



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAIANE DOS SANTOS

**DEGRADAÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS EM FOTORREATOR EM BATELADA
EMPREGANDO O CATALISADOR IMOBILIZADO EM COPOS DESCARTÁVEIS
DE POLIPROPILENO**

Recife

2024

RAIANE DOS SANTOS

**DEGRADAÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS EM FOTORREATOR EM BATELADA
EMPREGANDO O CATALISADOR IMOBILIZADO EM COPOS DESCARTÁVEIS
DE POLIPROPILENO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de mestra em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Dr. Luciano Costa Almeida

Coorientadora: Dra. Daniella Carla Napoleão

Recife

2024

Catálogo na fonte
Bibliotecária

S237d

Santos, Raiane dos.

Degradação de corantes têxteis em fotorreator em batelada empregando o catalisador imobilizado em copos descartáveis de polipropileno / Raiane dos Santos. – 2024.

124 f.: il., fig., tab., abrev., siglas e símb.

Orientador: Prof. Dr. Luciano Costa Almeida.

Coorientadora: Profa. Dra. Daniella Carla Napoleão.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2024.

Inclui Referências.

1. Engenharia Química. 2. Dióxido de titânio. 3. Efluente têxtil. 4. Efluente têxtil. 5. Fotocatálise heterogênea. 6. Nanopartículas de ouro. 7. Polipropileno. 8. Ressonância plasmônica. I. Almeida, Luciano Costa (Orientador). II. Napoleão, Daniella Carla (Coorientadora). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2024-73

RAIANE DOS SANTOS

**DEGRADAÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS EM FOTORREATOR EM BATELADA
EMPREGANDO O CATALISADOR IMOBILIZADO EM COPOS DESCARTÁVEIS
DE POLIPROPILENO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico de Tecnologia e Geociências, como requisito para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovado em: 26 / 02 / 2024.

BANCA EXAMINADORA

Participação por Videoconferência

Profa. Dra. Josy Anteveli Osajima Furtini (Examinadora Externa)
Universidade Federal do Piauí

Participação por Videoconferência

Profa. Dra. Otidene Rossiter Sá de Rocha (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Dr. Santiago Arias Henao (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por toda luz, proteção, saúde e sabedoria para ultrapassar as dificuldades que até aqui me angustiam.

Aos meus anjos da guarda por toda luz e proteção em todos os momentos da minha vida.

À minha família por todo o amor e incentivo em toda jornada.

Ao meu orientador Dr. Luciano Costa e coorientadora Dra. Daniella Napoleão, por toda dedicação, paciência e conhecimento transmitido ao longo deste trabalho.

Aos amigos que fiz no Laboratório de Micro Reatores Aplicados à Indústria Química, incluindo o professor, com quem tive o prazer de dividir conhecimento e grandes momentos de alegria. Para os quais, também, pude compartilhar meus momentos de tristezas e angústias. Obrigada pelo suporte, pelo carinho, pelo acolhimento, pelos ouvidos, pelas conversas e pelo café.

Um obrigada com um carinho especial para Evelle e Cecília. Obrigada por todos os fins de semana compartilhados no laboratório e pelos dias que vocês me esperaram, mesmo depois de um dia cansativo. Obrigada pelas conversas, troca, incentivo, pizzas e bolos compartilhados, ajuda na dissertação e, principalmente, as maravilhosas ideias, que enriqueceram meu trabalho. Vocês não irão se livrar de mim, pois agora somos trilheiras (risos).

Enfim, muito obrigada a todos aqueles que passaram por mim e de alguma forma contribuíram para que eu chegasse até aqui.

RESUMO

As indústrias têxteis causam um significativo impacto ambiental devido à emissão de contaminantes, contribuindo para a poluição da água. Para enfrentar esse desafio, a fotocatalise heterogênea emerge como uma solução promissora. Essa tecnologia é fundamentada na utilização de catalisadores, como o TiO_2 . O dióxido de titânio tem sido comumente estudado para fins fotocatalíticos, embora possua atividade limitada pela alta recombinação dos pares lacuna/elétron gerados. Para contornar esta deficiência podem ser utilizadas nanopartículas de metal nobre, como o ouro. Portanto, o presente estudo teve como objetivo analisar a influência das nanopartículas de ouro (NPsAu) na superfície do TiO_2 e investigar a produção de filmes TiO_2/PP para a degradação fotocatalítica de efluentes têxteis. Inicialmente, foram sintetizados fotocatalisadores à base de (0,1% e 1,0%) de ouro e TiO_2 , utilizando os métodos de deposição-precipitação (síntese 1) e deposição por via úmida modificada (síntese 2). Os catalisadores TiO_2 e Au-TiO_2 foram caracterizados por diversas técnicas analíticas instrumentais. A análise de adsorção/dessorção com gás nitrogênio identificou diminuições de 11% a 57% na área superficial em comparação com o precursor TiO_2 . As análises por difração de raios-X (DRX), espectroscopia de refletância difusa (ERD) e microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS) confirmaram a presença das NPsAu na superfície do óxido. A ressonância plasmônica foi visualizada pela técnica de ERD, evidenciando sua contribuição para a absorção de radiação na região do visível. As NPsAu no fotocatalisador 0,1% Au-TiO_2 (síntese 2) desempenharam a função de sumidouros de elétrons, resultando na redução da recombinação dos pares elétron-lacuna. Contrariamente, nos demais materiais sintetizados, as NPsAu atuaram como centros de recombinação, provocando a geração de picos mais intensos no espectro de fotoluminescência (FL). Os testes realizados para avaliar a atividade fotocatalítica na degradação de uma solução de 25 mg.L^{-1} de RB5, em diferentes valores de pH (4, 6 (natural) e 10), sob a influência de radiações artificial, solar natural e visível, indicaram que as NPsAu diminuíram a eficiência da atividade fotocatalítica do TiO_2 . No entanto, o TiO_2 revelou-se um fotocatalisador com grande potencial para aplicação em sistemas fotocatalíticos que empregam a radiação solar natural. Sendo assim, o TiO_2 foi imobilizado através da técnica de *dip-coating*, em suporte de polipropileno, confeccionado a partir de copo descartável reciclado. Os suportes, após serem submetidos a processos físicos e químicos, demonstraram uma excelente afinidade com o óxido, exibindo aderências superiores a 90%. A eficiência fotocatalítica dos sistemas, utilizando o catalisador em pó e imobilizado, foi testada frente a degradação da solução de 25 mg.L^{-1} de RB5 no reator em batelada, sendo observados os efeitos: do pH do meio, concentração de catalisador e da fonte de radiação. O estudo do pH revelou a grande influência da adsorção nos processos fotocatalíticos, sendo esse fenômeno favorecido em pHs ácidos. Foi obtida uma degradação de 93% para o sistema em pó sob pH 6 e exposição à radiação solar artificial no período de 30 min. Para os sistemas imobilizados, a eficiência de degradação foi de 72%, obtida sob pH 10 com radiação *sunlight* no tempo de 60 min. A concentração de catalisador de 0,5 mg.L^{-1} conduziu aos melhores resultados para os dois sistemas estudados. Os dados experimentais ajustaram-se bem ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Langmuir-Hinshelwood ($R^2 \geq 0,96$). Por fim, a reutilização dos filmes provocou a redução da eficiência (57,5%) após o quarto ciclo. A partir dos resultados alcançados, pode-se afirmar que os filmes de TiO_2 mostraram eficácia na degradação do RB5, representando uma opção promissora para o tratamento de efluentes têxteis.

Palavras-chave: dióxido de titânio; efluente têxtil; fotocatalise heterogênea; nanopartículas de ouro; polipropileno; ressonância plasmônica.

ABSTRACT

Textile industries cause a significant environmental impact due to the emission of contaminants, contributing to water pollution. To address this challenge, heterogeneous photocatalysis emerges as a promising solution. This technology is based on the use of catalysts, such as TiO_2 . Titanium dioxide has been commonly studied for photocatalytic purposes, although its activity is limited by the high recombination of the gap/electron pairs generated. To overcome this deficiency, noble metal nanoparticles, such as gold, can be used. Therefore, the present study aimed to analyze the influence of gold nanoparticles (NPsAu) on the surface of TiO_2 and to investigate the production of TiO_2/PP films for the photocatalytic degradation of textile effluents. Initially, photocatalysts based on (0.1% and 1.0%) gold and TiO_2 were synthesized, using the methods of deposition-precipitation (synthesis 1) and modified wet deposition (synthesis 2). The TiO_2 and Au- TiO_2 catalysts were characterized by several instrumental analytical techniques. Adsorption/desorption analysis with nitrogen gas identified a possible agglomeration of the nanoparticles, resulting in decreases of 11% to 57% in surface area compared to the TiO_2 precursor G5. X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance spectroscopy (DRS) and scanning electron microscopy coupled to energy dispersive spectroscopy (SEM/EDS) confirmed the presence of NPsAu on the oxide surface. Plasmon resonance was visualized by the ERD technique, evidencing its contribution to the absorption of radiation in the visible region. The NPsAu in the 0.1%Au- TiO_2 photocatalyst (synthesis 2) performed the function of electron sinks, resulting in the reduction of electron-gap pair recombination. On the contrary, in the other synthesized materials, the NPsAu acted as recombination centers, causing the generation of more intense peaks in the photoluminescence (FL) spectrum. The tests performed to evaluate the photocatalytic activity in the degradation of solution 25 mg.L^{-1} of RB5, at different pH values (4, 6 (natural) and 10), under the influence of artificial, natural solar and visible radiation, indicated that NPsAu decreased the efficiency of TiO_2 photocatalytic activity. However, TiO_2 proved to be a photocatalyst with great potential for application in photocatalytic systems that employ natural solar radiation. Thus, the TiO_2 was immobilized through the dip-coating technique, in a polypropylene support, made from recycled disposable cups. The supports, after being subjected to physical and chemical processes, demonstrated an excellent affinity with the oxide, exhibiting adhesions greater than 90%. The photocatalytic efficiency of the systems, using the powder and immobilized catalyst, was tested against the degradation of the solution 25 mg L^{-1} of RB5 in the batch reactor, and the following effects were observed: of the pH of the medium, catalyst concentration and radiation source. The pH study revealed the great influence of adsorption on photocatalytic processes, and this phenomenon is favored in acidic pHs. A degradation of 93% was obtained for the powder system under pH 6 and exposure to artificial solar radiation in the period of 30 min. For the fixed systems, the degradation efficiency was 72%, obtained under pH 10 with sunlight radiation at 60 min. The catalyst concentration of 0.5 mg.L^{-1} led to the best results for the two systems studied. The experimental data fit well with the pseudo-first-order kinetic model of Langmuir-Hinshelwood ($R^2 \geq 0.96$). Finally, the reuse of the films caused a reduction in efficiency (57.5%) after the fourth cycle. From the results achieved, it can be stated that TiO_2 films showed efficacy in the degradation of RB5, representing a promising option for the treatment of textile effluents.

Keywords: titanium dioxide; textile effluent; heterogeneous photocatalysis; gold nanoparticles; polypropylene; plasmonic resonance.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Cadeia agroindustrial têxtil.....	20
Figura 2 – Estrutura molecular do corante preto reativo 5.....	24
Figura 3 – Mecanismo de fotocatalise em um semiconductor.....	28
Figura 4 – Estrutura cristalina do TiO ₂	30
Figura 5 – Ilustração esquemática da excitação LSPR em NPsAu.....	32
Figura 6 – Possível mecanismo de reação do AuNPs-TiO ₂ para a degradação de corantes azo sob irradiação de luz ultravioleta.....	33
Figura 7 – Estrutura de banda para metais nobres e semicondutores antes do contato/após o contato.....	33
Figura 8 – Possível mecanismo de reação do Au-TiO ₂ para a degradação de corantes azo sob irradiação de luz visível.....	34
Figura 9 – Reação de polimerização do Polipropileno.....	38
Figura 10 – Esquema do fotorreator.....	53
Figura 11 – Esquema de preparação do suporte.....	57
Figura 12 – Esquema de preparação do filme fotocatalítico.....	58
Figura 13 – Imagem dos catalisadores TiO ₂ e Au-TiO ₂ sintetizados.....	63
Figura 14 – Varredura espectral em espectrofotômetro UV/VIS realizada em uma suspensão de NPsAu.....	64
Figura 15 –Isotermas de adsorção/dessorção e distribuição dos tamanhos dos poros.....	65
Figura 16 – Resultados da análise de DRX para os fotocatalisadores TiO ₂ e Au-TiO ₂	67
Figura 17 – Resultado da análise de DRX para o catalisador 1,0%Au-TiO ₂ (síntese 1)....	68
Figura 18 – Resultados da análise de ERD para os fotocatalisadores em pó.....	70
Figura 19 – Gráfico de Touc para determinação dos <i>band gaps</i> dos fotocatalisadores....	72
Figura 20 – Análise de MEV/EDS para os catalisadores Au-TiO ₂	74
Figura 21 – Resultados da análise de fotoluminescência.....	75
Figura 22 – cinética de degradação do corante RB5 pelos fotocatalisadores de TiO ₂ e Au-TiO ₂ sintetizados.....	77
Figura 23 – Degradação do corante RB5 pelos fotocatalisadores de TiO ₂ e Au-TiO ₂ sintetizados sob exposição à radiação solar natural.....	79
Figura 24 – Efeito da concentração de <i>scavengers</i> na reação de fotodegradação do corante RB5 sob radiação solar artificial.....	81

Figura 25 – Teste de scavenger para os fotocatalisadores TiO_2 e Au-TiO_2 sob radiação solar artificial e visível.....	82
Figura 26 – Mecanismo de degradação fotocatalítica do corante RB5 pelos fotocatalisadores fotoativado por radiação solar (artificial ou natural)	84
Figura 27 – Mecanismo de degradação fotocatalítica do corante RB5 pelos fotocatalisadores fotoativado por radiação visível.....	84
Figura 28 – Ângulo de contato para os filmes de PP	86
Figura 29 – Ângulo de contato entre os filmes de TiO_2/PP e solução de RB5.....	87
Figura 30 – Progressão do aumento de massa após os ciclos de recobrimento.....	88
Figura 31 – Imagens dos filmes de PP com diferentes cargas de fotocatalisador.....	89
Figura 32 – Resultados da análise de ERD para o filme fotocatalítico.....	91
Figura 33 –Isotermas de adsorção/dessorção e distribuição dos tamanhos dos poros do filme TiO_2/PP	92
Figura 34 – Efeito do pH da solução do corante RB5 na atividade fotocatalítica do TiO_2 , utilizando $C_{\text{TiO}_2} = 0,5\text{g.L}^{-1}$, $C_{\text{RB5}} = 25\text{ mg.L}^{-1}$	94
Figura 35 – Efeito da concentração de catalisador no meio na atividade fotocatalítica do TiO_2 , utilizando pH 6 (sistemas em pó) e pH 10 (sistemas imobilizado), ambos partindo de uma concentração de corante de 25 mg.L^{-1}	96
Figura 36 - Cinética de fotodegradação, ajuste ao modelo L-H e espectro UV/VIS da solução de 25 mg.L^{-1} de RB5 a pH 6 utilizando o TiO_2 em pó na presença de diferentes fontes de radiação.....	99
Figura 37 - Cinética de fotodegradação, ajuste ao modelo L-H e espectro UV/VIS da solução de 25 mg.L^{-1} de RB5 a pH 10 utilizando o TiO_2 imobilizado na presença de diferentes fontes de radiação.....	100
Figura 38 – Incidência da radiação UV (UV-A e UV-B) e visível das fontes de luz <i>sunlight</i> natural (sol) e artificial (lâmpada).....	101
Figura 39 – Estudo reuso do fotocatalisador imobilizado (TiO_2/PP) em 4 ciclos consecutivos com os testes nas condições: filmes de PP com cobertura de 1 mg.cm^2 de TiO_2 , partindo de uma solução 25 mg.L^{-1} de RB5 a pH 10 e irradiado com a lâmpada <i>sunlight</i>	103
Figura 40 – Filme de TiO_2/PP após o 4º ciclo de uso.....	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Potenciais de redução padrão de oxidantes relevantes.....	26
Tabela 2 - Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.....	27
Tabela 3 – Estudos que utilizam polímeros como suportes fotocatalíticos.....	36
Tabela 4 – Características do polipropileno comercial.....	39
Tabela 5 – Estudos desenvolvidos com o PP sendo utilizado como suporte fotocatalítico para o TiO ₂	40
Tabela 6 - Reagentes utilizados durante a execução da pesquisa.....	47
Tabela 7 – Concentrações das soluções dos sequestrantes utilizadas para diluir a solução de RB5 50 mg.L ⁻¹	56
Tabela 8 – Rendimento das sínteses dos catalisadores de npsAu-TiO ₂	62
Tabela 9 – Dados obtidos a partir da análise de adsorção/dessorção do gás nitrogênio...	66
Tabela 10 – Tamanho médio dos cristalitos determinados através da equação de Scherrer.....	69
Tabela 11 – Valores dos <i>band gaps</i> calculados juntamente com os coeficientes de determinação das regressões lineares.....	72
Tabela 12 – Percentuais de remoção do corante RB5 alcançados pelos catalisadores.....	80
Tabela 13 – Aderência dos filmes de TiO ₂ no suporte de polipropileno.....	90
Tabela 14 – Efeito do pH da solução do corante RB5 na atividade fotocatalítica do TiO ₂ , utilizando uma concentração de 0,5g.L ⁻¹ e partindo de uma concentração de corante de 25 mg.L ⁻¹	95
Tabela 15 – Degradação do corante RB5 utilizando TiO ₂ sob a condição em pó e imobilizado, utilizando as condições de C _{TiO2} = 0,5 g.L ⁻¹ , C _{RB5} = 25 mg.L ⁻¹ e pH = 6 para os sistemas em pó e pH = 10 para sistemas imobilizados.....	96
Tabela 16 – Constantes cinéticas, para as reações com TiO ₂ em pó e imobilizado em PP sob irradiação com luz solar artificial, solar natural e luz visível, obtidas pelo ajuste ao modelo de Langmuir-Hinshelwood.....	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil

ADS – Adsorção

BC – Banda de condução

BET - *Brunauer-Emmett-Teller*

BV – Banda da valência

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COT – Carbono orgânico total

CPRH – Agência Estadual de Meio Ambiente

DBO – Demanda bioquímica de oxigênio

DEGRAD – Degradação fotocatalítica

DEQ – Departamento de Engenharia Química

DFT – Teoria da densidade funcional

DNA – Ácido desoxirribonucleico

DO – Densidade óptica

DQO – Demanda química de oxigênio

DRX – Difração de raios X

ERD – Espectroscopia de refletância difusa

ETE – Estação de tratamento de efluentes

FL – Espectroscopia de fotoluminescência

h^+_{BV}/e^-_{BC} – Lacuna/elétron

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

LabSiNaP – Laboratório de Sínteses de Nanoestruturas Aplicadas

L-H – Langmuir-Hinshelwood

LSPR – Ressonância plasmônica de superfície localizada

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MEV/EDS – Microscopia eletrônica de varredura acoplado a espectroscopia de energia dispersiva

NPsAu – Nanopartículas de ouro

NPs – Nanopartículas

ONU – Organização das Nações Unidas

PDMS – Polidimetilsiloxano de silicone

PET - Politereftalato de etileno

pH – Potencial hidrogeniônico

pKa – Potencial de dissociação

POA – Processos oxidativos avançados

PP – Polipropileno

PS – Poliestireno

PZC – Ponto de carga zero

RB5 – *Reactive Black 5*

UFPE – Universidade Federal de Pernambuco

UV – Ultravioleta

UV/VIS – Ultravioleta e visível

VIS – Visível

μRAIQ – Micro Reatores Aplicados à indústria Química

LISTA DE SÍMBOLOS

	Unidade
%Aderência – Aderência em porcentagem do TiO ₂ ao suporte	%
A – Constante de proporcionalidade	-
c – Velocidade da luz	m.s ⁻¹
C _A – Concentração de corante no sistema após um tempo reacional	mg.L ⁻¹
C _{A0} – Concentração inicial	mg.L ⁻¹
C _i – Concentração inicial de corante	mg.L ⁻¹
C _{TiO2} – Concentração de fotocatalisador	mg.L ⁻¹
D – Tamanho médio dos cristalitos na direção do plano de difração	Å
E _g – Energia de <i>bandgap</i>	-
F(R) – Função Kubelka-Munk	-
h – Constante de Planck	eV.s
k – Constante cinética de pseudo-primeira ordem	min ⁻¹
K – Constante de forma	-
K _L – Constante de adsorção de Langmuir	L.mg ⁻¹
K _{LH} – Constante de taxa de reação	mg(L.min) ⁻¹
m _f – Massa final do filme após o teste	g
m _i – Massa inicial do filme com TiO ₂ antes do teste	g
m _{TiO2} – Massa de TiO ₂ depositada sobre o suporte	g
R ² - Coeficiente de regressão linear	-
t – Tempo de reação	min
V _{RB5} – Volume da solução de corante	mL
β – Largura a meia altura (FWHM) do pico de difração	-
θ – Ângulo de difração	-
λ – Comprimento de onda	m
ν – Frequência do fóton	s ⁻¹

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEORICA.....	19
2.1	INDÚSTRIA TÊXTIL.....	19
2.2	CORANTE.....	21
2.2.1	Corantes reativos.....	23
2.3	LEGISLAÇÃO AMBIENTAL APLICADA A EFLUENTES TÊXTEIS.....	24
2.4	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	26
2.4.1	Fotocatálise heterogênea.....	28
2.5	DÍÓXIDO DE TITÂNIO.....	30
2.6	DEPOSIÇÃO DE METAIS NOBRES NA SUPERFÍCIE DE FOTOCATALISADORES	31
2.7	FOTOCATALISADOR ESTRUTURADO	35
2.8	POLIPROPILENO.....	37
2.8.1	Polipropileno como suporte estruturado.....	39
2.8.2	Polipropileno e o meio ambiente.....	42
2.9	TÉCNICAS DE RECOBRIMENTO DE SUPORTE.....	43
2.10	ESTUDO CINÉTICO.....	45
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
3.1	REAGENTES.....	47
3.2	SÍNTESE DOS FOTOCATALISADORES NPsAu-TiO ₂	48
3.2.1	Síntese 1: deposição por precipitação.....	48
3.2.2	Síntese 2: impregnação por adsorção.....	49
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES Au-TiO ₂ e TiO ₂	50
3.3.1	Técnica de adsorção/dessorção com gás nitrogênio.....	50
3.3.2	Difração de raios X.....	51
3.3.3	Espectroscopia de refletância difusa.....	51
3.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado a Espectroscopia de energia dispersiva.....	52
3.3.5	Espectroscopia de fotoluminescência.....	52
3.3.6	Estudo fotocatalítico.....	52
3.3.6.1	Fotorreator.....	53
3.3.6.2	Avaliação fotocatalítica em diferentes pHs.....	54

3.3.7	Elucidação de espécies radicais envolvidas através de reações de captura (Teste scavenger).....	55
3.4	PROCEDIMENTO DE IMOBILIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR.....	56
3.5	CARACTERIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR TiO₂ IMOBILIZADO EM PP	58
3.5.1	Recobrimento e teste da capacidade de aderência.....	58
3.5.2	Ângulo de contato.....	59
3.5.3	Espectroscopia de refletância difusa.....	59
3.5.4	Técnica de adsorção/dessorção com gás nitrogênio.....	59
3.6	ESTUDO DAS CONDIÇÕES IDEAIS PARA AS REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS E COMPARANDO O TiO₂ EM SUSPENSÃO E IMOBILIZADO EM FILMES DE POLIPROPILENO.....	60
3.6.1	Estudo do pH da solução do corante.....	60
3.6.2	Estudo da concentração de catalisador no meio.....	60
3.7	ESTUDO CINÉTICO.....	61
3.8	REUTILIZAÇÃO DO FILME FOTOCATALÍTICO TiO₂/PP.....	61
4	RESULTADOS.....	62
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES Au-TiO₂ e TiO₂.....	62
4.1.1	Espectrofotometria de UV/VIS.....	63
4.1.2	Técnica de adsorção/dessorção com gás nitrogênio.....	64
4.1.3	Difração de raios X.....	67
4.1.4	Espectroscopia de refletância difusa.....	69
4.1.5	Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado a Espectroscopia de energia dispersiva.....	73
4.1.6	Espectroscopia de fotoluminescência.....	75
4.1.7	Avaliação fotocatalítica dos fotocatalisadores Au-TiO₂ e TiO₂	76
4.1.8	Elucidação de espécies radicais envolvidas através de reações de captura (Teste scavenger).....	81
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR TiO₂ IMOBILIZADO EM PP.....	86
4.2.1	Ângulo de contato.....	86
4.2.2	Análise de recobrimento e teste da capacidade de aderência.....	87
4.2.3	Espectroscopia de refletância difusa.....	90

4.2.4	Técnica de adsorção/dessorção com gás nitrogênio.....	92
	ESTUDO DAS CONDIÇÕES IDEAIS PARA AS REAÇÕES	
4.3	FOTOCATALÍTICAS E COMPARANDO O TIO ₂ EM SUSPENSÃO E	
	IMOBILIZADO EM FILMES DE POLIPROPILENO.....	93
4.3.1	Estudo do pH da solução de corante	93
4.3.2	Estudo da concentração de catalisador no meio.....	96
4.4	ESTUDO CINÉTICO.....	98
4.5	REUTILIZAÇÃO DO FILME FOTOCATALÍTICO TiO ₂ /PP.....	102
5	CONCLUSÃO.....	105
	REFERÊNCIAS	107

1 INTRODUÇÃO

O consumo de água pelos setores industriais juntamente com o crescimento demográfico tem comprometido a disponibilidade da água de boa qualidade. Além disso, anualmente, milhões de toneladas de esgotos domésticos e industriais são lançados no meio ambiente sem receber o devido tratamento, o que torna ainda mais necessário a proteção das reservas de águas existentes (Selvam *et al.*, 2022; Elbadawy *et al.*, 2023).

Neste contexto, a indústria têxtil se tornou uma das principais fontes de poluição da água a nível mundial por conta de suas águas residuais. Este setor consome grandes volumes de água em sua cadeia produtiva (100-200 L de água/kg de tecido processado) e consequentemente gera grandes volumes de efluentes líquidos altamente complexos, assumindo, portanto, a responsabilidade por 20% da poluição hídrica mundial causadas pelo setor industrial (Dihom *et al.*, 2022).

Atualmente, a indústria têxtil lida com mais de 50% dos mais de 10.000 tipos de corantes disponíveis no mercado. Dentre os corantes mais utilizados por ela estão os corantes contendo o cromóforo azo ($-N=N-$), que compõem mais de 70% dos corantes sintéticos fabricados anualmente. Estas substâncias quando presentes nos rios impactam diretamente na sua estética e principalmente na sobrevivência da biota que habita esse ambiente, isso porque a coloração intensa dos rios, causados por esses compostos, dificulta a atividade fotossintética da flora presente e, consequentemente reduz o oxigênio dissolvido no meio aquático. Além disso, a degradação natural desses corantes pode produzir substâncias tóxicas (cancerígenas e mutagênicas) (Khan *et al.*, 2021; Oyetade *et al.*, 2022).

Existem diversas abordagens convencionais para o tratamento de corantes têxteis na água, incluindo métodos físicos e biológicos, precipitação química, adsorção, ozonização, osmose reversa, filtração, coagulação e incineração. No entanto, cada método de tratamento apresenta desvantagens específicas, como alto consumo de energia, custos elevados e a produção de poluentes secundários (Shathy *et al.*, 2022). Além disso, para dar durabilidade às cores das roupas os corantes do tipo azo são desenvolvidos para resistir ao desbotamento, possuindo resistência à água, sabão, exposição ao sol, produtos químicos e agentes microbiológicos, o que resulta na grande resistência desses corantes aos métodos comuns de tratamento (Dai *et al.*, 2018).

Visando contornar estes problemas, técnicas que oxidem todos os corantes sintéticos de forma não seletiva, eficientes e viáveis economicamente vêm sendo utilizadas (Chen *et al.*, 2022; Bessy *et al.*, 2022; Sharma *et al.*, 2023). Neste cenário, os processos oxidativos avançados

(POA) têm sido alvo de pesquisas voltadas para degradação não seletiva dos corantes com cromóforo azo (Kodavatiganti; Bhat; Gogate, 2021). A tecnologia POA se baseia na geração de espécies altamente reativas, capazes de oxidar compostos orgânicos (Oyetade *et al.*, 2022). Dentro desta tecnologia, pode-se destacar a fotocatalise heterogênea, devido a sua eficiência na degradação de contaminantes orgânicos (Bessy *et al.*, 2022).

A fotocatalise é fundamentada na ativação do catalisador por meio de uma fonte de radiação eletromagnética. A energia absorvida pela radiação é capaz de induzir uma transição eletrônica, resultando na geração de portadores de carga (h^+_{BV}/e^-_{BC}). Esses portadores têm a capacidade de gerar radicais reativos, os quais, por sua vez, desencadeiam reações de oxirredução, que auxiliam na degradação de compostos orgânicos (Sharma *et al.*, 2023).

Diferentes fotocatalisadores são estudados, no entanto, o dióxido de titânio (TiO_2) é o material comumente utilizado. Esta preferência se dá pela sua estabilidade química, atividade fotocatalítica, não toxicidade, facilidade de produção e preço relativamente mais baixo (Verma *et al.*, 2022). Todavia, a sua atividade fotocatalítica é limitada devido a sua ampla energia de banda e rápida recombinação dos pares lacuna/elétron gerados (Shathy *et al.*, 2022). Para contornar esta deficiência pode-se utilizar nanopartículas (NPs) de metal nobre, como o ouro (Au), que possibilitem banda de ressonância plasmônica de superfície localizada na região do visível e funcionem como sumidouro de elétrons, diminuindo assim a recombinação dos portadores de cargas (Das *et al.*, 2020; Elbadawy *et al.*, 2023).

Quanto à disposição do semicondutor no meio reacional fotocatalítico, a forma imobilizada em matrizes sólidas vem atraindo maior atenção, devido à facilidade de manuseio e a inexistência de outra etapa para separá-lo, diferentemente quando é colocado em suspensão no meio reacional (Dufner *et al.*, 2023). Considerando isso, vários suportes fotocatalíticos foram testados ao longo dos anos e materiais poliméricos (polipropileno, polimetilmetacrilato, polietileno, polidimetilsiloxano de silicone, acetato de polivinila) apresentaram diversas vantagens, dentre elas flexibilidade, praticidade e preço baixo (El-Mekkawi *et al.*, 2020; Hanif *et al.*, 2023; Gomes *et al.*, 2022; Sacco *et al.*, 2021).

É devido também as características citadas acima, que grandes volumes de resíduos plásticos têm sido produzidos, consumidos e depois descartados de forma errônea no meio ambiente. Pode-se citar, como exemplo, os copos descartáveis, que segundo pesquisas têm utilização diária de aproximadamente 720 milhões de unidades, do qual, grande parcela tem como destino os mares e oceanos (Recife, 2021). O polipropileno (PP) entra nessa discussão por ser um polímero termoplástico muito utilizado na produção de copos descartáveis devido as suas propriedades térmicas, químicas e elétricas (Gedelplásticos, 2021). Portanto,

considerando as características dos polímeros e a sustentabilidade, o copo descartável de polipropileno demonstra ótima aplicabilidade como suporte para preparação dos filmes fotocatalíticos

Diante do exposto, o presente trabalho tem como objetivo desenvolver catalisadores à base de TiO_2 e nanopartículas de ouro (NPsAu) para a degradação fotocatalítica do corante têxtil preto reativo 5 (RB5) com posterior imobilização do fotocatalisador em suporte polimérico. Para tanto, foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar fotocatalisadores de NPsAu- TiO_2 utilizando os métodos de deposição por precipitação e impregnação por via úmida modificada, variando a concentração de ouro em 0,1 e 1,0%;
- Analisar os efeitos das nanopartículas de ouro na superfície do TiO_2 , através das análises instrumentais (adsorção/dessorção com gás nitrogênio, DRX, ERD, MEV/EDS, espectroscopia de fotoluminescência), e a influência no processo fotocatalítico;
- Preparar filmes fotocatalíticos sobre o suporte de polipropileno (copos descartáveis) utilizando a técnica *dip-coating*;
- Caracterizar os filmes fotocatalíticos via ângulo de contato entre o suporte e o dióxido de titânio, teste de aderência, adsorção/dessorção com gás nitrogênio, ERD);
- Estudar a influência do pH, a concentração de catalisador e da fonte de radiação pelo acompanhamento cinético da fotodegradação do corante RB5, tanto no fotocatalisador em suspensão quanto imobilizado;
- Estudar a cinética de fotodegradação do RB5 utilizando o modelo de pseudo-primeira ordem de Langmuir Hinshelwood;
- Avaliar a reutilização dos filmes fotocatalíticos na degradação do corante RB5 utilizando radiação solar artificial.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A água é um componente indispensável nas atividades biológicas dos seres vivos e, portanto, essencial para a manutenção da vida no planeta. Apesar de ser um recurso renovável e abundante, compreendendo aproximadamente 70% da superfície do planeta Terra, tem-se que apenas 0,003% de toda água está acessível e adequada ao consumo dos seres vivos (Brasil, 2021; Júnior, 2021). Essa dificuldade de acesso, juntamente com o aumento populacional aliada ao consumo não consciente e ao uso de forma desenfreada pelos setores industriais tem comprometido a quantidade e a qualidade dos recursos hídricos (Estender; Pinheiro, 2015). A Organização das Nações Unidas (ONU), durante os últimos anos, vem relatando o aumento do consumo de água doce no mundo e os milhões de toneladas de esgotos residuais e industriais que são lançados aos corpos hídricos sem os devidos tratamentos, poluindo e contribuindo para a escassez de água com qualidade neste século (ONU, 2017, 2021).

A água é largamente utilizada no processo produtivo, fazendo com que o setor industrial seja o segundo maior consumidor deste recurso, respondendo por 19% do consumo mundial, perdendo apenas para agricultura, atividade responsável por 69% de todo o consumo (ONU, 2021). A água faz parte de todos os estágios dos processamentos industriais, que vão desde a utilização como matéria-prima até a geração de energia, dependendo da tipologia da indústria e da tecnologia implantada, o efluente gerado pode contaminar em larga escala os recursos hídricos causando sérios prejuízos aos ecossistemas (Brasil, 2005).

Nesse cenário, destaca-se o setor têxtil, que utiliza grandes quantidades de água em sua cadeia produtiva e conseqüentemente gera grandes volumes de efluentes líquidos contendo compostos orgânicos e inorgânicos (Ambigadevi *et al.*, 2021). A diversidade de tecnologias, máquinas e matérias-primas (fibras e produtos químicos) durante o processamento têxtil gera efluente líquido com composição complexa, altamente colorido e com valores de pH, capazes de impactar de forma negativa todo o ecossistema (Jegatheesan *et al.*, 2016).

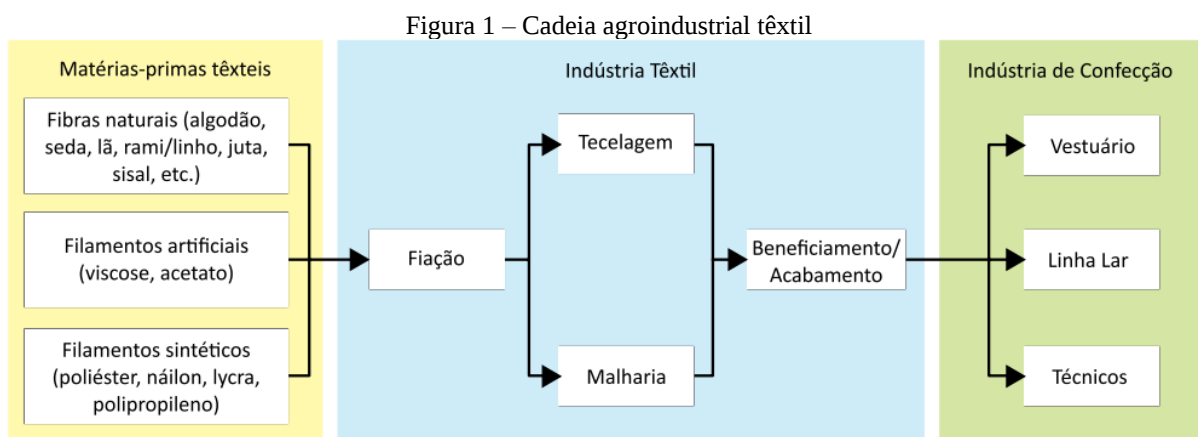
2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

O setor têxtil, devido ao seu dinamismo, provocado pelos constantes lançamentos, é uma das principais fontes de economia de países como China, Índia, Paquistão, Brasil, Bangladesh e Malásia (Kishor *et al.*, 2021). Mundialmente, as indústrias têxteis são responsáveis pela geração de 120 milhões de empregos diretos e sua quota de mercado global

atinge cerca de US \$ 2.000 bilhões. É aguardado que essa participação do mercado alcance o valor de 2,6 trilhões em 2025, impulsionado pela grande demanda e do aumento do poder de compra (Kumar, 2018).

De acordo com os dados gerais, referentes ao ano de 2019, divulgados pela Associação Brasileira da Indústria Têxtil e da Confecção (ABIT), o setor têxtil representa 11,0% dos empregos no país, com 1,5 milhão de empregos diretos e 8 milhões de empregos indiretos; sendo, portanto, o segundo maior empregador da indústria de transformação, perdendo apenas para os setores alimentícios e de bebidas juntos (ABIT, 2021). Formada por 25,5 mil empresas formais, concentradas nas regiões Sudeste (52,2%), Sul (28,3%) e Nordeste (15,6%) do Brasil, essa indústria foi responsável pela produção média de 2,04 milhões de toneladas de materiais têxteis e 9,04 bilhões de peças confeccionadas em 2019 (Menegon; Poli; Mazzioni, 2018; ABIT, 2021). Esses números fizeram com que o Brasil ocupasse a quinta posição no ranking mundial entre os maiores produtores de materiais têxteis e a quarta posição mundial de peças do vestuário (Cavalcanti, 2021).

A cadeia de produção têxtil é constituída basicamente por 3 etapas: fiação (fios), tecelagem/malharia e beneficiamento (tinturaria, estamparia, lavanderia). A Figura 1 apresenta um fluxograma desta cadeia (Junior, 2019).



Fonte: Junior (2019).

Conforme pode ser observado na Figura 1, o fio é produzido nas fábricas de fiação a partir das fibras têxteis (naturais ou sintéticas). Após a obtenção, o fio segue para a tecelagem e/ou malharia, responsável pela produção de tecidos planos ou malhas, a depender da disposição dos fios. Posteriormente, os tecidos/malhas são enviados para a etapa de beneficiamento/acabamento, que tem como objetivo preparar os produtos têxteis para o processo de confecção melhorando o seu aspecto visual, podendo utilizar processos de

tingimento, estamparia, alvejamento, acabamento, entre outros (Milnitz; Luna, 2017). Com toda essa atividade industrial as indústrias têxteis apresentam um alto potencial poluidor.

O grau de poluição desse setor está vinculado ao grande consumo de água, bem como ao elevado volume de águas residuárias gerado com alta toxicidade. A indústria têxtil utiliza cerca de 80-150 L para produzir 1 kg de tecido e chega a descarregar por dia, nos corpos receptores, cerca de 1000 a 3000 m³ de efluentes líquidos para a produção de 12-20 toneladas de produtos têxteis (Hassaan; Nemr, 2017). Os processos de tingimento e lavagem são os maiores consumidores de água no processo e responsáveis pelo alto volume gerado de efluentes líquidos coloridos e de composição variada (Pizato *et al.*, 2017).

Por apresentar uma composição complexa, contendo compostos aromáticos, corantes e alguns metais pesados, esses efluentes industriais podem causar diversas alterações significativas nos corpos receptores, percebidos após avaliar impactos negativos em diferentes parâmetros físico-químicos, tais como, carbono orgânico total (COT), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), sólidos suspensos, salinidade, cor, pH e até apresentar compostos orgânicos recalcitrantes (Bharagava, 2019; Kishor *et al.*, 2021). Esses efluentes podem ainda provocar efeitos adversos à saúde dos seres vivos (mutagênicos e cancerígenos), dificultar o processo de fotossíntese das plantas aquáticas e tornar o solo infértil, comprometendo a fauna e flora do ambiente (Kishor *et al.*, 2021).

A maior problemática desses efluentes é a coloração intensa provocada pelas substâncias corantes. Estima-se que de 12 a 14% dos corantes têxteis são descartados mundialmente no efluente devido à sua má fixação a fibra (Wielewski *et al.*, 2020). Segundo Samsami *et al.* (2020), a indústria têxtil, disparadamente, é o setor que mais descarta substâncias coloridas no meio ambiente (54%), seguida pela indústria de tingimento, responsável por 21% dos efluentes descartados, a indústria de papel e celulose com a contribuição de 10%, curtumes e tintas com 8%, e por último, representando 7% do descarte mundial, a indústria de fabricação de corantes. Dentre as matérias-primas utilizadas em uma indústria têxtil, os corantes merecem destaque, pelo nível de contaminação que podem causar às matrizes aquáticas.

2.2 CORANTE

Atualmente, são comercializados mais de 100.000 corantes e sua produção gira em torno de 8×10^5 toneladas por ano, sendo aplicados em uma ampla variedade de indústrias, como de alimentos, têxtil, borracha, plástico, papel, cosméticos. No processo têxtil são utilizados, aproximadamente, 10 mil tipos de corantes (Hassaan; Nemr, 2017; Kang *et al.*, 2020).

Corantes são substâncias orgânicas naturais ou sintéticas que apresentam coloração ou fluorescência, capazes de conferir cor ao substrato a partir da absorção seletiva da luz (Zanoni; Yamanaka, 2016). Estes compostos devem apresentar cor uniforme, afinidade à fibra, bem como resistência às substâncias químicas, à luz, e à fricção (Guaratini; Zanoni, 2000).

As moléculas dos corantes se fixam às fibras por ligações químicas (iônicas ou covalentes) ou por interações intermoleculares (Forças de Van der Waals e ligação de Hidrogênio) (Guaratini; Zanoni, 2000) e são compostas por 3 componentes estruturais: cromóforo, auxocromo e a matriz. O cromóforo representa o centro ativo da molécula e por apresentar em sua estrutura ligações duplas conjugadas permitem a absorção de luz e, conseqüentemente, conferência de cor ao corante. Esse grupo é composto principalmente por grupos funcionais, como nitro ($-\text{NO}_2$), azo ($-\text{N}=\text{N}-$), nitroso ($-\text{N}=\text{O}$), tiocarbonil ($-\text{C}=\text{S}$), carbonil ($-\text{C}=\text{O}$), alcenos ($-\text{C}=\text{C}-$), anéis quinoides ($\text{N}=(\text{C}_6\text{H}_4)=\text{N}$). O auxocromo é responsável pela fixação do corante à fibra, além de determinar sua solubilidade em água. Estes são representados por carboxila ($-\text{CO}_2\text{H}$), amino ($-\text{NH}_2$), sulfônico ($-\text{SO}_3\text{H}$) e hidroxila ($-\text{OH}$). A matriz corresponde aos outros grupos funcionais que também fazem parte da estrutura molecular, principalmente grupos com anéis aromáticos (benzeno, antraceno, naftaleno, perileno) (Benkhaya; Rabet; Harfi, 2020; Sharma; Sharma; Soni, 2021).

