



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

JHONATAN DOUGLAS MOURA DE OLIVEIRA

**FOTOCATALISADORES PARA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS TÓXICOS DA
INDÚSTRIA DO PETRÓLEO E PETROQUÍMICA**

Recife
2025

JHONATAN DOUGLAS MOURA DE OLIVEIRA

**FOTOCATALISADORES PARA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS TÓXICOS DA
INDÚSTRIA DO PETRÓLEO E PETROQUÍMICA**

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

Orientadora: Profa. Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa

Coorientador: Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho

Recife

2025



PROGRAMA PRH30.1-ANP

Engenharia do processamento de petróleo e gás, produção de biocombustíveis e energias renováveis

Título da Especialização com Ênfase no Setor Petróleo e Gás:
Transporte, refino e processamento de gás natural.



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Fotocatalisadores para degradação de compostos tóxicos da indústria do petróleo e petroquímica

Jhonatan Douglas Moura de Oliveira

Orientadores

Prof^ª. Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa

Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho

FEVEREIRO, 2025

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Oliveira, Jhonatan Douglas Moura de.

Fotocatalisadores para degradação de compostos tóxicos da indústria do petróleo e petroquímica / Jhonatan Douglas Moura de Oliveira. - Recife, 2025.

89f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2025.

Orientação: Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa.

Coorientação: José Geraldo de Andrade Pacheco Filho.

Inclui referências e apêndices.

1. Catálise; 2. Fotodegradação; 3. Heterojunção; 4. Nitrogenados. I. Barbosa, Celmy Maria Bezerra de Menezes. II. Pacheco Filho, José Geraldo de Andrade. III. Título.

UFPE-Biblioteca Central

JHONATAN DOUGLAS MOURA DE OLIVEIRA

**FOTOCATALISADORES PARA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS TÓXICOS DA
INDÚSTRIA DO PETRÓLEO E PETROQUÍMICA**

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 Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovado em: 21 / 02 / 2025.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Daniella Carla Napoleão (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Luciano Costa Almeida (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Participação por Videoconferência

Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho (Examinador Externo)
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Dedico este trabalho a minha família que sempre foi a minha base e inspiração: meu pai, Jonas Luiz de Oliveira; minha mãe, Rosilda Maria Moura de Oliveira; e minha irmã, Thially Moura de Oliveira Silva. Também dedico a minha namorada Isabelle Thonyson da Silva, cuja companhia, amor e apoio foram essenciais ao longo desta jornada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, meu guia e inspiração constante. Aos meus pais e familiares, sou grato pelo apoio incondicional e pela força que me deram ao longo da minha jornada acadêmica.

Sou eternamente grato à minha orientadora, professora Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa, e ao meu coorientador, professor José Geraldo de Andrade Pacheco Filho, pelas orientações, paciência e confiança. Seus apoios foram fundamentais para a minha formação acadêmica e crescimento pessoal e profissional. Agradeço a todos os professores, amigos e colegas do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ/UFPE) pelo apoio e ensinamentos.

Expresso minha sincera gratidão a todos os integrantes do Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas (i-LITPEG/UFPE) pela ajuda e amizade ao longo dessa jornada. Em especial agradeço a José Geraldo Pacheco de Andrade Filho, Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa, José Marcos Francisco da Silva, Fábio Machado Cavalcanti, Roger Thomas François Fréty, Santiago Arias Henao, Juan Felipe Gonzáles Alba, Ana Paula Cipriano de Arcanjo, Alan Gomes da Câmara, Erica Janaína de Moraes Dantas, Hezrom Saulo do Nascimento Júnior, Diogo Felipe Santiago, César Francisco Piscoya Briones, Maria Eduarda Alves Dunga da Mota, Maria do Carmo Marcelino da Silva, Lucas Gabriel Santos, Gabriel Ferreira Silva, Girlane Gomes da Rocha, Alysson Naiorã Gomes Galvão, Thaisa Maria Nascimento e Vithor Gabriel Ramos Marques de Oliveira. Ao Laboratório de Processos Catalíticos (LPC/UFPE) nas pessoas do professor Nelson Medeiros de Lima Filho e do aluno de doutorado Paulo Henrique Miranda de Farias, pela ajuda e disponibilidade quanto às análises por CLAE.

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP por meio do **Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP**, suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de P, D&I da Resolução ANP nº 50/2015. Em particular ao **PRH 30.1**, do Departamento de Engenharia Química do Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, pelo apoio financeiro.

E aos membros da banca examinadora pela disponibilidade e contribuições para uma melhor qualidade deste trabalho.

RESUMO

O processamento e refino de petróleo contaminam efluentes com poluentes como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno e o xileno (BTEX), compostos fenólicos (fenol e cresol), sulfurados (benzotiofeno e dibenzotiofeno) e nitrogenados (quinolina e indol). Embora os tratamentos biológicos sejam viáveis, sua eficácia é limitada, pois podem não degradar completamente compostos altamente tóxicos. Os processos oxidativos avançados (POAs) utilizam radicais oxidantes para degradar compostos tóxicos recalcitrantes. Fotocatalisadores como dióxido de titânio (TiO_2) puro ou combinado com nitreto de carbono grafítico (g- C_3N_4), hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) e óxido de cobre (CuO), ativados por uma fonte de radiação, geram esses radicais na presença de oxigênio dissolvido na água. O objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar fotocatalisadores de materiais heteroestruturados g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ (com 25% de g- C_3N_4), g- C_3N_4 e TiO_2 P25 comercial para degradar a quinolina. Os catalisadores heteroestruturados foram preparados utilizando TiO_2 P25 comercial e g- C_3N_4 obtido a partir da policondensação térmica da ureia. Os catalisadores foram caracterizados por análises termogravimétrica, textural e morfológica. O teste fotocatalítico foi a partir de uma solução 20 mg.L^{-1} de quinolina composto modelo e $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de catalisador, sob radiação de luz solar artificial (UV-A, UV-B e visível) e lâmpada LED violeta ($\lambda = 415 \text{ nm}$) por 90 min de reação. Foram coletadas alíquotas ao longo do tempo de reação para analisar o decaimento da concentração medida por CLAE. Os melhores resultados obtidos foram com TiO_2 P25 e o 25% g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$, obtendo 97% e 93% de degradação da quinolina, respectivamente em 90 min sob lâmpada de luz policromática similar a radiação da luz solar. O compósito 25% g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ apresentou estabilidade ao longo de seis ciclos, com degradação final de 85,7%. Os dados cinéticos se ajustaram adequadamente aos modelos de pseudo-primeira ordem ($k = 0,0136 \text{ min}^{-1}$) e de Langmuir-Hinshelwood ($k = 0,002 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$). A síntese do compósito foi eficiente na formação de heterojunção, apresentando melhor desempenho na fotodegradação da quinolina sob radiação policromática, aliado a uma boa estabilidade ao decorrer de múltiplos ciclos. Estes resultados destacam seu potencial para aplicações ambientais no tratamento de efluentes de indústrias de petróleo.

Palavras-chave: catálise; fotodegradação; heterojunção; nitrogenados.

ABSTRACT

The processing and refining of petroleum contaminate effluents with pollutants such as polycyclic aromatic hidrocarbons (PAHs), benzene, toluene, elthylbenzene and xylene (BTEX), phenolic compounds (phenol and cresol), sulfur compounds (benzothiophene and dibenzothiophene), and nitrogen compounds (quinoline and indole). Although biological treatments are viable, their effectiveness is limited as they may not completely degrade highly toxic compounds. Advanced oxidation processes (AOPs) employ oxidizing radicals to degrade recalcitrant toxic compounds. Photocatalysts such as titanium dioxide pure (TiO_2) or combined with graphitic carbon nitrite ($\text{g-C}_3\text{N}_4$), hematite (Fe_2O_3), magnetite (Fe_3O_4) and copper oxide (CuO), activated by a radiation source, generate these radicals in the presence of dissolved oxygen in water. This work aimed to prepare and characterize heterostructured photocatalysts of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ (with 25% $\text{g-C}_3\text{N}_4$), $\text{g-C}_3\text{N}_4$, and commercial TiO_2 P25 to degrade quinoline. The heterostructured catalysts were prepared using commercial TiO_2 P25 and $\text{g-C}_3\text{N}_4$ obtained through the thermal polycondensation of urea. The catalysts were characterized by thermogravimetric, textural and morphological analyses. The photocatalytic test was performed using a 20 mg.L^{-1} solution of quinoline model compound and 0.5 g.L^{-1} catalyst under artificial sunlight radiation (UV-A, UV-B and visible) and violet LED lamp ($\lambda = 415 \text{ nm}$) for 90 min of reaction. Aliquots were collected throughout the reaction time to analyze the concentration decay measured by HPLC. The best results were obtained with TiO_2 P25 and 25% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$, achieving 97% and 93% quinoline degradation, respectively, in 90 min under a polychromatic light lamp similar to sunlight radiation. The 25% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ composite exhibited stability over six cycles, with a final degradation of 85.7%. The kinetic data adequately fitted the pseudo-first order ($k = 0.0136 \text{ min}^{-1}$) and Langmuir-Hinshelwood ($k = 0.002 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) models. The synthesis of the composite was efficient in the formation of heterojunction, presenting better performance in the photodegradation of quinoline under polychromatic radiation, combined with good stability over multiple cycles. These results highlight its great potential for environmental applications in the treatment of effluents from petroleum industries.

Keywords: catalysis; photodegradation; heterojunction; nitrogen compounds.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Estrutura e fórmula dos ácidos naftênicos	20
Figura 2 –	Estrutura e fórmula dos 16 HPAs mais comuns.	21
Figura 3 –	Estrutura de compostos sulfurados.	25
Figura 4 –	Estrutura de compostos nitrogenados mais comuns da indústria de petróleo.	26
Figura 5 –	Ativação por UV dos oxidantes na remoção de HPAs.	29
Figura 6 –	Mecanismo da fotocatalise heterogênea.	32
Figura 7 –	Metodologia simplificada.	39
Figura 8 –	Metodologia da determinação do ponto de carga zero.	44
Figura 9 –	Esquema do reator com radiação de lâmpada OSRAM E27.	45
Figura 10 –	Termogramas a) curvas TG (preto), DTG (azul), e DSC (verde) da ureia Vetec e b) Curvas TG (preto) e DTG (azul), em atmosfera de ar, dos materiais TiO ₂ P25, 25% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ e g-C ₃ N ₄ .	48
Figura 11 –	Difratograma dos catalisadores TiO ₂ P25, 25% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ e g-C ₃ N ₄ .	50
Figura 12 –	Espectros FTIR dos catalisadores TiO ₂ P25, 25% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ e g-C ₃ N ₄ .	51
Figura 13 –	Imagens de MEV a) TiO ₂ P25, b) g-C ₃ N ₄ e c) 25% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ .	53
Figura 14 –	Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ dos catalisadores TiO ₂ P25, 25% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ e g-C ₃ N ₄ .	54
Figura 15 –	Espectros UV-Vis do TiO ₂ , do 25% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ e do g-C ₃ N ₄ puro e b) gráfico de Tauc com a energia de <i>band-gap</i> .	56
Figura 16 –	Gráfico de ΔpH _i versus ΔpH dos materiais TiO ₂ , 25% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ e g-C ₃ N ₄ .	59
Figura 17 –	Adsorção no escuro da quinolina (20 mg.L ⁻¹) em pH = 6,0 pelos materiais TiO ₂ P25, 25% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ e g-C ₃ N ₄ .	60
Figura 18 –	Fotodegradação da quinolina (20 mg.L ⁻¹) com lâmpada LED violeta em λ = 415 nm.	62

