanomaterials to Nanodevices and Nanosystems (IC4N) Corfu, Greece, 16-20 June, 2013.
- Keynote lecture, International Conference on Recycling and Reuse, 4-6 June 2012, Istanbul, Turkey.
- Invited lectures, IC4N-2011 and Cretan Workshop on Nanotechnology, 26-29 June 2011, Crete, Greece.
- Organiser and Chair of International Workshop on Solar Photocatalytic Reactor Design for Water Disinfection in Developing Countries, 22 June 2011, University of Ulster, UK.
- Organising committee and invited lecture, Water Disinfection Conference, Feb 2011, NEERI, Nagpur, India.
- International organising committee for TiO₂-15, 15 – 18 November 2010, San Diego, USA
- Invited expert to workshop on Nanomaterials for Water Treatment, Tecnalia, 4-6 October 2010, Bilbao, Spain.
- International Scientific and Advisory Committee for Solar'10, 14 - 17 February 2010, Cairo, Egypt and Plenary Lecture;
- Organising Committee for Young and Early Career Researchers' Meeting, RSC Photochemistry SIG, Durham, 13 January 2010 and session Chair;
- Invited Lecture, UK Nanoforum, London, November 2009;
- Keynote Lecture, Photocatalytic Products and Technologies Conference” PPTC'09, Portugal, May 2009;
- Keynote Lecture, EuroNanoForum 2009, Prague, June 2009: session chair and rapporteur;
- Invited Lecture, Nanomaterials 2009, Bonn, Germany, June 2009;
- Keynote Lecture for Nanotech Northern Europe, Prague, June 2009;

RECENT PUBLICATIONS

1. Keane, D.A.; McGuigan, K.G.; Fernández-Ibáñez, P.; Polo-López, M.I.; Byrne, J.A.; Dunlop, P.S. M.; O'Shea, K.; Dionysiou, D.D.; Pillai, S.C., Solar photocatalysis for water disinfection: materials and reactor design, *Catalysis Science & Technology (RSC)*, 2014, 16 pages, DOI: 10.1039/c4cy00006d
2. Likodimos, V.; Han, C.; Pelaez, M.; Kontos, A.G.; Liu, G.L.; Zhu, D.W.; Liao, S.J.; de la Cruz, A.A.; O'Shea, K.; Dunlop, P.S.M.; Byrne, J.A.; Dionysiou, D.D.; Falaras, P., Anion-Doped TiO₂ Nanocatalysts for Water Purification under Visible Light, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2013, **52** (39) 13957-13964. DOI: 10.1021/ie3034575
3. Zhao, C .; Pelaez, M.; Dionysiou, D.D.; Pillai, S.C.; Byrne, J.A.; O'Shea, K.E., UV and visible light activated TiO₂ photocatalysis of 6-hydroxymethyl uracil, a model compound for the potent cyanotoxin cylindrospermopsin, *Catalysis Today*, 2014, **224**, 70-76, DOI: 10.1063/j.cattod.2013.09.042
4. Hamilton, J.W.J.; Byrne, J.A.; Dunlop, P.S.M. Dionysiou, D.D.; Pelaez, M.; O'Shea, K.; Synnott, D.; Pillai, S.C. Evaluating the Mechanism of Visible Light Activity for N,F-TiO₂ Using Photoelectrochemistry, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 12206–12215, DOI: 10.1021/jp4120964
5. Polo-López, M.I.; Fernández-Ibáñeza, P.; Wadhwa, S.; Hamilton, J.W.J.; Dunlop, P.S.M.; D'Sa, R.; Magee, E.; O'Shea, K.; Dionysiou, D.D.; Byrne, J.A., Solar Photocatalytic Disinfection of Water using Titanium Dioxide Graphene Composites, *Chemical Engineering Journal*, in press.

SYNERGISTIC ACTIVITIES

1. Head of Clean Technology research theme in NIBEC
2. Head of Photocatalysis Research Team in NIBEC
3. Committee Member of the Photochemistry Special Interest Group, Royal Society of Chemistry
4. Member of the UK Semiconductor Photochemistry Network, coordinator for water and air theme.