Os corantes contendo o cromóforo azo se destacam, representando 70% da totalidade dos corantes sintéticos (Berradi *et al.*, 2019). Essa classe é extensivamente utilizada pela indústria têxtil por ser de baixo custo e de fácil produção (Srinivasan; Sadasivam, 2021). Essa classe é caracterizada pela presença de uma insaturação entre nitrogênios ($-\text{N}=\text{N}-$) (Miyashiro *et al.*, 2021). São substâncias aromáticas e devido a sua estrutura complexa conseguem resistir ao tempo, à luz solar, à ação de microrganismos e aos diversos produtos químicos, permanecendo no meio ambiente por aproximadamente 50 anos. (Cruz *et al.*, 2016; Afrin *et al.*, 2021). Além disso, a degradação desses corantes no meio ambiente pode gerar substâncias classificadas como tóxicas e cancerígenas, como, por exemplo, as aminas, originadas a partir da clivagem redutiva das ligações azo (Zeng *et al.*, 2021; Kalaiarasan *et al.*, 2021; Afrin *et al.*, 2021). Alguns dessas substâncias formadas são: 2-naftilamina, 4-bifenilamina, Benzidina, N,N-Bis(2-cloroetil)-naftilamina, 2,5-diaminotolueno, 4-nitrobifenil, entre outras (Ghaly *et al.*, 2014).

É sabido que os corantes azo podem causar danos ao ácido desoxirribonucleico (DNA) dos seres vivos após ser ingerido e metabolizado no intestino por microrganismos. Além do poder mutagênico e carcinogênico, os corantes podem causar outros efeitos adversos ao

homem, como hemorragia, irritação e lesões na pele, indisposição, enjoos entre outras (Ambigadevi *et al.*, 2021).

Segundo Zanoni e Yamanaka (2016), os corantes têxteis podem ser classificados pela forma como se fixa à fibra têxtil em: ácidos, catiônicos, azóicos, diretos, dispersivos, reativos, sulfurosos, a cuba, pré-metalizados e corantes branqueadores. Estes autores ainda afirmam que os corantes das classes de reativos e ácidos possuem destaque na produção em todo mundo devido ao uso extensivo pela indústria têxtil.

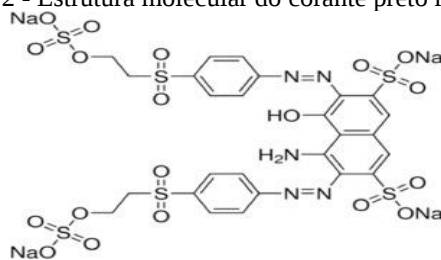
2.2.1 Corantes reativos

Os corantes reativos são amplamente utilizados no setor têxtil e por isso representam a maior classe produzida e consumida mundialmente, detendo um percentual de 23,6% da fabricação anual de corantes (Zanoni; Yamanaka, 2016). Esses corantes são resistentes à lavagem, possuem cor brilhante, alta solubilidade em água (200 g.L^{-1} a 20°C), variedades de cores, características benéficas para o tingimento de algodão e lã (Benkhaya; Rabet; Harfi, 2020). Porém, devido à sua má fixação às fibras têxteis, de 20% a 50% do total são perdidos durante a etapa de tingimento (Kalaierasan *et al.*, 2021).

Esses referidos corantes são assim chamados, por apresentarem em sua composição grupos reativos, que proporcionam ao corante se ligar covalentemente às fibras têxteis. Os grupos comumente encontrados são tricloropirimidina, difluorocloropirimida, aminofluoro-s-triazina, aminocloro-s-triazina, dicloroquinoxalina e diclorotriazina, vinilsulfona (Berradi *et al.*, 2019; Sharma; Sharma; Soni, 2021).

O preto reativo 5 (RB5), um dos corantes mais utilizados da classe do reativos, possui em sua estrutura dois grupos azo (cromóforo), que absorvem máxima radiação visível no comprimento de onda de 597 nm; e dois grupamentos vinilsulfona e sulfônicos, responsáveis pela fixação do corante a fibra a partir da formação de ligações covalentes com os grupos funcionais sulfidril ou amina presentes nas proteínas das fibras têxteis (Fadaei *et al.*, 2021; Silva *et al.*, 2021), como pode ser observado na Figura 2. Esse composto possui fórmula molecular $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{O}_{19}\text{N}_5\text{S}_6\text{Na}_4$ e massa molar igual a $991,82 \text{ g.mol}^{-1}$ (Benkhaya; Rabet; Harfi, 2020).

Figura 2 - Estrutura molecular do corante preto reativo 5



Fonte: Felista; Wanyonyi; Ongera *et al.* (2020).

O descarte inadequado do composto RB5, cuja fórmula estrutural está apresentada na Figura 2, pode provocar grandes prejuízos à saúde pública e ao meio ambiente. Além de causar dano estético aos recursos hídricos, bem como dificultar a sobrevivência de seres vivos nesse ambiente. Na literatura há relato de que a exposição ao corante RB5 pode causar doenças respiratórias, câncer, mutações e dermatites aos seres humanos (Felista; Wanyonyi; Ongera *et al.*, 2020). Portanto, é de suma importância que efluentes contendo corantes em sua composição, sejam tratados adequadamente antes de serem descartados.

2.3 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL APLICADA A EFLUENTES TÊXTEIS

Diariamente são lançadas nos corpos d'água do mundo quantidades significativas de esgoto tratado de maneira inadequada, bem como de efluentes industriais e agrícolas. Isso resulta na contaminação dessas águas por organismos patogênicos, metais tóxicos e substâncias químicas potencialmente prejudiciais. Além disso, a presença destes contaminantes provoca alterações nos níveis de acidez, turbidez, temperatura e salinidade, afetando negativamente os ecossistemas aquáticos, representando um risco para a saúde humana. Assim, é reduzida a disponibilidade de água potável e de recursos hídricos para outros usos, prejudicam a produtividade econômica e limitam as oportunidades de desenvolvimento (ONU, 2021).

Então, diante dessa problemática mundial e com o objetivo de resguardar a qualidade dos mananciais, os órgãos ambientais têm criado leis para regulamentar e fiscalizar os lançamentos de efluentes nos corpos hídricos. Em nível Federal, a classificação dos corpos hídricos pela Resolução nº 357, de 17 de março de 2005 (BRASIL, 2005), e a determinação de padrões de lançamentos de efluentes pela Resolução Nº 430, de 13 de maio de 2011 (Brasil, 2011), ambas do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), facilitam a fiscalização, a detecção e autuação das indústrias poluidoras que lançam seus resíduos líquidos em corpos receptores.

A Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011 dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores. Essa Resolução estabelece os valores de concentração de parâmetros orgânicos e inorgânicos, que deverão ser obedecidos por qualquer indústria ao descartar seus efluentes em corpos receptores. Nela, ainda consta a remoção mínima da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) de 60% e que o efluente não poderá causar ou possuir potencial para provocar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos, de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente (Brasil, 2011).

A legislação federal não apresenta um valor teto a ser cumprido para determinados parâmetros, deixando a cargo dos órgãos ambientais estaduais e municipais estabelecerem padrões mais restritivos. Em Pernambuco, a Agência Estadual de Meio Ambiente (CPRH) por meio da norma técnica nº 2.001 (2003), dispõe sobre o controle da carga orgânica em efluentes líquidos industriais. Segundo essa norma técnica, a remoção mínima da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) é de 70% quando a carga poluidora for inferior a 100 kg.dia⁻¹ e 90% quando igual ou superior à referência diária citada. Em relação à demanda química de oxigênio (DQO), a norma cita uma faixa de remoção que varia de 60 a 90%, dependendo do tipo de indústria; especificando para indústrias têxteis uma remoção mínima de 80% (Pernambuco, 2003).

Em relação à cor dos efluentes, não há uma exigência nas resoluções do CONAMA em torno desse parâmetro, mesmo sendo utilizado para avaliar a qualidade do tratamento empregado (Ramos *et al.*, 2021). Foi observado também que a norma técnica nº 2.001 (2003) também não dispõe de um padrão de lançamento para cor de efluentes, todavia, estabelece que os efluentes líquidos não podem propiciar ao corpo receptor característica contrárias aos critérios e padrões de qualidade de água adequados aos diversos usos benéficos previstos (Pernambuco, 2003).

As estações de tratamento de efluentes (ETE) industriais têxteis no Brasil são baseadas, em sua maioria, nos tratamentos físico-químico (coagulação, floculação e sedimentação) e biológico (lodo ativado e filtros biológicos). Embora apresentem eficiência frente à redução de cor e custo relativamente baixo, principalmente para os tratamentos biológicos, esses tratamentos geram grande quantidade de lodo químico e biológico perigosos. Desse modo, é necessário tratar esses resíduos posteriormente e encaminhá-los para incineração ou aterros sanitários, elevando o custo do processo (Ramos *et al.*, 2021). Além disso, o tratamento físico-químico empregado não apresenta eficiência na remoção de corantes reativos e possui um alto custo, devido à utilização de reagentes químicos e o tratamento biológico, não é viável na

degradação de muitos corantes, já que são compostos recalcitrantes e tóxicos (Kang *et al.*, 2020; Ramos *et al.*, 2021).

Em virtude das limitações no tratamento convencional desses efluentes, tem se buscado de forma urgente o desenvolvimento de tecnologias eficazes e economicamente viáveis para atender as leis ambientais vigentes e diminuir os impactos ambientais (Kishor *et al.*, 2021). Com esse foco, inúmeros métodos foram desenvolvidos e aprimorados nos últimos anos, incluindo a adsorção (Ahmad *et al.*, 2020), biodegradação (Mustafa *et al.*, 2021), membranas de nanofiltração (Tavangar *et al.*, 2020), eletrocoagulação (Louhichi *et al.*, 2022), processos oxidativos avançados (Bessy *et al.*, 2022), entre outros.

Os processos oxidativos avançados (POA) têm se destacado frente a outros processos de tratamento, principalmente, devido a sua não seletividade que permite a atuação na degradação de diferentes poluentes. Outros fatores como condições operacionais de temperatura e pressão ambientes, bem como mineralização total dos corantes, também são pontos destacados nesses processos (Hien *et al.*, 2020). Além disso são considerados tecnologias limpas, pois não produzem resíduos secundários (lodos) (Queiroz *et al.*, 2019).

2.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

O POA abrange um conjunto de processos químicos, físicos, fotoquímicos e eletroquímicos que se baseiam na formação de espécies oxidantes, capazes de mineralizar compostos orgânicos. Nesses processos observa-se principalmente a geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que são altamente reativos e com elevado potencial de redução padrão ($E^0 = 2,80 \text{ V}$), como mostrado na Tabela 1 (Titchou *et al.*, 2021)

Tabela 1 - Potenciais de redução padrão de oxidantes relevantes

Oxidante	Reação de redução	(continua) E° (V)
Flúor	$\text{F}_{2(g)} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{HF}$	3,03
	$\text{F}_{2(g)} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	2,87
Radical hidroxila	$\bullet\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,80
Ânion radical sulfato	$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{e}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$	2,60
Oxigênio singlete	$1\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	2,42
Íon ferrato	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	2,20
Ozônio	$\text{O}_{3(g)} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}$	2,07

Tabela 1 - Potenciais de redução padrão de oxidantes relevantes

		(continuação)
Oxidante	Reação de redução	E° (V)
Íon peroxidissulfato	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	2,01
Peróxido de hidrogênio	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1,78
Hidroperoxila	$HO_2^\bullet + 3H^+ + 3e^- \rightarrow 2H_2O$	1,70
Íon permanganato (a)	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_{2(s)} + 2H_2O$	1,68
Íon permanganato (b)	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
Ácido hipocloroso	$HOCl + H^+ + 2e^- \rightarrow Cl^- + H_2O$	1,49
Hidroperoxila	$HO_2^\bullet + H^+ + e^- \rightarrow H_2O_2$	1,44
Íon dicromato	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,36
Cloro	$Cl_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1,36
Dióxido de Manganês	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23
Oxigênio	$O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1,23
Iodo	$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$	0,54

Fonte: Titchou *et al.* (2021).

Uma vez que se conhece os potenciais de redução dos possíveis oxidantes utilizados nos tratamentos via POA é necessário escolher o tipo mais adequado. As tecnologias POA podem ser classificadas em homogênea e heterogênea, conforme demonstra a Tabela 2.

Tabela 2 - Sistemas típicos de processos oxidativos avançados

Processo	Homogêneo	Heterogêneo
Com irradiação	H_2O_2/UV (fotoperoxidação)	
	$O_3/h\nu$	catalisador/ $h\nu$
	$O_3/H_2O_2/h\nu$	catalisador/ $H_2O_2/h\nu$
	$Fe^{2+}/H_2O_2/h\nu$ (foto-Fenton)	catalisador/ $O_2/h\nu$
Sem irradiação	Feixe de elétrons	
	O_3/OH^-	Eletro-Fenton
	O_3/H_2O_2	O_3 /catalisador
	Fe^{2+}/H_2O_2 (Fenton)	

Fonte: adaptado de Fioreze; Santos; Schmachtenberg (2014).

Os sistemas homogêneos são processados em única fase, fazendo uso de reagentes como o ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e reagente Fenton, como fonte de radicais oxidantes, na presença ou não de uma fonte luminosa. Enquanto, o sistema heterogêneo é

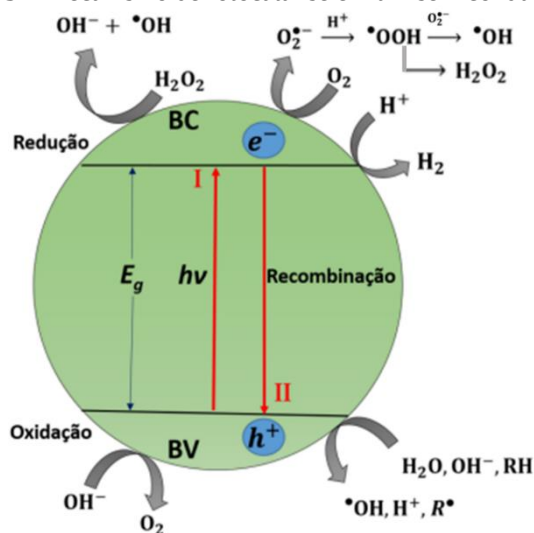
processado com os reagentes em fases distintas, como por exemplo, catalisadores sólidos insolúveis, irradiados ou não, em matriz aquosa (Hamd *et al.*, 2022).

Dentre os processos heterogêneos, a fotocatalise heterogênea tem se mostrado promissora no tratamento de efluentes líquidos devido a sua capacidade de degradar, de forma eficiente, uma ampla faixa de contaminantes orgânicos mesmo trabalhando em condições ambientes (Ounas *et al.*, 2020; Bessy *et al.*, 2022).

2.4.1 Fotocatálise heterogênea

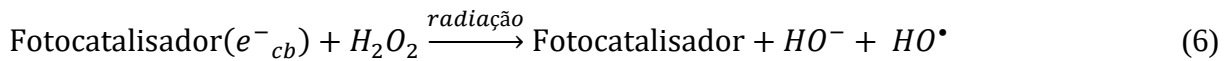
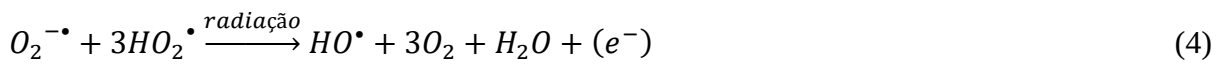
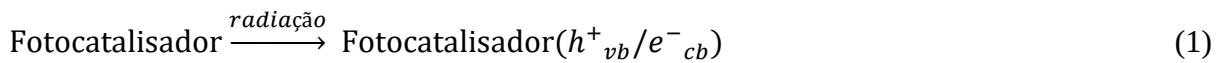
A fotocatalise baseia-se no princípio de ativação do catalisador a partir da irradiação (luz ultravioleta, visível e infravermelho) com energia igual ou superior ao valor da sua energia de *bandgap*. A energia absorvida pelo material foto-excita os elétrons da banda de valência (menor energia) promovendo seu deslocamento para a banda de condução (maior energia). Essa transição eletrônica gera pares lacuna/elétron (h^+_{BV}/e^-_{BC}), que migram para a superfície do fotocatalisador produzindo sítios capazes de desencadear reações de oxirredução (Juárez *et al.*, 2019). É sabido que apenas uma pequena fração dos pares lacuna/elétron (h^+_{BV}/e^-_{BC}) migra para a superfície do fotocatalisador, pois a maioria dos pares gerados são recombinados em nanossegundos, dissipando a energia absorvida na forma de calor (Saravanan; Pakshirajan; Saha, 2009). As reações que ocorrem na banda de condução (BC) produzem espécies altamente oxidantes, já na banda de valência (BV) além da produção de espécies oxidantes a partir de moléculas de água e hidroxilas adsorvidas, também pode ocorrer oxidação direta da matéria orgânica adsorvida (Albornoz *et al.*, 2021), conforme é ilustrado na Figura 3.

Figura 3 – Mecanismo de fotocatalise em um semiconductor



Fonte: adaptado de Paula (2018).

Como pode ser observado na Figura 3, os elétrons gerados e deslocados para a BC, reagem com moléculas de oxigênio (O_2) molecular adsorvidos na superfície do catalisador e produzem o superóxido ($O_2^{\cdot-}$), espécie oxidante (Equações 1 e 2). O $O_2^{\cdot-}$ formado, pode ainda contribuir com a formação de radicais hidroxila, como pode-se observar nas Equações 3-6. As lacunas carregadas positivamente reagem com moléculas de água e grupos hidroxila (OH^-) e produzem mais radicais $\bullet OH$ (Equações 7 e 8) (Saravanan; Pakshirajan; Saha, 2009).



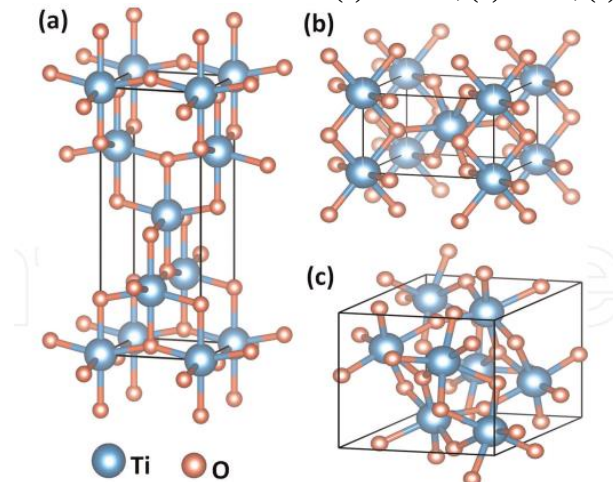
Geralmente, os semicondutores utilizados na fotocatalise são sólidos nos quais os átomos formam uma rede tridimensional infinita (Marques; Stumbo; Canela, 2017). Para Augugliaro *et al.* (2019), o fotocatalisador ideal deve ser economicamente viável, de fácil obtenção, apresentar alta estabilidade e atividade fotocatalítica, não apresentar riscos aos seres vivos e ao meio ambiente, e ainda ser ativado pela energia solar.

Mesmo apresentando ótimos resultados essa tecnologia ainda enfrenta grandes dificuldades de implementação em larga escala devido à necessidade de uma fonte de radiação ultravioleta e substância oxidante, que encarecem o processo. Todavia, estudos utilizando radiação solar e catalisadores de baixo custo, vêm sendo desenvolvidos para superar essas limitações do processo. (Marques; Stumbo; Canela, 2017; Rueda-Márquez *et al.*, 2020; Al-Mamum *et al.*, 2021; Perumar *et al.*, 2022).

2.5 DIÓXIDO DE TITÂNIO

O dióxido de titânio é um sólido no qual os seus átomos formam uma rede tridimensional infinita, podendo se apresentar em três diferentes estruturas cristalinas: rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal) e brookita (ortorrômbica) (Farzaneh *et al.*, 2022), conforme é mostrado na Figura 4.

Figura 4 – Estrutura cristalina do TiO_2 (a) Anatase, (b) Rutilo, (c) Brookita



Fonte: Siddiqui (2019).

A fase rutilo é a estrutura termodinamicamente mais estável e, portanto, a mais comum na natureza, todavia, a fase anatase (semiestável) apresenta uma atividade catalítica maior quando exposta a radiação ultravioleta, por apresentar uma taxa de recombinação de portadores de cargas mais lenta, alto potencial de redução e densidade avançada de estados localizados (Lee *et al.*, 2021; Farzaneh *et al.*, 2022). Porém, a fase anatase é altamente instável a altas temperaturas, sendo convertida totalmente a fase rutilo quando exposta à temperatura na faixa de 600 a 700 °C (Mahnae; Hadavi; Azizi, 2021). A fase brookita não apresenta atividade fotocatalítica, é instável e, portanto, não é comumente encontrada (Al-mamun *et al.*, 2019).

Dentre os semicondutores estudados na fotocatalise, o dióxido de titânio (TiO_2) tem se destacado devido ao seu preço relativamente baixo, grande disponibilidade no mercado, probabilidade de reutilização, baixa toxicidade ao homem e ao meio ambiente, resistência frente a processos fotocorrosivos, alta fotossensibilidade à radiação ultravioleta, insolúvel em água e boa estabilidade em uma determinada faixa de pH (Aziz *et al.*, 2021; Lee *et al.*, 2021; Chen *et al.*, 2022). Porém, apesar de apresentar características referentes a um ótimo fotocatalisador, o TiO_2 possui algumas desvantagens, como um amplo *band gap* entre 3 e 3,3 eV e rápida recombinação dos pares lacuna/elétrons gerados (Mahnae; Hadavi; Azizi, 2021).

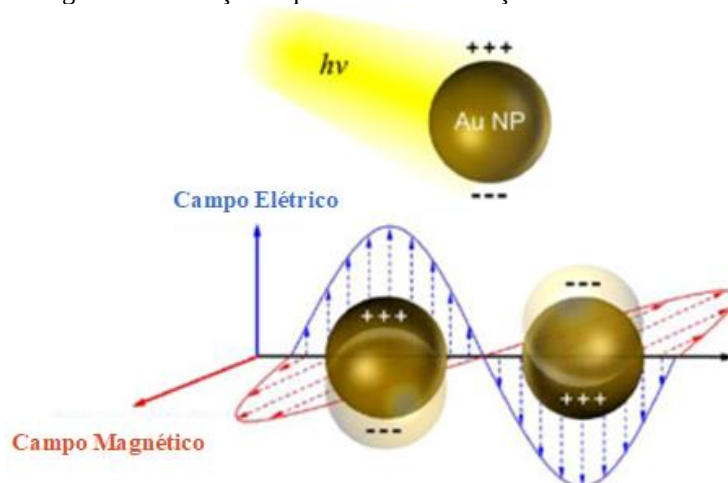
Devido ao seu largo intervalo de banda, a sua fotoativação é iniciada apenas pela absorção de fótons cujos comprimentos de onda são menores que 400 nm (radiação ultravioleta), o que representa apenas 3-5% da radiação solar incidente na superfície terrestre (Lee *et al.*, 2021; Titchou *et al.*, 2021). A necessidade da utilização de radiação ultravioleta torna o processo oneroso e insalubre, o que dificulta a aceitação de implantação do mesmo em escala industrial. Assim sendo, para tornar o processo viável em larga escala, tem-se estudado formas de aumentar a atividade fotocatalítica frente à radiação solar, incluindo métodos de dopagem com metais e não metais, modificação da matriz com metais de transição, modificação da superfície do catalisador com metais nobres (Foulady-dehaghi; Behpour, 2020; Farzaneh *et al.*, 2022). Essa última opção, tem se mostrado uma rota promissora para melhorar a atividade fotocatalítica de fotocatalisadores, como TiO_2 , principalmente, na região do visível (Kawamura; Matsuda, 2019).

2.6 DEPOSIÇÃO DE METAIS NOBRES NA SUPERFÍCIE DE FOTOCATALISADORES

Em catalisadores à base de TiO_2 , os metais nobres, como Ag (prata), Au (ouro), Pt (platina) e Pd (paládio), são utilizados como sumidouros de elétrons, desempenhando um importante papel no desenvolvimento de catalisadores mais eficientes (Endo-kimura; Kowalska, 2020). Esses metais além de diminuir a recombinação dos pares lacuna/elétrons gerados, também podem participar diretamente na degradação de poluentes orgânicos (Fu *et al.*, 2022). Metais como Ag e Au, podem ainda possibilitar o trabalho na região do visível devido à existência da ressonância plasmônica de superfície localizada (RPSL) (Vaiano *et al.*, 2019).

Ressonância plasmônica de superfície localizada é um fenômeno, que ocorre em uma interface metal-dielétrico, e consiste em oscilações coletivas de elétrons livres após excitação do metal com radiação eletromagnética (Huang *et al.*, 2020). A RPSL é gerada quando os elétrons da banda de condução do material metálico se unem ao campo elétrico da radiação numa oscilação ressonante, gerando um campo eletromagnético dentro e fora do metal (Xu *et al.*, 2011; Garcia-peiro *et al.*, 2020), conforme é observado na Figura 5.

Figura 5 - Ilustração esquemática da excitação RPSL em NPsAu



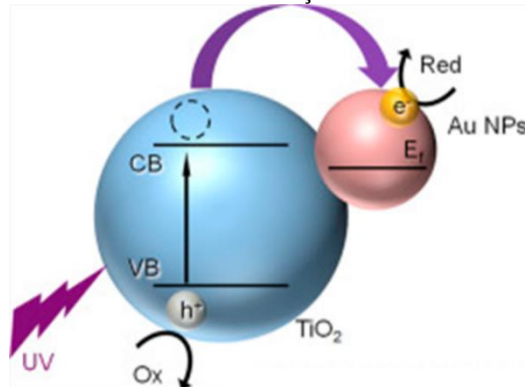
Fonte: adaptado de Li; Lou; Li (2021).

Para metais nobres como Au e Ag, a RPSL pode ser provocada em faixa de comprimento de onda que vai de 400 a 1300 nm, a depender do tamanho da partícula, do formato e até das propriedades dielétrica do meio (Garcia-peiro *et al.*, 2020; Li; Lou; Li, 2021). Por exemplo, para NPsAu de formato esférico é observado o fenômeno em 520-580 nm; para o formato de pentágono em 500-550 nm; e para a forma triangular a RPSL é observada em 550-700 nm (Raja-mogan; Ohtani; Kowalska, 2020; Sriubas *et al.*, 2021).

Catalisadores modificados com partículas de Au possuem propriedades ópticas e fotocatalíticas almejadas, pois o ouro é ativado em condições ambientais, estável, biocompatível, não tóxico e mais abundante do que a platina (Thompson, 2007; Ayati *et al.*, 2014). As propriedades das NPsAu estão diretamente ligadas ao tamanho das partículas, sendo observada atividade fotocatalítica apenas em partículas de tamanho nanométrico, principalmente em partículas com diâmetros iguais ou inferiores a 5 nm (Das *et al.*, 2020).

O aumento da atividade fotocatalítica em óxido de titânio decorados com NPsAu podem ser explicados por diferentes mecanismos (Kaur; Pal, 2012; Naik *et al.*, 2019; Raja-Mogan; Ohtani; Kowalska, 2020; Paul *et al.*, 2020; Zhao *et al.*, 2023; Balarabe; Maity, 2024). Um possível mecanismo para explicar o aumento da atividade catalítica em catalisadores de TiO₂ impregnado com NPsAu sob radiação ultravioleta (UV) é exemplificado na Figura 6.

Figura 6 - Possível mecanismo de reação do NPsAu/TiO₂ para a degradação de corantes azo sob irradiação de luz ultravioleta

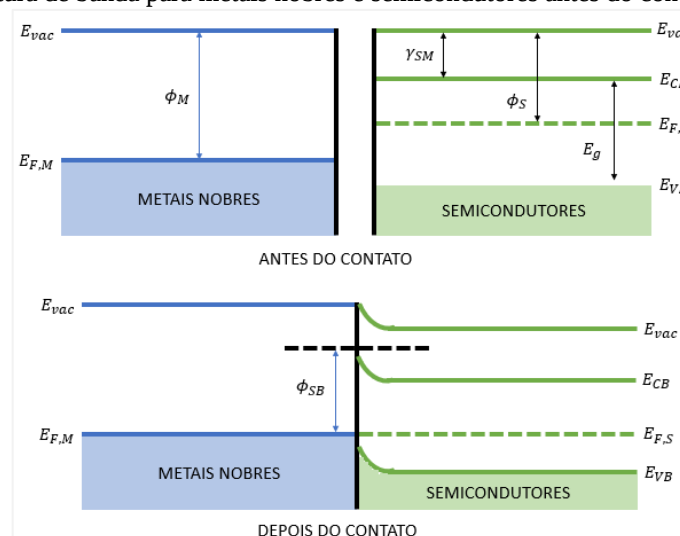


Fonte: Okuno *et al.*, (2016).

CB: banda de condução; VB: banda de valência; Ef: Energia de Fermi; Red: reação de redução; Ox: reação de oxidação; h⁺: lacunas; e⁻: elétrons.

Quando semicondutores e metais nobres estão em contato, uma barreira energética é estabelecida na interface semicondutor-metal (Φ_{SB}) e as energias de Fermi do metal ($E_{F,M}$) e semicondutor ($E_{F,S}$) se igualam (Figura 7). A barreira criada é chamada de junção de Schottky, gerada a partir das diferentes funções de trabalho dos materiais em contato (Φ_S e Φ_M). Então, quando o catalisador TiO₂/NPsAu é bombardeado com radiação UV, o TiO₂ é excitado e pares elétron (e^-_{BV})/lacuna (h^+_{BV}) são gerados. Os elétrons fotogerados, por conseguinte, são induzidos a migrarem diretamente do óxido para a superfície das NPsAu, reduzindo a probabilidade de recombinação dos portadores de carga e consequentemente aumentando a produção de radicais reativos ($O_2^{\cdot-}$ e $\cdot OH$), resultando no aumento da eficiência do processo de degradação (Endo-kimura; Kowalska, 2020; Garcia-peiro *et al.*, 2020; Fu *et al.*, 2022).

Figura 7 - Estrutura de banda para metais nobres e semicondutores antes do contato/após o contato

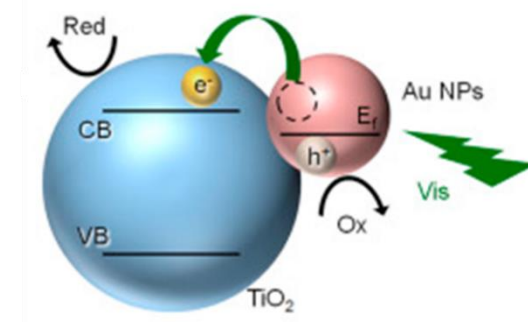


Fonte: Adaptado de Fu *et al.* (2022).

$E_{F,M}$: energia de Fermi do metal; $E_{F,S}$: energia de Fermi do semicondutor; E_{CB} : energia da banda de condução; E_{VB} : energia da banda de valência; E_g : energia de *band gap*; E_{vac} : energia do nível de vácuo; Φ_M : função de trabalho do metal; Φ_S : função de trabalho do semicondutor; Φ_{SB} : junção de Schottky; γ_{SM} : afinidade eletrônica.

Já para sistemas expostos à luz visível, o mecanismo para explicar o aumento da atividade catalítica é exemplificado na Figura 8.

Figura 8 - Possível mecanismo de reação do Au-TiO₂ para a degradação de corantes azo sob irradiação de luz visível



Fonte: Okuno *et al.*, (2016).

CB: banda de condução; VB: banda de valência; Ef: Energia de Fermi; Red: reação de redução; Ox: reação de oxidação; h⁺: lacunas; e⁻: elétrons.

Diferente do sistema com incidência de radiação UV, no sistema exposto à luz visível as nanopartículas de ouro são as responsáveis pela absorção dos fótons, em virtude do efeito da RPSL. Os elétrons carregando energia superior à junção de Schottky e inferior a energia de *gap* do semiconductor, são transferidos do metal para a CB do semiconductor. Na superfície do semiconductor esses elétrons reduzem o oxigênio adsorvido, produzindo radicais reativos de oxigênio ($O_2^{\cdot-}$). As NPs Au com deficiência de elétrons, por sua vez, também funcionam como sítios ativos, degradando diretamente poluentes orgânicos. Ao passo que oxida compostos orgânicos o metal volta à sua configuração eletrônica inicial de valência zero (Wei *et al.*, 2020).

As nanopartículas de ouro são facilmente depositadas na superfície do TiO₂ pois são eficientemente adsorvidas nos locais de defeito de oxigênio presentes na estrutura cristalina e a sua alta estabilidade é resultante da transferência de elétrons do defeito para os aglomerados nanométricos, estabelecendo uma robusta interação eletrostática $Au^{\delta-} \cdots Ti^{(4-\delta)+}$. Na ausência de determinados contaminantes, como cloreto, essa interação supera a atração entre os próprios aglomerados de Au, levando à desestabilização da ligação Au-Au, e, consequentemente, inibindo a formação de aglomerados de nanopartículas de ouro na superfície do TiO₂ (Tada *et al.*, 2017).

As atividades das NPs plasmônicas podem variar de acordo com propriedades como: (i) interações entre o metal e o semiconductor; (ii) a distribuição das NPs metálicas na superfície semiconductor; (iii) das propriedades, tamanho e forma do metal plasmônico; (iv) do índice de refração do meio circundante; (v) e rota escolhida (Raja-Mogan; Ohtani; Kowalska, 2020).

Diferentes rotas estão sendo utilizadas para sintetizar catalisadores de titânio dopado com ouro dentre eles métodos de co-precipitação, sol-gel, foto-deposição, deposição de vapor químico, deposição por precipitação e impregnação por adsorção (Liu *et al.*, 2020).

Devido ao maior sucesso na produção de nanopartículas menores (<5 nm) e com maior dispersão na superfície do catalisador, o método de deposição por precipitação está sendo difundido (Haruta *et al.*, 1997; Ayati *et al.*, 2014; Hong *et al.*, 2021). O procedimento de deposição por precipitação consiste na introdução de um agente precipitante na solução de um suporte e um precursor metálico. Particularmente, o procedimento formulado por Haruta tem sido amplamente empregado na síntese de catalisadores a base de Au e TiO₂ (Hong *et al.*, 2021). Segundo Ayati *et al.* (2014) esta metodologia é apropriada para a sintetizar NPsAu altamente dispersas na superfície do sólido de titânio e Haruta (1997) confirmou a produção de partículas com diâmetros inferiores a 4 nm.

O método de impregnação por via úmida é considerado o método de preparação mais acessível e simples. Essencialmente, a impregnação ocorre da seguinte forma: o líquido, contendo espécies metálicas dissolvidas, penetra nos poros, difunde-se neles e é adsorvido. Na etapa final de secagem, o líquido é evaporado e as espécies metálicas permanecem adsorvidas. Esse método possui a vantagem de produzir nanopartículas de tamanhos controlados separadamente e depois inserir no suporte, aumentando a probabilidade da manutenção do tamanho das nanopartículas na superfície do suporte (Paradowska; Arkusz; Pijanowska, 2020; Gregory *et al.*, 2023).

Objetivando a preparação de catalisadores a Au-TiO₂ de forma simples e visando a obtenção de tamanhos das nanopartículas de Au controlados e inferiores a 5 nm, os métodos de deposição por precipitação e impregnação por via úmida foram escolhidos

2.7 FOTOCATALISADOR ESTRUTURADO

A disposição do semicondutor no meio reacional fotocatalítico, pode ser definida de duas formas: em suspensão e imobilizado em matrizes sólidas. Estudos apontam que o uso de TiO₂ em suspensão tem se mostrado bastante eficiente, contudo, a necessidade de separar o catalisador do meio reacional acarreta em perda de tempo e aumento do custo geral (El-Mekkawi *et al.*, 2020). É levando esse fator em consideração, que o TiO₂ imobilizado em matriz sólida vem ganhando espaço nas pesquisas atuais (Joy *et al.*, 2021).

Desde então, a demanda por um suporte com características específicas tem aumentado, buscando uma área superficial elevada, boa interação com o semicondutor e resistência à

degradação (Kumar et al., 2020). Segundo El-Mekkawi (2020) materiais como vidro, alumina, quartzo, azulejos de cerâmica e aço inoxidáveis apresentaram bons resultados como suportes, porém a resistência e o peso desses materiais limitam a aplicabilidade do processo em larga escala. O que segundo o mesmo autor pode ser solucionado com a utilização de materiais poliméricos, que apresentam também outras vantagens como preço baixo, flexibilidade, praticidade e facilidade de encontrar no mercado. Devido a todas as vantagens listadas, que os polímeros vêm sendo utilizados como suportes fotocatalíticos em diferentes estudos ao longo do tempo, conforme pode-se observar na Tabela 3.

Tabela 3 – Estudos que utilizam polímeros como suportes fotocatalíticos

(continua)

Suporte	Fotocatalisador	Pré- tratamento para deposição	Técnica de deposição	Referência
Policarbonato (PC) e polimetilmetacrilato (PMMA)	TiO ₂	-	<i>spin-coating</i> e sol-gel	Langlet <i>et al.</i> (2002)
polietileno de alta densidade	TiO ₂	Ativação por Plasma de O ₂	<i>spin-coating</i>	Kasanen <i>et al.</i> (2010)
14 polímeros sintéticos	TiO ₂ SiO ₂	Tensoativos e Surfactantes	<i>Dip-coating</i>	Cámara <i>et al.</i> (2016)
Filme de PVA	TiO ₂	-	Método hidrotérmico combinado com um processo de moldagem em solução	Yan <i>et al.</i> (2017)
Membrana de Polipropileno Placas de	TiO ₂	Ativação por Plasma de O ₂	<i>Dip-coating</i>	Jaleh <i>et al.</i> (2019)
polidimetilsiloxano de silicone (PDMS)	ZnO	-	Deposição mecânica	Sosnin <i>et al.</i> (2020)
Esponjas de PDMS	ZnO	-	<i>sugar templating</i>	Hossain; Chun (2020)

Tabela 3 – Estudos que utilizam polímeros como suportes fotocatalíticos

(continuação)

Suporte	Fotocatalisador	Pré- tratamento para deposição	Técnica de deposição	Referência
Nanofibras de acetato de polivinila (PVA)	TiO ₂	Ativação com plasma de O ₂	Eletrofiação	Montallana <i>et al.</i> (2020)
Filmes de Polipropileno	TiO ₂	Descarga corona	<i>Dip-coating</i>	Sacco <i>et al.</i> (2021)
Membranas de PDMS	TiO ₂	Ativação com plasma de Argônio	Deposição mecânica + irradiação com luz UV	Gomes <i>et al.</i> (2022)
Membrana de Polipropileno	TiO ₂	-	Deposição por pulverização	Hanif <i>et al.</i> (2023)

Fonte: a Autora (2024).

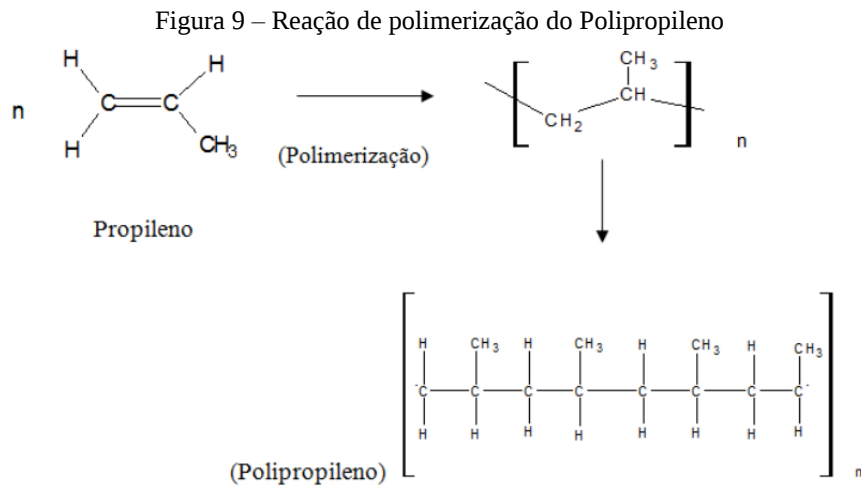
Gomes *et al.* (2022) utilizaram PDMS como suporte polimérico para imobilizar o TiO₂ através da técnica de deposição mecânica com seguida exposição à radiação UV para fixação das partículas do óxido. Antes da imobilização o suporte passou por um tratamento utilizando descarga de plasma frio com argônio para promover a formação de grupos hidroxilas e melhorar a hidrofiliidade da superfície.

Sacco *et al.* (2021) utilizaram filmes de polipropileno para imobilizar TiO₂. Para aumentar a molhabilidade da superfície os autores utilizaram um pré-tratamento de descarga de corona, que introduziram na superfície polimérica grupos funcionais com cargas negativas (COO⁻ e -O-O⁻). Após pré-tratamento os filmes foram cobertos por uma suspensão alcóolica de TiO₂ utilizando a técnica de *dip-coating*.

2.8 POLIPROPILENO

O polipropileno (PP) é um polímero termoplástico produzido a partir da reação de polimerização do gás propileno, que é obtido através do craqueamento de hidrocarbonetos de petróleo e propano em altas temperaturas. Em alguns momentos, faz-se uso também do etileno como co-monômero (Koener; Koener, 2018). Utilizando diversas técnicas, as ligações duplas da poliolefina são rompidas, gerando radicais que se ligam a outras moléculas de monômero,

formando assim uma estrutura de carbono, conforme demonstrado na Figura 9 (Frohlich; Liebich; Volz, 2014).



Fonte: Rodrigues *et al.* (2017).

Durante a polimerização, os grupos metílicos (CH_3 -) no polipropileno podem ser organizados de três diferentes maneiras em relação à estrutura de carbono principal, o que tem um impacto significativo nas propriedades finais do material. Existem três arranjos estereoisoméricos básicos de polipropileno, que estão relacionados: isotático, sindiotático e atático (Frohlich; Liebich; Volz, 2014).

No arranjo isotático, todos os grupos metila estão do mesmo lado da cadeia polimérica. Isso resulta em uma cadeia altamente ordenada e regular (Figura 9 a). A estrutura isotática do polipropileno confere-lhe propriedades físicas específicas, como maior ponto de fusão (160 - $166\text{ }^\circ\text{C}$), rigidez e alta cristalinidade. Por outro lado, no arranjo sindiotático, os grupos metila alternam lados da cadeia polimérica de maneira regular (Figura 9 b). Isto confere ao material uma semicristalinidade, ponto de fusão intermediário ($130\text{ }^\circ\text{C}$) e um equilíbrio entre rigidez e flexibilidade. Por fim, no arranjo atático, os grupos metila são distribuídos aleatoriamente ao longo da cadeia, sem uma orientação específica (Figura 9 c). Isso leva a uma estrutura menos ordenada, um material amorfo, altamente flexível e sem ponto de fusão específico (Crawford; Quinn, 2017).

O PP é amplamente utilizado como base polimérica em diversas indústrias (embalagens alimentícias, móveis, baldes, tecidos, devido as suas propriedades notáveis, como alta resistência à permeabilidade de gases e água. Este polímero também apresenta características mecânicas robustas, elevada temperatura de deformação térmica, baixa densidade e outras que podem ser verificadas na Tabela 4 (Sin; Tueen, 2022).

Tabela 4 – Características do polipropileno comercial

Propriedades	Valor/descrição	Unidade
Peso específico	0,855-0,945	g.cm ⁻³
Aparência	Semitranslúcida e leitosa	-
Temperatura máxima de uso contínuo	100	°C
Temperatura máxima de uso em curto período	120	°C
Resistência superficial	10 ¹⁵	Ω
Resistência mecânica	Elevada	-
Resistência química (ácidos, bases, sais)	Elevada	-
Estabilidade térmica	Boa	-
Custo de produção	Baixo	-
Toxicidade	Atóxico	-

Fonte: adaptado de Gedelplástico (2021); Khan; Pradhan; Sohn (2017).