Figura 19 –	Fotodegradação da quinolina (20 mg.L ⁻¹) com lâmpada de luz policromática.	63
Figura 20 –	Reúso do g-C ₃ N ₄ na degradação da quinolina (20 mg.L ⁻¹) com lâmpada de luz LED violeta.	64
Figura 21 –	Reúso do compósito 25% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ na degradação da quinolina (20 mg.L ⁻¹) com lâmpada de luz policromática.	65
Figura 22 –	Modelo cinético de pseudo-primeira ordem homogênea a) TiO ₂ P25, b) 25% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ e c) g-C ₃ N ₄ na fotodegradação da quinolina (20 mg.L ⁻¹) com lâmpada de luz LED violeta.	67
Figura 23 –	Modelo cinético de pseudo-primeira ordem homogênea a) TiO ₂ P25, b) 25% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ e c) g-C ₃ N ₄ na fotodegradação da quinolina (20 mg.L ⁻¹) com lâmpada de luz policromática.	69
Figura 24 –	Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood a) TiO ₂ P25, b) 25% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ e c) g-C ₃ N ₄ na fotodegradação da quinolina (20 mg.L ⁻¹) com lâmpada de luz LED violeta.	71
Figura 25 –	Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood a) TiO ₂ P25, b) 25% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ e c) g-C ₃ N ₄ na fotodegradação da quinolina (20 mg.L ⁻¹) com lâmpada de luz policromática.	73
Figura A1 –	Curva analítica para a quinolina.	87
Figura A2 –	Resíduos do ajuste do modelo linear aos dados da Tabela A1.	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Propriedades físicas dos 16 HPAs	22
Tabela 2 –	Propriedades físicas de alguns dos compostos fenólicos solúveis mais comuns.	24
Tabela 3 –	Resumo de artigos da literatura que estudaram g-C ₃ N ₄ /TiO ₂ como fotocatalisador.	36
Tabela 4 –	Área superficial, volume e diâmetro de poro dos fotocatalisadores.	55
Tabela 5 –	Percentual de recuperação obtido pela adição de padrão em cada análise.	57
Tabela 6 –	Dados cinéticos de reações de fotocatalise ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem e de Langmuir-Hinshelwood.	74
Tabela A1	Dados das áreas obtidas em mu.a s via análise CLAE para as setes curvas.	87
Tabela A2	Dados das áreas obtidas em mu.a s para o estudo da exatidão.	88
Tabela A3	Dados das concentrações em mg.L ⁻¹ para o estudo da exatidão.	89
Tabela A4	Parâmetros estatísticos dos dados das áreas obtidas por CLAE para os padrões de quinolina.	89

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ATR	Attenuated total reflectance
BC	Banda de condução
BET	Brunauer, Emmelt e Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
BV	Banda de valência
CAT	Catalisador
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
CONC	Concentração
COT	Carbono orgânico total
DEQ	Departamento de Engenharia Química
DPA	Desvio padrão absoluto
DPR	Desvio padrão relativo
DRS	Transição eletrônica por reflectância difusa
DRX	Difração de raios X
DTG	Derivada termogravimétrica
E^0	Potencial padrão de oxidação
E_g	Energia de <i>band-gap</i>
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
ETE	Estação de tratamento de efluentes
FTIR	Infravermelho por transformada de Fourier
HDN	Hidrogenitrogenação
HDS	Hidrodessulfurização
HOMO	Orbital molecular mais alto ocupado
HPAs	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
HPT	Hidrocarbonetos de petróleo total
$h\nu$	Energia de um fóton
i-LITPEG	Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia

IARC	Agência Internacional de Pesquisa em Câncer
k	Constante cinética (min^{-1})
K_L	Constante de equilíbrio adsorção/dessorção ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)
k_{LH}	Constante cinética Langmuir-Hinshelwood ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
LD	Limite de detecção ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
LQ	Limite de quantificação ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
LUMO	Orbital mais baixo desocupado
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
PCZ	Ponto de carga zero
PDS	Peroxidissulfato
PMS	Peroximonossufato
POAS	Processos oxidativos avançados
POL	Poluente
PPM	Partes por milhão
PRH	Programa de recursos humanos
PS	Persulfato
TGA	Termogravimetria
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
UFU	Universidade Federal de Uberlândia
UV	Ultravioleta
UV-VIS	Espectrometria molecular na região do ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1	CONTAMINANTES DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO E PETROQUÍMICA	19
2.1.1	Ácidos naftênicos	20
2.1.2	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	21
2.1.3	Compostos fenólicos	23
2.1.4	Compostos sulfurados e nitrogenados	25
2.1.4.1	Quinolina	26
2.2	TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO	27
2.3	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	28
2.3.1	Sistemas homogêneos	29
2.3.2	Sistemas heterogêneos	32
2.4	FOTOCATALISADORES HETEROGÊNEOS	33
2.4.1	Dióxido de titânio	34
2.4.2	Materiais heteroestruturados	35
2.5	MODELO CINÉTICO	37
3	METODOLOGIA	39
3.1	SÍNTESE DOS CATALISADORES	39
3.1.1	Síntese de g-C ₃ N ₄	39
3.1.2	Síntese de 25% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂	40
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	40
3.2.1	Análise termogravimétrica e calorimétrica exploratória diferencial	40
3.2.2	Análise por difração de raios X	41
3.2.3	Análise por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier	41
3.2.4	Análise por microscopia eletrônica de varredura	41
3.2.5	Análise textural	42
3.2.6	Análise por espectroscopia de reflectância difusa	42

3.3	VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS	42
3.4	DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO	44
3.5	ENSAIOS	45
3.6	TESTES DE REÚSO	46
3.7	MODELO CINÉTICO	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	48
4.1.1	Análise termogravimétrica e calorimétrica exploratória diferencial	48
4.1.2	Análise por difração de raios X	49
4.1.3	Análise por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier	51
4.1.4	Análise por microscopia eletrônica de varredura	52
4.1.5	Análise textural	54
4.1.6	Análise por espectroscopia de reflectância difusa	55
4.2	VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS	57
4.3	DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO	59
4.4	TESTES DE ADSORÇÃO	60
4.5	TESTES FOTOCATALÍTICOS	61
4.6	TESTES DE REÚSO	64
4.7	MODELO CINÉTICO	66
5	CONCLUSÕES	76
5.1	CONSIDERAÇÕES FINAIS	76
5.2	PERSPECTIVAS	77
	REFERÊNCIAS	78
	APÊNDICE A – VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS – CLAE	87

1 INTRODUÇÃO

O processamento de petróleo desencadeia na geração de águas residuais produzidas que necessitam de um tratamento apropriado antes do descarte. Em razão disso, as indústrias buscam tratar esses efluentes e garantir um equilíbrio entre o desenvolvimento econômico e a sustentabilidade ambiental (Elmobarak *et al.*, 2021).

Os principais contaminantes do petróleo cru e de seus derivados são os hidrocarbonetos de petróleo total (HPT), os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno e o xileno (BTEX), metais tóxicos em pequenas concentrações, sulfetos, compostos nitrogenados, sulfurados, ácidos naftênicos e o fenol (Elmobarak *et al.*, 2021; Garcia-Costa; Zazo; Casas, 2025; Sarma *et al.*, 2023).

Os ácidos naftênicos estão presentes em águas residuais provenientes de petrolíferas em concentrações que variam de 40 a 120 mg.L⁻¹ (Garcia-Costa; Zazo; Casas, 2025). Entre os principais ácidos naftênicos utilizados em estudo de degradação, destacam-se os ácidos ciclohexanoico, 4-metilpetanoico, fenilvalérico e 1-adamantanocarboxílico (Chen *et al.*, 2024). Esses compostos são altamente prejudiciais devido a sua ecotoxicidade (Garcia-Costa; Zazo; Casas, 2025).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são liberados no meio ambiente durante a combustão incompleta de vários compostos orgânicos ou devido aos derramamentos de óleo. Eles causam graves problemas ecológicos devido à baixa volatilidade, baixa solubilidade em água, toxicidade aguda, além de serem carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos (Yuan *et al.*, 2023). A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) identifica 16 HPAs como os principais alvos de monitoramento ambiental global, devido a sua predominância, toxicidade e persistência à degradação por métodos convencionais (Vijayanand *et al.*, 2023).

Os compostos fenólicos são contaminantes oriundos de setores de fabricação e de indústrias petroquímicas e são extremamente poluentes, pois se dissolvem em água, diminuindo a qualidade e aumentando a toxicidade do corpo hídrico contaminado. As indústrias químicas utilizam o fenol, como uma base principal na síntese de produtos finais, como resinas, cresóis e alquilfenóis (Yadav; Ahmaruzzaman, 2023).

Os compostos nitrogenados (como indol, piridina e quinolina) estão contidos no grupo da piridina e no grupo do pirrol. Estes contaminantes estão presentes nos efluentes de unidades da refinaria, especialmente em produtos de condensados da coluna de destilação, acarretando uma elevada concentração destes compostos em efluentes de refino. A gasolina e o diesel apresentam compostos de enxofre (como tiofeno, benzotiofeno e dibenzotiofeno). Sua presença no efluente é prejudicial para o meio ambiente (Thorat; Sonwani, 2022).

O tratamento biológico em estações de tratamento de efluentes (ETE) é uma solução sustentável e de baixo custo para decompor substâncias orgânicas tóxicas oriundas do refino de petróleo. Contudo, essas substâncias são recalcitrantes, necessitando aclimatar os micro-organismos para degradar mais de 80% das substâncias tóxicas, fazendo com que o processo seja lento e requerendo adaptação dos lodos ao longo do tempo (Dantas *et al.*, 2024; Jiad; Abbar, 2023). A quantidade de rejeito não tratada no tratamento biológico pode causar danos irreversíveis devido a altas toxicidades de produtos de petróleo e petroquímica (Jiad; Abbar, 2023; Jiao *et al.*, 2021).

Os processos oxidativos avançados (POAs) têm despertado muito interesse dos pesquisadores na degradação desses poluentes recalcitrantes que não são facilmente degradados pelo método biológico. Os POAs podem ser utilizados no pré ou pós-tratamento, após tratamento convencional biológico. Nesses processos é gerado radicais instáveis como a hidroxila ($\text{HO}\bullet$) e sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) que possuem forte capacidade oxidativa podendo mineralizar o composto orgânico em gás carbônico (CO_2) e água (H_2O) ou em intermediários de estruturas mais simples. Os POAs mais comuns incluem os processos Fenton, foto-Fenton (homogêneo e heterogêneo), fotocatálise, sono-Fenton, eletro-Fenton, ozonização (O_3) e oxidação úmida química (Rodrigues *et al.*, 2018; Su *et al.*, 2024).

Diversos tipos de catalisadores podem ser empregados na fotocatálise de compostos orgânicos presentes em efluentes das indústrias petroquímica e de petróleo. Entre os materiais mais comuns citados na literatura, destacam-se óxido de zinco (ZnO), óxido de níquel (NiO), óxido de cobre (CuO), metais bimetálicos, dióxido de titânio (TiO_2) puro e combinado com nitreto de carbono grafítico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$), (Abdallah *et al.*, 2025; Huang *et al.*, 2021; Ma *et al.*, 2021). Materiais à base de C-N são utilizados

em heterojunções com TiO_2 para aprimorar suas propriedades ópticas e eletrônicas. O TiO_2 apresenta limitações sob o espectro da luz visível devido a sua alta energia de *band-gap*. A heterojunção com C-N reduz essa energia, permitindo maior eficiência em fotocatalise sob radiação no visível (Abdallah *et al.*, 2025).

Camara *et al.* (2025) investigaram a degradação de 20 mg.L^{-1} de ácido p-toluico a partir de 25% g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ com o melhor resultado de degradação de 95% em 180 min em luz policromática. Zhai *et al.* (2025) estudaram a degradação de quinolina (15 mg.L^{-1}) e outros poluentes nitrogenados do óleo diesel simulado, utilizando TiO_2 P25 modificadas com hidrocarvão (2 g.L^{-1}) como catalisador e H_2O_2 (2 mL.L^{-1}) como oxidante. O processo atingiu mais de 90% de eficiência em 180 min por desnitração oxidativa catalítica. Chen *et al.* (2025) averiguaram a degradação de contaminantes típicos da indústria de petróleo a 10 mg.L^{-1} utilizando 20 e 96% g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ preparados a partir de melamina e TiO_2 anatase. Sob irradiação ultravioleta (UV) e na presença de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ do catalisador, foram obtidas degradação de 52,1%, 90,4%, 46,3% e 76,3% para quinolina, indol, piridina e fenol, respectivamente, após 240 min de reação com o catalisador de 20% g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$.