5. Journal Reviewing for Journal of the American Chemical Society, Applied Catalysis B-Environmental, Applied Catalysis A-General, Catalysis Today, Chemosphere, Environmental Science & Technology, Journal of Advanced Oxidation Technologies, Journal of Materials Science, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Journal of Physical Chemistry B, Journal of Water Research, Solar Energy, Water Research, Electrochemistry Communications.
6. Proposal reviewing for Engineering and Physical Sciences Research Council (EPSRC), U.S. Department of Agriculture, Swiss National Science Foundation, Department of Health (UK), Research Council of Finland, Caprilo Foundation Italy.
7. Teaching on undergraduate and postgraduate engineering courses with modules in environmental engineering, clean technologies and nanotechnology.
8. Outreach projects with local schools (Sentinus R&D projects for schools)

EXTERNAL RESEARCH FUNDING

Contributed to securing around £11 M for Ulster. In the last four years two successful bids to the US-Ireland Collaborative Partnership Initiative peer reviewed by the National Science Foundation (USA). The first successful proposal funded was a collaborative project with the University of Cincinnati, Florida International University and Dublin Institute of Technology. That project ran from 2010 until 2014 and focused on the mechanism of visible light photocatalytic degradation of cyanotoxins in water. The most recent US-Ireland project funded (to start Sept 2014 – official notification from NSF is pending) is a collaboration between Ulster, Tyndall and Northwestern University (USA). This project will focus on the development of novel nanomaterials for the solar driven reduction of carbon dioxide to fuels (£319 k to Ulster from DEL) -Project was ranked number 1 for funding by the NSF panel. Successful in attracting EU Framework funding (FP5, 6 & 7). PI for CEC - Framework 7 – SME Capacities ‘Aquapulse’ project (£328k to Ulster, 2011 -2013). Coordinated a proposal submitted to Horizon2020 Marie Curie ITN-ETN call (April 2014- decision pending). Lead academic on the KTP Programme between the

University of Ulster and Precision Processing Services Ltd (£107 k to Ulster). PI on DEL – RCIF (2009) for a Nanoparticle Research Laboratory (£1,068 k). Strong industrial collaborations with AVX Coleraine Ltd. with three successful bids to Invest Northern Ireland for Research and Development funding, with the most recent grant awarded with Byrne as PI being worth £2 M to Ulster (total cost £4.5 M, pending revised Letter of Offer from Invest NI).

RESEARCH COLLABORATORS IN THE PAST 48 MONTHS:

University of Cincinnati, USA; Florida International University, USA; Dublin Institute of Technology, Ireland; Dublin City University, Ireland; National Environmental Engineering Research Institute, Nagpur India; CIEMAT Plataforma Solar de Almeria, Spain; Universidad Rey Juan Carlos, Spain; Cork Institute of Technology, Ireland; Epilight (SME) Ireland; Unik (SME) Norway; Advanced Materials (SME) Czech Republic; AVX Coleraine, UK (industrial); PPSL (SME) UK;

PHD SUPERVISION AT ULSTER:

A. Davidson, graduated 2003; T.A. McMurray, graduated 2004; J.W.J. Hamilton, graduated 2004; L. McNally, graduated 2007; G.R. Dale, graduated 2009, D. Alrousan, graduated 2009, M. Ahmed, graduated 2009. S. Weber, graduated 2009; C. Sheeran, completed 2010; S. Wadhwa, graduated 2011, A. Simpson, (P/T) due to complete 2015, A. Clarke, successful viva June 2014, Preetam Sharma, due to complete 2016.

POSTDOCTORAL RESEARCH ASSISTANTS AND FELLOWS:

Dr Cathy McCullough (2000-2002), Dr Patrick Dunlop (2002 – 2011), Dr Trudy McMurray (2004-2008), Dr Jeremy Hamilton (2004 to date), Dr Shikha Wadhwa (2011 to 2013), Dr Raechelle D'Sa (2011 to 2013), Dr Thomas Dooher (2012 to date)

A.3 Trabalhos gerados da Tese de Doutorado

Os trabalhos associados a esta tese de doutorado foram:

- Artigo publicado em Journal A1: Da Silva, W.L.; Lansarin, M.A.; Dos Santos, J.H.Z. **Industrial and agroindustrial wastes: Echotechnological approach in the production of supported photocatalysts.** Water Science and Technology 73 (2016) 28-38.