2.8.1 Polipropileno como suporte estruturado

Existem diversas opções para utilizar matrizes poliméricas como suporte para o dióxido de titânio. No entanto, é crucial considerar certos atributos, como a faixa de absorção de energia, estabilidade, transparência, custo e a aderência do fotocatalisador. Esses fatores podem impactar a eficácia do processo fotocatalítico, tornando necessário um estudo detalhado ao selecionar o polímero e o método de deposição do filme inorgânico sobre um substrato orgânico (Oliveira *et al.*, 2021; Silva *et al.*, 2022).

Nesse contexto, em relação a uma matriz polimérica, é crucial focar em polímeros que não captem energia na faixa de ativação do TiO₂ (365 nm), a qual é responsável por ativar a ação do fotocatalisador. Portanto, é fundamental evitar a escolha de um polímero de suporte que absorva energia nessa faixa, pois isso causaria uma competição indesejada e, conseqüentemente, tornaria o processo menos eficiente, além de provocar a degradação do suporte (Oliveira *et al.*, 2021). Sendo assim, o uso do polipropileno como substrato para fotodegradação catalítica apresenta uma vantagem notável: a cadeia polimérica do polipropileno não absorve radiação na região UV-A, UV-B e visível, apenas radiações com comprimento de ondas inferiores a 250 nm (UVC).

Além disso, o polipropileno ainda apresenta boa estabilidade térmica, química e mecânica, além de baixo custo de produção conforme foi mostrado na Tabela 3, o que corrobora como uma possível utilização como suporte fotocatalítico. Cámara *et al.* (2014) estudaram a

imobilização do TiO_2 em 11 polímeros sintéticos disponíveis no mercado pelo método sol-gel. O objetivo dos autores era encontrar o suporte ideal que apresentasse alta transmitância na faixa de ativação do TiO_2 e resistência à intempérie e ao processo fotocatalítico. Eles identificaram que apenas o polipropileno, cloreto de polivinila, poliestireno e poli(metacrilato de metila) processado apresentaram boa transmitância da luz UV na faixa de ativação do semicondutor. Após a exposição à intempérie natural, apenas o polipropileno e poli(metacrilato de metila) processado mantiveram a transmitância. Cámara *et al.* (2016), posteriormente, determinaram a densidade óptica (DO) e transmitância de alguns polímeros, através da análise espectroscópica de UV/VIS no comprimento de onda igual a 360 nm. Sendo possível verificar que o polipropileno possuía $\text{DO}_{360} < 1$ e dentre todos os polímeros analisados a maior transmitância (91%).

Devido à sua morfologia e composição química exclusivamente baseada em cadeias de hidrocarbonetos, o PP é um material apolar, caracterizado por sua natureza hidrofóbica e baixa rugosidade. Essas propriedades resultam em características físicas que se traduzem em baixa molhabilidade e reduzida aderência do polipropileno a materiais polares. Isso, tem restringido consideravelmente as aplicações de engenharia para o polipropileno (Tao *et al.*, 2001). Porém, vem sendo verificado que fatores externos, como luz, temperatura, solventes e outros, têm o potencial de modificar o comportamento de molhamento da superfície, provocando alterações na morfologia de materiais sensíveis a esses estímulos (Jaleh *et al.*, 2019).

Então, devido a todas essas características que o polipropileno vem sendo estudado para fins fotocatalíticos, como pode ser observado na Tabela 5.

Tabela 5 – Estudos desenvolvidos com o PP sendo utilizado como suporte fotocatalítico para o TiO_2

(continua)

Suporte	Técnica de deposição	Contaminante	Resultados	Referência
Filmes de Polipropileno	Prensagem a quente	Paraquat	O filme fotocatalítico de PP com uma cobertura de TiO_2 igual a $3,1 \times 10^{-5} \text{ g.cm}^{-2}$ apresentou uma atividade fotocatalítica ótima sob radiação UV e luz solar, chegando a degradar 100% o Paraquat.	Tennakone; Kottegoda <i>et al.</i> (1996)

Tabela 5 – Estudos desenvolvidos com o PP sendo utilizado como suporte fotocatalítico para o TiO₂
(continuação)

Suporte	Técnica de deposição	Contaminante	Resultados	Referência
Pellets de polipropileno	Método de incorporação com temperatura controlada	4-Clorofenol	Os pellets de PP apresentaram alta adesão ao TiO ₂ , alta resistência à fotodegradação UV, alta área superficial e atividade fotocatalítica, com uma redução da concentração de aproximadamente 65% após exposição à radiação UV por um período de 6h.	Velásquez <i>et al.</i> (2012)
Polipropileno	<i>Dip-coating</i> + pós tratamento com prensa térmica	Formaldeído	O filme fotocatalítico apresentou uma boa atividade fotocatalítica, degradando 100% o formaldeído em 300 min no primeiro uso. Foi observado o aumento do desempenho de degradação após o primeiro uso. O filme TiO ₂ /PP apresentou maior fotoestabilidade na radiação UVC do que na radiação UVA. Ao aplicar um revestimento de TiO ₂ nos filmes de PP, obteve-se uma redução de 47% na coloração do MB após aproximadamente 180 minutos de exposição à radiação UV. Em contrapartida, os filmes de PP sem funcionalização não demonstraram nenhuma atividade fotocatalítica nas mesmas condições de exposição à luz.	Curcio <i>et al.</i> (2015)
Filmes de Polipropileno	Pré-tratamento com Descarga corona + <i>dip-coating</i>	Azul de metileno		Sacco <i>et al.</i> (2021)

Tabela 5 – Estudos desenvolvidos com o PP sendo utilizado como suporte fotocatalítico para o TiO₂
(continuação)

Suporte	Técnica de deposição	Contaminante	Resultados	Referência
Membrana de Polipropileno	Deposição por pulverização	Gás formaldeído	Os resultados demonstraram que o TiO ₂ não modificou a estrutura cristalina do PP, o filme fotocatalítico apresentou uma menor recombinação dos portadores de carga. E apresentou uma boa atividade catalítica, reduzindo em 70% a concentração de formaldeído após uma hora de exposição à radiação UV	Hanif <i>et al.</i> (2023)

Fonte: a Autora (2024).

Segundo Velásquez *et al.* (2012), o polipropileno no formato de pellets demonstrou alta resistência a degradação quando expostos à radiação UV, além de apresentar uma boa adesão ao TiO₂. Os filmes de TiO₂-PP apresentaram uma alta área superficial, bem como uma alta atividade fotocatalítica quando comparado com o TiO₂ em suspensão nas mesmas condições experimentais. Os filmes produzidos chegaram a reduzir em 65% a concentração de 4-clorofenol durante 6 horas a exposição à radiação, porém perderam 40% da eficiência após 4 ciclos de reutilização.

Hanif e colaboradores (2023) afirmaram que o TiO₂ não provocou mudanças na estrutura cristalina do PP, porém o filme de TiO₂-PP aumentou a dificuldade de recombinação dos pares elétron-lacuna em relação ao TiO₂ que, juntamente com a diminuição do *band gap*, aumentou a atividade fotocatalítica.

Portanto, os estudos indicam que o PP vem demonstrando ser um ótimo suporte para o TiO₂ para fins fotocatalíticos.

2.8.2 Polipropileno e o meio ambiente

Os métodos tradicionais de descarte de plásticos, como a deposição em aterros, incineração e a reciclagem, podem afetar a fertilidade do solo, gerar gases tóxicos e liberar

partículas fragmentadas, respectivamente. Além disso, esses métodos não são adequados para a redução de partículas micro e nanométricas no ecossistema, e, conseqüentemente, resultam no acúmulo de microplásticos no ambiente e na vida selvagem. Entre esses microplásticos, o polipropileno se destaca como o mais prevalente nos ecossistemas devido ao seu uso generalizado e à gestão inadequada, especialmente durante a pandemia (Jeyaraj *et al.*, 2023). Segundo Mannheim e Simenfalvi (2020), com base em estudos de avaliação do ciclo de vida, é geralmente considerada uma escolha mais ambientalmente favorável reciclar resíduos de polipropileno em vez de optar pela incineração ou deposição em aterros, porém diversas pesquisas indicam que uma parcela significativa, entre 22% e 43%, dos resíduos de polipropileno acaba sendo disposta em aterros sanitários.

Segundo Beegreen (2018), aproximadamente 100 mil toneladas de copos descartáveis são produzidas no Brasil e cerca de 720 milhões são utilizados diariamente. Ainda segundo essa mesma fonte, grande porcentagem desse material vai parar nos mares e oceanos, pois mesmo sendo materiais recicláveis, a reciclagem desses materiais não é economicamente viável para quem trabalha com essa atividade, pois é estimado, que para arrecadar um quilo desse material, que custa em média R\$ 0,20, são necessárias por volta de 400 unidades. Para a fabricação desse item descartável, podem ser utilizados dois polímeros diferentes: o poliestireno (indicado com o número 6 e a sigla PS) e o polipropileno (indicado com o número 5 e a sigla PP). Dentre eles, o polipropileno se destaca por apresentar maior resistência a produtos químicos e ao calor, flexibilidade e transparência (Ecycle, 2015).

Portanto, levando em consideração suas características e tendo como foco a sustentabilidade, corpos descartáveis de polipropileno foram escolhidos como suporte.

2.9 TÉCNICAS DE RECOBRIMENTO DE SUBSTRATOS

É sabido que a qualidade da imobilização do fotocalisador no substrato influencia diretamente a eficiência catalítica (Hakki *et al.*, 2018), sendo filmes com espessuras mínimas, almejados para fins fotocatalíticos por apresentarem bons desempenhos a partir de pequenas quantidades de material (Santos *et al.*, 2020; Silva *et al.*, 2022).

A homogeneidade, espessura, estabilidade e reprodutibilidade dos filmes dependem de diversos fatores, dentre eles, pode-se destacar: a velocidade de imersão e emersão durante a imobilização, molhabilidade do substrato, propriedades da solução contendo o catalisador suspenso, bem como concentração, viscosidade, estabilidade, pH, tamanho das partículas

sólidas e potencial zeta (Almeida *et al.*, 2007; Almeida *et al.*, 2010; Almeida *et al.*, 2011; Shan; Ghazi; Rashid, 2010).

Sendo assim, diversas técnicas têm sido utilizadas para preparar filmes com a qualidade desejada. Dentre elas, pode-se citar os métodos de deposição química de vapor, deposição física de vapor, eletrodeposição, evaporação térmica, deposição de laser pulsado, *spray-coating*, *spin-coating* e *dip-coating* (Ibrahima *et al.*, 2018; Hakki *et al.*, 2018).

Dentre as técnicas citadas, o método de *dip-coating* (revestimento por imersão) tem sido constantemente utilizado na preparação de filmes finos e uniformes em suportes de formato plano ou cilíndrico (Joshi; Butola, 2013), por ser operacionalmente fácil, economicamente viável (equipamentos baratos e baixo consumo energético), além de possibilitar o revestimento de áreas maiores (Ibrahima *et al.*, 2018).

O *dip-coating* consiste em uma metodologia simples dividida em 5 etapas: [1] a matriz sólida é imersa verticalmente e com velocidade constante, em uma solução contendo o catalisador. Permanecendo imersa por curto período de tempo; [2] o substrato é emerso lentamente e com velocidade constante; [3] é realizada a deposição do filme; [4] o excesso de solução é retirado (drenado) para promover melhor homogeneidade do material; [5] o solvente é evaporado, deixando uma fina camada de catalisador sobre a matriz sólida (Lončarević; Čupić, 2019).

Mesmo se tratando de uma técnica simples, envolve vários aspectos durante a formação do filme, como força viscosa do fluido sobre a superfície do substrato, força da gravidade sobre o filme, tensão superficial, entre outros (Elshof, 2015). Segundo Choi *et al.* (2006) o método de *dip-coating* produz filmes finos e homogêneos de TiO₂, o que provoca o aumento do desempenho fotocatalítico quando utilizados na degradação do corante laranja de metila sob irradiação ultravioleta.

Santos *et al.* (2020), imobilizaram o TiO₂ em substrato de PET utilizando a técnica de *dip-coating*. Para tal, placas de PET (5 x 5 cm) foram imersas e emersas na suspensão de TiO₂ com uma velocidade de 5 cm.min⁻¹. Os autores verificaram a produção de filmes, com 4, 7 e 10 mg de TiO₂, uniformes e com boa aderência, além de uma ótima capacidade adsorptiva no pH 4.

Giovannetti e colaboradores (2015) relataram o sucesso na fabricação de filmes de PP recobertos com dois diferentes TiO₂ comerciais (P25 e Anatase) a partir do processo de *dip-coating*. Tiras de PP (2 x 10 cm) foram imersas em pasta de TiO₂ por períodos de 1 min, tendo o seu solvente evaporado e o excesso de sólido retirado. Os autores verificaram as características dos filmes, bem como avaliaram a sua capacidade de adsorção e atividade

fotocatalítica. Foi constatado, que os filmes de TiO₂ anatase/PP apresentavam uma alta e melhor atividade fotocatalítica e adsortiva, quando comparados ao TiO₂ P25/PP.

2.10 ESTUDO CINÉTICO

Os modelos cinéticos são desenvolvidos a partir do entendimento das reações que ocorrem no meio reacional, bem como dos parâmetros operacionais (pH, concentração inicial do poluente, intensidade da luz, massa de catalisador, compostos intermediários gerados), que podem influenciar a eficiência do processo (Amani-Ghadim; Dorraji, 2015). Sendo assim, o estudo cinético é muito importante para acompanhar, prever a eficiência e otimizar os parâmetros operacionais (Alvarez-Corena; Bergendahl; Hart, 2016).

Geralmente, para prever a taxa de degradação fotocatalítica uma equação cinética de primeira ordem, em função da concentração do poluente orgânico, costuma ser utilizada (Díaz-Rodríguez *et al.*, 2020; Moura *et al.*, 2021; Al-mamun; Kader; Islam, 2021). O modelo cinético de primeira ordem de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (Equação 9) é comumente utilizado para descrever os processos fotocatalíticos heterogêneos (Amoli-diva; Anvari; Sadighi-Bonabi, 2019; Alahiane *et al.*, 2020; Moura *et al.*, 2021).

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_{LH}K_L C_A}{1 + K_L C_A} \quad (9)$$

Onde C_A (mg.L⁻¹) é a concentração de corante no sistema após um tempo reacional; C_{A0} (mg.L⁻¹) é a concentração inicial; t (min) é o tempo de reação; K_L é a constante de adsorção de Langmuir (L.mg⁻¹); k_{LH} é a constante de taxa de reação de L-H (mg.(L.min)⁻¹).

De acordo com Amoli-Diva, Anvari e Sadighi-Bonabi (2019) a equação de Langmuir-Hinshelwood pode ainda ser simplificada a uma equação de pseudo-primeira ordem (Equação 12), utilizando as considerações descritas nas Equações 10 e 11.

$$k \cong k_{LH} \times K_L \quad (10)$$

$$K_L C_A \ll 1, \text{ para soluções diluídas com concentrações da ordem de } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}. \quad (11)$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A \quad (12)$$

Sendo sua forma não-linear e linear representadas pelas Equações 13 e 14 (Díaz-Rodríguez *et al.*, 2020).

$$\frac{C_{A,t}}{C_{A,0}} = e^{-kt} \quad (13)$$

$$-\ln \frac{C_{A,t}}{C_{A,0}} = kt \quad (14)$$

Onde C_A (mg.L⁻¹) é a concentração de corante no sistema após um tempo reacional; C_{A0} (mg.L⁻¹) é a concentração inicial; t (min) é o tempo de reação; k (min⁻¹) é a constante cinética de pseudo-primeira ordem.

Yu *et al.* (2023) ao estudarem a degradação do corante azul de metileno a partir dos catalisadores a base de Au e TiO₂ sob radiação visível e ultravioleta, verificaram que os processos fotocatalíticos investigados apresentaram um bom ajuste linear ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem, com constantes de taxa aparente de fotodegradação máximas iguais a 0,00491 min⁻¹ e 0,28233 min⁻¹ para as fotodegradações sob radiação visível e UV, respectivamente. Hernández-Cruz *et al.* (2022) também utilizaram o modelo cinético de pseudo-primeira ordem para representar aos dados cinéticos experimentais da degradação do corante verde malaquita pelo Au-TiO₂ sob radiação solar artificial, obtendo constantes de taxas cinéticas 72,54 min⁻¹, 76,54 min⁻¹, 83,77 min⁻¹, 159,30 min⁻¹ para catalisadores com teor de ouro iguais a 1, 3, 6 15%, respectivamente.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve os métodos empregados, bem como os materiais, equipamentos e reagentes utilizados durante o estudo. As sínteses dos catalisadores e os experimentos de fotocatalise foram realizados no Laboratório de Micro Reatores Aplicados à indústria Química (μ RAIQ) localizado no Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Neste capítulo estão descritos a síntese do fotocatalisador NPsAu-TiO₂ partindo de duas metodologias distintas, as caracterizações dos fotocatalisadores sintetizados (Au-TiO₂), do TiO₂-G5 e dos filmes TiO₂/PP, a avaliação fotocatalítica propondo a melhor condição para o trabalho (pH e concentração do catalisador), o estudo cinético, o procedimento de imobilização, o teste de aderência e o estudo da reutilização dos filmes fotocatalíticos.

3.1 REAGENTES

A matriz empregada neste estudo consistiu em uma solução aquosa de corante têxtil preto reativo 5 (RB5) da empresa Exatacor, cuja fórmula estrutural foi apresentada anteriormente na Figura 2 (item 2.2.1). Os demais reagentes utilizados durante os processos de sínteses bem como nas demais etapas da pesquisa estão apresentados na Tabela 6 juntamente com as suas finalidades.

Tabela 6 - Reagentes utilizados durante a execução da pesquisa

(continua)

Reagente	Marca (pureza)	Finalidade
Dióxido de titânio G5 (TiO ₂ G5)	Millenium	Fotocatalisador e suporte para as nanopartículas de ouro.
Ácido cloroáurico (HAuCl ₄)	Plat-Lab (99,9%)	Fonte de ouro.
Hidróxido de amônio (NH ₄ OH)	Neon (28%)	Ajuste de pH para Síntese 1.
Borohidreto de sódio (NaBH ₄)	Sigma-Aldrich (98%)	Agente redutor para preparação das nanopartículas de ouro na Síntese 2.
Ácido nítrico (HNO ₃)	Neon (65%)	Estabilização da suspensão de TiO ₂ .
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)	Isofar (98%)	Ajuste de pH na avaliação fotocatalítica.

Tabela 6 - Reagentes utilizados durante a execução da pesquisa

(continuação)

Reagente	Marca (pureza)	Finalidade
Hidróxido de sódio (NaOH)	Isofar (99%)	Ajuste de pH na avaliação fotocatalítica.
Álcool etílico (C ₂ H ₅ OH)	Neon (99,5%)	Preparação do suporte de polipropileno e solvente para a Síntese 3.
Extran	Merck	Lavagem do suporte de polipropileno.
EDTA dissódico (C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈)	Dinâmica (99-101%)	Supressor de lacunas (teste <i>scavenger</i>)
Álcool isopropílico (C ₃ H ₈ O)	Dinâmica (99,5%)	Supressor de radicais hidroxilas (teste <i>scavenger</i>)
Clorofórmio (CHCl ₃)	Dinâmica (99,8%)	Supressor de radicais superóxidos (teste <i>scavenger</i>)

Fonte: a Autora (2024).

3.2 SÍNTESE DOS FOTOCATALISADORES NPsAu-TiO₂

Como relatado anteriormente, para a produção do fotocatalisador foram empregadas duas sínteses distintas, cujos procedimentos estão descritos a seguir.

3.2.1 Síntese 1: deposição por precipitação

A Síntese 1, utilizou a técnica de deposição por precipitação, está fundamentada na aplicação do ouro à superfície do catalisador por meio da formação do composto Au(OH)₃, que precipita como metal na presença de um pH situado na faixa entre 6 e 10. A etapa subsequente consiste na calcinação do composto Au(OH)₃/TiO₂, resultando na obtenção do catalisador Au-TiO₂.

A metodologia desenvolvida nessa síntese foi baseada no procedimento utilizado por Hakeem *et al.* (2015). Ela foi formulada para produzir 2 g de Au-TiO₂(síntese 1), sugerindo a variação do teor de ouro (0,1% e 1,0%).

Inicialmente, em um béquer (100 mL) foram misturados em constante agitação, através de um agitador magnético, a massa de TiO₂ (1,998 g e 1,980 g para concentrações de ouro a 0,1 e 1%, respectivamente) e 48 mL de água deionizada. Após 5 min de agitação constante a

800 rpm, foi verificado o pH da suspensão (aprox. pH 6,0). Em seguida, foram adicionados 0,2 mL (0,1% Au) ou 2,0 mL (1,0% Au) de HAuCl_4 a $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Ao meio reacional, uma solução de hidróxido de amônio (NH_4OH) de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$, foi adicionada a uma taxa de 1 mL.min^{-1} até atingir pH 10. Após a estabilização do pH durante 10 min, a adição do NH_4OH foi interrompida e a suspensão foi centrifugada para separação do sólido. Posteriormente, o sólido foi lavado com água deionizada até pH 7,0. Após a lavagem, o material secou naturalmente por um período de 30 min, em seguida, transferido para um cadinho limpo e tarado. Por fim, o sólido foi seco em mufla com rampa de $1 \text{ }^\circ\text{C. min}^{-1}$ até $100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 h e calcinado com rampa de $2 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ até $350 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h.

3.2.2 Síntese 2: impregnação por via úmida modificada

A Síntese 2 foi fundamentada na técnica de impregnação por via úmida modificada, baseada na geração das nanopartículas de ouro e sua incorporação ao TiO_2 . Primeiramente, as nanopartículas de ouro são obtidas por meio da ação de um agente redutor, que promove a transformação de íons de ouro em nanopartículas metálicas. Em seguida, essas nanopartículas resultantes são depositadas na superfície do TiO_2 . Essa metodologia foi proposta para a produção de 2 g de Au- TiO_2 (síntese 2), sugerindo a variação do teor de ouro (0,1% e 1,0%).

A síntese das nanopartículas de ouro teve como base o trabalho realizado por Martin *et al.* (2010) devido à capacidade do processo de produzir partículas com diâmetros de 3,2 a 5,2 nm.

Para a produção das nanopartículas de ouro, foram utilizados o HAuCl_4 como fonte de ouro e o NaBH_4 em excesso como agente redutor e estabilizante. Para a preparação da suspensão das NPsAu, foram adicionados ao béquer (50 mL) 19,2 mL de água deionizada e 0,2 mL de solução de HauCl_4 $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Essa solução foi agitada por um período de 5 min e o seu pH foi medido (pH 5). Em seguida, foram adicionados lentamente, e com agitação constante, o volume de 0,6 mL de NaBH_4 a $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. A solução seguiu uma mudança de cor que variou do marrom ao vermelho. Sendo vermelho límpido, características da solução desejada. Seguiu a agitação durante 10 min e retirou-se uma alíquota de 3 mL para realizar análise de varredura espectral (de 200 a 700 nm) em espectrofotômetro de absorção molecular na região do ultravioleta e visível (UV/VIS).

Para receber as NPsAu foi preparada uma suspensão de TiO_2 contendo 60 g de água e a massa correspondente do sólido iguais a 1,998 (0,1% Au) ou 1,98 (1,0% Au). A suspensão obtida apresentou pH 6,2 (pH inferior ao seu PZC). Estando a suspensão de TiO_2 preparada e

em constante agitação (800 rpm), foi adicionada lentamente ($0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) a solução contendo as nanopartículas de ouro. Em seguida, a solução obtida permaneceu em agitação por 24 h a temperatura de $25 \pm 3 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Após o período de 24 h, a agitação foi interrompida e a suspensão foi mantida em repouso por 48 h. Para o catalisador contendo o teor de ouro igual à 1,0% as etapas anteriores foram realizadas 10 vezes para atingir a concentração desejada e para diminuir a probabilidade de aglomeração das NPAu. Passado o período de repouso, a suspensão foi novamente submetida a agitação a 800 rpm e aquecida a $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 h. Em seguida, a suspensão foi mantida em repouso por 1 dia. O sólido foi separado por centrifugação a 8000 rpm durante 10 min. O sólido foi lavado continuamente com água até o pH da lavagem apresentar pH próximo a 7,0. Logo, o material foi seco a temperatura de $25 \pm 3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 min e depois transferido para um cadinho limpo e tarado. Por fim, foi levado para a estufa a $1 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ até $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 5 h.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES Au-TiO₂ e TiO₂

Para analisar os materiais sintetizados neste estudo foram utilizadas diferentes técnicas de caracterização: análise de adsorção/dessorção de nitrogênio a $-196 \text{ }^{\circ}\text{C}$, difração de raios X (DRX), espectroscopia de refletância difusa (ERD), microscopia eletrônica de varredura acoplado a espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS), espectroscopia de fotoluminescência (FL). Também, foram realizados a avaliação fotocatalítica e o teste de *scavenger* nos catalisadores.

A análise de adsorção/dessorção de nitrogênio a $-196 \text{ }^{\circ}\text{C}$, os testes de *scavenger* e os testes de avaliação fotocatalítica foram conduzidos no Laboratório μ RAIQ (DEQ/UFPE). As análises instrumentais DRX, ERD e MEV/EDS foram realizadas pelo Laboratório de sínteses de nanoestruturas aplicadas (LabSiNaP/UACSA-UFRPE), já a análise de FL foi executada no departamento de física da UFPE.

3.3.1 Técnica de adsorção/dessorção com gás nitrogênio

Os parâmetros texturais dos catalisadores, tais como área superficial, o diâmetro médio e o volume dos poros foram obtidos de isotermas de adsorção/dessorção do gás nitrogênio a $-196 \text{ }^{\circ}\text{C}$ conduzidos em equipamento Quantachrome Autosorb-iQ (modelo NOVA Instrument). Para executar a análise foi necessário desgaseificar 0,2 g da amostra a $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 3 h. A partir

dos dados obtidos, foi possível calcular a área superficial específica dos catalisadores utilizando a equação padrão de *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) e os valores dos diâmetros e volume dos poros aplicando o modelo da teoria da densidade funcional (DFT) utilizando o programa Quantachrome Instruments.

3.3.2 Difração de raios-X

As distintas fases presentes nos materiais foram identificadas por difração de raios-X (DRX). As avaliações foram conduzidas utilizando o difratômetro de raios-X (Bruker, modelo D8 Advance) empregando radiação $\text{CuK}\alpha$. Além disso, foi usado um difratômetro de raios-x que opera com radiação $\text{CuK}\alpha$ e segue a geometria $\theta - 2\theta$ com comprimento de onda λ de 1,5418 Å. Os experimentos de DRX foram executados com taxas de varredura de 2θ , cobrindo um intervalo de 20° a 80° , com um passo de $0,0205^\circ$ e à temperatura de $25 \pm 3^\circ\text{C}$. O tempo da primeira análise foi de 0,02 passos/s e da segunda de 0,002 passos/s.

O tamanho dos cristalitos do TiO_2 foi determinado por meio da aplicação da equação de Scherrer (Equação 15) (AHMAD *et al.*, 2018).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (15)$$

Sendo, D o tamanho médio dos cristalitos na direção do plano de difração. (Å), K uma constante de forma (geralmente assume um valor em torno de 0,89), λ o comprimento de onda da radiação de raios-X, β a largura a meia altura (FWHM) do pico de difração, θ o ângulo de difração.

3.3.3 Espectroscopia de refletância difusa

Para essa análise foi usado um espectrofotômetro (Shimadzu/UV-2700), empregando uma varredura na faixa de 200 nm a 800 nm a um passo de 1 nm.

De posse dos dados de refletância, foi possível estimar a energia de *band gap* utilizando a relação de Kubelka-Munk (MK) (Equação 16) (LANDI JR *et al.*, 2022).

$$(F(R) \times h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (16)$$

Tem-se que $F(R)$ é função Kubelka–Munk (adimensional), h é a constante de Planck ($h = 4,136 \times 10^{-15}$ eV.s), ν é a frequência do fóton, que está relacionada com a velocidade da Luz ($c = 2,998 \times 10^8$ m.s⁻¹) e o comprimento de onda (λ (m)), A é uma constante de proporcionalidade, E_g é a energia de *band gap*, e o n é igual a $\frac{1}{2}$ para transição eletrônica do tipo direta e 2 para transição indireta.

A partir da Equação 16, plotaram-se os gráficos $(F(R) \times h\nu)^{1/n}$ em função de $h\nu$ e estimaram-se a energia de *bandgaps* dos fotocatalisadores ao extrapolar a região linear da curva até $(F(R) \times h\nu)^{1/n} = 0$.

3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura acoplado a espectroscopia de energia dispersiva

Para visualizar a morfologia dos fotocatalisadores uma análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada. Essa análise requereu um procedimento de preparação prévia e foi conduzida em microscópio eletrônico de varredura (LEO EVO 40 XVP). Inicialmente, foi necessário aplicar uma camada fina do fotocatalisador sobre o stub e, em seguida, uma camada também fina de ouro foi depositada sobre a amostra (metalização por *sputtering*). Para confirmar a presença de Au na superfície do TiO₂ utilizou-se a espectroscopia de energia dispersiva acoplado ao MEV, sem a necessidade da metalização por *sputtering*.

3.3.5 Espectroscopia de fotoluminescência

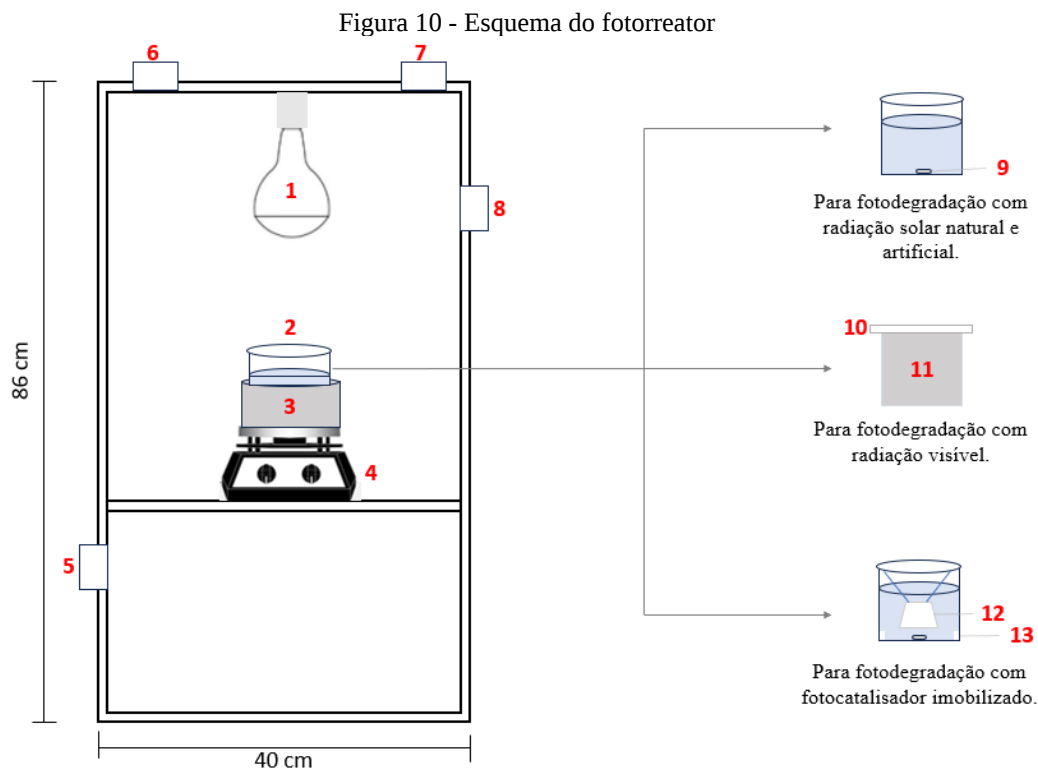
A compreensão do comportamento fotoquímico dos fotocatalisadores é influenciada pela taxa de recombinação dos pares elétron-lacuna. Nesse contexto, espectros de emissão foram obtidos por espectroscopia de fotoluminescência. A análise foi conduzida em espectrômetro de excitação, que realizou excitação a 320 nm com incrementos de 1 nm e seguindo uma varredura espectral na faixa de 380 a 600 nm.

3.3.6 Estudo fotocatalítico

Para avaliar o comportamento dos materiais frente a degradação da solução aquosa de RB5 foi realizado um estudo fotocatalítico em reator operando em batelada, com diferentes fontes de radiações.

3.3.6.1 Fotorreator

Para a realização dos testes foi utilizado o sistema reacional observado na Figura 10.



Fonte: a Autora (2024).

(1) fonte de radiação solar artificial ou visível; (2) reator; (3) banho de gelo; (4) agitador magnético; (5,6,7 e 8) coolers; (9) bastão magnético; (10) filtro de corte de radiação UV; (11) reator coberto por papel laminado; (12) suporte para imobilização do TiO_2 ; (13) chicanas.

O sistema é constituído por um reator de borossilicato, que possui volume útil de 300 cm^3 (2), acoplado a um sistema de agitação (4) e um banho de gelo para manutenção da temperatura entre 26 ± 3 $^{\circ}\text{C}$ (3). Para os estudos com radiação visível foi necessário cobrir toda a superfície do reator com papel laminado (11) e utilizar um filtro de corte de comprimento de ondas inferiores a 420 nm (10) para isolar o sistema da radiação UV, já que a fonte utilizada possuía uma parcela de radiação ultravioleta. Para a realização dos testes com os filmes fotocatalíticos foi utilizado o mesmo sistema, fazendo uso de chicanas (13) para impedir a formação do vórtex dentro reator, que dificultaria a utilização do suporte de baixa densidade (12).

Todo o sistema foi disposto em uma caixa de madeira de dimensões iguais a 40 x 20 x 86 cm. Em sua estrutura ainda foram acoplados 4 coolers (5,6,7 e 8), em que 2 trabalharam como exaustores e 2 como ventiladores, com o objetivo de manter a temperatura do sistema controlada.

Como fonte de radiação artificial solar (UV+VIS) foi utilizada uma lâmpada *sunlight* (Ultra vitalux 300 W, Osram) e como fonte de radiação visível foi utilizada uma lâmpada de *daylight* (Powerstar HQI-T W/D Pro 400 W, Osram) com filtro de corte de radiações ultravioleta (< 420 nm). A fonte de radiação (1) foi disposta na parte superior da caixa de forma centralizada e a distância entre a mesma e o reator foi ajustada para compreender uma irradiância de 50 W.m^{-2} de radiação UV e 110 W.m^{-2} em média de radiação visível. Para a fonte de radiação visível, a lâmpada foi disposta para compreender uma energia de 95 W.m^{-2} de radiação visível.

Os ensaios sob exposição de luz solar natural foram realizados no Recife no mês de janeiro de 2023 e 2024 com irradiância média de $34,7 \text{ W.m}^{-2}$ e $178,2 \text{ W.m}^{-2}$ de luz UV e visível, respectivamente. Os ensaios foram realizados em ambiente aberto, sem a necessidade do uso da caixa de madeira.

3.3.6.2 Avaliação fotocatalítica em diferentes pH

O teste preliminar foi realizado com o fotocatalisador em suspensão no meio e para tal, foi utilizado o sistema fotocatalítico demonstrado na Figura 11. Para verificar a eficiência frente a diferentes radiações, a radiação solar superficial, solar natural e radiação visível foram utilizadas separadamente.

Nessa etapa preliminar, os parâmetros de concentração inicial de corante (C_i), concentração de fotocatalisador (C_{TiO_2}) e volume da solução de corante foram fixados (V_{RB5}), enquanto o parâmetro de pH foi variado entre 4, 6 (natural) e 10. Nos estudos com radiação UV+VIS foram fixados os parâmetros em $C_i = 25 \text{ mg.L}^{-1}$, $C_{\text{TiO}_2} = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $V_{\text{RB5}} = 200 \text{ mL}$. Para os estudos com radiação visível utilizaram-se os parâmetros iguais a $C_i = 25 \text{ mg.L}^{-1}$, $C_{\text{TiO}_2} = 2,0 \text{ g.L}^{-1}$, $V_{\text{RB5}} = 100 \text{ mL}$. Determinado o melhor pH para a reação de fotocatalise, realizou-se o teste preliminar empregando radiação solar natural com as condições fixadas para o estudo em radiação solar artificial.

Antes de iniciar a fotodegradação, o sistema passou por uma etapa de equilíbrio de processo de adsorção-dessorção, permanecendo o sistema sob ausência de radiação por 1 h. Passado esse período, a fonte de radiação específica foi ligada e o sistema ficou exposto a ela por 2 h para as radiações solar artificial e natural e 5 h para a radiação visível. Para avaliar a eficiência da fotodegradação foi utilizado um espectrofotômetro de UV/VIS (Merck Spectroquant® Prove 300), fazendo uso de cubeta de quartzo de caminho óptico de 1 mm. Para analisar a eficiência na redução da cor, leituras foram realizadas no comprimento de onda

característico determinado após varredura espectral. E para acompanhamento espectral foram realizadas varreduras espectrais em uma faixa de λ de 200 a 700 nm.

3.3.7 Elucidação de espécies radicais envolvidas através de reações de captura (Teste scavenger)

Para determinar a quantidade ideal de sequestrantes utilizada nos testes fotocatalíticos, foram realizados testes preliminares. Para elucidar o envolvimento dos buracos na reação fotocatalítica, utilizou-se como sequestrante o EDTA nas concentrações de 5, 10 e 20 mmol.L⁻¹. Para esse estudo tomou-se como base a concentração 10 mmol.L⁻¹ observada no estudo de Trenczek-zajac *et al.* (2022). Para os testes da elucidação do envolvimento do radical hidroxila foi utilizado o álcool isopropílico (IPA) nas concentrações de 10, 20 e 40 mmol.L⁻¹, sendo a concentração de 10 mmol.L⁻¹ a concentração de partida, escolhida com base dos estudos de Fenelon *et al.* (2022). Para os radicais superóxidos foi utilizado o clorofórmio nas concentrações de 1; 2,4 e 5 mmol.L⁻¹. Para esse estudo tomou-se como partida a concentração de 2,4 mmol.L⁻¹ com base no trabalho de Sihor *et al.* (2019).

Inicialmente, 100 mL da solução de RB5 a 50 mg.L⁻¹ foram adicionados ao reator, e em seguida, 100 mL da solução do sequestrante de concentração determinada, conforme Tabela 7, foram adicionados também ao reator. Em seguida o pH foi ajustado para 6, com solução NaOH 0,5 mol.L⁻¹. Após ajuste de pH, a solução foi colocada em contato com o catalisador dentro do reator na ausência de radiação por um período de 1 h. Após saturação do sólido, o sistema ficou exposto à radiação solar UV+VIS por 2 h. Alíquotas de 1 mL foram retiradas do sistema, em tempos pré-determinados, e centrifugadas durante 10 min a uma velocidade de 10.000 rpm. analisadas em espectrofotômetro de UV/VIS Merck Spectroquant® Prove 300 no comprimento de onda igual a 597 nm.

Todos os testes preliminares foram realizados com o TiO₂ e apenas com a utilização da radiação solar artificial, partindo do princípio de que a cinética e a quantidade formada desses radicais são maiores que na radiação visível e compatíveis com a radiação solar natural.

Tabela 7 – Concentrações das soluções dos sequestrantes utilizadas para diluir a solução de RB5 50 mg.L⁻¹

Reagente sequestrante	Concentração do sequestrante na reação de fotocatalise (mmol.L⁻¹)	Concentração da solução utilizada (mol.L⁻¹)
EDTA	5,0	0,010
EDTA	10,0	0,020
EDTA	20,0	0,040
Álcool isopropílico	10,0	0,020
Álcool isopropílico	20,0	0,040
Álcool isopropílico	40,0	0,080
clorofórmio	1,0	0,002
clorofórmio	2,4	0,005
clorofórmio	5,0	0,010

Fonte: A autora (2024).

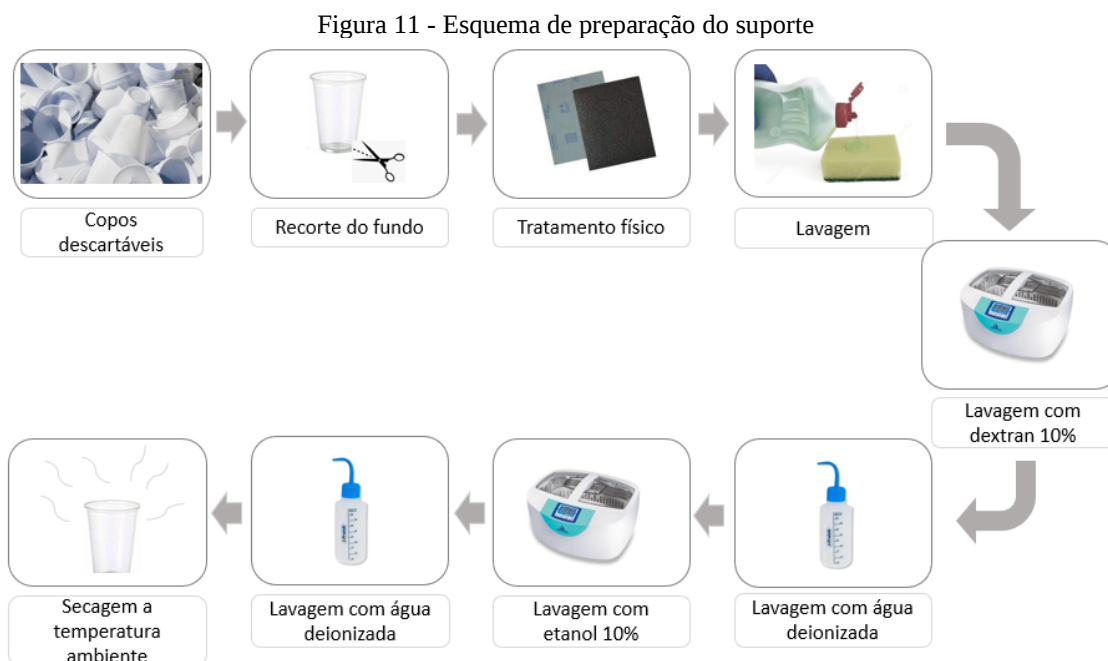
Após determinação das concentrações ideais de sequestrantes, os testes foram executados nos fotocatalisadores de Au-TiO₂ sintetizados utilizando a mesma metodologia.

3.4 PROCEDIMENTO DE IMOBILIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR

Para preparação do filme de TiO₂, foram preparados 250 g de suspensão de TiO₂ a 10% em massa. Com auxílio de uma balança analítica (marca Shimadzu, modelo AUY 220), foram pesados 225 g de água destilada e 25 g do TiO₂. Para garantir a estabilidade da suspensão, antes de realizar a mistura dos reagentes, o pH da água foi ajustado entre 3 e 4, com ácido nítrico (0,5 mol.L⁻¹). Para tal foi utilizado o pHmetro da marca SIMPLA, modelo PH140. Posteriormente, os 25 g de TiO₂ foram adicionados gradualmente na água acidificada. A suspensão foi homogeneizada de forma contínua com ajuda de um agitador magnético (marca Solab, modelo SL-92), e banho de 15 min no ultrassom (marca Elmasonic, modelo Easy 60 Hz - 650W). Após todo o TiO₂ ser adicionado, a suspensão permaneceu em agitação constante por um período de 24 h e findado esse período, a leitura do pH foi realizada, para verificar a possibilidade de um novo ajuste entre 3 e 4.