Ao contrário de Chen *et al.* (2025), este trabalho teve como objetivo utilizar o fotocatalisador heterogêneo heteroestruturado 25% g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$, além do g- C_3N_4 e o TiO_2 P25 comercial na fotodegradação da quinolina em água. Para tanto, os seguintes objetivos específicos foram delineados:

- Sintetizar os materiais heteroestruturados 25% g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ a partir do TiO_2 P25 comercial usando g- C_3N_4 obtido a partir da policondensação térmica da ureia;
- Caracterizar os materiais sintetizados por análise termogravimétrica (TG/DTG) e calorimétrica exploratória diferencial, difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise de microscopia de eletrônica de varredura (MEV), análise de adsorção/dessorção de N_2 e cálculo de área específica pelo método BET e transição eletrônica por reflectância difusa (DRS);
- Realizar testes de degradação de um composto modelo de quinolina a concentração de 20 mg.L^{-1} via fotocatalise heterogênea;
- Realizar testes de reúso com o catalisador de melhor desempenho;
- Avaliar o comportamento cinético do processo fotocatalítico de degradação.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Esta seção apresenta a fundamentação teórica sobre os principais contaminantes tóxicos presentes em efluentes da indústria do petróleo e petroquímica (ácidos naftênicos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, compostos fenólicos, nitrogenados e sulfurados). Além disso, aborda os processos oxidativos avançados, tanto homogêneos quanto heterogêneos, e os fotocatalisadores heterogêneos mais utilizados na degradação de poluentes oriundos de indústria de petróleo e petroquímica. Serão também descritos trabalhos relevantes reportados na literatura sobre cada tema abordado.

2.1 CONTAMINANTES DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO E PETROQUÍMICA

Define-se petróleo como uma substância oleosa, de origem fóssil, composta por uma combinação complexa de hidrocarbonetos e uma pequena concentração de compostos oxigenados, nitrogenados, sulfurados e metais, não solúveis em água, de origem fóssil (Jiad; Abbar, 2023). Uma exposição direta por meio de um derramamento, por exemplo, pode ocasionar impactos graves na natureza de curta ou longa duração. A contaminação em *habitats* marinhos é de longa duração o que acarreta interações de grande impacto ambiental (Nordborg *et al.*, 2020).

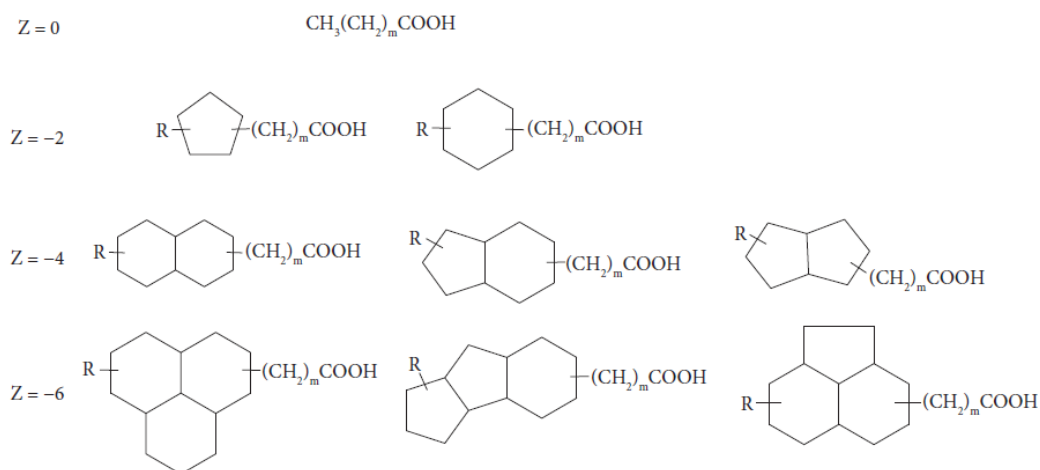
Conforme a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), as substâncias tóxicas encontradas em grandes quantidades no ambiente são de origem petroquímica. Estes tipos de hidrocarbonetos são o suporte estrutural de variados produtos derivados do petróleo e de fácil degradação por vias biológicas (Mishra *et al.*, 2023).

Os hidrocarbonetos cíclicos saturados, como as séries naftênicas, e os hidrocarbonetos aromáticos, especialmente os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), além dos compostos fenólicos, nitrogenados e sulfurados, possuem baixa biodegradabilidade. Estes compostos serão discutidos a seguir, com ênfase em suas características e desafios relacionados a sua degradação.

2.1.1 Ácidos naftênicos

As séries naftênicas, classificadas como hidrocarbonetos cíclicos saturados, possuem a fórmula geral C_nH_{2n} . Estes compostos apresentam alta densidade e desempenham um papel significativo nos produtos líquidos provenientes de refinaria. Os óleos de base naftênicas, frequentemente encontrados em resíduos de processos de refino, podem ser aproveitados para a produção de asfaltos. Além disso, os ácidos naftênicos (Figura 1), com fórmula $C_nH_{2n+z}O_2$, são derivados dessas séries, sendo que o valor de z indica deficiência de hidrogênio devido à presença de anéis e ligações duplas (Roy *et al.*, 2025).

Figura 1 – Estrutura e fórmula dos ácidos naftênicos.



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

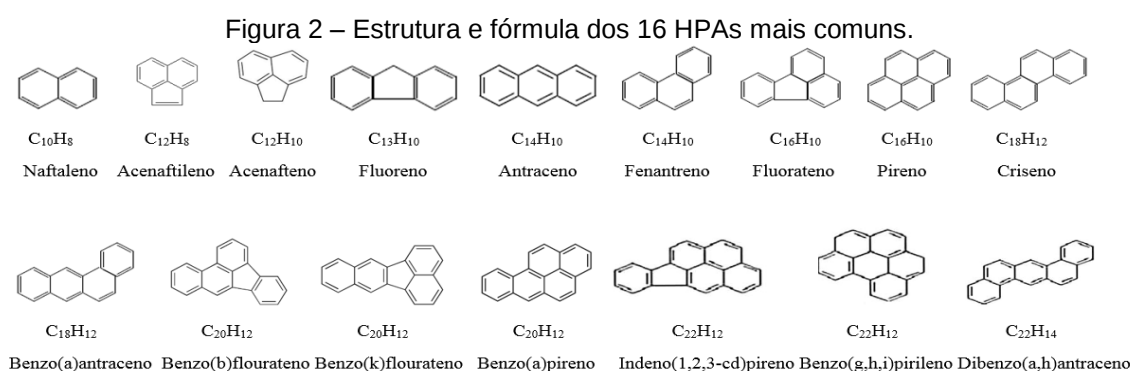
Os ácidos naftênicos são compostos altamente corrosivos que representam um desafio significativo para a integridade das unidades e equipamentos de uma indústria de petróleo, causando danos severos, principalmente em componentes expostos a condições extremas de operação. Entre as áreas mais afetadas estão as zonas de *flash*, fornos de aquecimento e tubulações de resíduos que transportam o diesel pesado nas unidades de destilação a vácuo. Além do mais, as linhas de transferências de petróleo cru são muito vulneráveis a ataques desses ácidos orgânicos e de compostos sulfurados (Lins; Nicácio; Bracarense, 2022).

Diante deste cenário, variados estudos podem ser encontrados na literatura com a temática de mitigar os efeitos corrosivos com a eliminação dos ácidos naftênicos. Roy *et al.* (2025) investigaram a adsorção de sete espécies modelos de

ácidos naftênicos utilizando um resíduo de madeira, um coque ativado por hidróxido de potássio (KOH) e carvão ativado. Os resultados mostraram que o carvão ativado apresentou maior afinidade de adsorção devido as suas propriedades físico-químicas. Elgueta; Vieira (2025) exploraram a funcionalização de nanotubos de carbono que foram preparados por meio da síntese verde na remoção de ácidos naftênicos. Os pesquisadores obtiveram mais de 90% de ácidos naftênicos em 140 min, combinado adsorção com os processos oxidativos avançados, nos quais os radicais sulfatos ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) atuaram como agente oxidante.

2.1.2 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são compostos orgânicos que possuem dois ou mais anéis de benzeno fundidos em sua estrutura, organizados de diferentes modos e podendo conter diversos tipos de radicais e funções orgânicas. Podem apresentar em sua estrutura heteroátomos, como flúor (F), nitrogênio (N), enxofre (S) e oxigênio (O). Apresentam elevada massa molar, estabilidade alta ou baixa, são hidrofóbicos e lipofílicos, o que torna sua estrutura difícil de degradar por métodos tradicionais (Vijayanand *et al.*, 2023; Monteiro *et al.*, 2023). Dentre os HPAs listados, a EPA elaborou uma lista com dezesseis compostos prioritários, tendo em vista sua incidência nos efluentes e dificuldade de tratamento (Figura 2) (Agus *et al.*, 2023).



Fonte: adaptado de Agus *et al.* (2023).

A estabilidade dos HPAs (Figura 2) está relacionada ao número de anéis aromáticos contidos em sua estrutura molecular, sendo que um maior número de

anéis aumenta sua permanência no ambiente e dificulta sua eliminação. Além disso, quantidade de anéis aromáticos influencia na energia *band-gap*, reduzindo a diferença entre o espaço entre o orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) e o orbital mais baixo desocupado (LUMO). Essa diminuição ocorre devido à maior complexidade estrutural dos HPAs. Fatores como empacotamento homogêneo e substituições químicas também podem reduzir essa lacuna (Kateris; Jayaraman; Wang, 2023; Monteiro *et al.* 2023). A Tabela 1 apresenta as propriedades físicas dos 16 HPAs principais.

Tabela 1 – Propriedades físicas dos 16 HPAs

HPA	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	Solubilidade em H ₂ O (mg.L ⁻¹) à 25°C	Ponto de Ebulição (°C)	Pressão de vapor (mmHg) à 25°C
Naftaleno	128,1	31	218	0,087
Acenaftileno	152,1	16,1	265 – 275	0,029
Acenafteno	154,2	3,8	96	$4,47 \times 10^{-3}$
Fluoreno	166,2	1,9	295	$3,2 \times 10^{-4}$
Antraceno	178,2	0,045	340 – 342	$1,75 \times 10^{-6}$
Fenantreno	174,2	1,1	340	$6,8 \times 10^{-4}$
Fluorateno	202,2	0,26	375	$5,0 \times 10^{-6}$
Pireno	202,2	0,132	393 – 404	$2,5 \times 10^{-6}$
Criseno	228,2	0,0015	448	$6,4 \times 10^{-9}$
Benzo(a) antraceno	228,3	0,011	438	$2,5 \times 10^{-6}$
Benzo(b) flourateno	252,3	0,0008	480	$9,59 \times 10^{-11}$
Benzo(k) flourateno	252,3	0,0015	–	$5,0 \times 10^{-7}$
Benzo(a) pireno	252,3	0,0038	495	$5,6 \times 10^{-9}$
Indeno(1,2,3-cd) pireno	276,3	0,062	530	$10^{-10} - 10^{-16}$
Benzo(g,h,i)pirileno	276,3	0,00026	550	$1,03 \times 10^{-10}$
Dibenzo (a,h) antraceno	278,3	0,0005	–	1×10^{-10}

Fonte: adaptado de Vijayanand *et al.* (2023).