- Artigo publicado em Journal A1: Da Silva, W.L.; Lansarin, M.A.; Dos Santos, J.H.Z.; Livotto, P.R. **Photocatalytic degradation of drugs by supported titania based catalysts produced from petrochemical plant residue.** Powder Technology 279 (2015) 166–172.

- Apresentação de trabalho: Moreno, Y.P.; Da Silva, W.L.; Lansarin, M.A.; Dos Santos, J.H.Z.; Stedile, F.C. **Nanoparticles and mixed-structured silica for preparation of the supported titania catalysts in the photodegradation of rhodamine B dye.** 18º Congresso Brasileiro de Catálise, Porto Seguro-BA, 2015.

- Apresentação de trabalho: Da Silva, W.L.; Lansarin, M.A.; Dos Santos, J.H.Z. **Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica na degradação de fármacos e corante de catalisadores suportados em sílica obtidos a partir de resíduos químicos.** XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis-SC, 2014.

- Apresentação de trabalho: De Franco, M.A.E.; Da Silva, W.L.; Dos Santos, J.H.Z.; Lansarin, M.A.; Bagnara, M. **Degradação fotocatalítica de nicotina em solução aquosa empregando ZnO e TiO₂ comerciais e catalisadores suportados em sílica.** XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis-SC, 2014.

- Artigo publicado em Journal A1: Da Silva, W.L.; Lansarin, M.A.; Dos Santos, J.H.Z.; Stedile, F.C. **The potential of chemical industrial and academic wastes**

as a source of supported photocatalysts. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 393 (2014) 125–133.

- Artigo publicado em Journal A2: De Franco, M.A.E.; Da Silva, W.L.; Dos Santos, J.H.Z.; Lansarin, M.A.; Bagnara, M. **Photocatalytic degradation of nicotine in an aqueous solution using unconventional supported catalysts and commercial ZnO/TiO₂ under ultraviolet radiation.** Science of the Total Environment 494–495 (2014) 97–103.

- Apresentação de trabalho: Da Silva, W.L.; Lansarin, M.A.; Dos Santos, J.H.Z. **Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores suportados em sílica a partir de resíduos químicos.** 17º Congresso Brasileiro de Catálise, Gramado-RS, 2013.

- Artigo submetido em Journal A2: Moreno, Y.P.; Da Silva, W.L.; Lansarin, M.A.; Stedile, F.C.; Radtke, C.; Moncada, E.A.; Dos Santos, J.H.Z.. **Nanoparticles and mixed silicas as supports for the preparation of heterogeneous titania photocatalysts in the degradation of Rhodamine B dye.** New Journal of Chemistry.

- Artigo submetido em Journal A1: Da Silva, W.L.; Lansarin, M.A.; Dos Santos, J.H.Z.; Da Rocha, Z.N.; Pepe, I.M. **Electrochemical and Catalytic studies of supported photocatalyst produced from petrochemical residue in photocatalytic degradation of dexamethasone and guaifenesin drugs.** Water, Air and Soil Pollution.

- Artigo submetido em Journal A1: Da Silva, W.L.; Lansarin, M.A.; Dos Santos, J.H.Z.; Silveira, F. **Photocatalytic degradation of paracetamol and diclofenac sodium by supported titania-based catalysts from petrochemical residue: Effect of doping with magnesium.** Applied Catalysis A: General.

- Artigo submetido em Journal A1: Da Silva, W.L.; Lansarin, M.A.; Dos Santos, J.H.Z. **Agro- and Industrial residues: Potential raw materials for photocatalyst development.** Chemical Engineering Journal.

- Capítulo de livro publicado: Dos Santos, J.H.Z.; Da Silva, W.L.; Moreno, Y.P., Escobar, C.C. **Alternative Approaches in Development of Heterogeneous Titania-based Photocatalyst**. InTech - Open Access Publisher.

- Artigo submetido em Journal A1: Da Silva, W.L.; Dos Santos, J.H.Z.; Byrne, J.A. **Photocatalytic degradation of phenol by supported photocatalyst produced from petrochemical residue**. Catalysis Today.