Os suportes foram confeccionados a partir de copos descartáveis de polipropileno com estrias verticais de volume nominal 100 cm³. Como parte da preparação para posterior recobrimento, os fundos e a parte superior dos copos foram recortados e passaram por um processo de tratamento físico com lixa de madeira 220, com objetivo de facilitar a aderência do fotocatalisador. Em seguida, os copos foram lavados com esponja, água e detergente neutro. A

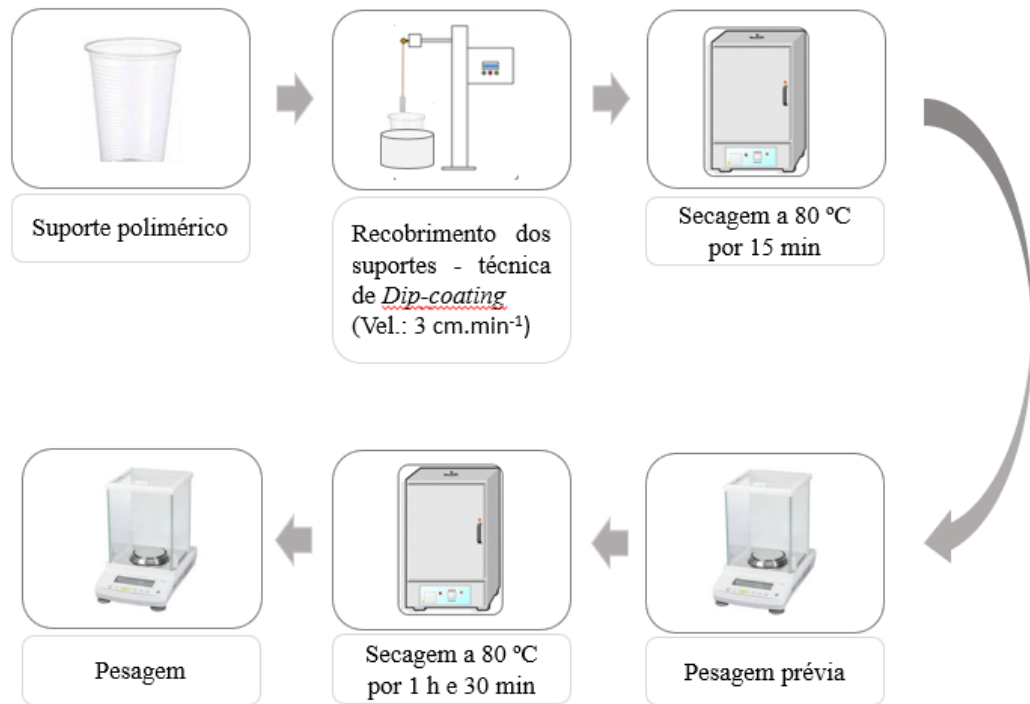
etapa seguinte consistiu em um tratamento químico, que se iniciou com os suportes sendo submetidos a banho de ultrassônico por 15 min, utilizando solução de detergente (Extran) a 10%. Uma lavagem com água destilada foi realizada, seguido de outro banho ultrassônico, mas desta vez com solução etanoica a 10%. Por fim, os copos foram enxaguados com água destilada e secados a temperatura de 25 ± 3 °C. O esquema do procedimento experimental utilizado pode ser observado na Figura 11.



Fonte: a Autora (2024).

Para recobrir os suportes, utilizou-se a técnica de *dip-coating*. Os suportes foram imersos e emersos nas suspensões de catalisadores a uma velocidade constante de $3 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$. Posteriormente, foram secos em estufa (marca Biopar, modelo S36SD) por um período de 15 min à temperatura de 80 ± 1 °C. Em seguida, os filmes com área superficial total de 100 cm^2 , foram pesados e submetidos novamente ao processo até alcançar a massa desejada ($0,5$, $1,0$, $2,0$ e $4,0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$). Ao atingir as massas desejadas, os filmes fotocatalíticos permaneceram em estufa a 70 °C durante 1 h e 30 min para eliminação de qualquer resquício de água. E por fim, os filmes contendo o fotocatalisador foram pesados novamente. O esquema de preparação do filme fotocatalítico está representado na Figura 12.

Figura 12 - Esquema de preparação do filme fotocatalítico



Fonte: a Autora (2024).

3.5 CARACTERIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR TiO₂ IMOBILIZADO EM PP

Para avaliar os filmes fotocatalíticos preparados nesse estudo, foram realizadas análise de capacidade de recobrimento e de aderência do TiO₂ ao suporte de polipropileno, ângulo de contato e espectroscopia de refletância difusa (ERD).

3.5.1 Recobrimento e teste da capacidade de aderência

Para avaliar a capacidade do TiO₂ de recobrir a superfície de PP, foram avaliadas as massas obtidas em cada ciclo da etapa de recobrimento até a obtenção da massa desejada.

Para verificar a aderência do TiO₂ nos suportes de PP, foram realizados testes com os suportes imobilizados com massas distintas de TiO₂ (0,5, 1,0, 2,0 e 4,0 mg.cm⁻²). Os suportes foram imersos em água e submetidos a agitação de 1500 rpm durante 24 h. Ao término do tempo, as placas foram retiradas do banho e colocadas para secagem em estufa durante 1 h e 30 min. E por último, foram pesadas novamente. A aderência do TiO₂ ao suporte foi calculada utilizando a Equação 17.

$$\% \text{ Aderência}/24h = 100 \times \left(1 - \frac{m_i - m_f}{m_{TiO_2}}\right) \quad (17)$$

Onde, m_i é a massa inicial do filme com TiO_2 antes do teste, m_f é a massa final do filme após o teste, e m_{TiO_2} é a massa de TiO_2 depositada sobre o suporte.

3.5.2 Ângulo de contato

Neste estudo, foi empregado o método da gota séssil, que consiste em depositar uma gota do líquido específico sobre uma superfície plana de uma amostra sólida. As medições estáticas do ângulo de contato foram conduzidas a temperatura ambiente, usando uma suspensão de TiO_2 a 10%. O experimento foi conduzido no Laboratório $\mu\text{RAIQ/UFPE}$. O volume da gota foi padronizado em 8 μL e dispensada a uma distância de 5 mm da superfície de polipropileno analisada. As imagens foram obtidas após 5 s, com a estabilidade da gota mantida. O valor do ângulo de contato foi calculado diretamente pelo aplicativo *Angle Meter*.

Também, foi realizado a medição do ângulo de contato entre o filme de TiO_2/PP e a solução de RB5 para determinar a hidrofiliicidade do filme. O método foi o mesmo utilizado anteriormente.

3.5.3 Espectroscopia de refletância difusa

A análise de espectroscopia refletância teve como objetivo avaliar os espectros de absorção nas regiões de UV e visível dos filmes. Assim, verificou-se se o polipropileno exerce influência na absorção UV/VIS do fotocatalisador empregado. Para essa análise foi usado um espectrofotômetro (Shimadzu/UV-2700), empregando uma varredura na faixa de 200 nm a 800 nm a um passo de 1 nm.

3.5.4 Técnica de adsorção/dessorção com gás nitrogênio

Os parâmetros texturais dos filmes (área superficial, o diâmetro médio e o volume dos poros) foram obtidos de isotermas de adsorção/dessorção do gás nitrogênio a -196°C .

Essa análise foi conduzida idem ao item 3.3.1 e para tal utilizou uma lâmina (0,8 x 2 cm) do filme TiO_2/PP com uma massa correspondente a 11,5 mg. A partir dos dados obtidos, calculou-se a área superficial específica dos catalisadores utilizando a equação padrão de BET e os valores dos diâmetros e volume dos poros a partir do modelo de DFT.

3.6 ESTUDO AS CONDIÇÕES OPERACIONAIS PARA AS REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS E AVALIAÇÃO COMPARATIVA DO USO DE TiO_2 EM SUSPENSÃO E IMOBILIZADO EM FILMES DE POLIPROPILENO

3.6.1 Estudo do pH da solução do corante

Para avaliar a influência do pH na degradação fotocatalítica do corante RB5 a partir de fotocatalisadores a base de TiO_2 sob radiação solar artificial ou radiação visível, um estudo em torno desse parâmetro foi realizado. Nesta etapa preliminar, os parâmetros de concentração inicial de corante (C_i), concentração de fotocatalisador (C_{TiO_2}) e volume da solução de corante foram fixados (V_{RB5}), enquanto o parâmetro de pH foi estudado nos valores de 4, 6 (natural) e 10. Nos estudos foram fixados os parâmetros em $C_i = 25 \text{ mg.L}^{-1}$, $C_{\text{TiO}_2} = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$ equivalente a 1 mg.cm^{-2} para o material imobilizado e $V_{\text{RB5}} = 200 \text{ mL}$.

Antes de iniciar a fotodegradação, o sistema passou por uma etapa de adsorção, permanecendo o sistema sob ausência de radiação por 1 h para o catalisador em suspensão e 1 h e 30 min para o TiO_2 imobilizado. Passado esse período, a fonte de radiação específica foi ligada e o sistema ficou exposto a ela por um período de 2 h para os testes com radiação UV+VIS e 5 h para os testes com radiação visível. Ressaltando que para os testes com radiação visível também foi utilizando um filtro de corte de radiações com comprimento de onda inferiores a 420 nm.

Para avaliar a eficiência da fotodegradação foi efetuado um acompanhamento espectral na faixa de 200 a 700 nm utilizando espectrofotômetro de absorção molecular UV/VIS. Para analisar a eficiência na redução da cor, leituras foram realizadas no comprimento de onda de 597 nm (Santos *et al.*, 2020).

3.6.2 Estudo da concentração de catalisador no meio

Para avaliar a influência do pH na degradação fotocatalítica do corante RB5 a partir de fotocatalisadores a base de TiO_2 , um estudo em torno desse parâmetro foi realizado. Nesta etapa foi utilizado o mesmo sistema fotocatalítico da etapa anterior e os parâmetros de concentração inicial de corante (C_i), pH e volume da solução de corante foram fixados (V_{RB5}), enquanto o parâmetro de concentração do catalisador (C_{TiO_2}) foi variado entre 0,25, 0,50, 1,00 e 2,00 mg.L^{-1} (equivalente a 0,5, 1,0, 2,0 e 4,0 mg.cm^{-2}). Nos estudos foram fixados os parâmetros em $C_i =$

25 mg.L⁻¹, V_{RB5} = 200 mL e o pH utilizado foi o valor determinado no item 3.6.1, sendo o pH = 6 (natural) para o catalisador em suspensão e pH 10 para o TiO₂ imobilizado.

Antes de iniciar a fotodegradação, o sistema passou por uma etapa equilíbrio de adsorção-dessorção, permanecendo o sistema em ausência de radiação por 1 h (TiO₂ em suspensão) e 1 h e 30 min (TiO₂ suportado). Após o sistema entrar em equilíbrio de adsorção-dessorção, a lâmpada com a radiação específica foi ligada. Para o estudo com radiação solar artificial, o tempo de exposição à radiação da lâmpada *sunlight* foi de 2 h, enquanto para a radiação visível utilizou-se a radiação da lâmpada de *daylight* por um período de 5h. A degradação do poluente orgânico foi avaliada a partir de leituras no comprimento de onda de 597 nm.

3.7 ESTUDO CINÉTICO

Determinadas as melhores condições de trabalho para o processo fotocatalítico, o estudo cinético foi realizado, acompanhando o percentual de degradação dos grupamentos utilizando os comprimentos de ondas observados na varredura espectral. A cada intervalo de tempo pré-determinado uma alíquota de 1 mL foi retirada do reator, centrifugada e analisada em espectrofotômetro de UV/VIS.

Os intervalos de tempo escolhidos para os estudos cinéticos para o catalisador em suspensão e sob radiação solar artificial e natural foram: 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 25 e 30 min. Já para o estudo cinético na região do visível foram utilizados os tempos 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 240 e 300 min.

Para os testes com o catalisador imobilizado e sob radiação solar artificial e natural foram utilizados os tempos 0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 75, 90, 120 min. Para o estudo sob radiação visível foram definidos os tempos de 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 240 e 300 min.

O estudo foi realizado ajustando os dados experimentais obtidos ao modelo de pseudo-primeira ordem de Langmuir-Hinshelwood (Equação 14, item 4.10), pelo qual foi possível determinar a constante de velocidade (k) e o coeficiente de regressão linear (R²).

3.8 REUTILIZAÇÃO DO FILME FOTOCATALÍTICO TiO₂/PP

Para recuperação dos filmes, após um processo fotocatalítico, eles foram secos em estufa a 80 °C por 3 hora e pesados. Por fim, foram submetidos a um novo experimento de fotocatalise para avaliação da eficiência do método. Esta etapa foi aplicada 3 vezes ao mesmo filme.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item são apresentadas as caracterizações dos fotocatalisadores TiO_2 e Au-TiO_2 sintetizados, além das avaliações fotocatalíticas e o teste de scavenger. Posteriormente, também são apresentados as caracterizações dos filmes fotocatalíticos de TiO_2/PP e os resultados obtidos para os estudos das melhores condições de pH, concentração de catalisador e cinética de degradação do corante RB5 nos sistemas utilizando o TiO_2 em suspensão e imobilizado. E, por fim, a reutilização do filme de TiO_2 durante 4 ciclos de reação.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES Au-TiO_2 e TiO_2

A dopagem com ouro pode influenciar diversas propriedades do TiO_2 , incluindo sua atividade fotocatalítica, absorção de luz visível e propriedades eletrônicas. Portanto, visando aprimorar as propriedades do óxido de titânio, foram sintetizados fotocatalisadores Au-TiO_2 a partir de 2 metodologias.

A Síntese 1, utilizou a técnica de deposição por precipitação, enquanto a Síntese 2 foi fundamentada na técnica de impregnação por via úmida modificada, que é baseada em duas etapas, a geração das nanopartículas de ouro e sua incorporação ao TiO_2 .

Na Tabela 8, estão expostos os rendimentos das sínteses de acordo com a massa final almejada de 2 g.

Tabela 8 – Rendimento das sínteses dos catalisadores de npsAu- TiO_2

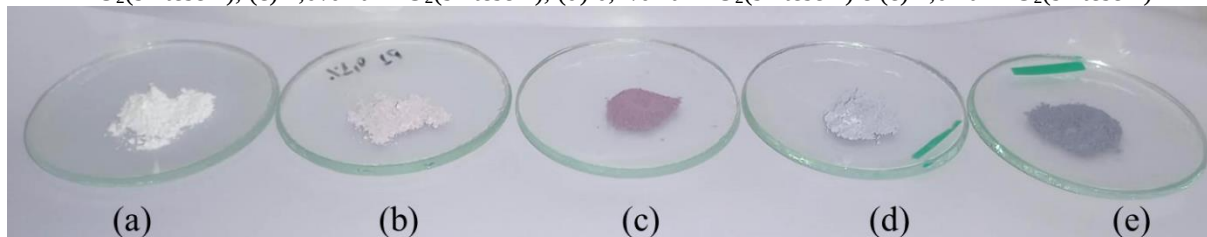
Síntese	Catalisador	Rendimento (%)
1	0,1%Au- TiO_2	74,14
	1,0%Au- TiO_2	77,46
2	0,1%Au- TiO_2	84,79
	1,0%Au- TiO_2	82,17

Fonte: a Autora (2024).

Como pode ser observado na Tabela 8, nenhuma das sínteses apresentaram rendimento igual a 100%, o que já era esperado, considerando que as sínteses possuem etapas que acarretam naturalmente na perda de massa. Essa perda é proveniente de etapas como lavagem e transferência entre vidrarias, além de erros do operador e instrumental.

Em relação as características visuais dos materiais, foram encontradas variações de coloração de acordo com a síntese e a concentração de ouro no sólido. As características visuais dos materiais sintetizados estão expostas na Figura 13.

Figura 13 – Imagem dos catalisadores TiO_2 e Au-TiO_2 sintetizados, sendo eles: (a) TiO_2 , (b) 0,1% Au-TiO_2 (síntese 1), (c) 1,0% Au-TiO_2 (síntese 1), (d) 0,1% Au-TiO_2 (síntese 2) e (e) 1,0% Au-TiO_2 (síntese 2)



Fonte: a Autora (2024).

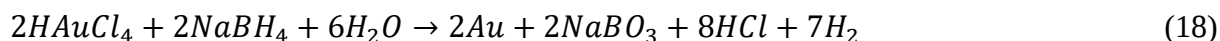
A cor do TiO_2 na sua forma pura é branca, conforme pode ser observado na Figura 13 (a). Já os catalisadores a base de TiO_2 e ouro apresentaram colorações que variam entre rosa e roxo (Figura 13 (b), 13 (c), 13 (d), 13 (e)), evidenciando a formação das nanopartículas de ouro (Martins *et al.*, 2020).

Os fotocatalisadores de Au-TiO_2 (síntese 1) se exibiram na coloração roxa, o que segundo Slapicar *et al.* (2023) evidencia a presença de nanopartículas de ouro com diâmetros entre 20 e 40 nm. Já os fotocatalisadores de Au-TiO_2 (síntese 2) apresentaram coloração rosa. A coloração rosa é encontrada nas nanopartículas de ouro, que possuem diâmetro entre 5 e 20 nm (Muduli *et al.*, 2012; Perera *et al.*, 2020; Panomsuwan *et al.*, 2022). Nas duas sínteses foram observadas o aumento da intensidade do tom de acordo com a elevação da concentração de ouro, fato que pode ser explicado por um aumento do diâmetro das nanopartículas de Au ou uma provável aglomeração devido à alta concentração dessas partículas.

Para uma análise mais aprofundada, os fotocatalisadores foram submetidos a diferentes análises instrumentais: espectrofotometria de UV/VIS, adsorção/dessorção com gás nitrogênio, DRX, ERD, MEV/EDS, fotoluminescência, além da avaliação fotocatalítica.

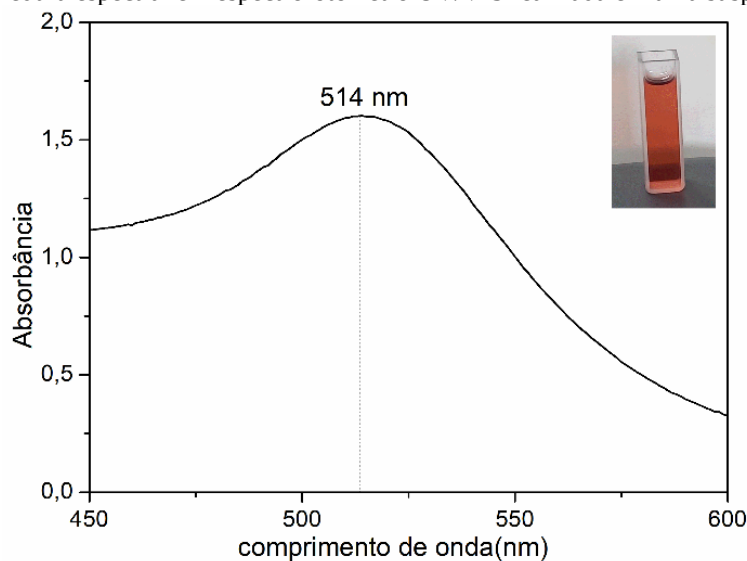
4.1.1 Espectrofotometria de UV/VIS

Para a produção dos fotocatalisadores pelo método de impregnação por via úmida modificada (Síntese 2), fez-se necessário a prévia preparação de nanopartículas de ouro. As nanopartículas de ouro foram produzidas a partir da reação dos íons de ouro (Au^{3+}) com os íons de borohidretos (BH_4^-), um forte agente redutor. Na reação os íons de ouro (Au^{3+}) são reduzidos a íons metálicos (Au^0), conforme Equação 18 (Luty-blocho *et al.*, 2011):



Segundo Martin *et al.* (2010), a reação de um precursor de ouro com o borohidreto é capaz de produzir nanopartículas de ouro com variações na cor da solução, que podem incluir tons de marrom, laranja, vermelho e roxo. Portanto, com o intuito de avaliar o pico de absorção dessas nanopartículas de ouro, fez-se uma varredura espectral em espectrofotômetro de UV/VIS. Os dados obtidos estão apresentados na Figura 14.

Figura 14 – Varredura espectral em espectrofotômetro UV/VIS realizada em uma suspensão de NPsAu



Fonte: a Autora (2024).

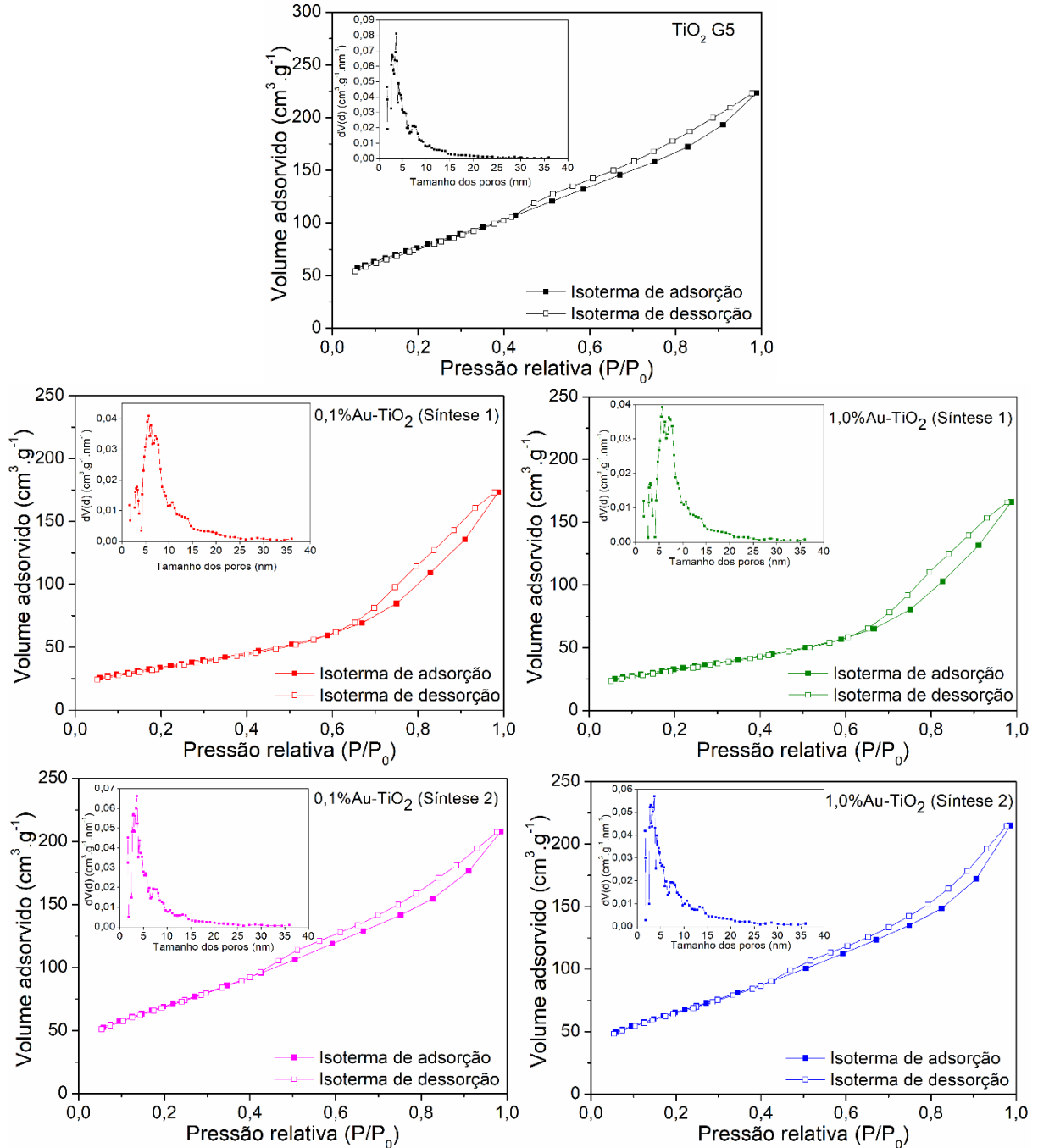
Analisando a Figura 14 verifica-se visualmente pela disposição da amostra na cubeta uma solução de coloração vermelha-alaranjada, indicando a formação das nanopartículas de ouro dispersas. Este fato foi corroborado com a presença de um pico em 514 nm. A absorção na região do visível pelo ouro se deve pelo fenômeno conhecido como ressonância plasmônica de superfície localizada (RPSL) e pode ser definido como a oscilação ressonante de elétrons livres na superfície de uma nanopartícula metálica em resposta ao campo elétrico oscilante da radiação eletromagnética (Coura *et al.*, 2018). Deraedt *et al.* (2014) ao sintetizar nanopartículas de ouro com o borohidreto, verificaram a presença de um pico de absorção no mesmo comprimento de onda.

4.1.2 Técnica de adsorção/dessorção com gás nitrogênio

A área superficial do fotocatalisador é um fator extremamente importante para um bom resultado na fotocatálise heterogênea, isso porque quanto maior for essa propriedade maiores serão a absorção da radiação e a quantidade de sítios ativos disponíveis no meio. Por esse motivo, realizou-se a análise pela técnica de adsorção/dessorção com gás nitrogênio com o

propósito de definir as áreas superficiais, bem como o tamanho médio e volume dos poros. A Figura 15 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção e a distribuição dos tamanhos dos poros dos fotocatalisadores de TiO_2 e Au-TiO_2 .

Figura 15 –Isotermas de adsorção/dessorção e distribuição dos tamanhos dos poros



Fonte: a Autora (2024).

Conforme ilustrado na Figura 15, é possível verificar que as isotermas obtidas correspondem ao tipo IV, de acordo com a classificação da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), indicando uma característica típica de sólidos mesoporosos, com

poros na faixa de 2 a 50 nm, valor observado para os materiais sintetizados neste estudo. Essa condição pode propiciar um maior acesso de moléculas adsorventes à superfície interna do sólido, proporcionando um aumento na capacidade adsortiva de poluentes orgânicos e consequentemente aumentando a eficiência em um processo fotocatalítico (Santos *et al.*, 2020).

A histerese presente nesse tipo de isoterma está diretamente associada ao preenchimento dos mesoporos devido à condensação capilar e ainda segundo a classificação da IUPAC, assemelham-se ao tipo H3. Isto evidencia a presença de agregados de partículas flexíveis em formato de placa, resultando na formação de poros em fendas. (Thommes *et al.*, 2015).

A localização do loop de histerese de acordo com a pressão relativa evidencia a diferença dos tamanhos médios dos poros bem como sua distribuição entre os sólidos sintetizados. O loop de histerese na faixa de pressão relativa igual $0,4 < P/P_0 < 1,0$ para os sólidos obtidos pela síntese 2, está próximo ao encontrado para o TiO_2 , o que demonstra que esta síntese, pouco modificou as características texturais do precursor (formato e tamanho dos poros). Já, os fotocatalisadores obtidos através da síntese 1 apresentaram histerese mais estreitas na faixa de pressão relativa mais alta ($0,6 < P/P_0 < 1,0$), possivelmente provocado pelo aumento do tamanho e maior distribuição dos poros (Yu *et al.*, 2007), conforme é observado no gráfico de distribuição dos poros.

Utilizando a equação de BET e DFT foram obtidos os dados referentes a área superficial, tamanho da partícula e volume do poro dos materiais estudados (Tabela 9).

Tabela 9 – Dados obtidos a partir da análise de adsorção/dessorção do gás nitrogênio

Amostra	Área superficial específica ¹ [$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$]	Volume do poro ² [$\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$]	Tamanho médio dos poros ³ [nm]
TiO_2 -G5	279,7	0,321	3,627
0,1%Au- TiO_2 (síntese 1)	121,4	0,253	5,689
1,0%Au- TiO_2 (síntese 1)	117,3	0,243	5,689
0,1%Au- TiO_2 (síntese 2)	250,1	0,299	3,627
1,0%Au- TiO_2 (síntese 2)	236,4	0,308	3,627

Fonte: a Autora (2024).

¹ Método B.E.T.; ^{2 e 3} Método DFT

A partir da análise da Tabela 9 foram observadas reduções na área superficial em relação ao TiO_2 sem carga de ouro, que variaram entre 11-57%. Também, foi constatado, que o aumento da carga de ouro na composição do fotocatalisador auxiliou na diminuição dessa propriedade.

É possível ainda concluir, que as reduções nas áreas superficiais da síntese 1, foram promovidas pela diminuição do volume e aumento do tamanho médio do poro. Já as reduções

nas áreas superficiais da síntese 2, foram referentes apenas à diminuição do volume dos poros, podendo-se concluir que as nanopartículas de ouro estão na sua maioria depositadas dentro dos poros (Fu *et al.*, 2020).

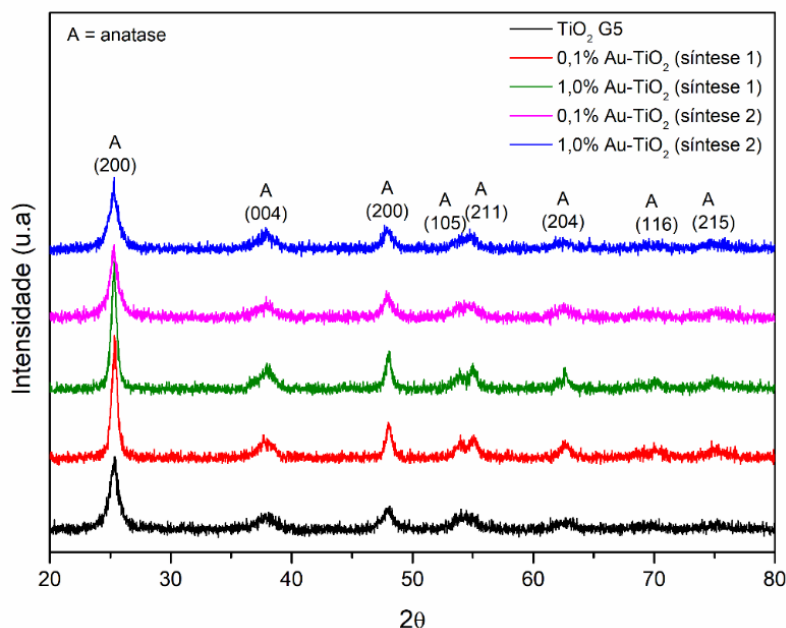
Comparando as sínteses, os sólidos obtidos pelo método de deposição por precipitação (Síntese 1) apresentaram maior redução de área superficial quando comparado ao TiO_2 percussor (TiO_2 G5). Isso pode estar vinculado a sinterização dos mesoporos devido ao tratamento térmico em 350 °C durante 5 h realizado nesse método. Segundo Portela *et al.* (2017), o aumento da temperatura durante o tratamento térmico acarreta na elevação do tamanho médio dos poros e, consequentemente, reduz a área superficial disponível dos catalisadores.

4.1.3 Difração de raios x

Sabe-se que o dióxido de titânio pode assumir na natureza três fases distintas, sendo a fase anatase, dentre todas, a que apresenta maior atividade catalítica quando exposta a radiação ultravioleta. Partindo do princípio que o percussor de TiO_2 utilizado é em sua totalidade formado pela fase anatase, as amostras foram submetidas a análise de DRX para verificação das fases cristalinas presentes do TiO_2 e do Au, bem como de prováveis mudanças devido à deposição do ouro e/ou tratamento térmico.

Os resultados da análise de DRX estão expostos na Figura 16:

Figura 16 – Resultados da análise de DRX para os fotocatalisadores TiO_2 e Au- TiO_2

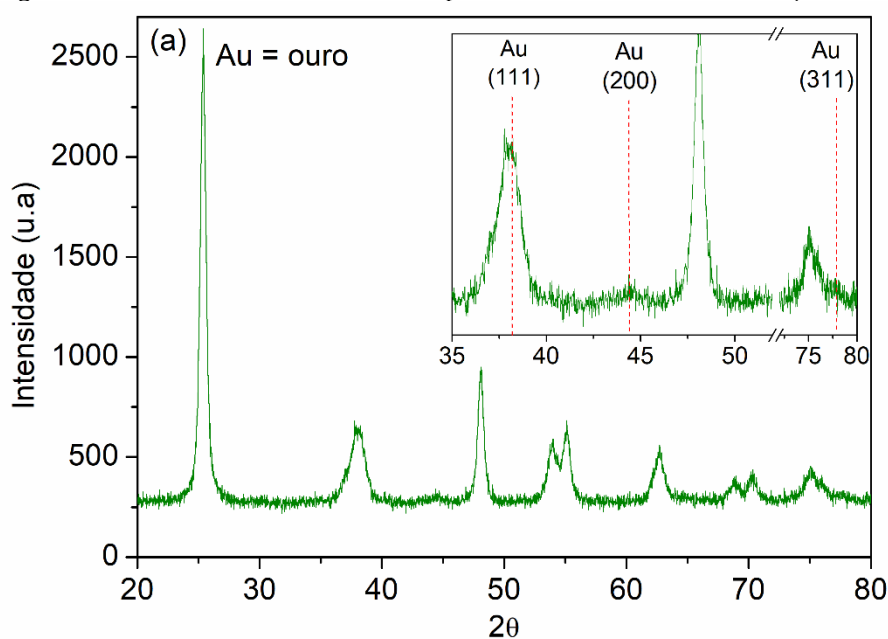


Fonte: a Autora (2024).

Em todos os difratogramas são observados os picos de difração a 2θ em $25,3^\circ$, $37,8^\circ$, $48,0^\circ$, $54,3^\circ$, $55,1^\circ$, $62,4^\circ$, $69,8^\circ$, $75,4^\circ$ os quais podem ser atribuídos aos planos de difração (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116) e (215) característicos da fase anatase do TiO_2 concordando com o padrão JCPDS 89-4921 (Ahmed *et al.*, 2019). Assim, é possível afirmar que as nanopartículas de ouro e o tratamento térmico, efetuado durante as sínteses, não modificaram a estrutura cristalina do óxido.

Nas primeiras análises de DRX (Figura 16) as leituras foram realizadas com tempo de leitura de 0,02 passos por s, porém devido a pequena concentração de ouro não foi possível observar picos referentes a presença deste metal. Portanto, foi realizada uma nova leitura com tempo de 0,002 passos por s para a amostra 1,0%Au- TiO_2 (síntese 1) para confirmar a presença do ouro (Figura 17).

Figura 17 – Resultado da análise de DRX para o catalisador 1,0%Au- TiO_2 (síntese 1)



Fonte: a Autora (2024).

Nesta nova análise do catalisador obtido a partir da síntese 1 (Figura 17) foi possível identificar picos de difração de baixa intensidade a 2θ em $38,3^\circ$, $44,3^\circ$ e $77,9^\circ$ correspondentes aos planos de difração (111), (200) e (311). Estes são referentes à fase cúbica de face centrada do ouro conforme o padrão JCPDS 04-0784 (Duan *et al.*, 2019), confirmando a presença das nanopartículas de ouro na superfície do TiO_2 .

O tamanho da partícula do fotocatalisador desempenha um papel importante na eficiência da fotocatalise heterogênea, isso porque está diretamente vinculado à área superficial do sólido. Entende-se que quanto menor o tamanho da partícula, maior será sua área superficial

disponível e, conseqüentemente, maior será a absorção da luz e o número de sítios ativos acessíveis tanto para adsorção do poluente quanto para as reações de fotocatalise (Macedo; Oliveira; Santos, 2022). Sendo, assim, o tamanho médio dos cristalitos do TiO_2 e do Au foram determinados por meio da aplicação da equação de Scherrer utilizando a média dos picos obtidos para o TiO_2 e Au. Os resultados estão expostos na Tabela 10.

Tabela 10– Tamanho médio dos cristalitos determinados através da equação de Scherrer

Fotocatalisador	Tamanho médio dos cristalitos de TiO_2 (nm)	Tamanho médio dos cristalitos de Au (nm)
TiO_2 -G5	9,6	-
0,1%Au- TiO_2 (síntese 1)	20,5	-
1,0%Au- TiO_2 (síntese 1)	19,7	20,9
0,1%Au- TiO_2 (síntese 2)	13,6	-
1,0%Au- TiO_2 (síntese 2)	13,0	-

Fonte: a Autora (2024).

Consultando a Tabela 10, é verificado que a deposição de ouro na superfície do TiO_2 acarretou no aumento do tamanho dos cristalitos de TiO_2 . Foram observadas elevações que variaram entre 35-114%, sendo encontrado a mais expressiva nas amostras sintetizadas pelo método de deposição por precipitação (Síntese 1).

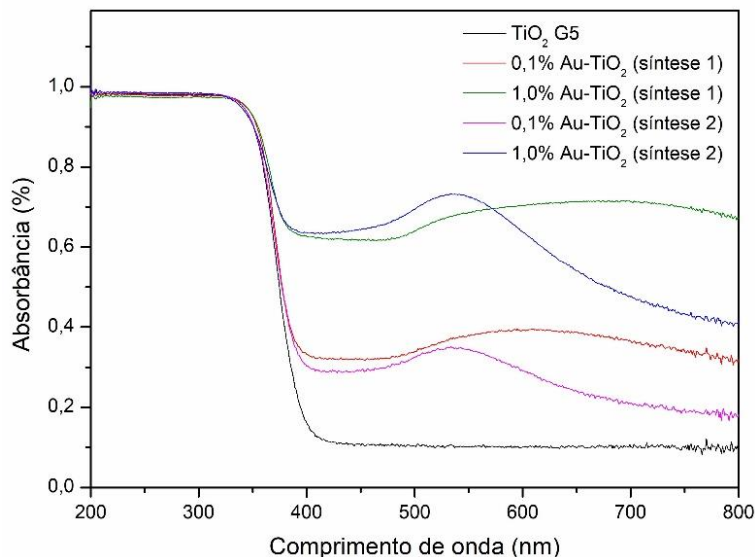
Esse resultado está correlacionado com a provável sinterização desencadeada pelos tratamentos térmicos durante as sínteses. Segundo Catauro *et al.* (2018), a aplicação do tratamento térmico tem o potencial de induzir alterações na estrutura cristalina do TiO_2 , além de proporcionar o aumento dos cristalitos devido à aglomeração das nanopartículas. Estes fenômenos são ainda maximizados à medida que a temperatura empregada no tratamento térmico é elevada, justificando, assim, o aumento mais significativo no tamanho dos cristais de TiO_2 para síntese 1. Como evidenciado nos difratogramas, as temperaturas empregadas nos tratamentos térmicos (350 °C e 100° C, para as sínteses 1 e 2, respectivamente) não atingiram níveis suficientemente elevados para induzir modificações na fase cristalina do TiO_2 precursor.

4.1.4 Espectroscopia de refletância difusa

A análise através da técnica de ERD foi realizada com o objetivo de avaliar os intervalos de frequência nos quais ocorre a utilização de fótons no processo fotocatalítico, possibilitando também a precisa identificação de variações na energia de *band gap* em transições indiretas. Tendo como expectativa o aumento da absorção na região do visível e diminuição da energia

de *gap* para os catalisadores dopados com ouro. Os resultados obtidos por essa técnica estão representados na Figura 18.

Figura 18 – Resultados da análise de ERD para os fotocatalisadores em pó



Fonte: a Autora (2024).

Através dos espectros dispostos na Figura 18, que os fotocatalisadores de Au-TiO₂ apresentaram absorção nas regiões do UV e do visível, enquanto o TiO₂ apresentou apenas absorção na região do UV com uma pequena cauda de absorção na região do visível até 420 nm. Pode-se inferir, então, que o pico presente na região do visível se deve à presença do ouro, provocado pela ressonância plasmônica de superfície presente nessas nanopartículas. É possível ainda observar, que seguindo à relação de direta proporcionalidade entre absorção e concentração, a intensidade do pico de absorção intensificou à medida que concentração do ouro aumentou nas diferentes sínteses. Resultados iguais foram obtidos por Nie *et al.* (2018) ao avaliar a influência da carga do Au na atividade fotocatalítica do Au-TiO₂ na região do visível.

Outra característica que deve ser mencionada é o formato dos picos obtidos na região do visível. O espectro de Au-TiO₂(síntese 2) apresentou um pico bem definido na região do visível (500-600 nm), com absorção máxima em 534 nm para as duas concentrações apresentadas (0,1 e 1,0%). Isto indica a provável presença de nanopartículas de ouro no formato esférico de tamanho que variam entre 10 e 23 nm (Parveen; Tremiliosi-filho, 2016). Já o espectro de Au-TiO₂(síntese 1) apresentou uma banda larga entre 490 e 800 nm, o que pode evidenciar a presença de nanopartículas de tamanhos maiores ou uma possível aglomeração das partículas de ouro (Silva; Rodriguez, 2019). Segundo Santos *et al.* (2016) o aumento do tamanho das nanopartículas provoca deslocamentos da frequência de excitação plasmônica para energias mais baixas devido a maior densidade de cargas nas nanopartículas, que conferem ao

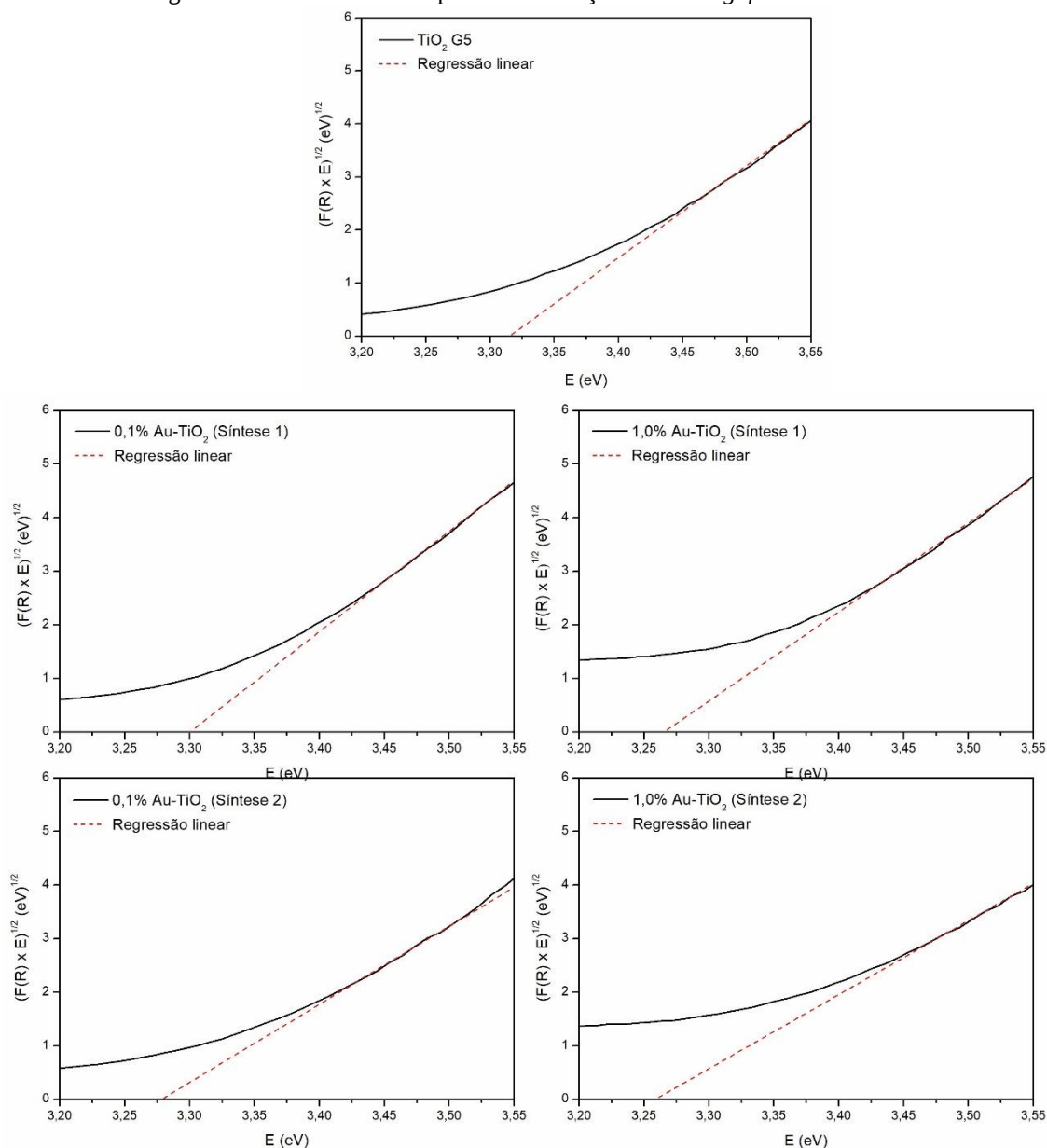
sistema uma maior inércia oscilatória. Já a ampliação da banda de absorção plasmônica acontece quando a densidade eletrônica não oscila de forma homogênea, permitindo a excitação das densidades eletrônicas presentes em diversas frequências. Sendo assim, a banda alargada encontrada no espectro de absorção UV/VIS pode evidenciar a presença de nanopartículas de tamanhos maiores ou uma possível aglomeração das partículas de ouro.