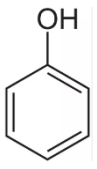
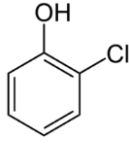
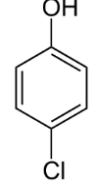
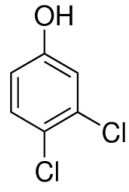
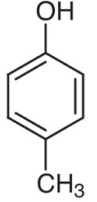
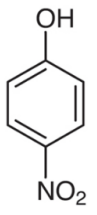
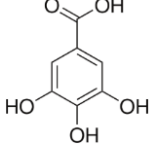
Além de serem substâncias hidrofóbicas em meios aquáticos, os HPAs apresentam elevada toxicidade e alguns deles são classificados como carcinógenos humanos (classe 1) pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) e mutagênicos. Os HPAs liberados na atmosfera podem se acumular em superfícies terrestres por meio de deposição seca e úmida, sendo posteriormente transportados pelas águas pluviais causando seríssimos danos ambientais (Yuan *et al.*, 2023).

Estudos relatados na literatura como o de Yuan *et al.* (2023) descrevem o problema ambiental ocasionado pela bioacumulação de HPAs. Eles investigaram a presença de 16 HPAs em uma célula de biorretenção ativa, identificando suas fontes, estimando sua toxicidade e avaliando a possibilidade de biodegradação no local. Os autores chegaram a resultados que comprovam que os HPAs se acumularam principalmente a uma distância e profundidade média, onde a biodegradação pode ser limitada. Concluíram que a acumulação destes aromáticos abaixo da superfície da célula pode ocorrer durante a operação e manutenção a longo prazo da célula de biorretenção.

2.1.3 Compostos fenólicos

O fenol é encontrado no estado sólido, é solúvel em água ($8,3 \times 10^4 \text{ mg.L}^{-1}$) a 25°C e apresenta uma vasta solubilidade em diversos solventes orgânicos, como ácidos, éteres, cetonas, álcoois, hidrocarbonetos halogenados e hidrocarbonetos aromáticos (Yadav; Ahmaruzzaman, 2023). A Tabela 2 apresenta a estrutura de alguns exemplares dos compostos fenólicos.

Tabela 2 – Propriedades físicas de alguns dos compostos fenólicos solúveis mais comuns.

Composto	Fórmula estrutural	Fórmula química	Massa molar (g.mol ⁻¹)	Ponto de ebulição normal (°C)
Fenol		C ₆ H ₆ O	94,11	181,7
2-Clorofenol		C ₆ H ₅ ClO	128,56	174,9
4-Clorofenol		C ₆ H ₅ ClO	128,56	220
2,4-Diclorofenol		C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163	210
p-cresol		C ₇ H ₈ O	108,14	202
4-Nitrophenol		C ₆ H ₅ NO ₃	139,11	279
Ácido Gálico		C ₇ H ₆ O ₅	170,12	501 ± 50

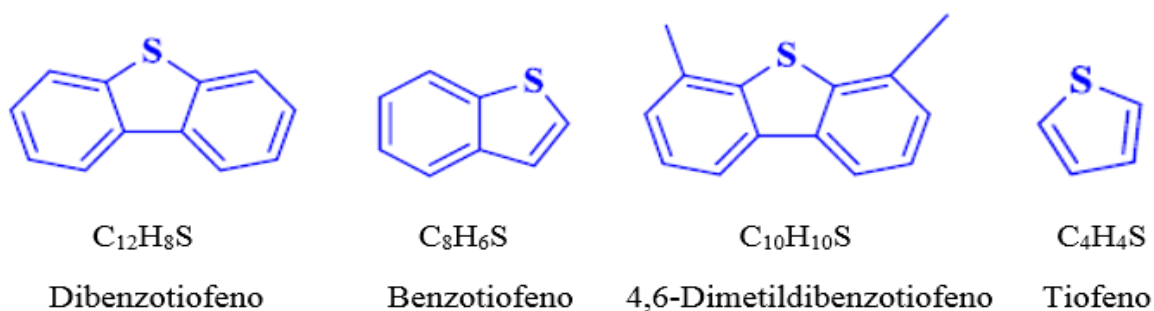
Fonte: adaptado de Yadav; Ahmaruzzaman, (2023).

A degradação eficiente destes contaminantes antes do descarte é um desafio complexo devido a várias características próprias destes compostos. Eles apresentam elevada toxicidade, solubilidade em água e são quimicamente recalcitrantes, dificultando sua remoção por meio de tratamentos convencionais (Panigrahy *et al.*, 2022).

2.1.4 Compostos sulfurados e nitrogenados

Os compostos de enxofre mais comuns encontrados na gasolina e no diesel são tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno. Regulamentações ambientais rigorosas foram estabelecidas para controlar as emissões de gases sulfurados resultantes da combustão de combustíveis, visando reduzi-las a níveis próximos de zero em um futuro próximo (Amiri *et al.*, 2021; Paucar *et al.*, 2021). No Brasil, a concentração permitida de enxofre no diesel é de 10 ppm (S10) segundo a Resolução ANP nº 968/2024 e na gasolina comum tipo C é de 50 ppm (S50) conforme a Resolução ANP nº 807/2020. Na Figura 3 são apresentados as estruturas químicas desses compostos sulfurados.

Figura 3 – Estrutura de compostos sulfurados.



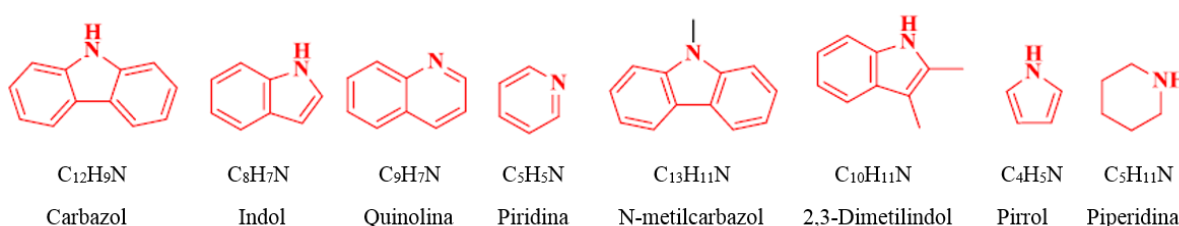
Fonte: adaptado de Paucar *et al.* (2021).

As moléculas aromáticas que contêm enxofre e nitrogênio, juntamente com os seus derivados alquilados, são difíceis de remover por meio de processos convencionais de hidrodessulfurização (HDS) e hidrogenitrogenação (HDN), devido ao assoreamento estérico na superfície dos líquidos iônicos (Paucar *et al.*, 2021). Compostos nitrogenados presentes em efluentes podem causar eutrofização, toxicidade e contaminação das águas subterrâneas o que exige o uso de tratamentos

mais eficientes para mitigar seus impactos na saúde humana e no meio ambiente (Thorat; Sonwani, 2022).

As substâncias nitrogenadas mais presentes no petróleo bruto são a piridina e seus derivados (azapireno e quinolina) e o pirrol e seus derivados (indol, carbazol e macrociclo de tetrapirrol). Já na gasolina e no diesel são encontrados pirrol, indol e carbazol (Paucar *et al.*, 2021). Na Figura 4 são apresentada as estruturas químicas de compostos heteroatômicos dos compostos nitrogenados mais comuns presentes em variados sistemas de combustível.

Figura 4 – Estrutura de compostos nitrogenados mais comuns da indústria de petróleo.



Fonte: adaptado de Paucar *et al.* (2021).

Os compostos sulfurados e nitrogenados apresentam impactos adversos ao homem, animais e plantas aquáticas. O problema mais urgente é a queima e a emissão de gases sulfurados (SO_x) e nitrogenados (NO_x) na atmosfera resultando em chuvas ácidas que promovem a degradação ambiental nas águas e nas plantas. A diminuição da presença de compostos aromáticos heterocíclicos sulfurados nos combustíveis diesel é crítica, pois esses compostos contribuem para o acréscimo das emissões de compostos de enxofre e de material particulado, que são potencialmente nocivos ao meio ambiente e ao ser humano (Paucar *et al.*, 2021; Thorat; Sonwani, 2022).

2.1.4.1 Quinolina

A quinolina é um composto heterocíclico de nitrogênio, derivado da piridina, comumente encontrado em efluentes de refinaria. Este contaminante foi selecionado para degradação neste estudo devido a sua natureza recalcitrante, sendo difícil de ser degradado por tratamentos convencionais. Além disso, quando exposta ao meio ambiente é tóxica e irritante ao contato com a derme de diversas espécies (Paucar *et*

al., 2021; Zhang *et al.*, 2022). O refino do petróleo é responsável pela produção de aproximadamente 2.000 toneladas de quinolina por ano (Santos *et al.*, 2024). Devido a sua persistência nos processos de degradação convencionais, essa substância é frequentemente encontrada em efluentes farmacêuticos e em refinarias, podendo atingir concentrações superiores a 10 mg.L^{-1} (Zhang *et al.*, 2022).

A quinolina é uma base terciária fraca que dificulta o processo de refino de óleo. Isso ocorre porque sua polaridade interage com os sítios ácidos dos catalisadores, causando sua desativação. Além disso, a quinolina e seus derivados são tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos. Eles também são solúveis em água (6 g.L^{-1}), o que facilita sua presença em corpos hídricos (Santos *et al.*, 2024).

Em virtude disso, a remoção deste contaminante se tornou um grande desafio. Na literatura foi encontrado o trabalho de Gao *et al.* (2023) que estudaram os efeitos das moléculas sinalizadoras C4-HSL e C6-HSL na adesão, diâmetro de colônia, capacidade de formação de biofilme e morfologia do biofilme em cepas funcionais de bactérias degradadoras de quinolina. Os autores verificaram que ambas as moléculas sinalizadoras estimulam a formação de biofilme ao longo do processo de degradação da quinolina.

2.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

Uma estação de tratamento de efluentes em uma indústria de petróleo, como uma refinaria, é implementada internamente para coletar e tratar os fluxos residuais originados durante o processo de refino do petróleo cru. Diversos métodos têm sido empregados no tratamento das águas residuais provenientes de refinarias de petróleo. Dentre eles, destacam-se os métodos físico-químicos (adsorção, separação por membrana, coagulação-floculação, ozonização e fotocatalise) e os métodos biológicos (biorremediação e áreas úmidas construídas) (Thorat; Sonwani, 2022).

Existem três estágios de tratamento de efluentes mais comum. O tratamento primário consiste em reduzir grandes materiais orgânicos presentes no efluente como por exemplo: sólidos suspensos totais, óleo e graxa. O tratamento secundário visa a remoção do óleo restante do tratamento primário, compostos orgânicos de odor desagradável e pequenas frações poluentes orgânicos recalcitrantes por via biológica.

Por fim, o tratamento terciário, que é uma etapa de aprimoramento no tratamento, tem o objetivo de adequar a água a reutilização e descarga dentro das normas ambientais vigentes (Thorat; Sonwani, 2022). Exemplos de técnicas que complementam os tratamentos aqui apresentados são os processos oxidativos avançados, que serão discutidos com maior ênfase na seção a seguir.

2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

O processo oxidativo avançado (POA) é baseado na geração de radicais instáveis como a hidroxila ($\text{HO}\cdot$) com potencial de redução ($E^\circ = 1,9 - 2,7 \text{ V}$) e o sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) com potencial de redução ($E^\circ = 2,5 - 3,1 \text{ V}$), que apresentam um alto desempenho na oxidação de contaminantes orgânicos de maneira não seletiva, resultando na completa degradação do poluente orgânico (Zhang *et al.*, 2022). Nos POAs, a molécula orgânica é de fato degradada podendo ser obtido como produto final CO_2 e H_2O ou em intermediários de estrutura simples, ao contrário do que ocorre em grande parte dos tratamentos físico-químicos tradicionais (Rayaroth; Marchel; Boczkaj, 2023; Tanos *et al.*, 2024). Os POAs são reconhecidos como processos limpos e sustentáveis, pois não geram a transferência de poluentes entre fases diferentemente dos diversos processos químicos ou biológicos comumente empregados (Ahuja; Brighu; Saxena, 2023).