A presença de cloretos residuais provenientes do precursor de ouro pode ter desempenhado um papel na aglomeração das nanopartículas de ouro. Conforme indicado nos estudos de Tada *et al.* (2017), o cloreto quando presente, pode influenciar significativamente a morfologia e a interação entre as partículas durante o processo de síntese, isso porque, o átomo de cloro (Cl) possui uma maior afinidade com os locais de defeitos de oxigênio, que são pontos de ancoragem para imobilização das nanopartículas de ouro na estrutura do TiO_2 . O átomo de Cl, ao ocupar o local do defeito de oxigênio antes da adsorção de Au, inibe a transferência de elétrons da superfície do TiO_2 para os aglomerados nanométricos de ouro. Aglomerados unidimensionais de Au nanométricos podem ser fortemente adsorvidos nos sítios disponíveis do Ti. Contudo, aglomerados bidimensionais e tridimensionais maiores não conseguem ser adsorvidos, pois a interação entre Au e o átomo de Ti, na presença do átomo cloreto, é menos estável do que a interação Au-Au. Acarretando, portanto, o aumento das interações Au-Au com prováveis aglomerados nanométricos.

A formação de aglomerados de nanopartículas de ouro não é um resultado positivo, considerando que a elevada concentração dessas partículas reduz a capacidade fotocatalítica do catalisador devido a ineficácia na geração das espécies reativas. Isso ocorre por dois motivos: (1) devido ao aumento da recombinação dos portadores de cargas, uma vez que as lacunas fotogeradas em uma nanopartícula têm maior propensão a recombinar-se com elétrons fotogerados em nanopartículas próximas; (2) devido a redução do contato da luz com o fotocatalisador, pois à medida que a densidade dos aglomerados aumenta a penetração da luz diminui, resultando na exposição apenas das nanopartículas mais próximas da superfície à radiação e, consequentemente, apenas essas serão formadoras dos portadores de carga (Turolla *et al.*, 2015).

Para determinar a energia de banda dos fotocatalisadores foram plotados gráficos de $\text{Touc} (F(R) \times hv)^{1/n}$ versus hv com regressão linear, sendo n igual a 2 para transição indireta (Figura 19). Foi calculado o *band gap* de transição indireta, uma vez que o TiO_2 é puramente anatase, como observado na análise de DRX. Sendo montada, a partir dos gráficos de Touch, a Tabela 11 com os *band gaps* indiretos com suas respectivas incertezas e os coeficientes de determinação obtidos na regressão linear.

Figura 19 – Gráfico de Touc para determinação dos *band gaps* dos fotocatalisadores



Fonte: a Autora (2024).

Tabela 11 – Valores dos *band gaps* calculados juntamente com os coeficientes de determinação das regressões lineares

Amostra	<i>Band gap</i> indireto	Coeficiente de determinação da reta do <i>band gap</i> indireto (R^2)
TiO ₂	$3,32 \pm 0,01$	0,9973
0,1%Au- TiO ₂ (síntese 1)	$3,30 \pm 0,01$	0,9988
1,0%Au- TiO ₂ (síntese 1)	$3,27 \pm 0,01$	0,9986
0,1%Au- TiO ₂ (síntese 2)	$3,28 \pm 0,01$	0,9985
1,0%Au- TiO ₂ (síntese 2)	$3,26 \pm 0,01$	0,9980

Fonte: a Autora (2024).

A energia de *band gap* indireto obtida para o TiO_2 , 3,3 eV (Tabela 11), está em consonância com os valores observados na literatura (Portela *et al.*, 2017; Ravishankar *et al.*, 2017; Doubi *et al.* 2022). Ainda da Tabela 11, pode-se identificar uma pequena redução do *band gap* após a inserção do ouro no TiO_2 , sendo as reduções um pouco mais significativas para os catalisadores com concentrações de 1% de Au. O objetivo era conseguir uma redução do *band gap* mais expressiva, uma vez que essa redução proporcionaria uma maior absorção da radiação visível e facilitaria na transferência de cargas entre os materiais.

Khore *et al.* (2018) determinaram uma energia *gap* igual a 3,02 eV para o TiO_2 e ao depositar nanopartículas de ouro na sua estrutura, observou o decaimento dessa energia para níveis menores. Eles determinaram valores iguais a 2,89, 2,74, 2,47 e 2,43, para teores de 0,5, 1,0, 2,0 e 3,0% de ouro, respectivamente. De acordo com os autores, essa interação resultou no aumento da absorção da luz na região do visível e na formação da junção Schottky entre o metal Au e o semicondutor TiO_2 , o que provavelmente facilitou a separação de cargas e aumentou a atividade fotocatalítica sob exposição à radiação solar.

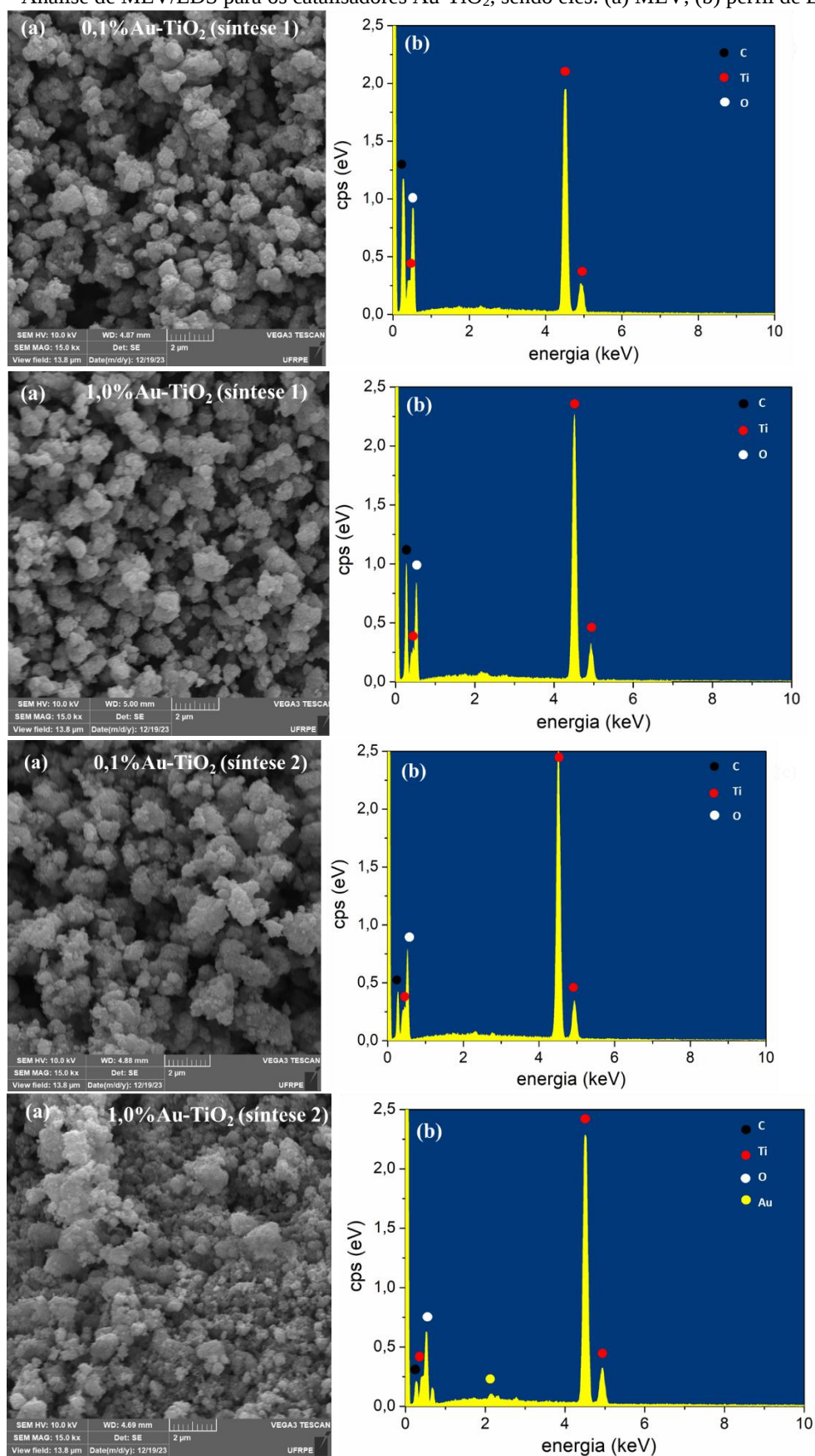
4.1.5 Microscopia eletrônica de varredura acoplado a espectroscopia de energia dispersiva

Com o objetivo de visualizar a estrutura morfológica do fotocatalisadores e confirmar a presença das NPsAu, a análise de MEV/EDS foi realizada. A Figura 20, apresenta as imagens obtidas via MEV e os perfis de EDS para os catalisadores de Au- TiO_2 .

Como pode ser observado na Figura 20, os sólidos de Au- TiO_2 possuem uma conformação levemente globulares, porém com bastante aglomerações, provocada pela sinterização do tratamento térmico, como observado em outras análises (adsorção/dessorção com o gás nitrogênio, DRX e ERD).

Em todas as amostras analisadas, foram confirmadas a presença dos elementos Ti (titânio), O (oxigênio) e C (carbono). A carga de carbono presente nos resultados se deve a presença desse elemento na grade de análise do equipamento. As NP de ouro só foram detectadas no perfil de EDS do catalisador 1,0Au- TiO_2 (síntese 1). Esse fato pode estar relacionado à seleção da área para análise, à alta dispersão das NPsAu na superfície do TiO_2 e a sua baixa concentração (Rather, Singh, Pal, 2016).

Figura 20 – Análise de MEV/EDS para os catalisadores Au-TiO₂, sendo eles: (a) MEV, (b) perfil de EDS

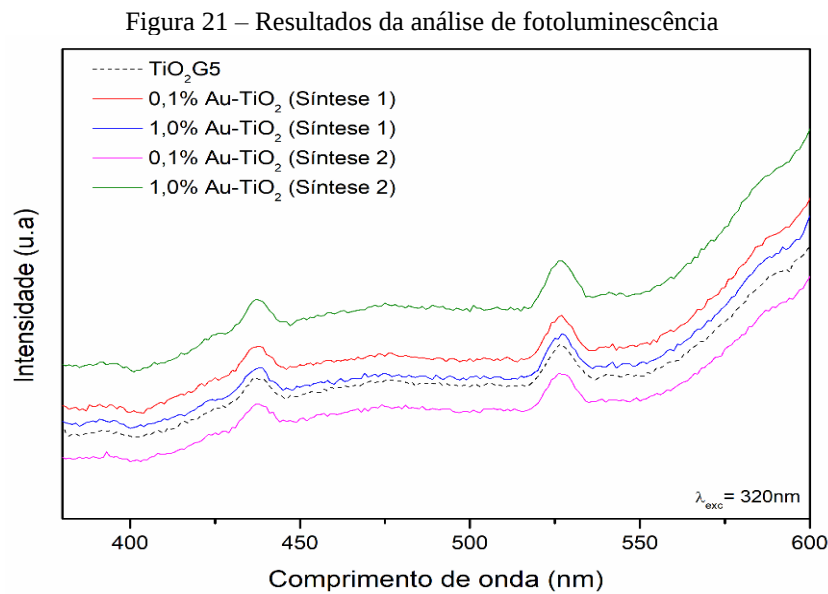


Fonte: a Autora (2024).

4.1.6 Espectroscopia de Fotoluminescência

Para processos fotocatalíticos são almejados fotocatalisadores que apresentem uma baixa recombinação eletrônica, uma vez que os elétrons e buracos tem a missão de participar das reações de oxirredução necessárias para decomposição de poluentes orgânicos. Tendo em vista que o TiO_2 é um fotocatalisador que apresenta uma alta taxa de recombinação dos pares elétron-lacuna, fator que diminui a eficiência da reação fotocatalítica, a inserção de nanopartículas de ouro, na composição de fotocatalisadores sintetizados, visou a formação da junção de Schottky com a pretensão da diminuição dessa taxa. Sendo assim, foi realizada a análise de espectroscopia de fotoluminescência, que se baseia na detecção da energia luminosa emitida pelos elétrons ao voltarem de seus estados excitados para a banda de valência.

Os resultados obtidos na análise de FL estão compilados na Figura 21.



Fonte: a Autora (2024).

Analisando os dados expostos na Figura 21, é verificado que as amostras de TiO_2 e TiO_2 dopadas com Au, apresentaram picos nas mesmas regiões, porém com intensidades diferentes, mostrando que as nanopartículas de ouro não afetaram a estrutura de bandas do TiO_2 . O primeiro pico localizado entre 380-400 nm (3,1-3,3 eV) está associado a recombinação indireta banda a banda, característica da fase anatase do TiO_2 . Os picos 437, 526 e 600 nm (2,84, 2,36 e 2,07 eV) estão relacionados aos defeitos existentes na estrutura cristalina do TiO_2 (intersticial de titânio, vacância de titânio, intersticial de oxigênio e vacância de oxigênio) (Collado *et al.*, 2013; Slapnicar *et al.*, 2023).

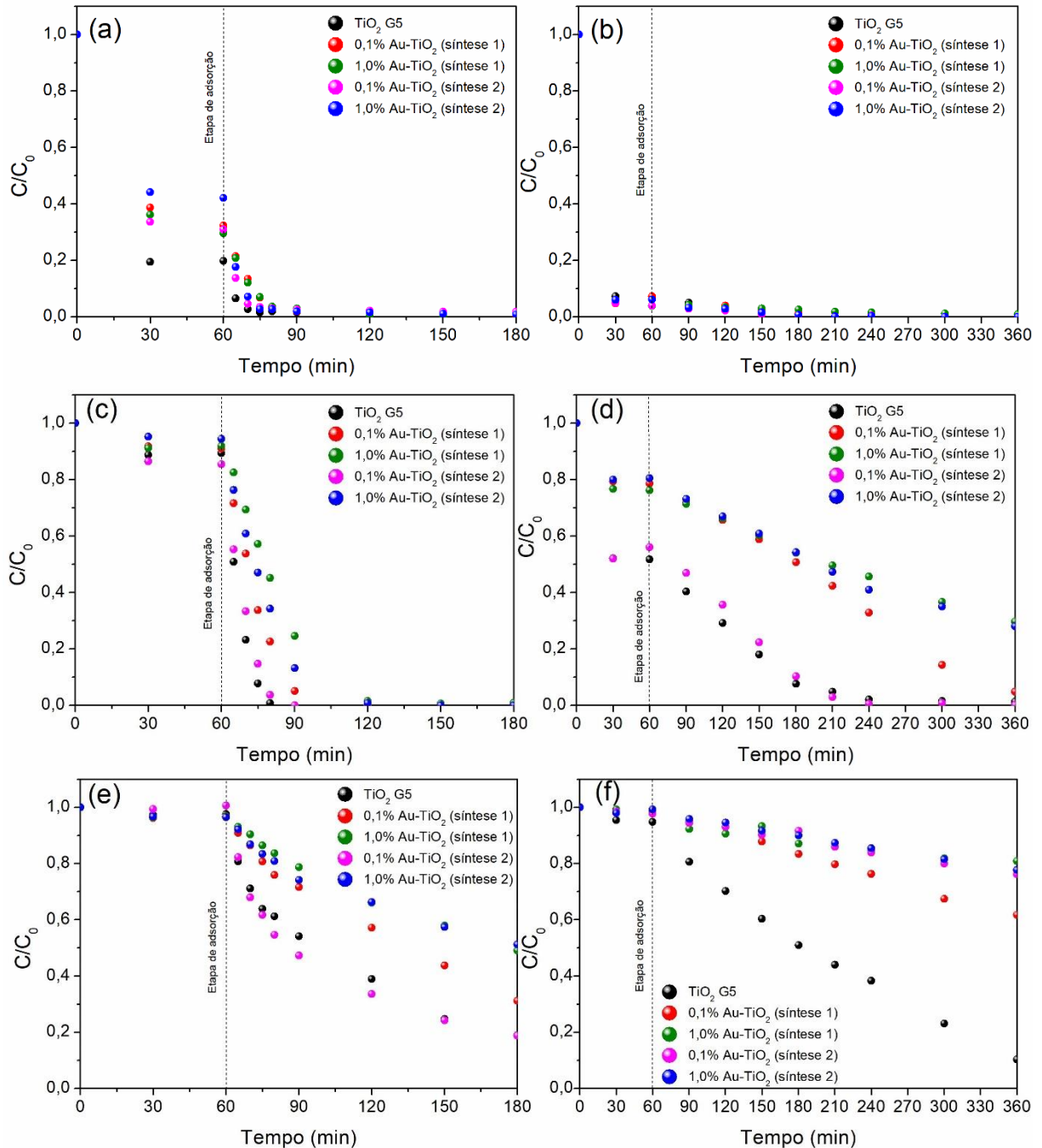
A amostra 0,1%Au-TiO₂(síntese 2) foi a única que apresentou uma redução na intensidade de FL, enquanto as outras amostras apresentaram os espectros com maior intensidade quando comparados ao TiO₂. Partindo do princípio que uma alta intensidade de FL refere-se a uma alta taxa de recombinação, pode-se concluir que apenas na amostra de 0,1%Au-TiO₂(síntese 2), as nanopartículas de ouro atuaram como sumidouro de elétrons, dificultando a recombinação eletrônica. Então, para esse achado, o mecanismo proposto é que os elétrons foto-excitados da banda de condução do TiO₂, através da junção de Schottky, são migrados para as nanopartículas de ouro, onde participarão de reações de redução, enquanto, as lacunas permanecem na banda de valência do óxido, livres para participarem de reações de oxidação (Yang *et al.*, 2019).

Os resultados obtidos para os demais fotocatalisadores de Au-TiO₂ não foram condizentes com o esperado, dado que a taxa de recombinação de portadores de carga e lacuna aumentaram. Esses resultados podem estar relacionados a alta concentração de ouro, bem como ao aumento no tamanho das nanopartículas de ouro ou aglomeração das mesmas. Segundo Li *et al.* (2010) concentrações altas de ouro na superfície do TiO₂ podem atuar como centro de recombinação, pois a alta densidade eletrônica negativa gerada pelo alto teor de ouro podem desfavorecer a transferência de elétrons da banda de condução do TiO₂ para o metal e aumentar a probabilidade de transferências para as lacunas do semicondutor. Também foi relatado em pesquisas que há uma tendência direta progressiva no nível de Fermi com o tamanho de partículas ou aglomeradas de ouro, ou seja, considera-se que quanto maior as partículas de ouro na superfície do TiO₂, maior será o nível de Fermi do material, tendo como tamanho ideal partículas de ouro entre 2-5 nm (Cárdenas-Lizana *et al.*, 2009).

4.1.7 Avaliação fotocatalítica dos fotocatalisadores Au-TiO₂ e TiO₂

Para avaliar a influência das NPs de ouro na superfície do TiO₂ durante as reações fotocatalíticas, foram realizados testes fotocatalíticos sob radiações solar artificial, solar natural e visível. Na Figura 22 estão expostos os resultados obtidos nos diferentes pHs analisados.

Figura 22 – cinética de degradação do corante RB5 pelos fotocatalisadores de TiO_2 e Au-TiO_2 sintetizados, sendo eles: (a) e (b) estudos realizados em pH 4 e sob exposição à radiação solar artificial e visível, respectivamente; (c) e (d) estudos realizados em pH 6 e sob exposição à radiação solar artificial e visível, respectivamente; (e) e (f) estudos realizados em pH 10 e sob exposição à radiação solar artificial e visível, respectivamente



Fonte: a Autora (2024).

Verificando os resultados da fotodegradação sob radiação visível (Figura 22), obtiveram-se resultados satisfatórios para o TiO_2 , o que não era esperado já que segundo a literatura a sua foto-ativação é iniciada apenas pela absorção de fótons cujos comprimentos de onda são menores que 400 nm, e, por isso, esse óxido não possuiria atividade fotocatalítica quando exposto à radiação visível. Nie *et al.* (2018), a partir de análises de espectroscopia de

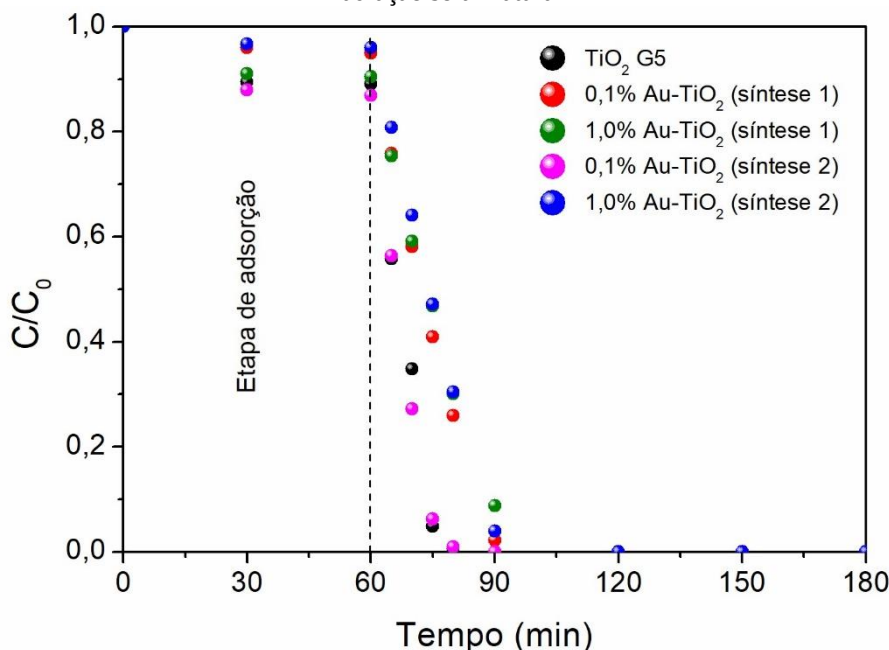
ressonância paramagnética eletrônica e de laser, concluíram que o TiO_2 anatase puro pode ser excitado com iluminação acima de 420 nm. Esse fenômeno pode estar relacionado com possíveis defeitos pré-existentes na estrutura cristalina do semicondutor (vacância de oxigênio, vacância de titânio e outros) que foram constatadas no espectro de emissão da análise de fotoluminescência (Figura 21). Sendo, assim, acredita-se que os elétrons aprisionados, principalmente, nas vacâncias de oxigênio, quando excitados pela radiação visível são migrados desse estado de defeito de oxigênio, com energia entre 0,75 e 1,18 eV, até a banda de condução, de onde são subsequentemente aprisionados como Ti^{3+} e participam das reações de degradação. Na presença de nanopartículas de ouro, como é o caso dos semicondutores de Au-TiO_2 , esses elétrons gerados são transferidos, simultaneamente, para a superfície das NPsAu, que irão promover a separação de cargas (Cubillos-Lobo *et al.*, 2016).

Outra constatação feita é de que as nanopartículas de ouro exerceram uma influência adversa na atividade fotocatalítica do TiO_2 . Isso se evidencia pela desaceleração das cinéticas de degradação do corante RB5 quando em contato com os fotocatalisadores de Au-TiO_2 , observada nas diferentes radiações utilizadas e sob as diferentes condições de pH. Este impacto negativo pode ser justificado por diversos fatores, entre os quais se destacam a aglomeração das nanopartículas de TiO_2 e Au, evidenciada por análises de adsorção/dessorção, ERD, DRX, e o aumento da recombinação dos portadores de carga.

A partir da análise de adsorção/dessorção foi confirmado que a aglomeração dessas nanopartículas resultou na redução da área superficial dos materiais. Este fenômeno, por sua vez, provavelmente conduziu à diminuição do número de sítios ativos acessíveis para os processos de adsorção e fotocatalíticos em todos os materiais, com a manifestação mais proeminente desse efeito na síntese 1. Adicionalmente, a aglomeração de nanopartículas de ouro tem o potencial de aumentar a densidade da estrutura, criando obstáculos à difusão eficaz de moléculas do corante até os sítios ativos, e, assim, provocar a redução da eficiência do processo de adsorção. Esse evento, pode explicar a redução significativa da capacidade de adsorção do fotocatalisador 1% Au-TiO_2 (síntese 2).

Outro fator, que possuiu grande influência na redução da eficiência da atividade dos fotocatalisadores foi o aumento da recombinação dos portadores de carga, esclarecido durante a análise de fotoluminescência. Tendo em vista que a reação foi mais rápida para a condição de pH 6 ao utilizar a radiação solar artificial, fez-se os testes em exposição à radiação solar natural nessa mesma condição. Os resultados obtidos estão expostos na Figura 23.

Figura 23 – Degradação do corante RB5 pelos fotocatalisadores de TiO_2 e Au-TiO_2 sintetizados sob exposição à radiação solar natural



Fonte: a Autora (2024).

Comparando a cinética dos fotocatalisadores de Au-TiO_2 sob exposição solar artificial (Figura 22 (c)) e natural (Figura 23) na mesma condição de pH, é possível observar que a cinética de degradação do corante foi mais rápida na presença da radiação solar. Isso pode estar relacionada com a proporção das radiações visível e ultravioleta (Vis/UV) utilizadas durante os experimentos, visto que os ensaios com radiação solar artificial e natural foram conduzidos sobre as proporções de 5,1/1,0 e 2,2/1,0, respectivamente.

A presença de RPSL no sistema fotocatalítico Au-TiO_2 quando irradiado com luz UV e VIS pode, simultaneamente, potencializar e inibir a reação de fotocatalise, sendo a determinação crítica para o resultado final da reação intrinsecamente vinculada à proporção entre as radiações empregadas. Tem-se que, ao utilizar a radiação visível no sistema Au-TiO_2 , elétrons quentes, injetados pela RPSL, podem superar a barreira Schottky formada entre o metal e o semicondutor, e fluir para a banda de condução do TiO_2 . Consequentemente, esses elétrons têm a capacidade de compensar e, em alguns casos, exceder aqueles transferidos do TiO_2 para as nanopartículas de Au, promovendo assim a recombinação acelerada de pares elétron-buraco excitados por UV no TiO_2 . Este fenômeno é identificado como o efeito adverso da RPSL. Em contraste, a presença de um maior número de elétrons termicamente excitados na superfície das nanopartículas de Au, induzidos pela RPSL, favoreceria a reação fotocatalítica (Lin *et al.*, 2015).

No estudo realizado por Veziroglu *et al.* (2020), verificou-se que a eficiência da degradação do azul de metileno aumentava, diminuía e depois voltava a aumentar à medida que

a proporção VIS/UV aumentava. Constatando que existe uma relação ótima entre as radiações para que a estrutura híbrida Au-TiO₂ apresente sinergia positiva entre os efeitos plasmônico e não plasmônico presentes.

Na Tabela 12 estão apresentados os percentuais de remoção do corante RB5 alcançados pelos fotocatalisadores quando expostos às radiações solar natural, solar artificial e visível sob a condição de pH 6 no intervalo de 120 min.

Ao examinar a Tabela 12, é possível inferir que as nanopartículas de ouro não demonstraram os resultados desejados e satisfatórios em termos de atividade fotocatalítica, o que está em consonância com as análises derivadas dos gráficos da Figura 22. Em contrapartida, observa-se que o TiO₂ exibiu uma resposta favorável quando exposto a diversas fontes de radiação, apresentando resultados comparáveis na remoção do corante RB5 sob radiação solar natural e artificial. Isto mostra que o TiO₂ é um fotocatalisador com alto potencial para aplicação em sistemas fotocatalíticos que utilizam a radiação solar natural.

Tabela 12 - Percentuais de remoção do corante RB5 alcançados pelos catalisadores

Comprimento de onda (λ) (nm)	TiO ₂	0,1%Au-TiO ₂ (síntese 1)	1,0%Au-TiO ₂ (síntese 1)	0,1%Au-TiO ₂ (síntese 2)	1,0%Au-TiO ₂ (síntese 1)
Remoção sob radiação solar artificial (%)					
227	93,7	90,5	82,0	93,2	84,8
255	93,3	90,4	81,0	92,6	85,7
310	99,6	99,0	96,8	99,4	98,4
390	100,0	99,6	97,4	100,0	99,1
597	100,0	99,9	99,1	100,0	100,0
Remoção sob radiação visível (%)					
227	64,3	40,4	37,4	59,4	59,4
255	62,9	36,6	35,7	56,9	60,0
310	83,0	46,2	44,5	79,9	62,6
390	77,3	42,1	39,2	74,7	76,1
597	92,4	49,3	46,0	89,7	45,7
Remoção sob radiação solar natural (%)					
227	94,4	95,0	94,5	95,8	93,4
255	94,1	95,1	93,9	92,8	91,9
310	99,2	99,0	99,0	100,0	99,2
390	99,6	99,1	99,1	100,0	100,0
597	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

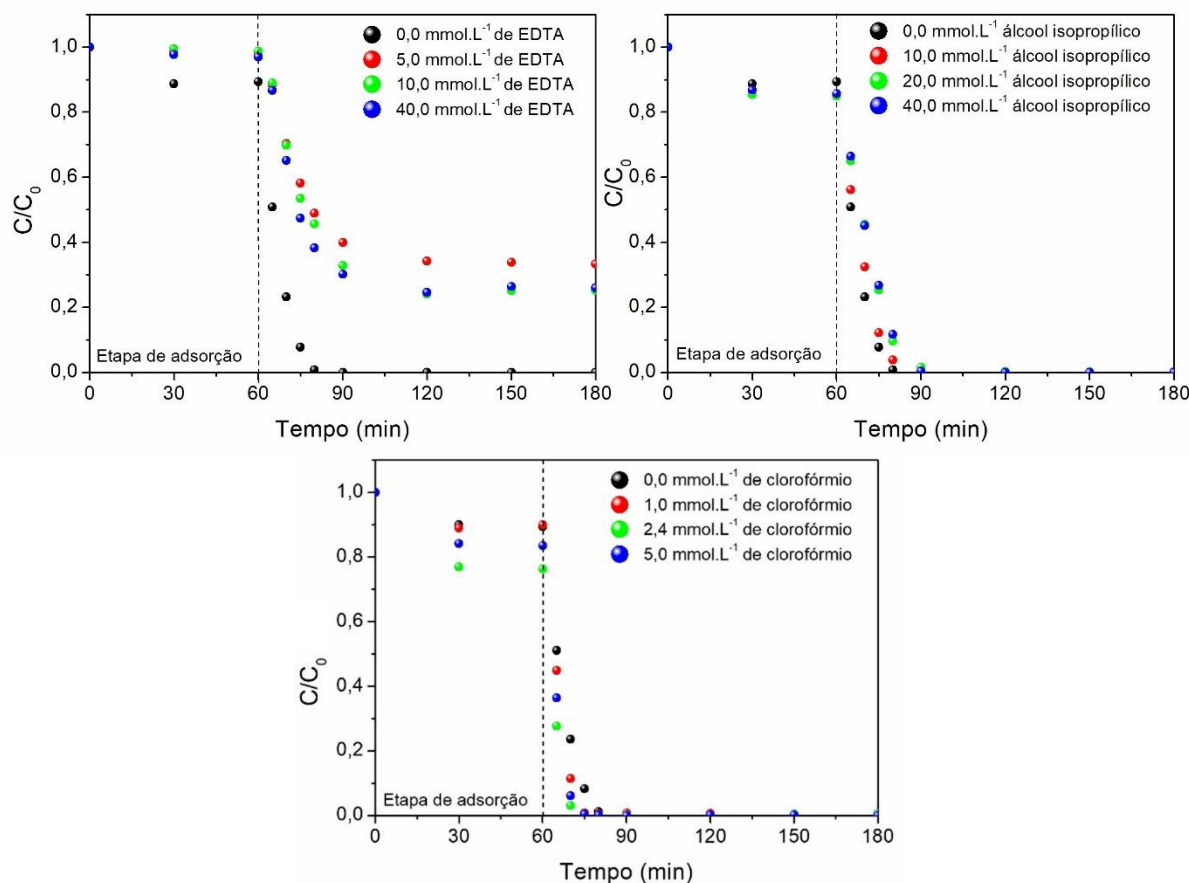
Fonte: a Autora (2024).

4.1.8 Elucidação de espécies radicais envolvidas através de reações de captura (Teste *scavenger*)

Antes de iniciar o teste de *scavenger* foi necessário determinar as concentrações ideais dos sequestrantes, que serão utilizados para todas as amostras. Portanto, foram utilizadas 3 concentrações diferentes para cada sequestrante e o seu impacto na reação foi acompanhada via cinética de degradação do RB5, conforme pode ser verificado na Figura 24. Todos os testes iniciais foram realizados apenas com o TiO_2 sob radiação solar artificial e pH 6.

Observando os perfis cinéticos apresentados na Figura 24 pode-se constatar que a presença do EDTA foi a que conduziu a maior redução da atividade fotocatalítica, o que evidencia grande influência das lacunas na degradação do RB5, sendo sua concentração ótima no sistema igual a 5 mmol.L^{-1} . Já o álcool isopropílico provocou também uma redução na cinética, que foi mais favorável na presença de 20 mmol.L^{-1} . Ao fazer uso de clorofórmio foi verificado um pequeno aumento na atividade fotocatalítica para todas as concentrações. Sendo assim a concentração de $2,4 \text{ mmol.L}^{-1}$, que consta na literatura, foi escolhida.

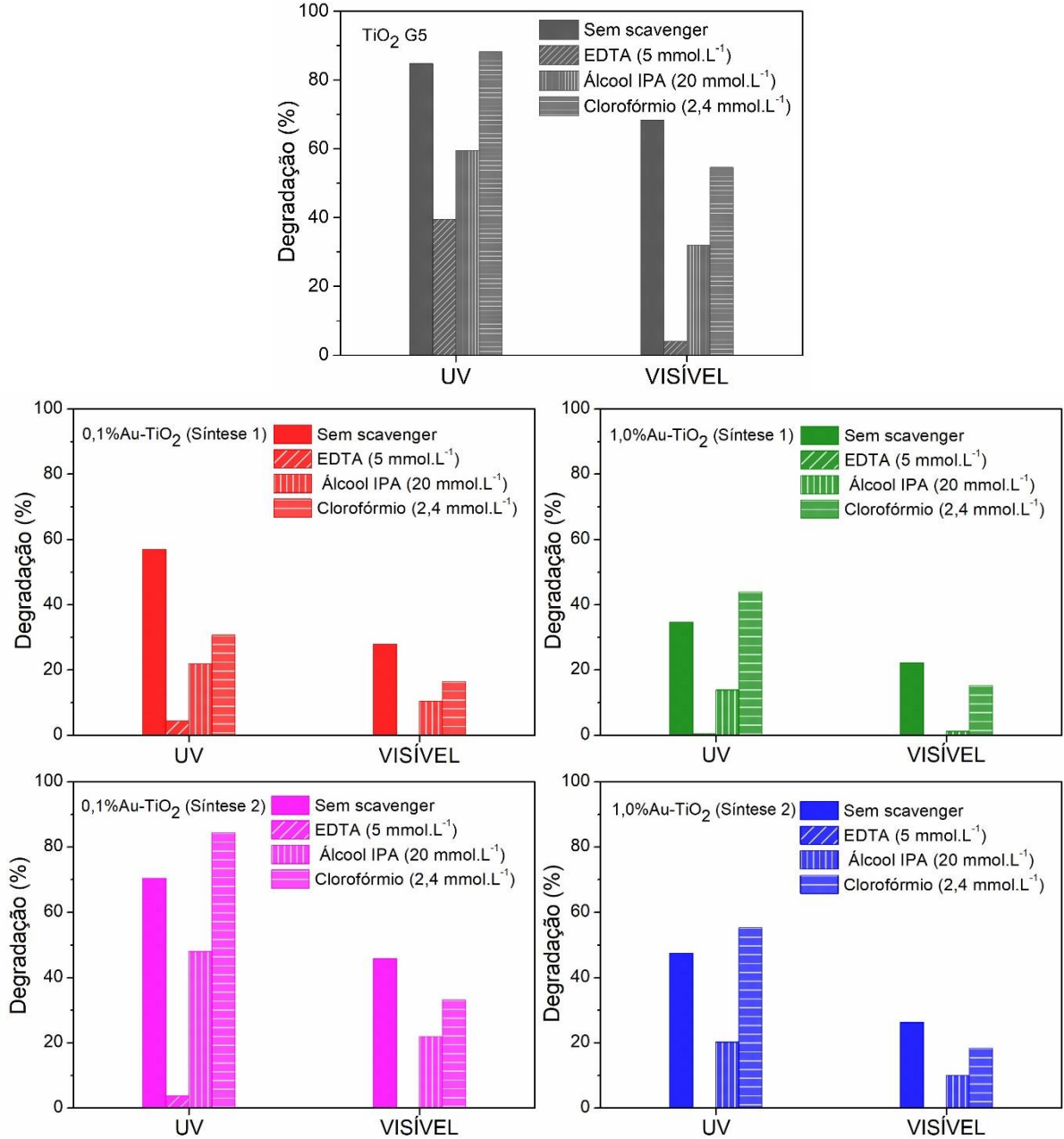
Figura 24 – Efeito da concentração de *scavengers* na reação de fotodegradação do corante RB5 sob radiação solar artificial



Fonte: a Autora (2024).

Afim de identificar quais espécies ativas são responsáveis pela redução fotocatalítica do RB5, após determinar as concentrações dos supressores das espécies radicais, foram realizados testes de *scavengers* para todos os fotocatalisadores. Esse teste foi avaliado para o tempo de 15 min para as reações que sucederam sob radiação solar artificial e 120 min para as reações com visível. Os tempos escolhidos para as avaliações, levou-se em consideração a cinética dos sistemas, uma vez que a cinética na presença da radiação solar é mais rápida que sob radiação visível. E para padronizar, tomou-se como referência o tempo que o TiO₂ removeu o corante RB5, nas duas condições. Os resultados obtidos estão expostos na Figura 25.

Figura 25 – Teste de *scavenger* para os fotocatalisadores TiO₂ e Au-TiO₂ sob radiação solar artificial e visível



Fonte: a Autora (2024).

Ao examinar a Figura 25, é possível inferir que a presença do EDTA e do álcool isopropílico teve um efeito desfavorável na degradação do poluente RB5. Isso ocorreu devido à inibição dos radicais h^+ e $\bullet OH$ no meio causada pelo EDTA e IPA, respectivamente. De modo contrário, o clorofórmio contribuiu positivamente para a reação, após promover a redução do $O_2^{\bullet -}$ no sistema.

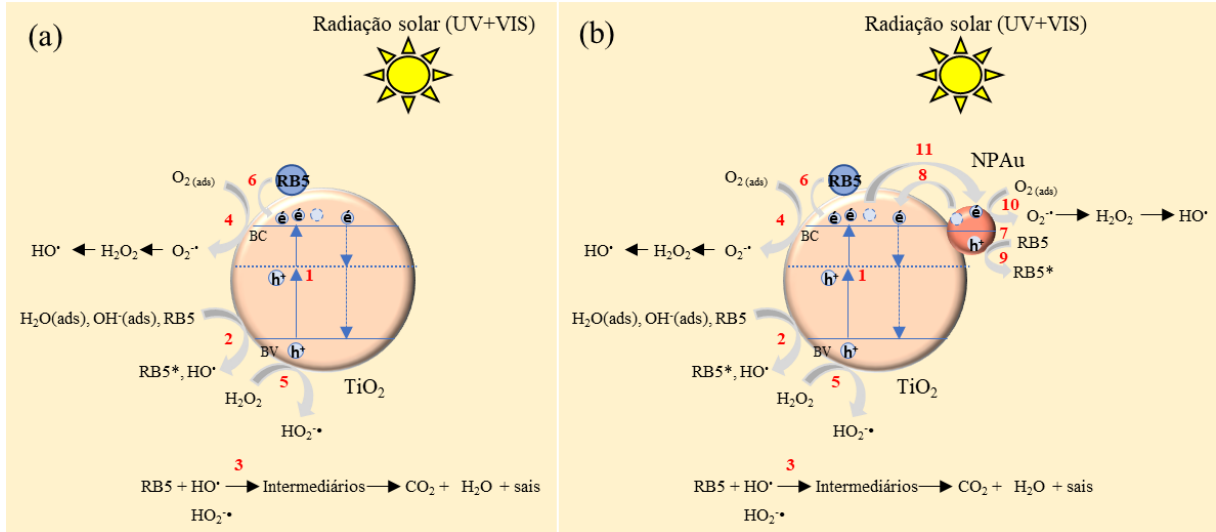
Portanto, pode-se concluir que os radicais h^+ , $O_2^{\bullet -}$ e $\bullet OH$ contribuem para a degradação do poluente orgânico. Não foi possível estudar a contribuição dos radicais e^- , pois os sequestrantes comumente utilizados (nitrato de prata e dicromato de potássio) reagiram diretamente com o corante RB5. Porém, observando a Equação 2 (Item 2.4.1), pode-se confirmar a participação dos e^- com a formação de radicais superóxidos.

Os testes com EDTA provocaram maior redução da porcentagem de degradação, evidenciando que as lacunas fotogeradas são as principais espécies ativas envolvidas na reação fotocatalítica, seguidos pelos radicais hidroxilas, em todos os sistemas analisados. A supressão do radical superóxido, no geral, aumentou a eficiência de degradação do corante sob radiação ultravioleta, porém quando o sistema foi irradiado por luz visível a supressão atuou desfavorecendo a reação fotocatalítica. Isso implica dizer que o radical superóxido diminui a eficiência do sistema sob radiação UV+VIS, porém sob iluminação visível contribui de forma positiva. Acredita-se que a contribuição negativa está associada a alta geração de H_2O_2 , gerado a partir dos radicais $O_2^{\bullet -}$, uma vez que o excesso de peróxido de hidrogênio pode reagir com as lacunas e produzir o $HO_2^{\bullet}$, que tem potencial de oxidação menor que os radicais hidroxila (Quici *et al.*, 2007).

Outra constatação observada, é que os catalisadores de 0,1% Au-TiO₂ (Figuras 25 (c) e 25 (d)) apresentaram uma maior redução da atividade fotocatalítica ao suprimir as lacunas na reação. O que evidencia que as nanopartículas de ouro aumentaram a disponibilidade das lacunas ativas no sistema.

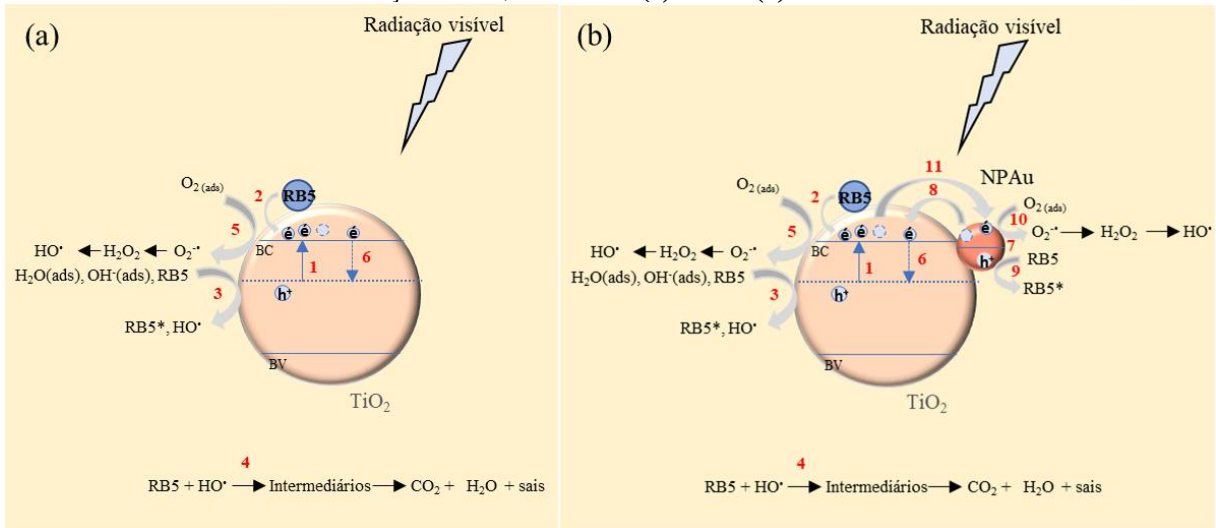
Então, após finalização desse estudo, é possível sugerir um mecanismo de degradação fotocatalítica do corante RB5 pelos fotocatalisadores sob iluminação UV+VIS e visível. Considerando que a inserção da NPsAu não alterou o mecanismo de degradação do corante RB5, o mecanismo proposto será o mesmo. Nas Figuras 26 e 27 é possível verificar o mecanismo sugerido para a degradação do RB5 empregando os fotocatalisadores TiO₂ e Au-TiO₂ na presença da radiação solar artificial e visível, respectivamente.

Figura 26 – Mecanismo de degradação fotocatalítica do corante RB5 pelos fotocatalisadores fotoativado por radiação solar (artificial ou natural), sendo eles: (a) TiO_2 e (b) Au-TiO_2



Fonte: a Autora (2024).

Figura 27 – Mecanismo de degradação fotocatalítica do corante RB5 pelos fotocatalisadores fotoativado por radiação visível, sendo eles: (a) TiO_2 e (b) Au-TiO_2



Fonte: a Autora (2024).

Quando exposto à ativação por radiação solar, seja natural ou artificial (UV+VIS) (Figura 26), o dióxido de titânio desencadeia a geração de elétrons e lacunas, dando início à degradação do composto orgânico (1). As lacunas fotogeradas, por meio de um processo de oxidação direta, são capazes de oxidar as moléculas do corante adsorvidas, desempenhando um papel crucial na formação de radicais hidroxilas, a partir da reação com moléculas de água e íons hidroxilas adsorvidas na superfície do TiO_2 (2). Por conseguinte, os radicais hidroxilas altamente reativos desempenharam um papel central na degradação direta do RB5 (3). As cargas negativas (e^-) por sua vez reagem com moléculas de oxigênio adsorvidas e produzem alta concentração de $\text{O}_2^{\bullet-}$, que por consequência, produzem alta concentração de H_2O_2 (4). O

peróxido por estar em excesso no meio reagem com as lacunas formando $\text{HO}_2^\bullet$ (5), que também atuam na degradação do composto orgânico (3). Os radicais $\text{O}_2^\bullet$ ainda contribuem para a formação de radicais hidroxilas (4). A molécula de RB5 pode ainda, pelo mecanismo de sensibilização, ser excitada após absorver o comprimento de onda na região do visível e transferir um elétron para o TiO_2 , desencadeando novas reações (6).

Quando exposto à ativação por radiação VIS (Figura 27), os elétrons presentes nos defeitos na estrutura cristalina do TiO_2 , principalmente nas vacâncias de oxigênio, migram para a banda de condução deixando uma carga positiva (1). Por sua vez, o corante adsorvido na superfície do sólido absorve a radiação e transfere um elétron para a sua banda de condução (2). Portanto, esses 2 mecanismos dão início à degradação do composto orgânico. As lacunas geradas pela ativação fotocatalítica, oxidam diretamente as moléculas do corante adsorvidas e através da reação com íons hidroxilas e moléculas de água adsorvidas produzem $\bullet\text{OH}$ (3). Os radicais hidroxilas são altamente reativos e oxidam as moléculas de RB5 no meio (4). Já as cargas negativas (e^-) reagem com moléculas de oxigênio adsorvidas, gerando $\text{O}_2^\bullet$, desencadeando, por conseguinte, novas reações que resultam na produção de radicais $\bullet\text{OH}$, $\text{HO}_2^\bullet$ e H_2O_2 (5), que também são responsáveis pela degradação do corante (4). Dentro desse mecanismo ainda coexistem a recombinação dos pares eletrônicos e^-/h^+ (6).

As nanopartículas de ouro presentes nos fotocatalisadores (Figuras 26 (b) e 27 (b)), absorvem a radiação visível devido a propriedade de RPSL, e também geram pares elétron/lacuna (7). Os elétrons excitados, são transferidos do metal, através da junção de Schottky, para a BC do semiconductor (8). Na superfície do semiconductor esses elétrons reduzem o oxigênio adsorvido, produzindo radicais reativos de oxigênio ($\text{O}_2^\bullet$). As NPsAu com deficiência de elétrons, por sua vez, também funcionam como sítios ativos, degradando diretamente poluentes orgânicos (9). Os elétrons presentes na superfície do metal podem ainda conduzir reações de redução (10). De forma concomitante, as nanopartículas de ouro também funcionam como sumidouros de elétrons do TiO_2 (11) e centros de recombinação de cargas, sendo esse último mais expressivos.

Verificou-se que as nanopartículas de ouro não apresentaram os resultados desejados em termos de atividade fotocatalítica. Em contraste, o TiO_2 demonstrou eficiências notáveis na remoção do corante RB5, alcançando 92,4% e 100% na presença de radiação VIS e solar, respectivamente. Diante desses resultados, o TiO_2 foi selecionado para prosseguir com a investigação. Dessa forma, o dióxido de titânio foi imobilizado em copos descartáveis de polipropileno, e estudos subsequentes foram conduzidos para avaliar o desempenho e a eficácia desse sistema em processos fotocatalíticos.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FOTOCATALÍTICOS

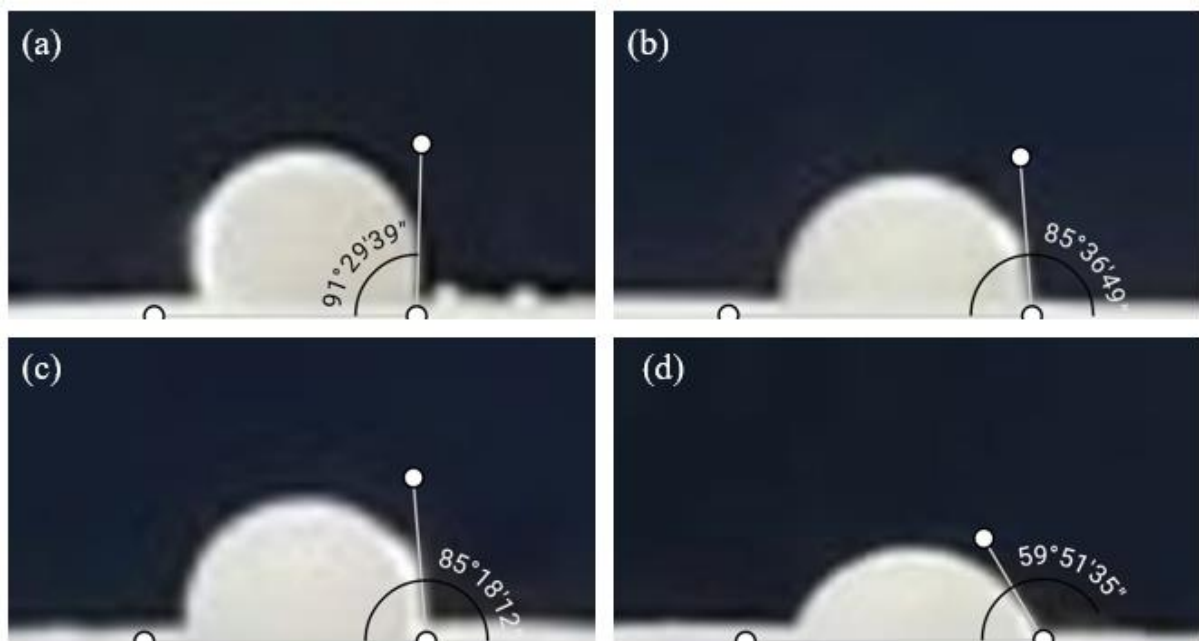
Para avaliar os filmes fotocatalíticos de TiO_2/PP produzidos nesse estudo, foram conduzidas análises de capacidade de recobrimento e aderência do TiO_2 ao substrato polipropileno, bem como medições de ângulo de contato e espectroscopia de refletância difusa.

4.2.1 Ângulo de contato

Devido à sua morfologia e composição química o PP é um material apolar, caracterizado por sua natureza hidrofóbica e baixa rugosidade, resultando em baixa molhabilidade e reduzida aderência a materiais polares. O TiO_2 , por sua vez, apresenta grupos hidroxilas em sua superfície, conferindo-lhe uma maior polaridade (TAFURI, 2016). Então, visando aumentar a interação entre esses dois materiais e, conseqüentemente, o recobrimento e a aderência, tratamento físico e químico foram efetuados.

As reduções do ângulo de contato referentes aos tratamentos podem ser observadas na Figura 28.

Figura 28 – Ângulo de contato para os filmes de PP, sendo eles: (a) suporte de PP sem tratamento; (b) Após tratamento com lixa; (c) Após banho ultrassônico com Extran; (d) Após banho ultrassônico com álcool etílico



Fonte: a Autora (2024).

Analisando a Figura 28, tem-se que a realização dos tratamentos físicos e químicos na superfície do PP, provocaram a diminuição do ângulo de contato de 31,63 °. Esta redução é

significativa, sendo de 34,6% em relação a superfície sem tratamento. Como citado por Sindorski (2020), o tratamento da superfície com lixa induz alterações na energia livre da superfície, resultando em modificações no ângulo de contato, conforme ilustrado na Figura 28 (b). Em contraste, o tratamento com banho ultrassônico contendo detergente a 10% (Extran) não produziu qualquer variação no ângulo de contato (Figura 28 (c)). A Figura 28 (d) revela uma diminuição de 25,45° no ângulo de contato ao submeter a superfície ao tratamento com álcool etílico. Esse resultado é atribuído a interação entre as cargas negativas da superfície do substrato após o tratamento com a solução etanoica, e as cargas positivas do TiO_2 , em suspensão ácida.

Para verificar a natureza hidrofílica do filme a solução modelo utilizada, foi realizado o teste de gota séssil aplicando uma gota de solução de RB5 no filme (Figura 29).

Figura 29 – Ângulo de contato entre os filmes de TiO_2/PP e solução de RB5



Fonte: a Autora (2024).

O ângulo de contato obtido foi de 0° (Figura 29), o que confirma uma alta hidrofiliicidade e compatibilidade do filme com a solução trabalhada. Dessa forma, a elevada hidrofiliicidade do filme facilita a fácil penetração da água, junto com o corante, em seu interior, conferindo uma atividade fotocatalítica superior para a degradação de poluentes orgânicos solúveis em água (Hanif *et al.*, 2023).

Após concluir que o tratamento físico-químico na superfície do PP aumenta a interação catalisador e substrato, análises de recobrimento e aderência foram realizados.

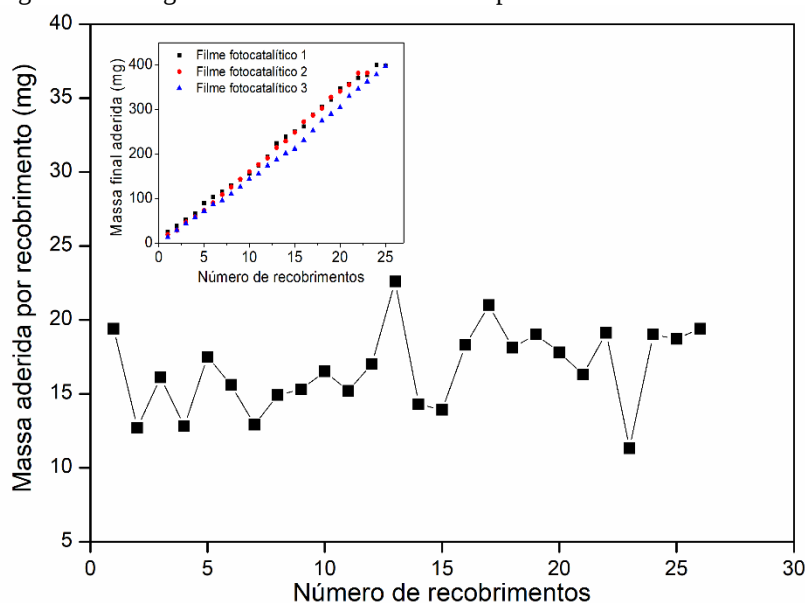
4.2.2 Análise de recobrimento e teste da capacidade de aderência

Muitas vezes, a não viabilidade do reuso de fotocatalisadores imobilizados é devido a diminuição gradativa da atividade fotocatalítica, fenômeno que pode estar associado a perda da massa do fotocatalisador devido à má aderência do material ao suporte escolhido. Neste estudo, foi adotado o polipropileno como suporte para o TiO_2 , aplicando o processo de recobrimento

com base no princípio *dip-coating*, após a modificação da superfície do suporte com tratamentos físicos e químicos. Então, visando verificar a aderência do filme de TiO_2 como PP, realizou-se o teste da capacidade de aderência.

Previamente à execução dos ensaios de aderência, procedeu-se à avaliação da reprodutibilidade da técnica de *dip-coating* no revestimento dos suportes PP com suspensão de TiO_2 (10%). A Figura 30 exibe a progressão do aumento de massa após cada ciclo de recobrimento juntamente com a massa final após a 80°C por 3 h. O recobrimento refere-se aos sistemas onde foi utilizada uma carga de $4,0 \text{ mg.cm}^2$ de TiO_2 .

Figura 30 – Progressão do aumento de massa após os ciclos de recobrimento

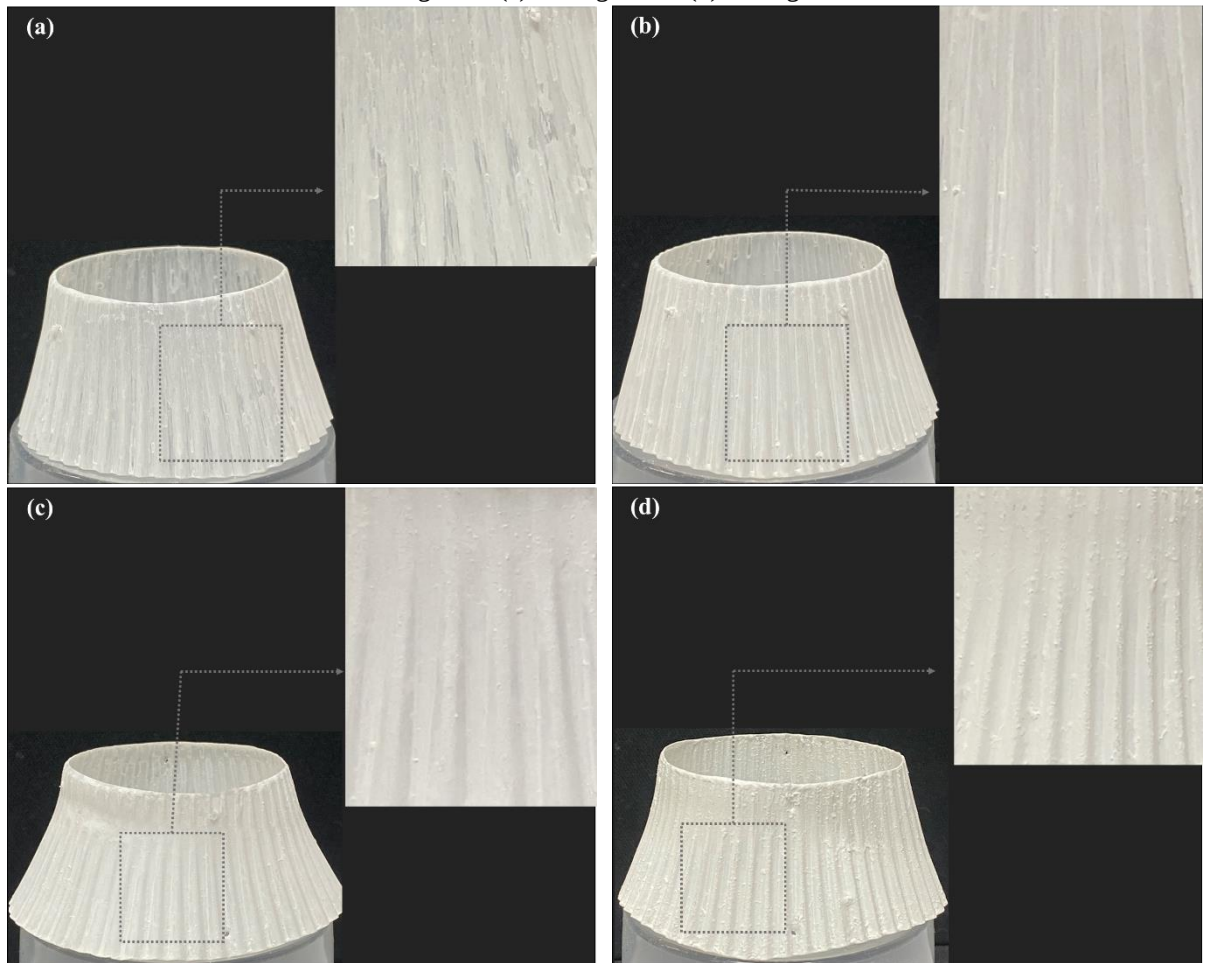


Fonte: a Autora (2024).

Ao analisar a Figura 30, nota-se que a incorporação do TiO_2 nos suportes de PP ocorreu de maneira linear e com adesão média de aproximadamente $16,6 \pm 2,7 \text{ mg}$ a cada ciclo de recobrimento. É possível verificar ainda, que a massa média aderida por recobrimento foi obtida desde o primeiro ciclo, o que evidencia uma boa compatibilidade química entre o substrato/suspensão.

Nas imagens da Figura 31, pode-se observar a homogeneidade do recobrimento de TiO_2 na superfície do PP.

Figura 31 – Imagens dos filmes de PP com diferentes cargas de fotocatalisador, sendo elas: (a) $0,5 \text{ mg.cm}^{-2}$, (b) $1,0 \text{ mg.cm}^{-2}$; (c) $2,0 \text{ mg.cm}^{-2}$ e (d) $4,0 \text{ mg.cm}^{-2}$



Fonte: a Autora (2024).

Analisando os suportes dispostos na Figura 31 é verificado que a carga de $0,5 \text{ mg.cm}^{-2}$ não é suficiente para recobrir a totalidade da superfície de PP, deixando área com o recobrimento indesejado. Os filmes com cargas 1 e 2 mg.cm^{-2} , exibiram boa homogeneidade e boa cobertura da área. O filme de 4 mg.cm^{-2} , também apresentou boa cobertura da área, porém indicaram áreas com bastante aglomeração do pó.

Com o intuito de verificar a capacidade de aderência do TiO_2 sob o substrato de PP, foram realizados testes de aderência conforme descrito no item 5.3.1. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 13.

Tabela 13 – Aderência dos filmes de TiO₂ no suporte de polipropileno

Filme fotocatalítico (TiO ₂ /PP)	Massa imobilizada			
	0,5 mg.cm ²	1 mg.cm ²	2 mg.cm ²	4 mg.cm ²
1	99,8	97,0%	97,6%	93,2%
2	99,5	99,4%	95,2%	92,8%
Média	99,6	98,2%	96,4%	93,0%

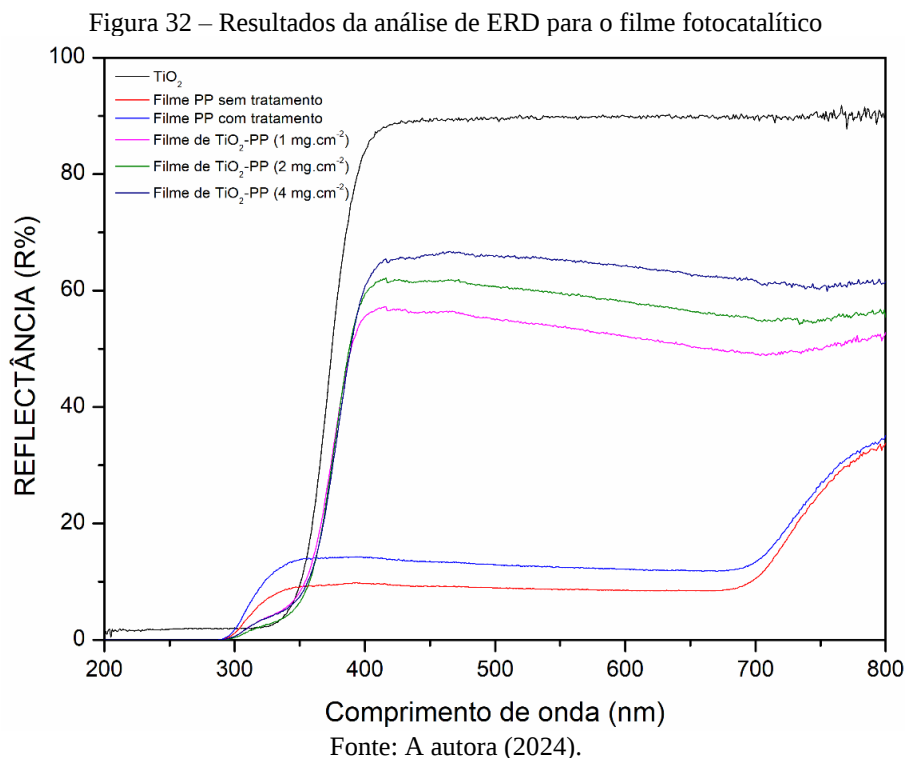
Fonte: a Autora (2024).

Na Tabela 13, pode se observar que os filmes de TiO₂ apresentaram uma ótima aderência ao suporte de PP, com valores acima de 90% para todas as massas estudadas. A forte aderência do TiO₂ pode ser atribuída à sua afinidade física com os sulcos superficiais do PP, os quais são formados durante o tratamento físico com lixa. Além disso, devido ao tratamento com solução etanoica a superfície do substrato fica carregada negativamente, enquanto, o TiO₂, por estar em suspensão em meio ácido, está carregado positivamente. Dessa forma, durante o processo de imobilização, essas cargas opostas interagem promovendo a formação de uma ligação química, Et-OH-HO-Ti. Essa interação, portanto, desempenha um papel importante na eficácia da adesão do filme fotocatalítico TiO₂/PP, esse efeito é corroborado com o teste de molhabilidade.

É verificado ainda, que com o aumento da massa imobilizada a aderência do sistema diminui. Isso acontece, pois quanto maior a massa, maior será a espessura do recobrimento da camada do filme de TiO₂, conseqüentemente, maior será a quantidade de defeitos presentes e instabilidade entre as camadas, provocando um maior desprendimento do recobrimento (Espino-Estévez *et al.*, 2015).

4.2.3 Espectroscopia de refletância difusa

Os filmes fotocatalíticos de TiO₂/PP e PP foram analisados por ERD objetivando determinar a absorção da radiação pelo material (Figura 32).



A Figura 32 revela que as amostras de polipropileno exibem dois picos de absorção: um abrangendo a faixa de 300 a 700 nm e outro situado entre 700 e 800 nm. Dado que o polímero PP não possui absorção na região do UV, a detecção de absorção nessa faixa para os suportes não era esperada. Contudo, a absorção de comprimentos de onda na região do UV não é originada pelo polipropileno (PP) em si, mas sim pela presença de contaminantes, como resíduos de catalisador ou defeitos na cadeia molecular durante a síntese desse polímero.

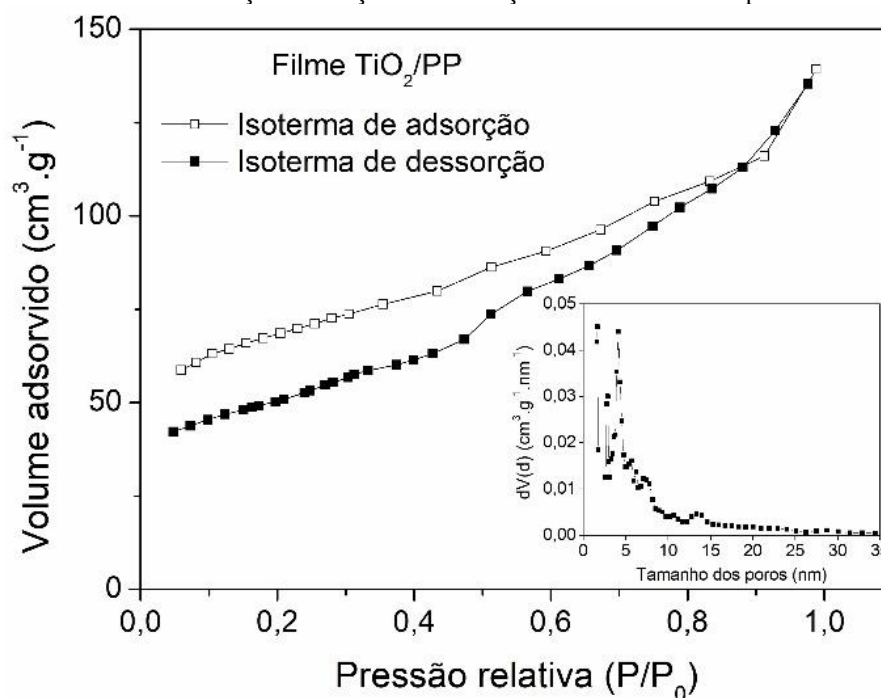
Ao comparar exclusivamente os suportes sem o TiO_2 , é perceptível um aumento na refletância para o material após o tratamento, correlacionado ao aumento da opacidade. Esse fenômeno induz a dispersão da luz, consequentemente, resultando na redução da absorção da radiação UV, conforme indicado por Velasquez *et al.* (2012).

Os filmes compostos por TiO_2/PP exibiram uma refletância média resultante da combinação das características do TiO_2 e do PP. Notavelmente, esses filmes não apresentaram a faixa de absorção entre 300 e 350 nm, observada no filme de PP, sugerindo que a camada de TiO_2 cobriu integralmente a superfície do suporte. Além disso, é evidente que a refletância do filme aumenta proporcionalmente à massa de TiO_2 , o que pode ser explicado pelo acréscimo nas camadas geradas devido ao aumento da massa do material.

4.2.4 Técnica de adsorção/dessorção com gás nitrogênio

Com o objetivo de avaliar a área superficial do TiO_2 após ser imobilizado em PP, foi realizada a análise de adsorção/dessorção com o gás nitrogênio (Figura 33).

Figura 33 –Isotermas de adsorção/dessorção e distribuição dos tamanhos dos poros do filme TiO_2/PP



Conforme ilustrado na Figura 33, é possível verificar que a isoterma obtida corresponde ao tipo IV com a presença de uma histerese do tipo III. Analisando a isoterma é observado volumes menores durante a dessorção em comparação com a adsorção e uma histerese pronunciada e aberta em baixa pressões. Esse fenômeno pode ter relação com bloqueios dos poros. Durante a adsorção, os poros do TiO_2 podem ser preenchidos gradualmente, enquanto, durante a dessorção, pode ocorrer um bloqueio parcial dos poros, impedindo a liberação eficiente de moléculas adsorvidas (Barrás *et al.*, 2009).

A partir da equação de BET, determinou-se uma área superficial igual a $181,4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para os filmes, o que evidenciou a diminuição da área superficial após imobilização em cerca de 35%. O volume e o tamanho médio dos poros foram calculados através da relação de DFT e apresentaram valores iguais a $0,193 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ e $1,688 \text{ nm}$, respectivamente. Ao comparar com os resultados obtidos para o TiO_2 em forma de pó (conforme apresentado na Tabela 9), observa-se uma redução tanto no diâmetro quanto no volume dos poros, resultando também na diminuição da área superficial. Acredita-se que essa diminuição esteja associada ao processo

de imobilização. A técnica de *dip-coating* desempenhou um papel crucial ao promover a dispersão uniforme de partículas finas de TiO_2 no substrato de PP, induzindo, por conseguinte, a compactação e o arranjo mais densos no suporte.

Através das análises de ângulo de contato, de recobrimento, capacidade de aderência e ERD, os filmes de TiO_2/PP demonstraram-se viáveis para serem utilizados nos estudos fotocatalíticos.

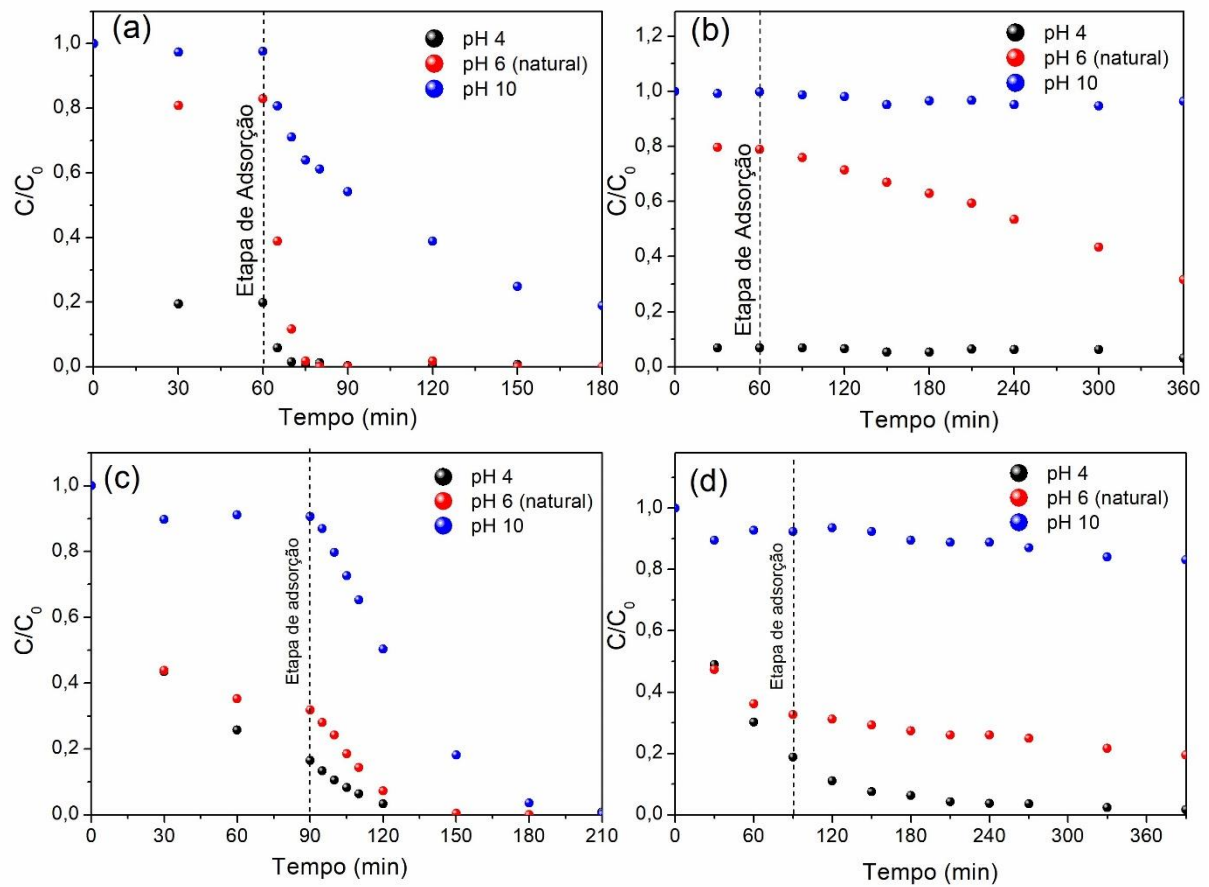
4.3 ESTUDANDO AS CONDIÇÕES IDEAIS E COMPARANDO O TiO_2 SUPORTADO E EM PÓ EM SISTEMAS FOTOCATALÍTICOS

Afim de determinar as condições ideais e comparar os sistemas, foram realizados estudos fotocatalíticos variando o pH do sistema e a massa de fotocatalisador.

4.3.1 Estudo do pH da solução do corante

O pH do meio representa um parâmetro de extrema relevância para a eficiência do processo fotocatalítico, dado que exerce influência direta nas cargas superficiais do TiO_2 , no estado iônico das moléculas do corante, na capacidade de adsorção do corante RB5 e no processo fotocatalítico. Com o propósito de investigar a influência desta variável, foram realizados testes com os fotocatalisadores em pó e imobilizado. Para os sistemas em pó foi utilizada uma concentração de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de catalisador no meio, já para os sistemas imobilizados foram empregados filmes de polipropileno revestido com 1 mg.cm^{-2} de TiO_2 ($0,5 \text{ g.L}^{-1}$). Os testes foram conduzidos para degradar uma solução de RB5 a 25 mg.L^{-1} em três níveis diferentes de pH (4, 6 e 10). Nesse contexto, a Figura 34 e a Tabela 14 contém os resultados que ilustram o efeito do pH na degradação do corante RB5 ao longo do tempo de exposição à radiação.

Figura 34 – Efeito do pH da solução do corante RB5 na atividade fotocatalítica do TiO_2 , utilizando $C_{\text{TiO}_2} = 0,5\text{g.L}^{-1}$, $C_{\text{RB5}} = 25\text{mg.L}^{-1}$, sendo eles (a) e (b) estudos realizados com fotocalisador em pó sob radiação solar artificial (UV+VIS) e visível, respectivamente (c) e (d) estudos realizados com fotocalisador imobilizado em PP sob radiação solar artificial (UV+VIS) e visível, respectivamente



Fonte: a Autora (2024).

Observando o perfil cinético da etapa de adsorção (Figura 34), é verificado que o aumento do pH diminuiu a capacidade de adsorção do TiO_2 para todos os sistemas. Esse efeito está atribuído ao ponto de carga zero (PCZ) do TiO_2 , que é 6,8. Consequentemente, a superfície do TiO_2 carrega-se positivamente quando o pH é inferior ao seu PCZ e negativamente quando em ambiente básico. Dentro da faixa de pH investigada, observa-se que o RB5 assume predominantemente sua forma iônica, impulsionada pelo reduzido pK_a do grupo sulfônico existente na molécula do corante. Nesse contexto, a presença de cargas negativas no TiO_2 resulta em uma repulsão de cargas em pH alcalino, contribuindo significativamente para a redução da eficiência do processo. Já em pH ácido, as cargas negativas das moléculas do corante são fortemente atraídas eletrostaticamente pela superfície do TiO_2 carregada positivamente, o que acarreta no aumento da adsorção do corante na superfície do catalisador (Santos *et al.*, 2020).

Tabela 14 – Efeito do pH da solução do corante RB5 na atividade fotocatalítica do TiO_2 , utilizando uma concentração de $0,5\text{g.L}^{-1}$ e partindo de uma concentração de corante de 25 mg.L^{-1}

SISTEMA	pH 4		pH 6		pH 10	
	ADS. ¹	DEGRAD. ²	ADS.	DEGRAD.	ADS.	DEGRAD.
SUSPENSÃO/ UV+VIS ³	80,1	19,6	6,9	93,0	2,4	43,4
SUSPENSÃO/ VIS	93,2	3,6	21,1	47,3	0,3	3,4
IMOBILIZADO/ UV+VIS ⁴	83,5	16,5	68,1	30,5	9,4	72,4
IMOBILIZADO/ VIS	81,2	17,1	67,3	13,2	7,6	9,3

Fonte: a Autora (2024).

¹ADS: redução por adsorção; ²DEGRAD.: redução por degradação fotocatalítica; ³ para os sistemas em suspensão UV+VIS e VIS, o tempo considerado foi de 30 min e 300 min, respectivamente; ⁴ para os sistemas imobilizado UV+VIS e VIS, o tempo considerado foi de 60 min e 300 min, respectivamente.

A partir do perfil cinético das reações e das taxas de degradação (Tabela 14) é possível verificar que o TiO_2 em pó demonstrou melhor atividade fotocatalítica em pH 6, enquanto o TiO_2 imobilizado apresentou maior atividade fotocatalítica em pH 10. Esses resultados estão diretamente relacionados com as diferentes capacidades de adsorção dos sistemas. Verificou-se que a imobilização do fotocatalisador elevou a capacidade adsorção, principalmente sob pH 6, o que, provavelmente, está correlacionado com o aumento das cargas positivas na superfície do fotocatalisador, atribuídas pela acidificação na preparação da suspensão do TiO_2 e, também, devido a aglomeração das partículas do sólido no sistema em suspensão.

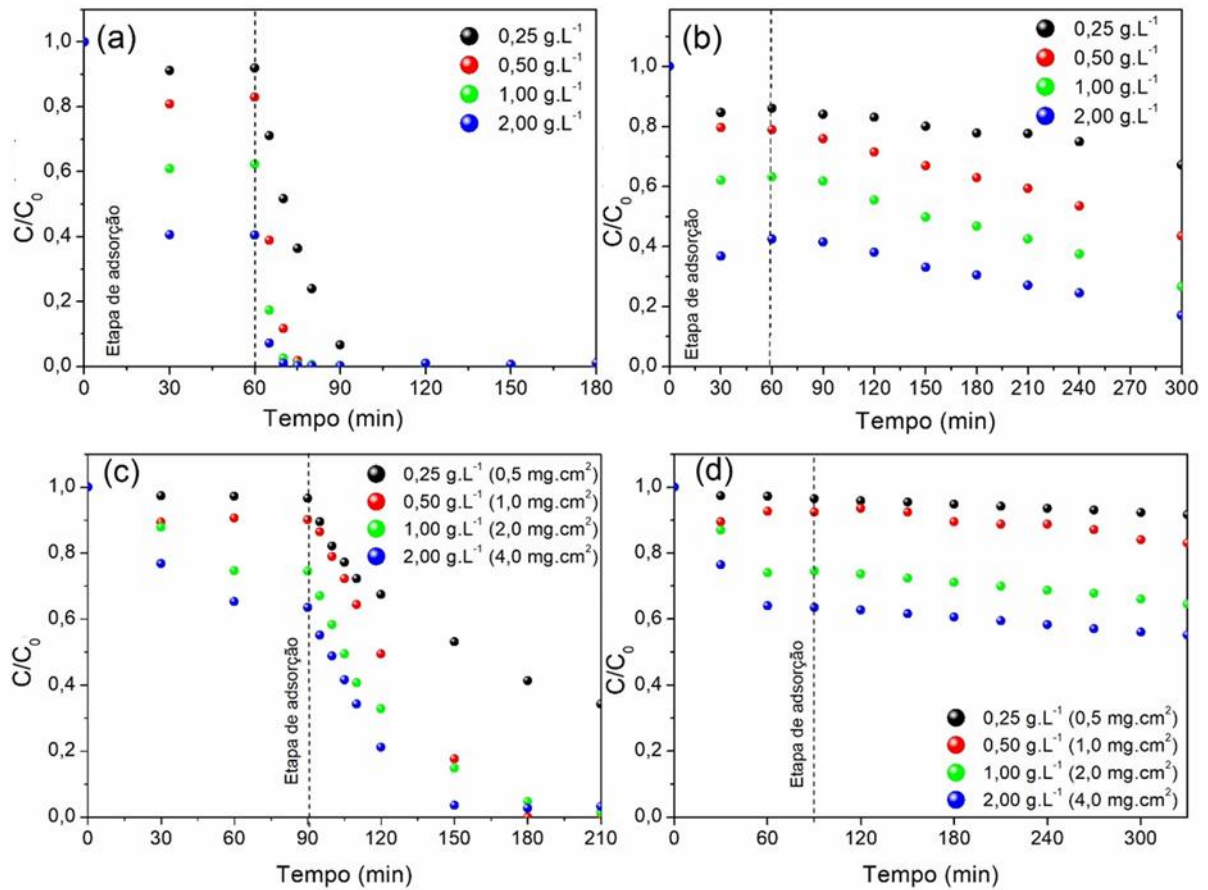
A elevada adsorção resultou na cobertura significativa da superfície do fotocatalisador pelo corante, o que inibiu o acesso de fótons à superfície catalítica. Isso, por sua vez, resultou em uma redução substancial no desempenho fotocatalítico, conforme é observado nos casos em que a adsorção contribuiu para uma redução superior a 60% da concentração inicial. Portanto, é crucial que a adsorção das moléculas de corante à superfície dos catalisadores seja mantida em níveis moderados, que favoreça a sinergia entre a fotocatalise e a adsorção, promovendo uma alta atividade fotocatalítica (Saeed *et al.*, 2022).

Mediante, os resultados obtidos o pH 6 e pH 10 foram escolhidos para dar continuidade com os estudos dos sistemas em suspensão e imobilizado, respectivamente.

4.3.2 Estudo da concentração de catalisador no meio

A concentração do fotocatalisador no meio assume uma alta relevância na taxa da reação fotocatalítica. Portanto, a determinação da concentração ótima do fotocatalisador constitui um parâmetro significativo a ser explorado durante a otimização do processo fotocatalítico. Considerando isso, a Figura 35 e a Tabela 15 exibem o efeito da concentração do catalisador na degradação do corante RB5 ao longo do tempo de exposição à radiação.

Figura 35 – Efeito da concentração de catalisador no meio na atividade fotocatalítica do TiO_2 , utilizando pH 6 (sistemas em pó) e pH 10 (sistemas imobilizado), ambos partindo de uma concentração de corante de 25 mg.L^{-1} , sendo eles: (a) e (b) estudos realizados com fotocatalisador em pó sob radiação solar artificial (UV+VIS) e visível, respectivamente (c) e (d) estudos realizados com fotocatalisador imobilizado em PP sob radiação solar artificial (UV+VIS) e visível, respectivamente.



Fonte: a Autora (2024).

Tabela 15 – Degradação do corante RB5 utilizando TiO_2 sob a condição em pó e imobilizado, utilizando as condições de $C_{\text{TiO}_2} = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$, $C_{\text{RB5}} = 25 \text{ mg.L}^{-1}$ e $\text{pH} = 6$ para os sistemas em pó e $\text{pH} = 10$ para sistemas imobilizados

Sistema	Degradação do corante RB5 ¹ (%)			
	0,25 mg.L^{-1}	0,50 mg.L^{-1}	1,00 mg.L^{-1}	2,00 mg.L^{-1}
EM SUSPENSÃO/ UV+VIS ²	56,3	84,9	61,6	40,3
EM SUSPENSÃO/VIS	25,9	47,3	48,9	33,3
IMOBILIZADO/UV+VIS ³	53,2	86,9	69,8	60,8
IMOBILIZADO/VIS	4,9	9,3	10,1	8,3

Fonte: a Autora (2024).

¹ Para este retirou-se a remoção inicial pela adsorção, visando analisar apenas a parcela da degradação; ² para os sistemas em suspensão UV+VIS e VIS, o tempo considerado foi de 15 min e 300 min, respectivamente; ³ para os sistemas imobilizado UV+VIS e VIS, o tempo considerado foi de 90 min e 300 min, respectivamente.

Mediante a análise dos dados apresentados na Figura 35 e na Tabela 15, constata-se que a degradação manifesta uma tendência ascendente em consonância com o incremento da concentração do fotocatalisador. Em todos os cenários investigados, a concentração do fotocatalisador de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ conduziu a maior degradação, sendo evidenciada a redução da eficácia da degradação em concentrações superiores.