Os POAs podem ser classificados em homogêneos, que apresenta uma única fase sem a presença de um catalisador sólido insolúvel no meio, sendo a ozonização (O_3), os processos Fenton e foto-Fenton exemplos destes. Este último pode fazer uso de radiação ultravioleta (UV), o ultrassom e micro-ondas. Já o processo heterogêneo apresenta mais de uma fase com a presença de um catalisador sólido, como os semicondutores usados na fotocatalise e o foto-Fenton heterogêneo por exemplo, juntamente com os eletroquímicos e o processo de oxidação úmida (Tanos *et al.*, 2024).

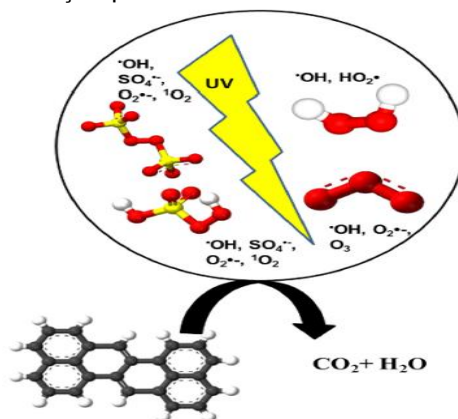
2.3.1 Sistemas homogêneos

Os processos fundamentados no uso de radiação ultravioleta (UV) são promissores na oxidação de compostos aromáticos, especialmente quando ajustados aos oxidantes peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ozônio (O_3), persulfato (PS, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) peroxidissulfato (PDS, $(\text{SO}_4)_2^{2-}$) e peroximonossulfato (PMS, HSO_5^-). Nestas condições, a radiação UV produz espécies reativas de oxigênio que mineralizam compostos orgânicos com baixa absorção na região UV (Rayaroth; Marchel; Boczkaj, 2023).

O espectro solar apresenta aproximadamente 3 a 5% de emissão de fótons na região do ultravioleta UV ($\lambda = 400 \text{ nm}$) e 47% de luz na região do visível ($400 < \lambda < 700 \text{ nm}$). A radiação UV pode ser classificada em UV-A, que apresenta uma faixa de onda de 315 a 400 nm e energia de fóton na faixa de 3,10 a 3,94 eV, UV-B, que possui uma faixa de comprimento de onda de 280 a 315 nm e energia de fóton na faixa de 3,94 a 4,43 eV e UV-C, que abrange uma faixa de comprimento de onda de 100 a 280 nm e energia de fóton na faixa de 4,43 a 12,4 eV (Bora; Mewada, 2017; Paniagua, 2018).

A exposição à luz rompe a ligação do peróxido nos oxidantes, conforme ilustrado na Figura 5, formando espécies reativas de oxigênio ($\text{HO}\cdot$ e $\text{HO}_2\cdot$) nos sistemas UV/ H_2O_2 e UV/ O_3 . Além disso, na presença de UV/PMS ou PDS, são gerados os radicais sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$), os quais são capazes de degradar os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (Rayaroth; Marchel; Boczkaj, 2023).

Figura 5 – Ativação por UV dos oxidantes na remoção de HPAs.



Fonte: Rayaroth; Marchel; Boczkaj, (2023).

A ozonização é um método hábil para degradar hidrocarbonetos e demais contaminantes orgânicos em soluções aquosas. Em pH ácidos, a molécula de O_3 apresenta reações lentas e seletivas, já em pH alcalinos, a molécula de ozônio se decompõe rapidamente em radicais livres de hidroxila, que reagem rapidamente. Isso permite uma rápida oxidação de compostos orgânicos de difícil oxidação em pH básico (Beltrán-Flores *et al.*, 2024).

O processo Fenton é de grande importância no tratamento de poluentes orgânicos. Esse processo consiste na reação de íons ferrosos Fe^{2+} com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para gerar espécies reativas de oxigênio, o que inclui também o radical hidroxila ($HO\bullet$). O íon férrico Fe^{3+} formado pode ser reduzido a Fe^{2+} na presença de H_2O_2 . A relação entre Fe^{2+} , H_2O_2 e o pH inicial da solução afetam a eficiência do processo. Ele pode ser aplicado na faixa de pH 2 a 3, independentemente do composto a ser tratado. O processo Fenton é vigoroso, pois o Fe^{2+} é regenerado durante a reação, podendo também, ser foto reduzido sob ação de luz UV em energia $h\nu$ (eV) quando inserido na reação, chamado de foto-Fenton. As Equações de 1 a 4 mostram as reações que ocorrem durante este processo (Rayaroth; Marchel; Boczkaj, 2023).



O processo Fenton também envolve a reação dos íons ferrosos (Fe^{2+}) e os íons persulfato ($S_2O_8^{2-}$), formando o radical sulfato ($SO_4^{\bullet-}$). Em meio aquoso, estes radicais podem gerar radicais hidroxila. Na presença da radiação ultravioleta ($h\nu$), o persulfato pode ser ativado via processo foto-Fenton, produzindo adicionalmente radicais sulfato. Tanto os radicais sulfato quanto os radicais hidroxila produzidos são responsáveis pela degradação de compostos orgânicos. As Equações de 5 a 8 ilustram as reações que ocorrem no decorrer desse processo (Yang; Zhu; Dionysiou; 2021; Zhang *et al.*, 2020).





Além disso, o processo Fenton pode ser conduzido utilizando o peroximonossulfato (PMS) como agente oxidante que dissociando em água gera ânions monopersulfato (HSO_5^-). Neste caso, são formados tanto radicais hidroxila quanto radicais sulfato, conforme demonstrado nas Equações de 9 a 11 (Elgueta; Vieira, 2025; Oh; Chang; Lim, 2019).



O ultrassom é amplamente usado na remoção de contaminantes orgânicos. Essa técnica produz microbolhas que implodem, resultando em condições extremas que levam à formação de espécies reativas de oxigênio como os radicais instáveis de hidrogênio ($\bullet\text{H}$) e hidroxila ($\text{HO}^{\bullet}$), que são promissores na degradação de contaminantes. As reações que descrevem essas técnicas estão apresentadas nas Equações de 12 a 16 (Rayaroth; Marchel; Boczkaj, 2023).



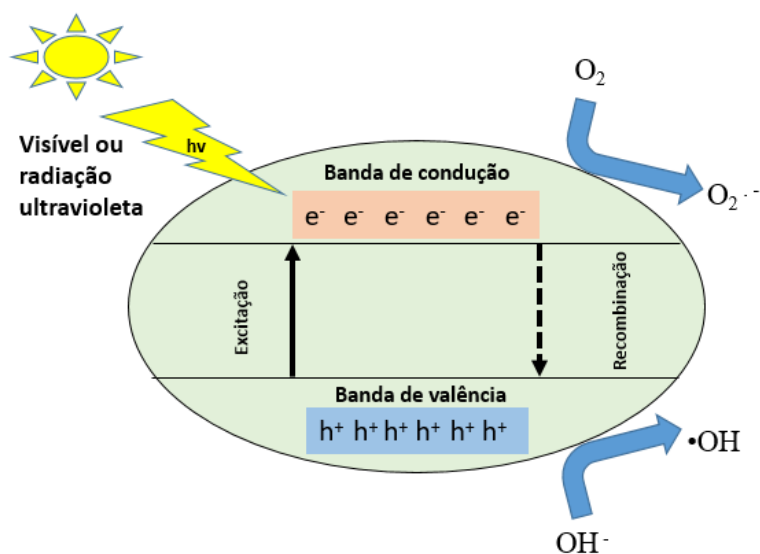
Trabalhos foram encontrados na literatura usando POA em sistema homogêneo na degradação de compostos orgânicos provenientes de indústrias de petróleo. Jiad e Abbar (2023) estudaram o tratamento do efluente de uma refinaria de petróleo a partir dos processos Fenton e sono-Fenton. A dupla obteve uma eficiência de degradação de 85,8% do efluente em apenas 21 min usando uma concentração

de Fe^{2+} de $0,289 \text{ mmol.L}^{-1}$. Testolin *et al.* (2020) investigaram a remediação de água contaminada por resíduos de petróleo por meio do processo Fenton e da ozonização. O processo Fenton obteve um melhor resultado de degradação do contaminante que a ozonização com o tempo de 60 min para ambos. No processo Fenton foi alcançado uma mineralização do carbono orgânico total (COT) dos resíduos de 75% a partir de 20% de H_2O_2 e concentração de 1 mmol.L^{-1} de Fe^{2+} . Já para o processo de ozonização foi obtida apenas 24% de mineralização do COT.

2.3.2 Sistemas heterogêneos

A fotocatalise heterogênea é um dos sistemas heterogêneos POAs mais estudados devido a sua eficiência elevada na degradação de contaminantes orgânicos recalcitrantes, custo baixo e simplicidade de operação. Um catalisador sólido, principalmente um semiconductor, eleva a velocidade de reação fotocatalítica, gerando radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$), a partir da absorção de fótons de energia igual ou maior à energia do *band-gap* do material mediante a excitação de elétrons na radiação ultravioleta e no visível. Isso resulta na geração de um elétron (e^-) na banda de condução (BC) e de uma lacuna (h^+) na banda de valência (BV). A formação do par elétron-lacuna proporciona participação em reações de oxidação com as espécies presentes na reação conforme ilustrado na Figura 6 (Monteiro *et al.*, 2023).

Figura 6 – Mecanismo da fotocatalise heterogênea.



Fonte: adaptado de Monteiro *et al.* (2023).

Diferentemente do processo foto-Fenton homogêneo, o processo foto-Fenton heterogêneo utiliza catalisadores insolúveis durante a reação. Esses fotocatalisadores possuem a vantagem de serem reutilizados, o que não ocorre em sistemas homogêneos (Ramalho *et al.*, 2021).

Zhang *et al.* (2022) investigaram a degradação da quinolina por meio de um processo foto-Fenton heterogêneo com óxidos de perovskita $\text{LaFe}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_3$ combinado com peroxidissulfato (PDS) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Foram alcançados 96,4% de degradação do contaminante inicialmente a 20 mg.L^{-1} em pH 7,3 com $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de PDS. Phan *et al.* (2021) aplicaram o LaFeO_3 na fotodegradação de 20 mg.L^{-1} de fenol ao fazer uso da radiação na região do visível (lâmpada de xenônio 300 W) chegando a 93,4% de degradação em 180 min com 1 g.L^{-1} de catalisador, 10 mmol.L^{-1} de H_2O_2 em pH 5,0.

Materiais empregados na fotocatalise heterogênea, conhecidos como fotocatalisadores heterogêneos serão abordados a seguir. Compreender e estudar esses catalisadores é primordial para alcançar uma eficiência desejada na degradação de compostos orgânicos.

2.4 FOTOCATALISADORES HETEROGÊNEOS

Os fotocatalisadores heterogêneos mais comumente utilizados na degradação de poluentes orgânicos são os semicondutores, como o Fe_3O_4 , o ZnO , o CuO , os metais bimetálicos, TiO_2 puro e combinado com $\text{g-C}_3\text{N}_4$, (Abdallah *et al.*, 2025; Ma *et al.*, 2021). A seguir serão apresentados alguns trabalhos que utilizaram fotocatalisadores heterogêneos na degradação de compostos poluentes oriundos de indústria do petróleo e petroquímicas.

Na degradação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos foram reportados trabalhos como o de Li *et al.* (2023) que desenvolveram o $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CdS}$ para fotocatalise heterogênea. Estes materiais alcançaram eficiências de degradação de 86,4% para o fenantreno e 93,4% para o pireno em pH 5,0 durante 120 min de fotocatalise. Além disso, sua propriedade magnética possibilitou a separação por campo magnético, facilitando a recuperação e reutilização do catalisador. Sliem; Salim, Mohamed (2019) investigaram a degradação do antraceno (23 mg.L^{-1}) a partir

de nanopartículas de óxidos (NiO) e zinco (ZnO) a 55,6 mg.L⁻¹ por meio da fotocatalise heterogênea em luz UV. Os autores obtiveram uma degradação do contaminante de 90% com ZnO em 230 min e 87% com NiO em 50 min de reação.