Foi observado, um aumento significativo na eficiência do processo ao aumentar a concentração de estudo de $0,25 \text{ g.L}^{-1}$ para $0,5 \text{ g.L}^{-1}$. Tal fenômeno pode ser justificado pelo aumento na disponibilidade de sítios ativos para os processos de adsorção e fotocatalise, acompanhado pelo acréscimo na absorção de fótons. No entanto, nos sistemas nos quais o catalisador encontra-se em suspensão, o excesso de fotocatalisador ($C_{\text{TiO}_2} > 0,50 \text{ mg.L}^{-1}$) comprometeu a penetração eficaz da luz no meio reacional, além de induzir um espalhamento radiante desfavorável, resultando, assim, na diminuição da quantidade de fótons absorvidos (Effiong *et al.*, 2023).

Já nos sistemas em que o catalisador se encontra imobilizado, o filme com cobertura de $0,5 \text{ mg.cm}^2$, apresentou o menor rendimento de reação, sendo justificado pelo ineficiente recobrimento devido a carga de catalisador insuficiente para cobrir toda área do suporte, como verificado na Figura 31 (a). O filme de TiO_2/PP de 1 mg.cm^{-1} , correspondente a concentração de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$, demonstrou uma maior eficácia fotocatalítica (UV+VIS: 86,9% e VIS: 9,3%). No entanto, observou-se uma redução dessa atividade nos sistemas com cargas de catalisador mais elevadas. Esta constatação sugere que a presença de uma camada única e uniforme de catalisador é suficiente e satisfatória para alcançar a máxima atividade fotocatalítica. Isso acontece, pois a absorção direta dos fótons pela camada catalítica mais externa e o aumento do

caminho difusional dificultam a penetração da luz nas camadas mais internas. À medida que o aumento da quantidade catalisador adsorvido, também dificulta a penetração da luz em todos os níveis (Santos *et al.*, 2020; Silva *et al.*, 2022)

Sendo assim, partindo das condições de pH 6 e C_{TiO_2} igual a $0,50 \text{ g.L}^{-1}$ para os sistemas em pó e pH 10 e C_{TiO_2} igual a $1,0 \text{ mg.cm}^{-2}$ para os sistemas imobilizados, foram realizados o estudo cinético sob irradiação com luz solar artificial, visível e solar natural.

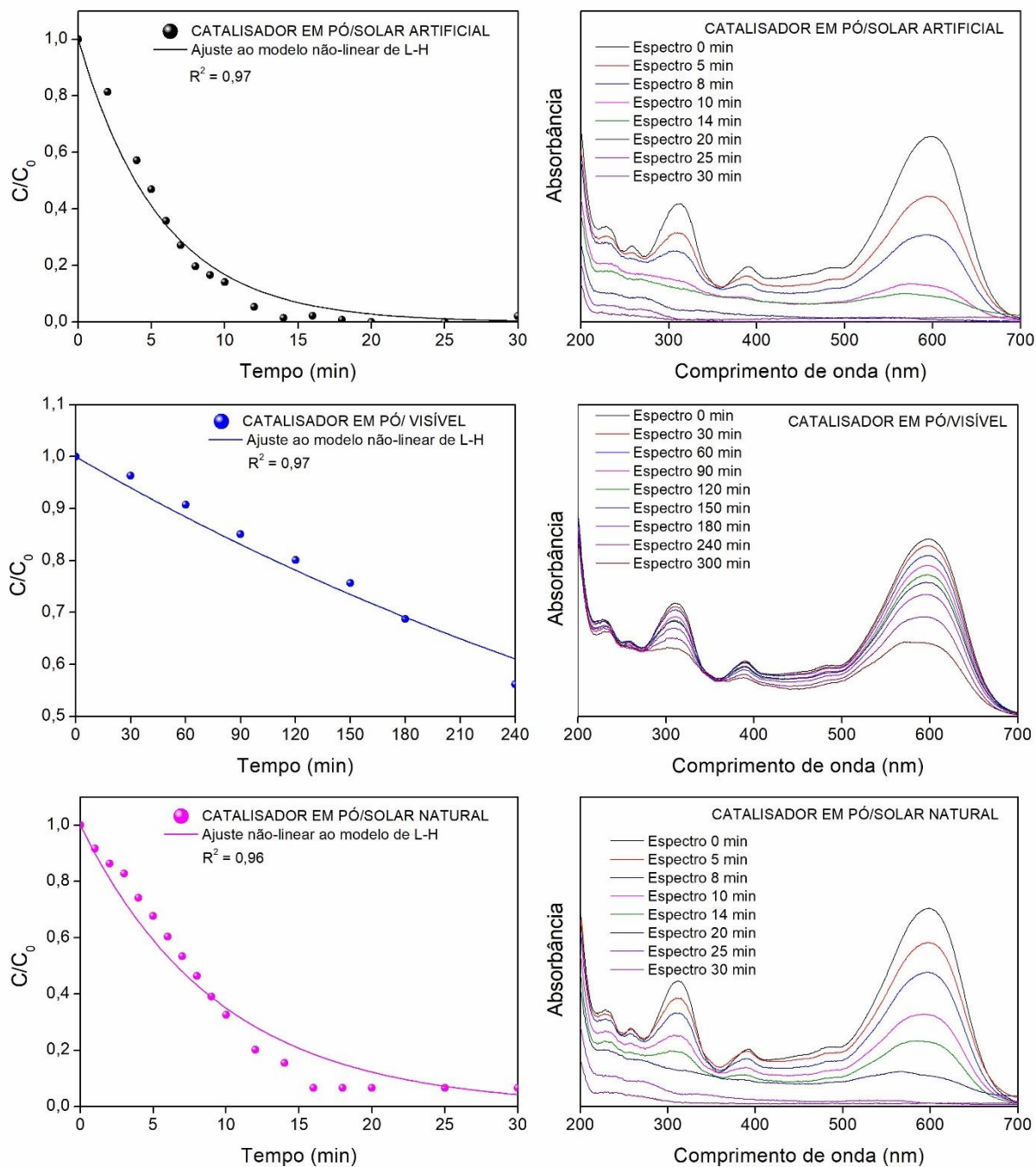
4.4 ESTUDO CINÉTICO

A análise da cinética de fotodegradação do corante RB5 empregando o TiO_2 foi conduzida utilizando o modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H), conforme Equação 14, descrita na seção 2.10. Essa abordagem permitiu a determinação da constante de velocidade (k) por meio de regressão não-linear dos valores de C/C_0 em função do tempo para diferentes fontes de radiação. Nas Figuras 36 e 37, estão representados a redução da concentração ao longo tempo, bem como os ajustes cinéticos realizados.

Observa-se na Figura 36, que os dados de degradação obtidos durante a irradiação das 3 fontes, e fazendo uso do catalisador em pó, estão bem ajustados ao modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood. Foram alcançadas regressões lineares (R^2) de 0,97, 0,96 e 0,97 para a reação sob lâmpada de luz artificial, luz solar natural e luz visível, respectivamente. O mesmo resultado foi obtido para os ensaios com o catalisador imobilizado, sendo obtidos R^2 de 0,96, 0,97 e 0,99 para a reação sob radiação solar natural, artificial e visível, respectivamente (Figura 37). Isso indica que a reação de fotodegradação do corante utilizando o TiO_2 como fotocatalisador, imobilizado ou em suspensão, segue uma cinética de pseudo-primeira ordem, corroborando com resultados previamente reportados na literatura (Jawad *et al.*, 2016; Nabavi; Peyda; Sadeghi, 2017; Kistan *et al.*, 2021).

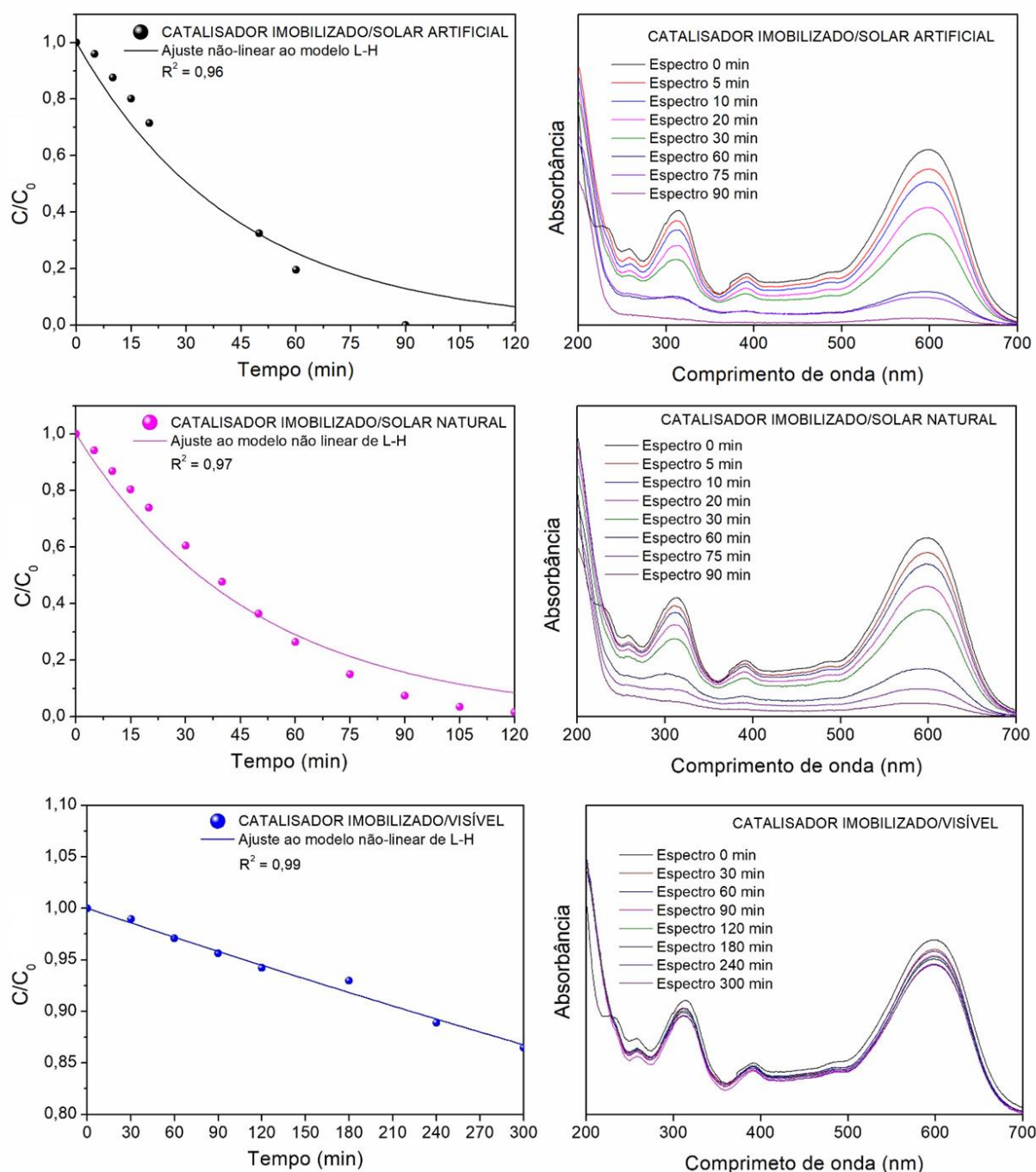
Analisando a Figura 36, de forma mais específica os espectros de UV/VIS cinéticos, é observado um decaimento no pico em 597 nm para todas as radiações, sendo mais acentuada para a fonte de radiação solar artificial. Além da redução desse pico, que evidencia a quebra do grupamento azo presente na molécula, também foi observado as reduções dos demais picos em 227, 255, 310 e 390 nm.

Figura 36 - Cinética de fotodegradação, ajuste ao modelo L-H e espectro UV/VIS da solução de 25 mg.L⁻¹ de RB5 a pH 6 utilizando o TiO₂ em pó na presença de diferentes fontes de radiação



Fonte: a Autora (2024).

Figura 37 - Cinética de fotodegradação, ajuste ao modelo L-H e espectro UV/VIS da solução de 25 mg.L⁻¹ de RB5 a pH 10 utilizando o TiO₂ imobilizado na presença de diferentes fontes de radiação



Fonte: a Autora (2023).

Analisando os espectros de UV/VIS cinéticos da Figura 37, pode-se observar a diminuição do pico em 597 nm e dos demais picos para todas as radiações. É constatado ainda uma semelhança no comportamento de degradação nas reações envolvendo as fontes de radiação solar (natural e artificial)

Com o ajuste ao modelo (Figura 36 e 37), foi possível determinar as constantes cinéticas das reações, que estão expostas na Tabela 16.

Tabela 16 – Constantes cinéticas, para as reações com TiO_2 em pó e imobilizado em PP sob irradiação com luz solar artificial, solar natural e luz visível, obtidas pelo ajuste ao modelo de Langmuir-Hinshelwood

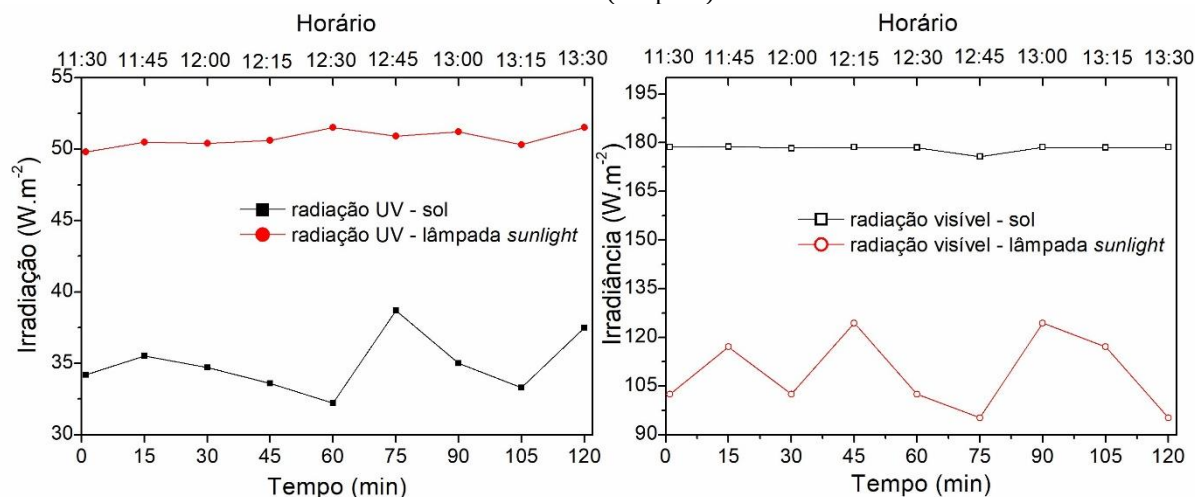
Sistemas	Radiação solar artificial	Radiação solar natural	Radiação visível
TiO_2 em pó	$1,78 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$	$1,05 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$	$2,06 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
TiO_2 imobilizado em PP	$2,27 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$	$2,06 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$	$4,73 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$

Fonte: a Autora (2024).

Ao analisar a Tabela 16, pode-se verificar que a cinética de degradação para as reações sob radiação visível sob essas condições é lenta. Fatores como área de contato com a radiação diminuída e dificuldade de penetração na solução de corante podem ter contribuído para este resultado. Para assegurar apenas a contribuição da radiação visível no sistema, teve-se que isolar o sistema da radiação UV, cobrindo a parede lateral do reator e posicionando um filtro de corte na entrada principal da luz, sendo assim, reduzindo a área de contato com a radiação. A radiação visível é facilmente absorvida pela solução de corante, resultando na ineficiência de penetração dos fótons no sistema e, consequente, redução da degradação do composto.

Ao analisar a Tabela 16, pode-se identificar que ao utilizar o catalisador em pó, a reação sob exposição à radiação solar artificial apresentou uma cinética de degradação 1,7 vezes maior do que aquela realizada sob radiação solar natural. Esse fato está relacionado com a menor incidência da radiação UV nos sistemas com luz solar, como pode-se observar na Figura 38.

Figura 38 – Incidência da radiação UV (UV-A e UV-B) e visível das fontes de luz *sunlight* natural (sol) e artificial (lâmpada)



Fonte: a Autora (2024).

Como nos sistemas em pó a cinética sob radiação UV é muito veloz, ao diminuir a incidência dessa radiação, tem-se uma redução do decaimento da concentração ao longo do tempo, afetando diretamente a cinética da reação. Já nos sistemas imobilizados é verificada uma cinética de degradação 1,1 vezes maior para o sistema artificial em relação ao natural. Essa redução da diferença entre a cinética artificial e natural pode ter relação com dois fatores: erro experimental desconhecido no sistema de radiação artificial e maior incidência de radiação visível no sistema de luz natural.

No ensaio com radiação artificial foi verificada uma desaceleração anormal da cinética nos tempos de 30 e 40 min (pontos retirados para melhor ajuste do modelo), provavelmente devido a erro experimental, uma vez que após esse período a velocidade de degradação do RB5 aumenta. Outro fator, que pode ter influenciado na diminuição da diferença entre as cinéticas para os sistemas, é o aumento da incidência de radiação visível no sistema de luz natural, como pode ser verificado na Figura 38. Como a cinética de degradação é mais lenta do que aquela observada para as reações com o catalisador em pó, tem-se um maior tempo de contato com a radiação visível da luz solar, podendo essa contribuir de forma mais eficiente para degradação do corante RB5 ao longo do tempo.

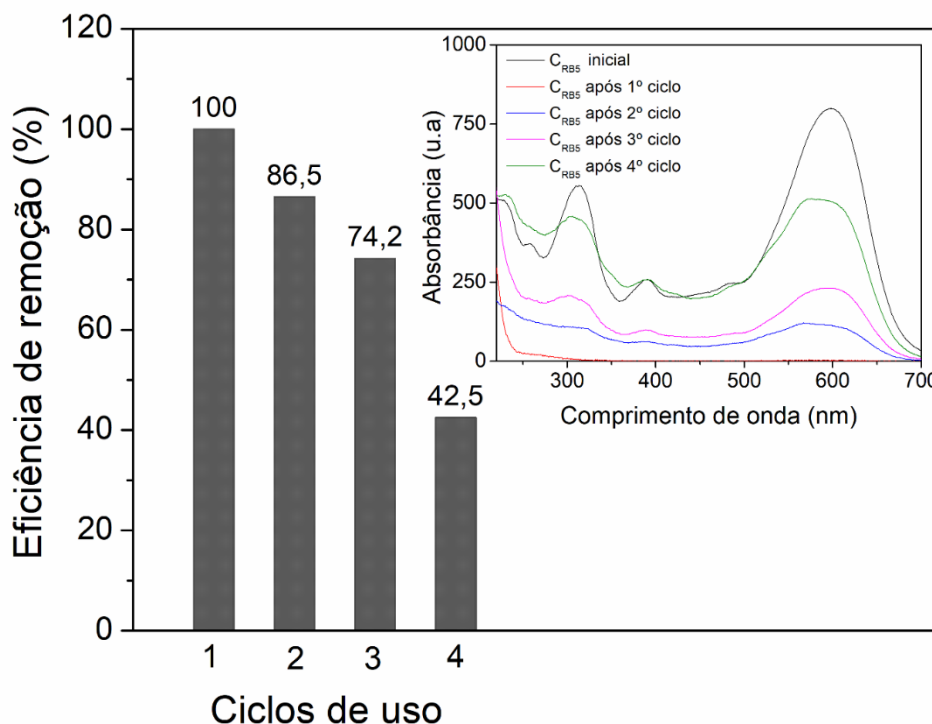
Por fim, pode-se fazer duas conclusões importantes: (1) apesar do sistema em pó apresentar uma cinética de degradação superior, devido à área de contato maior com a solução e com a radiação, os sistemas imobilizados também apresentaram ótimos resultados, com remoção total do poluente em 120 min. Analisando os prós e contras dos sistemas, pode-se sugerir que o sistema imobilizado tem alto potencial para aplicação em sistemas fotocatalíticos heterogêneos; (2) a radiação solar natural é capaz de promover uma porcentagem de degradação do poluente orgânico igual alcançada pela lâmpada *sunlight* nos sistemas que utilizam TiO_2 , com um pequeno acréscimo no tempo. Isso aumenta a viabilidade de aplicação desse fotocatalisador em ambientes industriais.

E para finalizar, a eficiência do reuso do catalisador imobilizado foi estudado.

4.5 REUTILIZAÇÃO DO FILME FOTOCATALÍTICO TiO_2/PP

A reprodutibilidade da eficiência dos filmes de TiO_2/PP foi testada mediante 4 ciclos de utilização do filme de PP com cobertura de 1 mg.cm^2 de TiO_2 . Na Figura 39, estão dispostos os resultados obtidos para esse estudo.

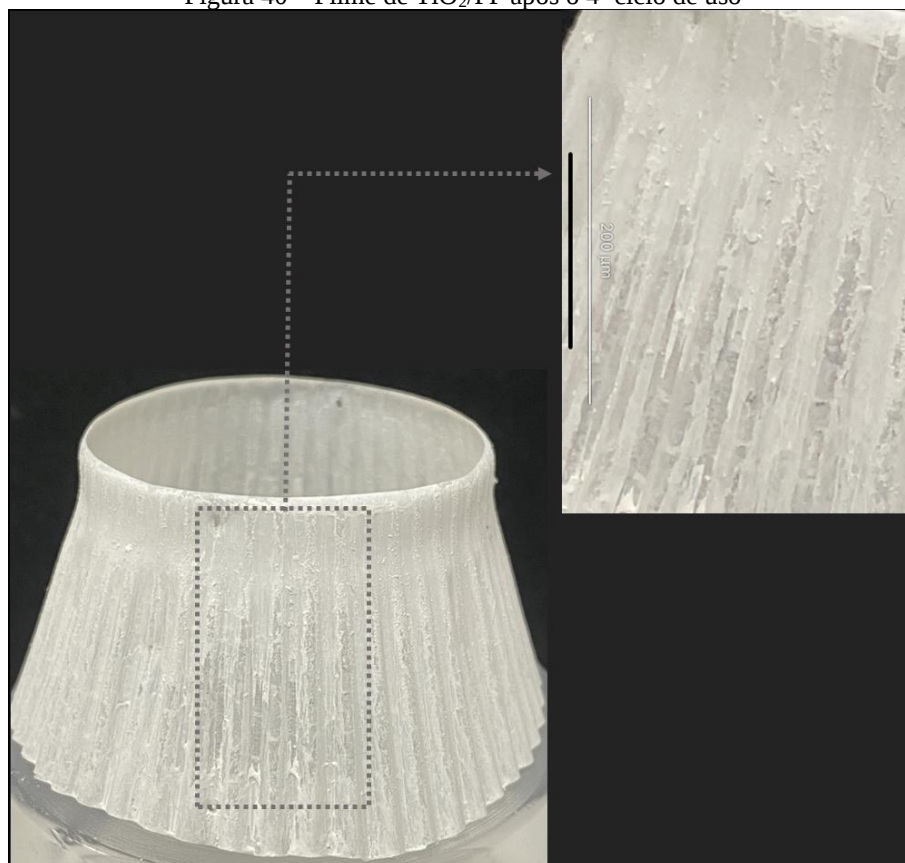
Figura 39 – Estudo reuso do fotocatalisador imobilizado (TiO_2/PP) em 4 ciclos consecutivos com os testes nas condições: filmes de PP com cobertura de 1 mg.cm^{-2} de TiO_2 , partindo de uma solução 25 mg.L^{-1} de RB5 a pH 10 e irradiado com a lâmpada sunlight



Fonte: a Autora (2024).

Pode se constatar na Figura 39, que o filme não manteve uma boa eficiência fotocatalítica, apresentando variações fotocatalíticas significativas (100 a 42,5%.) durante os ciclos de reúso. É possível ainda observar a redução dos picos no espectro UV/VIS, sendo essa dificultada após cada ciclo de uso.

A redução na eficiência do sistema pode ser justificada por vários fatores dentre eles, a presença de resíduos de corante RB5 e compostos intermediários, formados durante as reações fotocatalítica, na superfície do TiO_2 . Esse fenômeno pode ainda influenciar na disponibilidade dos sítios ativos. Outro fator relacionado refere-se à deterioração do filme TiO_2/PP (queda da massa de TiO_2 ou modificações na estrutura dos poros) após as reações e exposição à radiação UV (Figura 40).

Figura 40 – Filme de TiO₂/PP após o 4º ciclo de uso

Fonte: a Autora (2024).

Na Figura 40, é possível observar que o filme apresentou áreas com aglomerações de TiO₂ e outras com rachaduras, após desprendimento do TiO₂. O desprendimento do TiO₂ pode estar relacionado com as mudanças na superfície do PP devido às reações iniciadas com a ativação do TiO₂ pela radiação UV e VIS. O TiO₂ ao ser fotoativado gera pares eletrônicos, que induz reações de oxirredução na superfície do polímero. Essas reações redutivas e oxidativas podem levar à quebra de ligações químicas no polipropileno, iniciando uma reação de degradação em cadeia. A quebra de cadeias moleculares do polipropileno resulta em fragmentação e formação de produtos de menor peso molecular (Xie *et al.*, 2023). Sendo esses produtos incompatíveis com TiO₂, pode-se levar a uma baixa interação entre o catalisador e o suporte, resultando no desprendimento do TiO₂ ao longo dos ciclos.

Nugroho, Asri e Arman (2023) também observaram uma diminuição da eficiência do fotocatalisador, TiO₂ imobilizado em PP, após a 5ª aplicação, com radiação UV, para remoção de ácido húmicos e ferro (Fe). Eles atribuíram essa redução ao desprendimento das camadas de TiO₂ da superfície de PP, além da ineficiência na absorção da luz devido a moléculas de Fe adsorvidas na superfície do catalisador.

5. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos no presente estudo permitiram concluir que a fotocatalise, heterogênea utilizando o TiO_2 imobilizado em PP, é bastante promissora no tratamento de soluções de corante RB5. Os filmes para fins fotocatalíticos de TiO_2 /PP produzidos a partir da técnica de *dip-coating* apresentaram aderência superior a 90%, demonstrando uma boa interação do TiO_2 com a superfície modificada de PP.

As sínteses propostas provocaram a sinterização das partículas, resultando na diminuição da área superficial e aumento do cristalito. Todavia, foi observado a diminuição do band gap com a inserção das nanopartículas e a diminuição da recombinação dos portadores de cargas. Além disso, durante o experimento de *scavenger* pode-se observar que as nanopartículas de ouro aumentaram a disponibilidade de lacunas no sistema.

O TiO_2 demonstrou ser um material promissor com atividade fotocatalítica na região do visível e solar, com eficiências de remoção do corante RB5 iguais a 92,4 e 100%, respectivamente.

A partir dos estudos das melhores condições de trabalho, foram determinados o pH 6 e a concentração de catalisador igual $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ como sendo as ideais para o sistema em suspensão. E o pH 10 e carga de catalisador de $1,0 \text{ mg.cm}^{-2}$ como sendo as ideais para o sistema imobilizado em PP. Durante esses estudos foram observados que a adsorção dos sistemas influenciou diretamente na eficiência de degradação do sistema, sendo essa influenciada pelo pH e a concentração de catalisador no meio.

O estudo cinético indicou que a fotodegradação do corante, utilizando o fotocatalisador TiO_2 , em suspensão e imobilizado, segue uma cinética de pseudo-primeira ordem. Os dados experimentais foram bem ajustados ao modelo de Langmuir-Hinshelwood, com $R^2 \geq 0,96$.

O fotocatalisador imobilizado em polipropileno não mostrou estabilidade após quatro ciclos consecutivos, apresentando uma redução de 57,5% da eficiência fotocatalítica após o quarto ciclo.

TRABALHOS FUTUROS

Assim, a investigação conduzida utilizando o dióxido de titânio imobilizado em polipropileno para o tratamento do corante têxtil RB5 validou a viabilidade das reações de fotocatalise heterogênea. Os resultados obtidos foram satisfatórios, além disso, ao longo do desenvolvimento deste estudo, emergiram diversas novas possibilidades e direções para dar continuidade à pesquisa, algumas das quais estão listadas a seguir:

- Realizar caracterizações nos suportes poliméricos antes e após exposição à radiação, através de MEV, ERD e análise termogravimétrica (TG);
- Caracterizar os filmes fotocatalíticos antes e após as reações de fotodegradação através da técnica de MEV, ERD, infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), DRX, e TG;
- Analisar a geração de compostos intermediários durante a reação utilizando um equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência acoplado a espectrometria de massas, com o objetivo de prever a rota de degradação.
- Acompanhar a mineralização da solução de RB5 por meio da análise de carbono orgânico total (COT);
- Avaliar a eficácia do fotocatalisador imobilizado diante de efluentes sintéticos e industriais.

REFERÊNCIAS

ABIT (Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção). **Dados gerais do setor referentes ao ano de 2019 (atualizados em agosto de 2021)**. Disponível em: <<https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 29 de ago. 2021.

AFRIN, S.; SHUVO, H. R.; SULTANA, B.; ISLAM, F.; RUS'D, A. A.; BEGUM, S.; HOSSAIN, M. N. The degradation of textile industry dyes using the effective bacterial consortium. **Heliyon**, Dhaka, v. 7, p. 1-10, 2021.

AHMAD, A.; KHAN, N.; GIRI, B. S.; CHOWDHARY, P.; CHATURVEDI, P. Removal of methylene blue dye using rice husk, cow dung and sludge biochar: Characterization, application, and kinetic studies. **Bioresource Technology**, v. 306, p. 1-5, 2020.

AHMAD, I.; USMAN, M.; ZHAO, T.; QAYUN, S.; MAHMOUD, I.; MAHMOOD, A.; DIALLO, A.; OBAYI, C.; EZEMA, F. I.; MAAZA, M. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, ed. 1, p. 3344-3350, 2018.

ALAHIANE, S.; SENNAOUI, A.; SAKR, F.; DINNE, M.; QOURZAL, S. Synchronous role of coupled adsorption-photocatalytic degradation of Direct Red 80 with nanocrystalline TiO₂-coated non-woven fibres materials in a static batch photoreactor. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 11, p. 1-9, 2020.

ALBORNOZ, L. L.; DA SILVA, S. W.; BORTOLOZZI, J. P.; BANÚS, E. D.; BRUSSINO, P.; ULLA, M. A.; BERNARDES, A. M. Degradation and mineralization of erythromycin by heterogeneous photocatalysis using SnO₂-doped TiO₂ structured catalysts: Activity and stability. **Chemosphere**, v. 268, p. 1-13, 2021.

AL-MAMUN, M. R.; KADER, S.; ISLAM, M. S. Solar- TiO₂ immobilized photocatalytic reactors performance assessment in the degradation of methyl orange dye in aqueous solution. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 16, p. 1-12, 2021.

AL-MAMUN, M. R.; KADER, S.; ISLAM, M. S.; KHAN, M. Z. H. Photocatalytic activity improvement and application of UV- TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 103248, 2019.

AL-MAMUN, M. R.; KARIM, M. N.; NITUN, N. A.; KADER, S.; ISLAM, M. S.; KHAN, M. Z. H. Photocatalytic performance assessment of GO and Ag co-synthesized TiO₂ nanocomposite for the removal of methyl orange dye under solar irradiation. **Environmental Technology e innovation**, v. 22, n. 101537, 2021.

ALMEIDA, L. C.; CHAVE, F.; O.; SANZ, O.; A.; CENTENO, M. A.; ARZAMENDI, G.; GANDÍA, L. M.; SOUZA-AGUIAR, E. F.; ODRIOZOLA, J. A.; MONTES, M. Fischer-Tropsch synthesis in microchannels. **Chemical Engineering Journal**, v. 167, p. 536-544, 2011.

ALMEIDA, L. C.; CHAVE, F.; O.; SANZ, O.; A.; CENTENO, M. A.; ODRIOZOLA, J. A.; MONTES, M. Washcoating de monólitos metálicos e reatores de microcanais. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 175, p. 25-33, 2010.

ALMEIDA, L. C.; GONZÁLEZ, O.; SANZ, O.; PAUL, A.; CENTENO, M. A.; ODRIOZOLA, J. A.; MONTES, M. Fischer-tropsch catalyst deposition on metallic structured supports. **Natural Gas Conversion VIII**, p.79-84, 2007.

ALVAREZ-CORENA, J. R.; BERGENDAHL, J. A.; HART, F. L. Advanced oxidation of five contaminants in water by UV/TiO₂: Reaction kinetics and byproducts identification. **Journal of Environmental Management**, v. 181, p. 544-551, 2016.

AMANI-GHADIM, A. R.; DORRAJI, M. S. S. Modeling of photocatalytic process on synthesized ZnO nanoparticles: Kinetic model development and artificial neural networks. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 163, p. 539-546, 2015.

AMBIGADEVI, J.; KUMAR, P. S.; VO, D., N.; HARAN, H. S.; RAGHAVAN, T. N. S. Recent developments in photocatalytic remediation of textile effluent using semiconductor based nanostructured catalyst: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 1-24, 2021.

AMOLI-DIVA, M.; ANVARI, A.; BONABI, R. S. Synthesis of magneto-plasmonic Au-Ag NPs-decorated TiO₂-modified Fe₃O₄ nanocomposite with Enhanced laser/solar-driven photocatalytic activity for degradation of dye pollutant in textile wastewater. **Ceramics international**, v. 45, p. 17837-17846, 2019.

AUGUGLIARO, V., PALMISANO, G., PALMISANO, L., SORIA, J. Heterogeneous Photocatalysis and Catalysis: An Overview of Their Distinctive Features. In: MARCÌ, G.; PALMISANO, L. **Heterogeneous Photocatalysis**. Elsevier. 2019. p.1-24.

AYATI, A.; AHMADPOUR, A.; BAMOHARRAM, F. F.; TANHAEI, B.; MÄNTTÄRI, M.; SILLANPÄÄ, M. A review on catalytic applications of Au/TiO₂ nanoparticles in the removal of water pollutant. **Chemosphere**, v. 107, p. 163-174, 2014.

AZIZ, A. A.; KHATUN, F.; MONIR, M. U.; CHING, S. L.; HON, L. K. TiO₂: A Semiconductor Photocatalyst. **IntechOpen**, p. 1-16, 2021.

BALARABE, B. Y.; MAITY, P. A polymer-Au/TiO₂ nano-composite based floating catalyst for photocatalytic dye degradation under natural sunlight. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 449, n. 115405, 2024.

BEEGREEN. **O impacto do copo plástico descartável no MeioAmbiente**. Disponível em: <<https://beegreen.eco.br/impacto-copo-plastico-descartavel/>>. Acesso em: 16 de out. 2021.

BENKHAYA, S.; RABET, S. M.; HARFI, A. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 115, p. 1-35, 2020.

BERRADI, M., HSISSOU, R.; KHUDHAIR, M.; ASSOUAD, M.; CHERKAoui, O.; BACHIRI, A.; HARFI, A. Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. **Heliyon**, v. 5, p. 1-11, 2019.

BESSY, T. C.; BINDHU, M. R.; JOHNSON, J.; CHEN, S. M.; CHEN, T. W.; ALMAARY, K. UV light assisted photocatalytic degradation of textile waste water by Mg_{0.8-x}Zn_xFe₂O₄

synthesized by combustion method and in-vitro antimicrobial activities. **Environmental Research**, v. 204, n. 111917, p. 1-12, 2022.

BHARAGAVA, R. N. **Recent Advances in Environmental Management**. Boca Raton, CRC Press, 2019.

BORRÁS, A.; Sánchez-Valência, J. R.; GARRIDO-MILLER, J.; BARRANCO, A.; GONZALEZ-ELIPE, A. R. Porosity and microstructure of plasma deposited TiO₂ thin films. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 118, ed. 1-3, p. 314-324, 2009.

BRASIL. Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA). **Água no mundo**. Disponível em <<https://www.gov.br/ana/pt-br/aceso-a-informacao/acoes-e-programas/cooperacao-internacional/agua-no-mundo>> Acesso em: 30 de ago. 2021.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução conama Nº 430 de 13/05/2011**. Disponível em < <https://www legisweb.com.br/legislacao/?id=114770> > Acesso em: 31 de ago. 2021.

BRASIL. MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Consumo sustentável: manual de educação**. Brasília, p. 160, 2005.

CÁMARA, R. M.; PORTELA R.; GUTIÉRREZ-MARTÍN, F.; SÁNCHEZ, B. Evaluation of several commercial polymers as support for TiO₂ in photocatalytic applications. **Global NEST journal**, v. 16, p. 525-535, 2014.

CÁMARA, R. M.; PORTELA, R.; MARTÍN, F. G.; SÁNCHEZ, B. Photocatalytic activity of TiO₂ films prepared by surfactant-mediated sol-gel methods over commercial polymer substrates. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 535-543, 2016.

CARDENAS-LIZANA, F.; GOMEZ-QUERO, S.; IDRIS, H.; KEANE, M. A. Gold particle size effects in the gas-phase hydrogenation of m-dinitrobenzene over Au/ TiO₂. **Journal of Catalysis**, v. 268, p. 223-234, 2009.

CATAURO, M.; TRANQUILLO, E.; POGGETTO, G. D.; PASQUALI, M.; DELL'ERA, A.; CIPRIOTI, S. V. Influence of the Heat Treatment on the Particles Size and on the Crystalline Phase of TiO₂ Synthesized by the Sol-Gel Method. **Materials**, v. 11, n. 2364, 2018.

CAVALCANTI, A. M.; SANTOS, G. F. A indústria têxtil no Brasil: uma análise da importância da competitividade frente ao contexto mundial. **Exacta**, p. 1-21, 2021.

CHEN, B.; ZHANG, J.; WANG, R.; HE, B.; JIN, J.; WANG, H.; GONG, Y. Rational design of all-solid-state TiO_{2-x}/Cu/ZnO Z-scheme heterojunction via ALD-assistance for Enhanced photocatalytic activity. **Journal of colloid and interface Science**, v. 607, p. 760-768, 2022.

CHEN, B.; ZHANG, J.; YU, J.; WANG, R.; HE, B.; JUN, J.; WANG, H.; GONG, Y. Rational design of all-solid-state TiO_{2-x}/Cu/ZnO Z-scheme heterojunction via ALD-assistance for enhanced photocatalytic activity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 607, p. 760-768, 2022.

CHOI, H.; STATHATOS, E.; DIONYSIOU, D. D. Sol–gel preparation of mesoporous photocatalytic TiO₂ films and TiO₂/Al₂O₃ composite membranes for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 63, p. 60-67, 2006.

COLLADO, L.; JANA, P.; SIERRA, B.; J.M. CORONADO; PIZARRO, P.; SERRANO, D. P.; O'SHEA, V. A. L. P. Enhancement of hydrocarbon production via artificial photosynthesis due to synergetic effect of Ag supported on TiO₂ and ZnO semiconductors. **Chemical Engineering Journal**, v. 22, p. 128–135, 2013.

COURA, M. F.; ARROYOS, G.; CORREIA, L. C.; FREM, R. C. G. Como obter nanopartículas de ouro usando suco de limão?. **Quim. Nova**, v. 41, n. 5, p. 533-539, 2018.

CRAWFORD, C. B; QUINN, B. 4 - Physiochemical properties and degradation. **Poluentes Microplásticos**, p. 57-100, 2017.

CRUZ, I.; MARQUES, L.; SOUZA, K.; LIMA, V.; MARQUES, O.; NASCIMENTO, A. Remoção do corante Remazol Black b pelo uso da biomassa mista de *Aspergillus niger* e capim elefante (*Pennisetum purpureum* schum). **Engevista**, v. 18, n. 2, p. 265-279, 2016.

CUBILLOS-LOBO, J. A.; MURCIA-MESA, J. J.; GUARÍN-ROMERO, J. R.; SARMIENTO, H. A. R. S.; HIDALGO-LÓPEZ, M. D. C.; SANTOS-NAVÍO, J. A. Estudo da atividade de luz visível defotocatalisadores de Pt e Au-TiO₂ nadegradação de poluentes orgânicos. Estudo da atividade dos fotocatalisadores Pt e Au-TiO₂ na degradação de poluentes orgânicos sob luz visível. **Revista Faculdade de Engenharia da Universidade de Antioquia**, n. 83, p. 20-30, 2017.

CURCIO, M. S.; OLIVEIRA, M. P.; WALDMAN, W. R.; SÁNCHEZ, B.; CANELA, M. C. TiO₂ sol-gel for formaldehyde photodegradation using polymeric support: photocatalysis efficiency versus material stability. **Environ Sci Pollut Res**, v. 22, p. 800-809, 2015.

DAI, L.; ZHU, W.; HE, L.; TAN, F.; ZHU, N.; ZHOU, Q.; HE, M.; HU, G. Calcium-rich biochar from crab shell: na unexpected super adsorbent for dye removal. **Bioresource Technology**, v. 267, p. 510-516, 2018.

DAS, A.; DAGAR, P.; KUMAR, S.; GANGULI, A. K. Effect of Au nanoparticle loading on the photo-electrochemical response of Au–P25– TiO₂ catalysts. **Journal of Solid State Chemistry**, New Delhi, v. 281, p. 1-8, 2020.

DERAEDT, C.; SALMON, L.; GATARD, S.; CIGANDA, R.; HERNANDEZ, R.; RUIZ, J.; ASTRUC, D. Sodium borohydride stabilizes very active gold nanoparticle catalysts. **Royal Society of chemistry**, v. 50, p. 14194-14196, 2014.

DÍAZ-RODRIGUEZ, D.; PALACIOS-ANTÓN, M. E.; SANTANA, R. M. R.; QUIROZ-FERNÁNDEZ, L. S.; GÓMEZ-SALCEDO, Y.; LUCENA, A. L. A.; NAPOLEÃO, D. C.; MANUEL RODRIGUEZ-DIAZ, J. M. Comparative Study of the Degradation of the Diclofenac Drug Using Photo-Peroxidation and Heterogeneous Photocatalysis with UV-C and Solar Radiation. **Water Air Soil Pollut**, v. 231, n. 147, 2020.

DIHOM, H. R.; AL-SHAIBANI, M. M.; MOHAMED, R. M. S. R.; AL-GHEETHI, A. A.; SHARMA, A.; KHAMIDUN, M. H. B. Photocatalytic degradation of disperse azo dyes in

textile wastewater using green zinc oxide nanoparticles synthesized in plant extract: A critical review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 47, n. 102705, 2022.

DOUBI, Y.; SIADAT, M.; HARTITI, B.; NKUISSI, H. J. T.; LABRIM, H.; FADILI, S.; TAHRI, M.; THÉVENIN, P.; LOSSON, E. O efeito do processo experimental nas propriedades da nanoestrutura de TiO₂ puro para sensor rápido de gás NO₂. **Applied Physics A**, v. 128, n. 463, 2022.

DUAN, Z.; HUANG, Y.; ZHANG, D. CHEN, S. Electrospinning Fabricating Au/TiO₂ Network-like Nanofibers as Visible Light Activated Photocatalyst. **Scientific reports**, v. 9, n. 8008, 2019.

DUFNER, L.; OTT, F.; LEMBCKE, T.; KERN, F. Immobilization of TiO₂ Photocatalysts for Water Treatment in. Geopolymer Based Coatings. **Catalysts**, v. 13, n. 898, 2023.

ECYCLE. **Copo descartável: impactos e alternativas**. Disponível em: <https://www.ecycle.com.br/copo-descartavel/>. Acesso em: 16 de out. 2021.

EFFIONG, J. F.; NYONG, A. E.; OBADIMU, C.; UDOG, G. Photocatalytic Degradation and Kinetics of Dyes in Textile Effluent Using UV – TiO₂-W System. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 14, ed. 8, p. 935-946, 2023.