Amiri *et al.* (2021) estudaram a dessulfurização fotocatalítica do benzotiofeno a partir do catalisador nanoestruturado (Bi(Bi₂S₃)₉I₃)_{2/3}. O grupo obteve uma degradação do contaminante de 92% em 120 min de reação ao fazer uso de luz visível. Kumar *et al.* (2018) sintetizaram os fotocatalisadores WO₃, Fe₂O₃, WO₃/rGO e Fe₂O₃/rGO via método hidrotérmico *in situ*. Os pesquisadores avaliaram a eficiência da fotocatalise para a oxidação simultânea de p-cresol a 20 mg.L⁻¹ e a redução de Cr (VI). Dentre os materiais testados, o WO₃/rGO apresentou o melhor desempenho, alcançando 79% de mineralização do p-cresol em 6 h de reação.

2.4.1 Dióxido de titânio

O dióxido de titânio (TiO₂) é amplamente utilizado como fotocatalisador já que este material apresenta compatibilidade com o meio ambiente, disponibilidade e baixo custo. Porém, esse óxido apresenta uma energia de *band-gap* alta em sua forma anatase (~3,2 eV) e em sua forma rutilo (~3,0 eV), logo o TiO₂ pode ser ativado na região ultravioleta (UV) tornando mais difícil o seu uso na região do visível. Diante deste problema, tem se estudado a inclusão de métodos de introdução de metais/não-metais, deposição de metais nobres, combinação com semicondutores para expandir a aplicabilidade do TiO₂ na faixa de luz visível (Fu *et al.*, 2018).

Trabalhos a seguir apresentam a combinação do dióxido de titânio (TiO₂) com diversos outros materiais fotocatalíticos. Jaiswal *et al.* (2023) investigaram a degradação de p-cresol combinando a biodegradação e fotocatalise heterogênea em reatores de biofilme de leito compactado fotocatalítico. Obtendo-se 98,4% de degradação de 700 mg.L⁻¹ do contaminante em 120 h de tempo de residência. Bai *et al.* (2017) estudaram a degradação do fenantreno, fluorateno e benzo(a)pireno, em concentração inicial de 2 mg.L⁻¹, por meio da fotocatalise heterogênea a partir de compósito de TiO₂ e grafite. Foi obtida 80% de degradação dos HPAs em 2 h.

Os catalisadores heteroestruturados também vêm ganhando a atenção para aplicação da fotocatalise heterogênea. No item a seguir será abordado este tipo de material e sua aplicabilidade na catálise.

2.4.2 Materiais heteroestruturados

Materiais heteroestruturados são formados a partir da combinação de semicondutores distintos criando interfaces conhecidas por heterojunção. Esta técnica tem como objetivo aumentar a fotoatividade de um dado material, já que a separação de elétron-vacância é viável e com excelentes resultados (Deng *et al.*, 2024). A classificação das heteroestruturas pode ser dos tipos I, II e III. Esses diferentes tipos podem variar na eficiência de separação de cargas, o que é primordial para a fotocatalise. O tipo II é o mais eficiente, pois distribui elétrons e vacâncias entre os semicondutores, restringindo a recombinação e potencializando a eficiência. Já nos tipos I e III, a recombinação é maior, diminuindo o desempenho fotocatalítico (Dhilshada; Sem; Chattopadhyaya, 2024).

O nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄) pode ser o semicondutor utilizado nas heterojunções devido a sua capacidade de absorção no visível e ao fato de apresentar uma energia de *band-gap* igual 2,7 eV. Ele pode ser sintetizado por diversas vias (adição de nitrogênio, hidrotérmica e policondensação térmica) possuindo como precursores (tioureia, ureia e melamina) (Camara *et al.*, 2025).

Vários estudos têm investigado o material estruturado g-C₃N₄/TiO₂ devido a sua eficácia no tratamento de efluentes por meio de processos oxidativos avançados, apresentando resultados promissores. Alguns desses trabalhos relatados na literatura estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3 – Resumo de artigos da literatura que estudaram g-C₃N₄/TiO₂ como fotocatalisador.

Material	Poluente	Condições	Resultado	Referência
50% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂	Fenantreno	[pol] ¹ = 5 mg.L ⁻¹ [cat] ² = 1,2 g.L ⁻¹ . Solar	77% em 120 min	Li <i>et al.</i> (2025)
20% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂	Quinolina	[pol] = 10 mg.L ⁻¹ , [cat] = 1,0 g.L ⁻¹ . UV, lâmpada de Hg 300 W	52,1% em 240 min	Chen <i>et al.</i> (2025)
25% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂	Ácido p- toluico	[pol] = 20 mg.L ⁻¹ , [cat] = 0,5 g.L ⁻¹ . Solar (UV-A e UV-B) 300 W	95% em 180 min	Camara <i>et al.</i> (2025)
g-C ₃ N ₄ /TiO ₂	Bisfenol A	[pol] = 20 mg.L ⁻¹ [cat] = 0,4 g.L ⁻¹ . UV-B 306 nm 8W.	70% em 150 min	Abdallah <i>et al.</i> (2025)
g-C ₃ N ₄ /TiO ₂	Naftaleno	[pol] = 5 mg.L ⁻¹ [cat] = 0,05 g.L ⁻¹ . Solar	100% em 120 min	Huang <i>et al.</i> (2024)
30% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂	Rodamina B	[pol] = 10 mg.L ⁻¹ , [cat] = 0,8 g.L ⁻¹ . Solar	97% em 150 min	Deng <i>et al.</i> (2024)
g- C ₃ N ₄ /Ag/TiO ₂	Azo tartrazina	[pol] = 10 mg.L ⁻¹ [cat] = 0,3 g.L ⁻¹ . Solar, lâmpada de Xe 300 W.	91% em 180 min	Ratshiedana <i>et al.</i> (2024)
g-C ₃ N ₄ /TiO ₂	Paracetamol	pH 5,0, [pol] = 10 mg.L ⁻¹ , [cat] = 2 g.L ⁻¹ Ultravioleta 9W 365 nm	100% em 150 min	Isa <i>et al.</i> (2024)

Fonte: o Autor (2025).

Este trabalho se diferencia do estudo de Chen *et al.* (2025) por utilizar 25% g-C₃N₄/TiO₂ sintetizado a partir de TiO₂ P25 e g-C₃N₄ obtido por policondensação térmica da ureia, enquanto os compósitos 20 e 96% g-C₃N₄/TiO₂ do estudo anterior

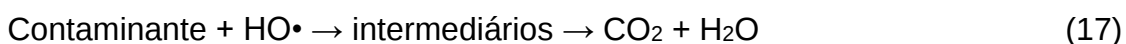
¹ [pol] representa a concentração de poluente em mg.L⁻¹

² [cat] representa a concentração de catalisador em g.L⁻¹

foi preparado por meio do TiO₂ anatase e melamina. Além do mais, o foco deste trabalho foi na degradação da quinolina em maior concentração (20 mg.L⁻¹), com caracterizações adicionais (TG/DTG, DSC, DRS) não abordados na pesquisa anterior. Outro contraste importante é no uso da fonte de irradiação: onde Chen *et al.* (2025) utilizaram radiação ultravioleta (UV) e neste trabalho foi empregado a luz policromática (UV-A, UV-B e visível), que é mais representativa nas condições reais de iluminação solar.

2.5 MODELO CINÉTICO

A degradação completa de um composto orgânico por meio da fotocatalise tem como produtos o dióxido de carbono (CO₂) e água (H₂O), conforme a Equação 17. Essa equação pode ser representada de forma geral (Equação 18) com velocidade de reação (*r*) para as concentrações de A (C_A) e B (C_B) em mol.L⁻¹, e constante de velocidade (*k*) em min⁻¹, conforme descrita na Equação 19 (Bora; Mewada, 2017).



$$r = \frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B \quad (19)$$

Porém, a velocidade de reação de primeira ordem (Equação 19) não se aplica a fotocatalise heterogênea para soluções não diluídas, uma vez que é necessário considerar o fenômeno de adsorção/dessorção e reação na superfície do catalisador (Bora; Mewada, 2017; Herrmann, 1999). Com frequência, a cinética de fotodegradação de um composto com presença de um catalisador sólido obedece ao modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (Bora; Mewada, 2017). Este modelo envolve a adsorção de oxidante e redutor na superfície do catalisador (Equação 20), formando uma monocamada na interface, e as duas espécies, determinam a taxa da reação cinética L-H na fotocatalise abrangendo tanto o fenômeno da adsorção quanto a cinética da reação (Bora; Mewada, 2017; Prins, 2018).

$$r = -\frac{d[\text{red}]}{dt} = -\frac{d[\text{oxi}]}{dt} = k\Theta_{\text{red}}\Theta_{\text{oxi}} \quad (20)$$

$$\Theta_{\text{red}} = \frac{K_{\text{red}}C_{\text{red}}}{K_{\text{red}}C_{\text{red}}+1} \quad (21)$$

$$\Theta_{\text{oxi}} = \frac{K_{\text{oxi}}C_{\text{oxi}}}{K_{\text{oxi}}C_{\text{oxi}}+1} \quad (22)$$

Sendo: Θ_{red} = fração do doador de elétrons adsorvido na superfície do catalisador redutor, no caso o contaminante A e Θ_{oxi} = fração do oxidante que aceita elétrons adsorvido.

Para a fotodegradação de um contaminante A utilizando um catalisador sólido tem-se (Equação 23):

$$r = k\Theta_A\Theta_B \quad (23)$$

Para um líquido puro: $\Theta_{\text{oxi}} = \Theta_B = 1$, pela lei de Henry $\Theta_{\text{oxi}} = \text{constante}$

Temos então a taxa de reação (Equação 24) será:

$$r = k'\Theta_A = k' \frac{K_A C_A}{K_A C_A + 1}, \text{ onde } k' = k\Theta_B \quad (24)$$

Em que: k' é a constante cinética e K_A é a constante de equilíbrio adsorção/dessorção de A em L.mmol^{-1} .

Ao substituir os termos da Equação 24 por estes: k_{LH} = constante cinética de Langmuir-Hinshelwood ($\text{mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$), K_L = constante de equilíbrio adsorção/dessorção (L.mmol^{-1}), r_0 e C_0 = velocidade de reação e as concentrações iniciais (mmol.L^{-1}), obtém-se o modelo de Langmuir-Hinshelwood (Equação 25) e sua forma linearizada (Equação 26).

$$r_0 = \frac{k_{\text{LH}}K_L C_0}{1+K_L C_0} \quad (25)$$

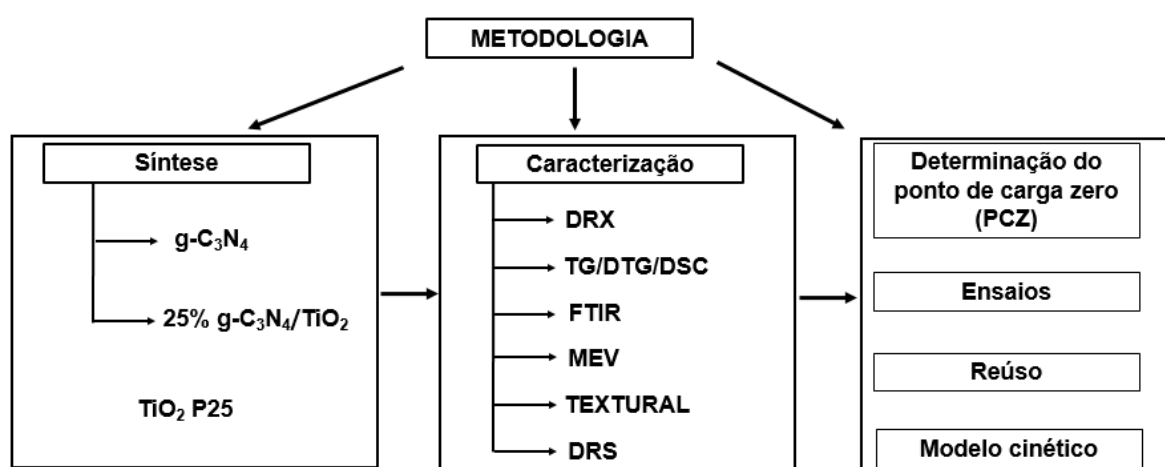
$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_{\text{LH}}K_L} \frac{1}{C_0} + \frac{1}{k_{\text{LH}}} \quad (26)$$

O modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, quando aplicado a concentrações iniciais com soluções diluídas inferiores $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, descreve reações de primeira ordem (Amoli-Diva; Anvari; Sadighi-Bonabi, 2019). Por outro lado, para concentrações superiores a $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, a taxa de reação atinge um valor máximo, caracterizando uma reação de ordem zero (Herrmann, 1999).