ELBADAWY, H.A.; ELHUSSEINY, A. F.; HUSSEIN, S. M.; SADIK, W. A. Sustainable and energy-efficient photocatalytic degradation of textile dye assisted by ecofriendly synthesized silver nanoparticles. **Nature Journal – Scientific reports**, v. 13, n. 2302, 2023.

EL-MEKKAWI, D. M.; ABDELWAHAB, N. A.; MOHAMED, W. A. A.; TAHA, N. A.; ABDEL-MOTTALEB, M. S. A. Solar photocatalytic treatment of industrial wastewater utilizing recycled polymeric disposals as TiO₂ supports. **Journal of Cleaner Production**, v. 249, n. 119430, 2020.

EL-MEKKAWI, D. M.; ABDELWAHAB, N. A.; MOHAMED, W. A. A.; TAHA, N. A.; ABDEL-MOTTALEB, M. S. A. Solar photocatalytic treatment of industrial wastewater utilizing recycled polymeric disposals as TiO₂ supports. **Journal of Cleaner Production**, v. 249, p. 1-14, 2020.

ELSHOF, J. T. 4 - Técnicas de deposição de solução química para crescimento epitaxial de óxidos complexos. **Woodhead Publishing Series em materiais eletrônicos e ópticos**, p. 69-93, 2015.

ENDO-KIMURA, M.; KOWALSKA, E. Plasmonic Photocatalysts for Microbiological Applications. **Catalysts**, v. 10, n. 824, p. 1-21, 2020.

ESPINO-ESTÉVEZ, M. R.; RODRÍGUEZ, C. F.; GONZÁLEZ-DÍAS, O. M.; NAVÍO, J. A.; FERNÁNDEZ-HEVIA, D.; DOÑA-RODRÍGUEZ, J. M. Enhancement of stability and photoactivity of TiO₂ coatings on anular glass reactors to remove emerging pollutants from Waters. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p. 488–497, 2015.

ESTENDER, A. C.; PINHEIRO, A. A. Reutilização de água na indústria. **Revista de Administração da Fatea**, Guarulhos, p. 71-83, 2015.

FADAEI, S. F.; NOORISEPEHR, M.; POURZAMANI, H.; SALARI, M.; MORADNIA, M.; DARVISHMOTEVALLI, M.; MENGELIZADEH, N. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate with Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for degradation of Reactive Black 5: Batch and column study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 1-11, 2021.

FAHEEM, A.; AWADA, C.; ANSARI, S. A.; ALJAAFARI, A.; ALSHOAIBI, A. Photocatalytic inactivation of Escherichia coli under UV light irradiation using large surface area anatase TiO₂ quantum dots. **Royal Society Open Science**, v. 6, n. 111444, 2019.

FARZANEH, A.; JAVIDANI, M.; ESRAFILI, M. D.; MERMER, O. Optical and photocatalytic characteristics of Al and Cu doped TiO₂: Experimental assessments and DFT calculations. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 161, 2022.

FELISTA, M. M.; WANYONYI, W. C.; ONGERA, G. Adsorption of anionic dye (Reactive black 5) using macadamia seed Husks: Kinetics and equilibrium studies. **Scientific African**, Kericho, v. 7, p. 1-8, 2020.

FENELON, E.; NI'AM, A. C.; WANG, Y.; YOU, S. Study of the Potential of La/Bi₂S₃ Catalyst for Photodegradation of Acid Yellow 42 Dye under Visible Light. **Journal of Nanomaterials**, v. 2022, 13 p, 2022.

FENG, H.; WANG, S.; ZHANG, J.; FU, J.; JIANG, Q.; SUN, K.; HUANG, J. Strong metal-support interaction boosting the catalytic activity of Au/TiO₂ in chemoselective hydrogenation. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 42, ed. 9, p. 1530-1537, 2021.

FIGEZE, M.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Digital**, v. 18, n. 1, p. 79-91, 2014.

FOULADY-DEHAGHI, R.; BEHPOUR, M. Fotodegradação visível e solar de águas residuais têxteis por vários filmes finos nanoestruturados de TiO₂ / Zn dopados em modo de fotoreator de leito fixo. **Comunicações de Química Inorgânica**, v. 117, 2020.

FROHLICH; T.; LIEBICH; A.; VOLZ, S. Eco-profiles and Environmental Product Declarations of the European Plastics Manufacturers - Polypropylene (PP). **Plastics Europe**, 2014.

FU, H.; GONG, M.; NING, X.; YANG, X.; AN, X.; ZOU, Q.; XIONG, S.; HAN, D. Au modified nanosheet-branched TiO₂ hollow spheres exhibiting superior performance of adsorption and solar-light-driven photocatalysis. **Powder Technology**, v. 367, p. 593-603, 2020.

FU, Y.; YIN, Z.; QIN, L.; HUANG, D.; YI, H.; LIU, X.; LIU, S.; ZHANG, M.; LI, B.; LI, L.; WANG, W.; ZHOU, X.; LI, Y.; ZENG, G.; LAI, C. Recent progress of noble metals with tailored features in catalytic oxidation for organic pollutants degradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 422, p. 1-16, 2022.

GARCIA-PEIRO, J. I.; BONET-ALETA, J.; BUENO-ALEJO, C. J.; HUESO, J. L. Recent Advances in the Design and Photocatalytic Enhanced Performance of Gold Plasmonic

Nanostructures Decorated with Non-Titania Based Semiconductor Hetero-Nanoarchitectures. **Catalysts**, v. 10, p. 1-27, 2020.

GEDEL PLÁSTICOS. **Polipropileno (PP)**. Disponível em: <<https://gedelplasticos.com.br/artigos/pp-polipropileno/>>. Acesso em: 09 nov. de 2021.

GHALY, A. E.; ANANTHASHANKAR, R.; ALTHATTAB, M.; RAMAKRISHNAN, V. V. Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. **Journal of Chemical Engineering & Process Technology**, v. 5, p. 1-18, 2014.

GIOVANNETTI, R.; AMATO, C. A. D.; ZANNOTTI, M.; ROMMOZZI, E.; GUNNELLA, R.; MINICUCCI, M.; CICCIO, A. D. Visible light photoactivity of Polypropylene coated Nano-TiO₂ for dyes degradation in water. **Scientific Reports**, v. 5, n. 17801, 2015.

GOMES, J.; MANIEZO, B.; ALVES, P.; FERREIRA, P.; MARTINS, R. C. Immobilization of TiO₂ onto a polymeric support for photocatalytic oxidation of a paraben's mixture. **Journal of Water Process Engineering**, v. 46, n. 102458, 2022.

GREGORY, J. W.; GONG, Y.; HAN, Y. HUBAND, S.; WALTON, R. I.; HESSEL, V.; REBROV, E. V. Au/TiO₂ coatings for photocatalytic reduction of 4-nitrophenol to 4 aminophenol with green light. **Catalysis Today**, v. 418, n. 114145, 2023.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, p. 71-78, 2000.

HAKEEM, A. A; ZHAO, Z; KAPTEIJN, F; MAKKEE, M. Revisiting the synthesis of Au/TiO₂ P25 catalyst and application in the low temperature water–gas shift under realistic conditions. **Catalysis Today**, v. 244, p. 19-28, 2015.

HAKKI, H. K.; ALLAHYARI, S.; RAHEMI, N.; TASBIHI, M. The role of thermal annealing in controlling morphology, Crystal structure and adherence of dip coated TiO₂ film on glass and its photocatalytic activity. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 85, p. 24-32, 2018.

HAMD, W.; DAHER, E.; TOFA, T. S.; DUTTA, J. Recent Advances in Photocatalytic Removal of Microplastics: Mechanisms, Kinetic Degradation, and Reactor Design. **Frontiers in Marine Science**, v. 9, n. 885614, 2022.

HANIF, M. A.; SHIN, H.; CHUN, D.; KIM, H. G.; KWAC, L. K. Photocatalytic VOCs Degradation Efficiency of Polypropylene Membranes by Incorporation of TiO₂ Nanoparticles. **Membranes**, v. 13, n. 50, 2023.

HARUTA, M. Size- and support-dependency in the catalysis of gold. **Catalysis Today**, v. 36, p. 153-166, 1997.

HASSAAN, M. A.; NEMR, A. E. Health and Environmental Impacts of Dyes: Mini Review. **American Journal of Environmental Science and Engineering**, v. 1, ed. 3, p. 64-67, 2017.

HERNÁNDEZ-CRUZ, M. G.; SOLÍS-CASADOS, D. A.; TOLEDO-ANTONIO, A. T.; VARGAS-GARCÍA, J. R.; ESTRADA-FLORES, M.; ÁNGELES-CHÁVEZ, C.; ANTÔNIA,

M.; ENCARNACIÓN-GÓMEZ, C. Malachite Green Dye Decoloration over Au/TiO₂-Nanotubes Photocatalyst under Simulate Visible-Light Irradiation. **Materials**, v. 15, n. 6209, 2022.

HIEN, N. T.; NGUYEN, L. H.; VAN, H. T.; NGUYEN, T. D.; NGUYEN, T. H. V.; CHU, T. H. H.; NGUYEN, T. V.; TRINH, V. T.; VU, X. H.; AZIZ, K. H. H. Heterogeneous catalyst ozonation of Direct Black 22 from aqueous solution in the presence of metal slags originating from industrial solid wastes. **Separation and Purification Technology**, v. 233, p. 1-11, 2020.

HUANG, H. J.; WU, J. C. S.; CHIANG, H. P.; CHAU, Y. F.; LIN, Y. S.; WANG, Y. H.; CHEN, P. J. Review of Experimental Setups for Plasmonic Photocatalytic Reactions. **Catalysts**, v. 10, p. 1-25, 2020.

IBRAHIMA, A.; PHOOKINKONGA, W.; MEKPRASARTA, W.; PERCHARAPA, W. Anatase/Rutile TiO₂ composite thin films prepared via dip coating technique and their hydrophilicity, stability and photocatalytic activity. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, p. 10903–10909, 2018.

JALEH, B.; ETIVAND, E. S.; MOHAZZAB, B. F.; NASROLLAHZADEH, M.; VARMA, R. S. Improving Wettability: Deposition of TiO₂ Nanoparticles on the O₂ Plasma Activated Polypropylene Membrane. **Molecular Sciences**, v. 20, n. 3309, 2019.

JAWAD, A. H. MUBARAK, N. S. A.; ISHAK, M. A. M.; ISMAIL, K.; NAWAWI, W. I. Kinetics of photocatalytic decolourization of cationic dye usingporous TiO₂ film. **Journal of Taibah University for Science**, v. 10, p. 352–362, 2016.

JEGATHEESAN, V.; PRAMANIK, B. K.; CHEN, J.; NAVARATNA, D.; CHANG, C. Y, SHU, L. Treatment of textile wastewater with membrane bioreactor: A critical review. **Bioresource Technology**, v. 204, p. 202-212, 2016.

JEYARAJ, J.; BASKARALINGAM, V.; STALIN, I. M. Mechanistic vision on polypropylene microplastics degradation by solar radiation using TiO₂ nanoparticle as photocatalyst. **Environmental Research**, v. 233, n. 116366, 2023.

JOSHI, M.; BUTOLA, B. S. 14 - Application technologies for coating, lamination and finishing of technical textiles. **Woodhead Publishing Series in Textiles**, p. 355- 411, 2013.

JOY, V. M.; DUTTA, S.; FERROZ; DEVI, D. Nanophotocatalytic treatment of seawater using TiO₂ immobilized and suspension system under solar irradiation. **Journal of Water Process Engineering**, Durgapur, v. 43, p. 1-13, 2021.

JUÁREZ, M. C.; MIRANDA, V. M.; SÁNCHEZ, P. T. A.; HERNÁNDEZ, I. L.; TEPOLE, F. S.; MEJÍA, G. V. Synthesis of TiO₂ catalysts doped with Cu, Fe, and Fe/Cu supported on clinoptilolite zeolite by an electrochemical-thermal method for the degradation of diclofenac by heterogeneous photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 380, p. 1-10, 2019.

JUNIOR, B. O. M. A indústria têxtil no nordeste, norte de minas e norte do espírito santo – contextualização e perspectivas. **Caderno setorial ETENE**, v. 4, n. 101, p 1-17, 2019.

JUNIOR, L. F. A. Análise Comparativa da Gestão do Abastecimento de Água com Base no Plano Diretor do Município de Belém: Estudo de Caso. **Revista de Ciência e Tecnologia**, v. 7, p. 1-20, 2021.

KALAIARASAN, S.; UTHIRAKUMAR, P.; SHIN, DO-YEONG, LEE, IN-HWAN. The degradation profile of high molecular weight textile reactive dyes: A daylight induced photocatalytic activity of ZnO/carbon quantum dot photocatalyst. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 15, p. 1-10, 2021.

KANG, S.; QIN, L.; ZHAO, Y.; WANG, W.; ZHANG, T.; YANG, L.; RAO, F.; SONG, S. Enhanced removal of methyl orange on exfoliated montmorillonite/chitosan gel in presence of methylene blue. **Chemosphere**, v. 238, p. 1-7, 2020.

KAUR, R.; PAUL, B. Size and shape dependent attachments of Au nanostructures to TiO₂ for optimum reactivity of Au-TiO₂ photocatalysis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 355, p. 39-43, 2012.

KAWAMURA, G.; MATSUDA, D. Synthesis of Plasmonic Photocatalysts for Water Splitting. **Catalysts**, v. 9, p. 1-13, 2019.

KHAN, M. D.; LI, D.; TABRAIZ, S.; SHAMURAD, B.; SCOTT, K.; KHAN, M. Z.; YU, E. H. Integrated air cathode microbial fuel cell-aerobic bioreactor set-up for Enhanced bioelectrodegradation of azo dye Acid Blue 29. **Science of the Total Environment**, v. 756, n. 143752, p. 1-11, 2021.

KHAN, M. M.; PRADHAN, D.; SOHN, Y. **Nanocomposites for visible light-induced photocatalysis**. Disponível em:
<<https://books.google.com.br/books?id=Rq80DwAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=pt-BR#v=onepage&q&f=false>>. Acesso em: 09 nov. de 2021.

KHORE, S. K.; KADAM, S. R.; NAIK, S. D.; KALE, B. B.; RAVINDRA, S. S. Solar light active plasmonic Au@TiO₂ nanocomposite with superior photocatalytic performance for H₂ production and pollutant degradation. **New Journal of chemistry**, v. 0, p. 1-11, 2018.

KISHOR, R.; PURCHASE, D.; SARATALE, G. D.; SARATALE, R. G.; FERREIRA, L. F. R.; BILAL, M.; CHANDRA, R.; BHARAGAVA, R. N. Ecotoxicological and health concerns of persistent coloring pollutants of textile industry wastewater and treatment approaches for environmental safety. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 1-18, 2021.

KISTAN, A.; PREMKUMAR, A.; KANCHANA, V.; GEETHA, K. First Order Kinetics - Photo Catalytic Action of TiO₂ on Decolonization of Dilute Methyl Orange Solution – A Simple Eco-Friendly Approach. **Natural Volatile e Essential Oils**, v. 8, n. 4, p. 10344-10354, 2021.

KODAVATIGANTI, S.; BHAT, A. P.; GOGATE, P. R. Intensified degradation of acid violet 7 dye using ultrasound combined with hydrogen peroxide, Fenton, and persulfate. **Separation and Purification Technology**, Mumbai, v. 279, p. 1-9, 2021.

KODAVATIGANTI, S.; BHAT, A. P.; GOGATE, P. R. Intensified degradation of acid violet 7 dye using ultrasound combined with hydrogen peroxide, Fenton, and persulfate. **Separation and Purification Technology**, v. 279, n. 119673, 2021.

KOERNER, G. R.; KOENER, R. M. Polymeric geomembrane components in landfill liners. **Solid Waste Landfilling**, p. 313-341, 2018.

KUMAR, A.; SHARMA, G.; NAUSHAD, M.; AL-MUHTASEB, A. H.; GARCÍA-PEÑAS, A.; MOLA, G. T.; SI, C.; STADLER, F. J. Bio-inspired and biomaterials-based hybrid photocatalysts for environmental detoxification: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 382, p. 1-37, 2020.

KUMAR, S. R. Indian Textile Industry: Opportunities, Challenges and Suggestions. **Crimson Publishers**, p. 189-193, 2018.

LEE, S. Y.; YOO, I.; SINGH, R. LEE, J. J.; KALANUR, S. S.; SEO, H. Enhanced photocatalytic properties of band structure engineered Pd/TiO₂ via sequential doping. **Applied Surface Science**, v. 570, p. 1-12, 2021.

LI, J.; LOU, Z.; LI, B. Nanostructured materials with localized surface plasmon resonance for photocatalysis. **Chinese Chemical Letters**, p. 1-16, 2021.

LI, X.; CHEN, G.; YANG, L.; JIN, Z.; JINHUI, L. Multifunctional Au-Coated TiO₂ Nanotube Arrays as Recyclable SERS Substrates for Multifold Organic Pollutants Detection. **Adv. Funct. Mater**, v. 20, p. 2815–2824, 2010.

LIN, Z.; WANG, X.; LIU, J.; TIAN, Z.; DAI, L.; HE, B.; HAN, C.; WU, Y.; ZENG, Z.; HU, Z. On the role of localized surface plasmon resonance in UV-Vis light irradiated Au/TiO₂ photocatalysis systems: pros and cons. **Nanoscale**, v.7, n. 4114, 2015.

LIU, Y. X.; OHASHI, S.; KAMEOKA, S.; TSAI, A. P. Highly dispersive Au nanoparticles on TiO₂ nanofibers as a supported catalyst synthesized from Al-Ti-Au intermetallic compound. **Chemical Engineering Science**, v. 211, p. 1-9, 2020.

LONČAREVIĆ, D.; ČUPIĆ, Z. Capítulo 4 - A perspectiva do uso de nanocatalisadores nos requisitos ambientais e nas necessidades de energia da indústria. **Micro e Nanotecnologias**, p. 91-122, 2019.

LOUHICHI, B.; GAIED, F.; MANSOURI, K.; JEDAY, M. R. Treatment of textile industry effluents by Electro-Coagulation and Electro-Fenton processes using solar energy: A comparative study. **Chemical Engineering Journal**, v. 427, p. 1-9, 2022.

LUTY-BLOCHO, M.; FITZNER, K.; HESSEL, V.; LOB, P.; MASKOS, M.; METZKE, D.; PACLAWSKI, K.; WOJNICKI, M. Synthesis of gold nanoparticles in an interdigital micromixer using ascorbic acid and sodium borohydride as reducers. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 279–290, 2011.

MACEDO, O. B.; OLIVEIRA, A. L. M.; SANTOS, I. M. G. Zinc tungstate: a review on its application as heterogeneous photocatalyst. **Cerâmica**, v. 68, p. 294-315, 2022.

MAHNAE, S.; HADAVI, M. S.; AZIZI, H. R. Effect of silver coating on the optical, morphological, PL and crystal structure of Ag– TiO₂ thin films. **Optical Materials**, v. 115, p. 1-9, 2021.

MANNHEIM, V.; SIMENFALVI, Z. Total Life Cycle of Polypropylene Products: Reducing Environmental Impacts in the Manufacturing Phase. **Polymers**, v. 12, n. 1901, 2020.

MARQUES, F. C.; STUMBO, A. M.; CANELA, M. C. Estratégias e materiais utilizados em fotocatalise heterogênea para geração de Hidrogênio através da fotólise da água. **Química nova**, v. 40, p. 561-571, 2017.

MARTIN, M. N.; BASHAM, J. I.; CHANDO, P.; EAH, S. K. Charged Gold Nanoparticles in Non-Polar Solvents: 10-min Synthesis and 2D Self-Assembly. **Langmuir Article**, v. 26, n. 10, p. 7410-7417, 2010.

MENEGON, E. M. P.; POLI, O. L.; MAZZIONI, S. Inovação na indústria do segmento têxtil: um estudo sobre o perfil da produção científica nacional e internacional. **Brazilian Journal of Development**, p. 1093-1115, 2018.

MILNITZ, D.; LUNA, M. M. M. Caracterização da indústria têxtil e de confecções do estado de santa catarina: principais elos, parceiros e produtos comercializados. **Revista UNIFEFE**, v. 1, p. 166-182, 2017.

MIYASHIRO, C. S.; MATEUS, G. A. P.; SANTOS, T. R. T.; PALUDO, M. P.; BERGAMASCO, R.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; Synthesis and performance evaluation of a magnetic biocoagulant in the removal of reactive black 5 dye in aqueous medium. **Materials Science and Engineering: C**, v. 119, p. 1-9, 2021.

MOURA, M. M. M. S.; LIMA, V. E.; NETO, A. A. M.; LUCENA, A. L. A.; NAPOLEÃO, D. C.; DUARTE, M. M. M. B. Degradation of the mixture of the ketoprofen, meloxicam and tenoxicam drugs using TiO₂/metal photocatalysers supported in polystyrene packaging waste. **Water Science & Technology**, p. 863-876, 2021.

MUDULI, S.; GAME, O.; DHAS, V.; VIJAYAMOHANAN, K.; BOGLE, K.A.; VALANOOR, N.; OGALE, S.B. TiO₂–Au plasmonic nanocomposite for dye-sensitized solar cell (DSSC) performance. **Solar Energy**, v. 86, p. 1428–1434, 2012.

MUSTAFA, G.; ZAHID, M. T.; ALI, S.; ABBAS S. Z.; RAFATULLAH, M.; Biodegradation and discoloration of disperse blue-284 textile dye by Klebsiella pneumoniae GM-04 bacterial isolate. **Journal of King Saud University – Science**, v. 33, ed. 4, p. 1-7, 2021.

NABAVI, A.; MAZYAR, P.; SADEGHI, G. R. The Photocatalytic Kinetics of the Methyl Orange Degradation in the Aqueous Suspension of Irradiated TiO₂. **Journal of Human, Environment and Health Promotion**, v. 2, n. 3, p. 154-160, 2017.

NAIK, G. K.; MAJHI, S. M.; JEONG, K.; LEE, I.; YU, Y. T. Nitrogen doping on the core-shell structured Au@TiO₂ nanoparticles and its Enhanced photocatalytic hydrogen Evolution under visible light irradiation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 771, p. 505-512, 2019.

NIE, J.; SCHNEIDER, J.; SIELAND, F.; XIA, S.; BAHNEMANN, D. W. The role of Au loading for visible-light photocatalytic activity of Au-TiO₂ (anatase). **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 366, p. 111–117, 2018.

NUGROHO, B. S.; ASRI, A.; ARMAN, Y. Exploring TiO₂-PP as a reusable floating photocatalyst for humic acid and iron removal in peat water. **Indonesian Journal of Applied Physics**, v. 13, n. 2, p. 171, 2023.

OKUNO, T.; KAWAMURA, G.; MUTO, H.; MATSUDA, A. Photocatalytic Properties of Au-deposited mesoporous SiO₂-TiO₂ photocatalyst under simultaneous irradiation of UV and visible light. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 235, p. 132-138, 2016.

OLIVEIRA, A. M. B. M.; COELHO, L. F. O.; ALMEIDA, E. B. L.; ALMEIDA, A. S. O.; ARAGÃO, M. C.; NETO, J. C. O potencial do processo de fotocatalise heterogênea consorciado à adsorção para o tratamento de água com *Microcystis aeruginosa* e seus metabólitos. **Revista DAE**, v. 69, n. 228, p. 76-88, 2021.

ONU (ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS). Departamento para assuntos econômicos e sociais (UM DESA). **Perspectivas da população mundial: a Revisão 2017**. Key Findings and Advance Tables. Nova Iorque, 2017. 46p.

ONU (ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS). **Relatório Mundial das Nações Unidas sobre Desenvolvimento dos Recursos Hídricos 2021: O valor da água**. Colombella, Itália, 2021.

OUNAS, O.; FOULANI, A. A. E.; LEKHLIF, B.; EDDINE, J. J. Immobilization of TiO₂ into a poly methyl methacrylate (PMMA) as hybrid film for photocatalytic degradation of methylene blue. **Materials Today: Proceedings**, v. 22, p. 35-40, 2020.

OYETADE, J. A.; MACHUNDA, R. L.; HILONGA, A. Photocatalytic degradation of azo dyes in textile wastewater by Polyaniline composite catalyst-a review. **Scientific African**, v. 17, e. 1305, 2022.

PANOMSUWAN, G.; WONGCHAROEN, S.; CHOKRADCHAROEN, C.; TIPLOOK, M.; JONGPRATEEP, O.; SAITO, N. Au nanoparticle-decorated TiO₂ hollow fibers with visible-light photocatalytic activity toward dye degradation. **Royal Society of chemistry**, v. 12, n. 193, 2022.

PARADOWSKA, E.; ARKUSZ, K.; DOROTA, PIJANOWSKA, D. G. Comparison of Gold Nanoparticles Deposition Methods and Their Influence on Electrochemical and Adsorption Properties of Titanium Dioxide Nanotubes. **Materials**, v. 13, n. 4269, 2020.

PARVEEN, R.; TREMILIOSI-FILHO, GERMANO. A step ahead towards the green synthesis of monodisperse gold nanoparticles: the use of crude glycerol as a greener and low-cost reducing agente. **RSC Advances**. v. 6, ed. 97, p. 95210-95219, 2016.

PAUL, K. K.; GIRI, P. K.; SUGIMOTO, H.; FUJII, M.; CHOUDHURY, B. Evidence for plasmonic hot electron injection induced superior visible light photocatalysis by g-C₃N₄ nanosheets decorated with Ag-TiO₂(B) and Au-TiO₂(B) nanorods. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 201, n. 110053, 2019.

PAULA, L. F. **Obtenção e caracterização de fotocatalisadores baseados nos óxidos de Ti(IV) e W(VI)**. 2018. 106 f. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química – Universidade Federal de Uberlândia Uberlândia, Minas Gerais, 2018.

PEDRO, M.; KAPPERT, S.; LE, H. N.; SEBASTIAN, V.; KUHN, K.; ALVES, M.; PEREIRA, L.; CUNIBERTI, G.; MELLE-FRANCO, M.; LANCEROS-MÉNDEZ, S. Enhanced Photocatalytic Activity of Au/ TiO₂ Nanoparticles Ciprofloxacin. **Catalysts**, v. 10, n. 234, 2020.

PERERA, M.; WIJENAYAKA, A.; SIRIWARDANA, K.; DAMAYANTHI, D.; SILVA, K. M. N. Gold nanoparticle decorated for sustainable environmental remediation: green synthesis, surface adsorption and synergistic photocatalysis. **Royal Society of chemistry**, v. 10, n. 29594, 2020.

PERNAMBUCO. Agência Estadual de Meio Ambiente (CPRH). **NORMA TÉCNICA – CONTROLE DE CARGA ORGÂNICA EM EFLUENTES LÍQUIDOS INDUSTRIAIS CPRH N 2.001. (Versão revisada e atualizada em 03/11/03)**. Disponível em: <<http://www.cprh.pe.gov.br/downloads/normas-cprh-2001.pdf>>. Acesso em: 14 de set. 2021.

PERUMAR, V.; INMOZHI, C.; UTHRAKUMAR, R.; ROBERTO, R.; CHANDRASEKAR, M.; MOHAMED, S. C.; MEL, S.; RAJAH, A.; AL-MEKHLAFI, F. A.; KAVIYARASU, K. Melhorando o desempenho fotocatalítico de nanobastões hierárquicos de SnO₂ tratados com superfície contra corante azul de metileno sob irradiação solar e degradação biológica. **Environmental Research**, v. 209, n. 112821, 2022.

PIZATO, E.; LOPES, A. C.; ROCHA, R. D. C.; BARBOSA, A., DE MELO; DA CUNHA, M. A. A. Caracterização de efluente têxtil e avaliação da capacidade de remoção de cor utilizando o fungo Lasiodiplodia theobromae MMPI. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, p. 1027-1035, 2017.

PORTELA, R.; SUÁREZ, S.; VILLARROEL, M.; SÁNCHEZ, B.; AVILA, P. Natural silicate-TiO₂ hybrids for photocatalytic oxidation of formaldehyde in gas phase. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p. 560-570, 2017.

QUEIROZ, M. T. A.; QUEIROZ, C. A.; ALVIM, L. B.; SABARÁ, M. G.; LEÃO, M. M. D.; AMORIM, C. C. Reestruturação na forma do tratamento de efluentes têxteis: uma proposta embasada em fundamentos teóricos. **Gestão e Produção**, v. 26, p. 1-14, 2019.

QUICI, N.; MORGADA, M. E.; GETTAR, R. T.; BOLTE, M.; LITTER, M. I. Photocatalytic degradation of citric acid under conditions: TiO₂ heterogeneous photocatalysis 119opper119 homogeneous photolytic processes promoted by Fe(III) and H₂O₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 71, p. 117–124, 2007.

RAJA-MOGAN, T.; OHTAMI, B.; KOWALSKA, E. Photonic Crystals for Plasmonic Photocatalysis. **Catalysts**, v. 10, p. 1-20, 2020.

RAMOS. M. D. N.; LIMA, J. P. P.; DE AQUINO, S. F.; AGUIAR, A. A critical analysis of the alternative treatments applied to effluents from Brazilian textile industries. **Journal of Water Process Engineering**, v. 43, p. 1-16, 2021.

RATHER, R. A.; SINGH, S.; PAL, B. Core-shell morphology of Au- TiO₂@graphene oxide nanocomposite exhibiting hydrogen production from water. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 37, p. 288–294, 2016.

RAVISHANKAR, T. N.; VAZ, M. O.; RAMAKRISHNAPPA, T.; TEIXERA, S. R.; DUPONT, J. Ionic liquid assisted hydrothermal syntheses of Au doped TiO₂ NPs for visible-light photocatalytic hydrogen production from water, electrochemical detection and photochemical detoxification of chromium (Cr⁶⁺). **RSC Advances**, v. 7, n. 43233, 2017.

RECIFE. Secretaria de Meio Ambiente. **Secretaria de Meio Ambiente e Jardim Botânico do Recife eliminam uso de copos descartáveis**. Disponível em <<http://www2.recife.pe.gov.br/noticias/08/06/2021/secretaria-de-meio-ambiente-e-jardim-botanico-do-recife-eliminam-uso-de-copos>> Acesso em: 17 de out. 2021.

RODRIGUES, A. C. S.; MOREIRA, J. F. M.; FILHO, L. B. S.; NUNES, V. D. B. Vias de reciclagem dos polímeros polipropileno (PP) e Poliestireno (na): um estudo bibliográfico. **Revista Iberoamerica. Polímeros y Materiales Polímeros**, v. 18, n. 3, p. 145–160, 2017.

RUEDA-MÁRQUEZ, J. J.; PALACIOS-VILLARREAL, C.; MANZANO, M.; BLANCO, E.; SOLAR, M. R. D.; LEVCHUK, I. Photocatalytic degradation of pharmaceutically active compounds (PhACs) in urban wastewater treatment plants effluents under controlled and natural solar irradiation using immobilized TiO₂. **Solar Energy**, v. 208, p. 480-492, 2020.

SACCO, O.; VENDITTOA, V.; VAIANOC, R. F. V.; DANIELA, C. Composite polymeric films with photocatalytises. **Chemical Engineering Transactions**, v. 86, p. 571-576, 2021.

SAEED, M.; MUNEER, M.; HAQ, A. U.; AKRAM, N. Photocatalysis: an effective tool for photodegradation of dyes—a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, p. 293–311, 2022.

SAMSAMI, S.; MOHAMADIZANIANI, M.; SARRAFZADEH, M.-HOSSEIN; RENE, E. R.; FIROOZBAHR, M. Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 143, p. 138-163, 2020.

SANTOS, J. F. L.; SANTOS, M. J. L.; THESING, A.; TAVARES, F.; GRIEP, J.; RODRIGUES, M. R. F. Ressonância de plasmon de superfície localizado e aplicação em biossensores e células solares. **Quim. Nova**, v. 39, n. 9, 1p. 098-1111, 2016.

SANTOS, R.; SILVA, E. F. M.; DANTAS, E. J. M.; OLIVEIRA, E. D. C.; SIMÕES, T. B.; ARAÚJO, I. R. S.; RIBEIRO, A. T. S.; OLIVEIRA, L. P. S.; GARCIA, R. R. P.; ALMEIDA, L. C. Potential Reuse of PET Waste Bottles as a Green Substrate/Adsorbent for Reactive Black 5 Dye Removal. **Water Air Soil Pollut**, v. 231, n. 533, 2020.

SARAVANAN, P.; PAKSHIRAJAN, K.; SAHA, P. Degradation of phenol by TiO₂-based heterogeneous photocatalysts in presence of sunlight. **Journal of Hydro-environment Research**. v. 3, p. 45-50, 2009.

SELVAM, K.; ALBASHER, G.; ALAMRI, O.; CHINNAPPAN, S.; SELVANKUMAR, T.; SELVAKUMAR, V.; VENNILA, L. Enhanced photocatalytic activity of novel Canthium

coromandelicum leaves base oxide nanoparticles for the degradation of textile dyes. **Environmental Research**, v. 211, n. 113513, 2022.

SHAN, A. Y.; GHAZI, T. I. M.; RASHID, S.A. Immobilisation of Titanium Dioxide onto Supporting Materials in Heterogeneous Photocatalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 389, p. 1-8, 2010.

SHARMA, J.; SHARMA, S.; SONI, V. Classification and impact of synthetic textile dyes on Aquatic Flora: A review. **Regional Studies in Marine Science**, v. 45, p. 1-17, 2021.

SHARMA, M.; YADAV, A.; MANDAL, M. K.; DUBEY, K. K. TiO₂ based photocatalysis: a valuable approach for the removal of pharmaceuticals from aquatic environment. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 20, p. 4569–4584, 2023.

SHATHY, R. A.; FAHIM, S. A.; SARKER, M.; QUDDUS, S.; MONIRUZZAMAN, M.; MASUM, S. M.; MOLLA, M. A. I. Natural Sunlight Driven Photocatalytic Removal of Toxic Textile Dyes in Water Using B-Doped ZnO/TiO₂ Nanocomposites. **Catalysts**, v. 12, n. 308, 2022.

SIDDIQUI, H., Modification of Physical and Chemical Properties of Titanium Dioxide (TiO₂) by Ion Implantation for Dye Sensitized Solar Cells. **Intechopen**, p. 1-14, 2019.

SIHOR, M.; VASTYL, M.; HRADKOVÁ, K.; MATEJOVÁ, L.; KOCI, K. Photocatalytic Oxidation of Methyl tert-Butyl Ether in Presence of Various Phase Compositions of TiO₂. **Catalysts**, v. 10, n. 1, 2019.

SILVA, A. M.; SANTOS, T. N.; SANTOS, R.; PESSOA, T. S.; ANJOS, L. C. A.; SOBRINHO, N. A. S.; SALES, P. B. P. Low-cost flow photoreactor for degradation of Reactive Black 5 dye by UV/H₂O₂, Fenton and photo-Fenton processes: a performance comparison. **Ambiente & Água**, Ipojuca, p. 1-17, 2021.

SILVA, E. F. M.; XIMENES, E. R. B.; SALES, L. B. V.; DANTAS, E. J. M.; OLIVEIRA, E. D. C.; SIMÕES, T. B.; RIBEIRO, A. T. S.; SANZ, O.; MACHADO, G.; ALMEIDA, L. C. Photocatalytic degradation of RB5 textile dye using immobilized TiO₂ in brass structured systems. **Catalysis Today**, v. 383, p. 173-182, 2022.

SILVA, F. C.; ARAÚJO, U. P.; SILVA, L. A. C. A cadeia de suprimentos da indústria têxtil: compreendendo o arranjo e a sua inserção no campo da Administração. **Revista de gestão e secretariado**, São Paulo, v. 12, p. 1-26, 2021.

SILVA, P. H. C.; RODRIGUEZ, A. F. R. Síntese e caracterização de nanopartículas de ouro coloidal com o látex como um agente redutor. **Nativa, Sinop**, v. 7, n. 3, p. 268-272, 2019.

SIN, L. T.; TUEEN, B. S. **Plastics and Sustainability: Practical Approaches**. 1 ed. Editora: Elsevier, 2022. 318 p.

SINDERSKI, L. G. Z. Ângulo de Contato e Rugosidade de Madeiras, uma breve revisão. **Brazilian Journal of Wood Science**, v. 11, n. 1, p. 1-11, 2020.

SLAPNICAR, S.; ZERJAV, G.; ZAVASNIK, J.; FINSGAR, M.; ALBIN, P. Synthesis and characterization of plasmonic Au/TiO₂ nanorod solids for heterogeneous photocatalysis. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 109835, 2023.

SRINIVASAN, S. SADASIVAM, S. K. Biodegradation of textile azo dyes by textile effluent non-adapted and adapted *Aeromonas hydrophila*. **Environmental Research**, v. 194, p. 1-10, 2021.

SRIUBAS, M.; KAVALIŪNAS, V.; BOČKUTE, K.; PALEVIČIUS, P.; KAMINSKAS, M.; RINKEVICIUS, Ž.; RAGULSKIS, M.; LAUKAITIS, G. Formation of Au nanostructures on the surfaces of annealed TiO₂ thin films. **Surfaces and Interfaces**, v. 25, p. 1-12, 2021.

TADA, K.; KOGA, H.; HAYASHI, A.; KONDO, Y.; KAWAKAMI, T.; YAMANAKA, S.; OKUMURA, M. Theoretical Clarification of the Coexistence of Cl Effects on Au/TiO₂: The Interaction between Au Clusters and the TiO₂ Surface, and the Aggregation of Au Clusters on the TiO₂ Surface. **Bull. Chemical Society of Japan**, v. 90, p. 506–519, 2017.

TAFURI, R. M. **Filmes de titânia fotocatalítica sobre polipropileno: correlação entre metodologia de deposição e atividade fotocatalítica da titânia**. 2016. 104 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 2016.

TAO, G.; GONG, A.; LU, J.; SUE, H.; BERGBREITER, D. E. Surface Functionalized Polypropylene: Synthesis, Characterization, and Adhesion Properties. **Macromolecules**, v. 34, p. 7672-7679, 2001.

TAVANGAR, T.; KARIMI, M.; REZAKAZEMI, M.; REDDY, K. R.; AMINABHAVI, T. M. Textile waste, dyes/inorganic salts separation of cerium oxide-loaded loose nanofiltration polyethersulfone membranes. **Chemical Engineering Journal**, v. 385, p. 1-14, 2020.

TENNAKONE, K.; KOTTEGODA, I. R. M. Photocatalytic mineralization of paraquat dissolved in water by TiO₂ supported on polythene and polypropylene films. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 93, p. 79-81, 1996.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, S. W. K. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051–1069, 2015.

THOMPSON, D. T. Using gold nanoparticles for catalysis. **Nanotoday**, v.2, p. 40-43, 2007.

TITCHOU, F. E.; ZAZOU, H.; AFANGA, H.; GAAYDA, J. E.; AKBOUR, R. A.; NIDHEESH, P. V.; HAMDANI, M. Removal of organic pollutants from wastewater by advanced oxidation processes and its combination with membrane processes. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 169, p. 1-22, 2021

TRENCZEK-ZAIAC, A.; SYNOWIEC, M.; ZAKRZEWSKA, K.; ZAZAKOWNY, K.; KOWALSKI, K.; DZIEDZIC, A.; RADECKA, M. Scavenger-Supported Photocatalytic Evidence of an Extended Type I Electronic Structure of the TiO₂@Fe₂O₃ Interface. **Applied materials e Interfaces**, v. 14, p. 38255-38269, 2022.

- TUROLLA, A.; PIAZZOLI, A.; BUDARZ, J. F.; WIESNER, M. R.; ANTONELLI, M. Experimental measurement and modelling of reactive species generation in TiO₂ nanoparticle photocatalysis. **Chemical Engineering Journal**. v. 271, p. 260-268, 2015.
- VAIANO, V.; PAEZ, C.A. J.; MATARANGOLO, M.; NAVIO, J. A.; HIDALGO, M. C. UV and visible-light driven photocatalytic removal of caffeine using ZnO modified with different noble metals (Pt, Ag and Au). **Materials Research Bulletin**. v. 112, p. 251-260, 2019.
- VELÁSQUEZ, J.; VALENCIA, S.; RIOS, L.; RESTREPO, G.; MARÍN, J. Characterization and photocatalytic evaluation of polypropylene and polyethylene pellets coated with P25 TiO₂ using the controlled-temperature embedding method. **Chemical Engineering Journal**, v. 203, p. 398-405, 2012.
- VERMA, V. AL-DOSSARI, M.; SINGH, J.; RAWAT, M.; KORDY, M. G. M.; SHABAN, M. A Review on Green Synthesis of TiO₂ NPs: Photocatalysis and Antimicrobial Applications. **Polymers**, v.14, n. 1444, 2022.
- VEZIROGLU, S.; ULLRICH, M.; HUSSAIN, M.; DREWES, J.; SHONDO, J.; STRUNSKUS, T.; ADAM, J.; FAUPEL, F.; AKTAS, C. Plasmonic and non plasmonic contributions on photocatalytic activity of Au-TiO₂ thin film under mixed UV–visible light. **Surface & Coatings Technology**, v. 389. n. 125613, 2020.
- WEI, Z; JANCZAREK, M; WANG, K; ZHENG, S; KOWALSKA, E. Morphology-Governed Performance of Plasmonic Photocatalysts. **Catalysts**, v. 10, p. 1-25, 2020.
- WIELEWSKI, L. P.; ZUCCOLOTTO, T.; SOARES, M.; PROLA, L. D. T.; DE LIZ, M. V. Degradation of the Textile Dye Reactive Black 5 by Basidiomycetes. **Ambiente & Água**, v.15, p. 1-12, 2019.
- XIE, A.; JIN, M.; ZHU, J.; ZHOU, O.; FU, L.; WEIHONG, W. Photocatalytic Technologies for Transformation and Degradation of Microplastics in the Environment: Current Achievements and Future Prospects. **Catalysts**, v. 13, n. 846, 2023.
- XU, H.; LI, H.; XIA, J.; YIN, S.; LUO, Z.; LIU, L.; XU, L. One-Pot Synthesis of Visible-Light-Driven Plasmonic Photocatalyst Ag/AgCl in Ionic Liquid. **Applied material and interface**. v. 3, p. 22-29, 2011.
- YANG, X.; WU, X.; LI, J.; LIU, Y. TiO₂–Au composite nanofibers for photocatalytic hydrogen Evolution. **Royal Society of chemistry**, v. 9, n. 29097, 2019.
- YU, H.; LI, S.; PENG, S.; YU, Z.; CHEN, F.; LIU, X.; GUO, J.; ZHU, B.; HUANG, W.; ZHANG, S. Construction of rutile/anatase TiO₂ homojunction and metal-support interaction in Au/TiO₂ for visible photocatalytic water splitting and degradation of methylene blue. **Internationam Journal op hydrogen energy**, v. 48, p. 975-990, 2023.
- YU, J.; WANG, G.; CHENG, B.; ZHOU, M. Effects of hydrothermal temperature and time on the photocatalytic activity and microstructures of bimodal mesoporous TiO₂ powders. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 69, ed. 3-4, p. 171-180, 2007.

ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. **Corantes**: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento. São Paulo, Cultura Acadêmica, 2016.

ZENG, Q.; WANG, Y.; ZAN, F.; KHANAL, S. K.; HAO, T. Biogenic sulfide for azo dye decolorization from textile dyeing wastewater. *Chemosphere*, v. 283, n. 131158, 2021.

ZHAO, P.; YANG, Y.; PEI, Y.; LUO, X. Esferas de celulose oxidadas por TEMPO incorporadas com nanopartículas de TiO_2 dopadas com Au para degradação fotocatalítica de Tilosina. *Cellulose*, v. 30, p. 1133-1147, 2023.