3 METODOLOGIA

Neste tópico estão descritos a metodologia da síntese adotada na preparação dos materiais heteroestruturados, a caracterização deles via TG/DTG/DSC, DRX, FTIR, MEV, adsorção e dessorção de N_2 e DRS, as condições utilizadas para a fotodegradação do composto modelo quinolina, o reúso do catalisador e estudo cinético. A Figura 7 mostra a metodologia de forma simplificada utilizada neste trabalho.

Figura 7 – Metodologia simplificada.



Fonte: o Autor (2025).

3.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES

A preparação do $g-C_3N_4$ e sua combinação na proporção de 25% com TiO_2 P25 são descritas em detalhes neste tópico.

3.1.1 Síntese $g-C_3N_4$

A síntese do $g-C_3N_4$ foi realizada via policondensação térmica da ureia, adaptada do procedimento descrito por Camara *et al.* (2025). Inicialmente, a massa de 50 g de ureia (CH_4N_2O , Vetec, $\geq 99,9\%$) foram pesada e transferida para um cadinho de porcelana com capacidade de 60 mL. Diferentemente do método original, o cadinho foi colocado diretamente no forno mufla, dispensando o uso de um vaso de pirólise. O material foi submetido a aquecimento sob taxa de $15^\circ C \cdot min^{-1}$ até a

temperatura de 520°C, permanecendo nesta temperatura por 3 h. Após este período, o material foi resfriado naturalmente até 30°C.

3.1.2 Síntese de 25% g-C₃N₄/TiO₂

O fotocatalisador g-C₃N₄/TiO₂ foi preparado na proporção de 25% de g-C₃N₄ em relação a quantidade mássica de TiO₂ P25 (Degussa, 70% anatase e 30% rutilo). Esta relação foi selecionada por apresentar o melhor desempenho na degradação de ácido p-toluico, frente a outras composições avaliadas conforme reportado por Camara *et al.* (2025). Além disso, este material apresentou vantagem de ser facilmente recuperado via centrifugação, diferentemente do TiO₂ P25. Para a síntese, uma quantidade correspondente a 25% de g-C₃N₄ e 75% de TiO₂ foram misturados mecanicamente e dispersados 60 mL de metanol (CH₃OH, Sigma Aldrich, ≥ 99,0 %). A suspensão foi submetida a ultrassonificação a 40 kHz por 30 min. A suspensão final foi submetida a aquecimento a uma temperatura de 80°C a fim de evaporar todo o metanol presente. Finalmente, o material misto foi calcinado em forno mufla a uma taxa de aquecimento 10°C.min⁻¹ até a temperatura de 300°C por 1 h (Camara *et al.*, 2025).

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A caracterização de catalisadores é essencial para avaliar propriedades estruturais, morfológicas e químicas, correlacionando-as à eficiência fotocatalítica. A seguir, estão descritas as metodologias utilizadas.

3.2.1 Análise termogravimétrica e calorimétrica exploratória diferencial

A análise dos eventos térmicos foi conduzida em equipamento *NETZSCH STA 449 JUPITER*. Foram pesados 5 mg de material, ao qual foi acondicionado em cadinho de alumina e posicionado na termobalança. O programa de aquecimento consistiu em uma rampa de 10°C.min⁻¹, partindo de 30°C até 900°C, sob atmosfera de ar sintético com vazão de 50 mL.min⁻¹.

3.2.2 Análise por difração de raios X

A técnica de análise de DRX foi realizada em difratômetro *RIGAKU SMARTLAB SE*, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ com comprimento de onda de 0,15406 nm. Os parâmetros operacionais como a tensão e a corrente foram fixados, respectivamente em 40 kV e 30 mA. Os difratogramas foram obtidos na faixa angular (2θ) entre 3 e 80°, com passo de 0,02° e velocidade de varredura de 2°.min⁻¹.

3.2.3 Análise por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

A análise de FTIR foi realizada em um espectrofotômetro *PERKIN ELMER SPECTRUM 400* com módulo ATR (*Attenuated Total Reflectance*), com 20 varreduras no intervalo de número de onda de 4000 a 600 cm⁻¹. Para a análise, pequenas quantidades dos materiais foram posicionadas na janela de diamante do módulo ATR, permitindo que a radiação infravermelha incidisse sobre a amostra. Os espectros das bandas características foram obtidos por meio do processamento do sinal resultante da interação entre radiação e amostra, no modo de transmitância, utilizando a transformada de Fourier.

3.2.4 Análise por microscopia eletrônica de varredura

A análise da morfologia dos materiais foi conduzida utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da *TESCAN MIRA 3*, operando com uma tensão de aceleração de 15 keV. Antes da análise, os fotocatalisadores foram submetidos a um processo de metalização com uma fina camada de ouro, garantido a condutividade necessária para a obtenção de imagens de alta resolução.

3.2.5 Análise textural

Derivado da teoria de Langmuir, o método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) pressupõe a formação ideal de uma monocamada de moléculas de gás adsorvidas na superfície do material, sendo amplamente utilizado na caracterização textural dos catalisadores (Ambroz *et al.*, 2018). A avaliação da área superficial específica e do diâmetro dos poros foi realizada com o equipamento ASAP 2420 V.202, utilizando gás N₂ a 77,3 K e para análise os materiais foram submetidos a um pré-tratamento in-situ sob vácuo a 300°C por 24 h.

3.2.6 Análise por espectroscopia de reflectância difusa

As transições eletrônicas e a energia de *band-gap* podem ser determinadas, a partir dos dados de absorção de luz no espectro UV-visível, através da aplicação da função de Kubelka-Munk combinada ao método de Tauc, conforme descrito na Equação 27 (Klein *et al.*, 2023).

$$\alpha(E)h\nu = A(h\nu - E_g)^2 \quad (27)$$

Sendo que $\alpha(E)$ é o coeficiente de absorção; h é a constante de Planck; ν é a frequência de vibração (cm⁻¹); A é a constante de proporcionalidade e E_g é energia de *band-gap* (eV).

A análise de absorção de luz e a determinação das energias de *band-gap* dos materiais sintetizados foram realizadas utilizando um espectrofotômetro UV – 2450 da marca SHIMADZU. O equipamento estava equipado com uma esfera de integração para análise de reflectância difusa, operando na faixa de comprimento de 190 a 800 nm.

3.3 VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS

Sete soluções estoques de quinolina (C₉H₇N, 97% de pureza, P.A., ACS Científica) foram preparadas em água Milli-Q, com concentração inicial de 30 mg.L⁻¹. A partir dessas soluções, foram realizadas diluições para obter concentrações de 1,

2, 5, 10, 15, 20 e 25 mg.L⁻¹, que foram analisadas em um cromatógrafo a líquido de alta eficiência (CLAE) *VARIAN PROSTAR* com uma coluna C18 de 30 cm de comprimento, utilizando uma fase móvel com solução de 70% de acetonitrila e 30% de água acidificada com ácido acético a 10% (v/v). A temperatura do forno foi mantida em 40°C, enquanto o detector UV foi configurado para um comprimento de onda de 313 nm, conforme Zhang *et al.* (2020), com um tempo de análise de 5 min. Os parâmetros analíticos, incluindo a linearidade, foram avaliados com base no coeficiente de correlação (r) e no gráfico de resíduos, garantindo o ajuste dos dados à regressão linear.

A exatidão do método analítico foi avaliada por meio de ensaios de recuperação do analito em triplicata, utilizando a Equação 28, adaptada de Shehata *et al.* (2023). Para isso, 2,0 mL das soluções-padrão de concentrações de 1, 5, 15 e 25 mg.L⁻¹ foram misturados a 2,0 mL de soluções estoques de 2 mg.L⁻¹ codificadas por 1_2, 5_2, 15_2 e 25_2, respectivamente.

$$R (\%) = \frac{C_{REAL}}{C_{TEÓRICO}} \times 100 \quad (28)$$

Em que C_{REAL} representa a concentração experimental do padrão adicionado em mg.L⁻¹ calculado a partir da equação da reta obtida na linearidade e C_{TEÓRICO} representa a concentração teórica esperada do padrão adicionado em mg.L⁻¹.

A avaliação da precisão foi realizada calculando o desvio padrão relativo (Equação 29), com base no desvio padrão absoluto (DPA) em relação à média ($\bar{x}$). Os limites de quantificação (LQ) e de detecção (LD) foram determinados conforme as Equações 30 e 31.

$$DPR (\%) = \frac{DPA}{\bar{x}} \times 100 \quad (29)$$

$$LQ = 10 \times \frac{s}{a} \quad (30)$$

$$LD = 3,3 \times \frac{s}{a} \quad (31)$$

Sendo: a = coeficiente angular; s = desvio padrão e DPR = desvio padrão relativo ou coeficiente de variação.

Por fim, aplicou-se o teste de Grubb's para valores mínimos (Equação 32) e máximos (Equação 33).

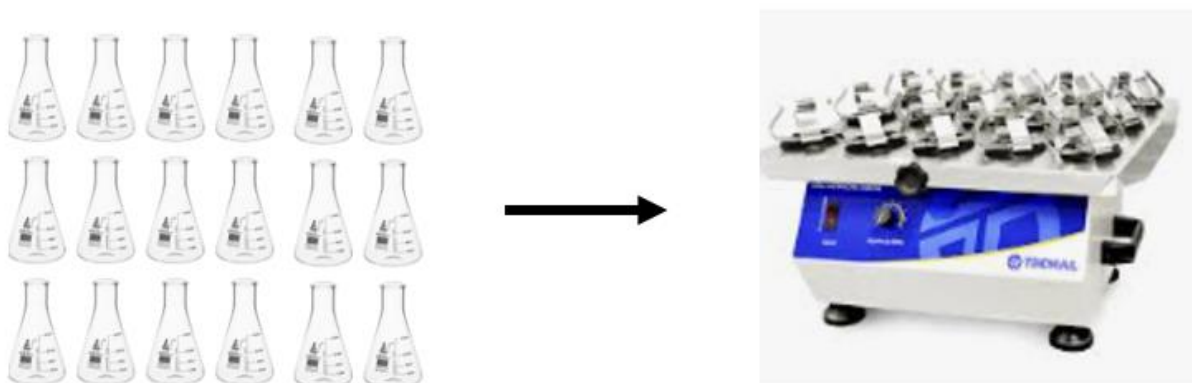
$$G_{\min} = \frac{\bar{x} - x_{i,\min}}{s} \quad (32)$$

$$G_{\max} = \frac{x_{i,\max} - \bar{x}}{s} \quad (33)$$

3.4 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO

Para determinar o ponto de carga zero, foram adicionados 0,05 g dos catalisadores (25% g-C₃N₄/TiO₂, TiO₂ P25 e g-C₃N₄) em 18 frascos contendo 25 mL da solução padrão de cloreto de sódio (NaCl) a 0,1 mol.L⁻¹, que foram vedados para evitar a entrada de CO₂. Em seguida, foram adicionadas quantidades necessárias de ácido clorídrico (HCl) a 0,1 mol.L⁻¹ e hidróxido de sódio (NaOH) a 0,1 mol.L⁻¹ para ajustar o pH das soluções para os valores de 2, 4, 6, 8, 10 e 12 e mantidas sob agitação por 24 h a 27°C, segundo ilustra a Figura 8.

Figura 8 – Metodologia da determinação do ponto de carga zero.



Fonte: o Autor (2025).

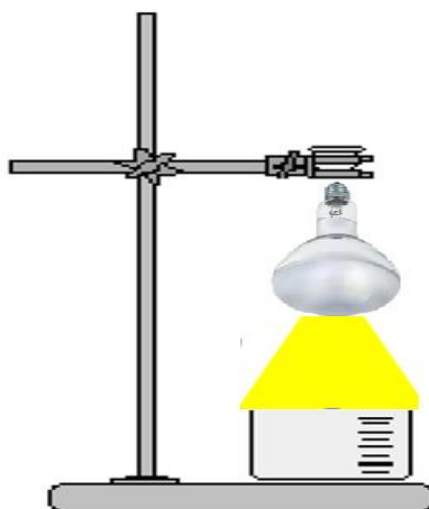
Após este período, as amostras foram filtradas para remover qualquer impureza residual. Em seguida, os valores de pH de equilíbrio foram medidos.

3.5 ENSAIOS

Os ensaios de degradação foram realizados utilizando 200 mL de uma solução de composto modelo quinolina com concentração de 20 mg.L^{-1} . Inicialmente, a etapa de adsorção dos contaminantes foi realizada em condições de ausência de luz, a 27°C , em $\text{pH} \sim 6,0$, e presença de catalisadores sintetizados, sob agitação constante de 400 rpm em um agitador magnético, por 30 min em reator batelada de 500 mL de capacidade. Em seguida, o sistema foi oxigenado com o auxílio de uma bomba de aquário.

Os testes de degradação foram realizados sob irradiação de uma fonte de luz LED violeta ($\lambda = 415 \text{ nm}$) posicionada a 6,5 cm da superfície do líquido, mantendo-se a temperatura de 27°C e pH de $6,1 \pm 0,3$. Além da luz LED, também foi utilizada uma fonte de radiação policromática ($315 < \lambda < 700 \text{ nm}$), proveniente de uma lâmpada OSRAM E27 (UVA-UVB-Visível) de 300 W, que simula a luz solar, durante 90 min a 35°C e $\text{pH} 6,1 \pm 0,3$ (Figura 9). Esta lâmpada foi posicionada a uma distância de 20 cm da superfície do líquido, resultando em uma irradiância de $4,6 \text{ mW.cm}^{-2}$. A irradiância da fonte de luz policromática foi medida com um espectrorradiômetro medidor de luz ultravioleta modelo MRU-201, com faixa de varredura de 290 a 390 nm (UV-A e UV-B).

Figura 9 – Esquema do reator com radiação de lâmpada OSRAM E27.



Fonte: o Autor (2025).

Todos os experimentos foram realizados em duplicata utilizando fotocatalisador heteroestruturado (25% g-C₃N₄/TiO₂), o TiO₂ P25 e o g-C₃N₄ em concentrações de 0,5 g.L⁻¹. Testes fotólise (ação somente da luz) foram realizados também em duplicata por 90 min, bem como testes de adsorção no escuro por 120 min. Em ambos os testes, as amostras foram coletadas em intervalos de 30 min.

Foram retiradas alíquotas de 4 mL do volume reacional, nos tempos de 0, 30, 60 e 90 min. Em seguida, o catalisador em suspensão foi recuperado utilizando um sistema de filtração a vácuo, com membrana filtrante milipore 0,45 µm. As amostras foram analisadas em um cromatógrafo a líquido de alta eficiência (CLAE) equipado com detector UV ajustado para um comprimento de onda de 313 nm.

3.6 TESTES DE REÚSO

Para avaliar a eficiência de reúso do catalisador, foram realizados testes sucessivos de fotocatalise com g-C₃N₄ sob luz LED violeta e com o compósito 25% g-C₃N₄/TiO₂ sob luz policromática (conforme o item 3.5). Após a primeira reação, o catalisador foi separado da solução de quinolina por centrifugação a 5000 rpm na centrífuga QUIMIS Q222T2 por 5 min, e alíquotas de 20 mL foram coletadas para análise. Em seguida, o material recuperado foi reutilizado em uma nova amostra do contaminante, permitindo a realização de um novo ciclo catalítico.

Este procedimento foi repetido até que a recuperação de uma quantidade suficiente de catalisador se tornasse inviável devido a perdas mecânicas durante a separação do material ao longo dos ciclos. As alíquotas coletadas em cada etapa foram analisadas por um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE), permitindo monitorar a degradação da quinolina ao longo de sucessivos ciclos de reúso.

3.7 MODELO CINÉTICO

A cinética de reação foi investigada utilizando os modelos de pseudo-primeira ordem, obtidos pela combinação das Equações 19 com 24, e o modelo de Langmuir-Hinshelwood (Equação 25). Os parâmetros cinéticos foram determinados por meio da

resolução das equações diferenciais na linguagem de programação *Python*, o que permitiu a modelagem matemática e o ajuste preciso dos dados experimentais. A utilização deste método, possibilitou uma análise aprofundada da velocidade da reação, incluindo a obtenção das constantes cinéticas para o modelo de pseudo-primeira ordem, bem como das constantes cinéticas e de adsorção para o modelo de Langmuir-Hinshelwood. Além disso, foi possível avaliar a influência das condições experimentais na eficiência da fotocatalise.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este tópico apresenta a caracterização dos materiais sintetizados, a validação de métodos analíticos da quinolina por CLAE e os resultados de testes de fotodegradação deste contaminante. Além do mais, aborda a análise cinética das reações de degradação e a avaliação estabilidade ao longo de vários ciclos de reúso.

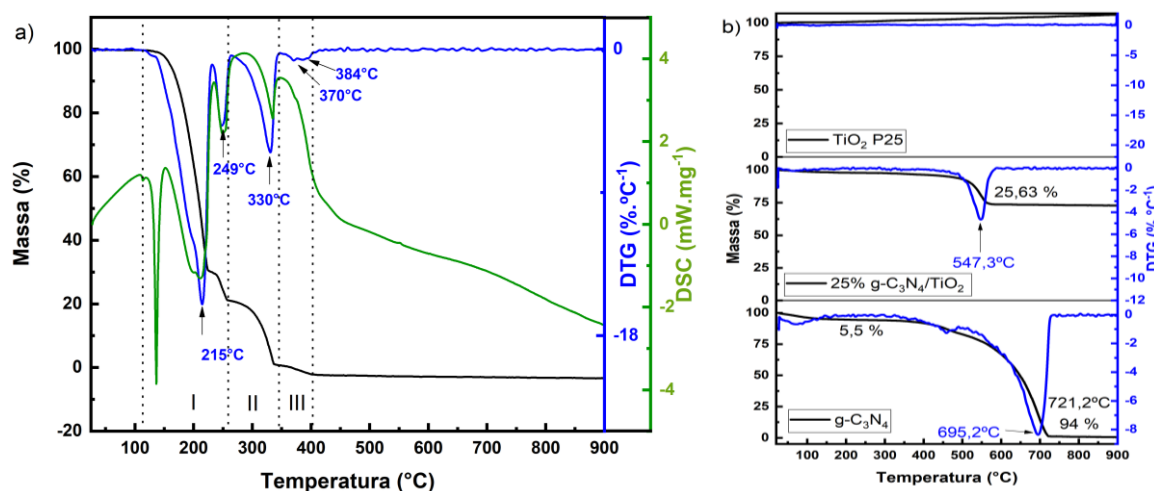
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Nesta seção, estão apresentados os dados de caracterização dos materiais desenvolvidos neste estudo. Estes resultados fornecem uma análise detalhada das propriedades dos catalisadores, que são informações essenciais para compreender e otimizar seu desempenho em aplicações fotocatalíticas.

4.1.1 Análise termogravimétrica e calorimétrica exploratória diferencial

A Figura 10 apresenta os termogramas da ureia (Figura 10a)), precursor essencial para a síntese do g-C₃N₄, bem como do TiO₂ P25 comercial, do compósito 25% g-C₃N₄/TiO₂ e do g-C₃N₄ sintetizado (Figura 10b)).

Figura 10 – Termogramas a) Curvas TG (preto), DTG (azul) e DSC (verde) da ureia Vetec e b) Curvas TG (preto) e DTG (azul) em atmosfera de ar, dos materiais TiO₂ P25, 25% g-C₃N₄/TiO₂ e g-C₃N₄.



Fonte: o Autor (2025).

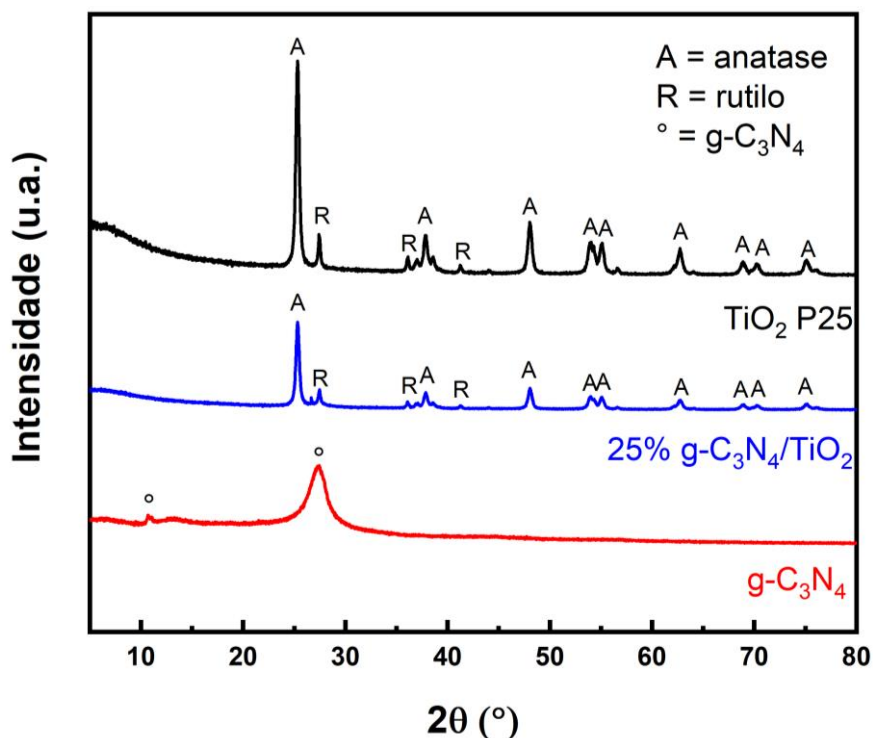
Na Figura 10a), a curva de DSC evidencia o comportamento endotérmico da ureia, com um pico acentuado em 133°C correspondente a sua fusão (Tischer *et al.*, 2019). Na etapa I (112 – 257°C), verificou-se a formação de ácido cianúrico e biureto, com pico máximo de DTG a 215°C e perda de massa de 68,8%. Na etapa II (257 – 344°C), ocorre a decomposição do ácido cianúrico, com pico de DTG a 330°C e perda de massa de 23%. Este processo corresponde à decomposição de ácido cianúrico em ácido ciânico, acompanhada pela liberação de gás carbônico. Na etapa III (344 – 401°C), há decomposição do ácido cianúrico residual, e acima de 500°C ocorre a policondensação da tri-s-triazina para formar g-C₃N₄. Este processo não apresenta perda de massa significativa, pois se trata de um rearranjo molecular (Alaghmandfard; Ghandi, 2022).

Na Figura 10b), observa-se que o TiO₂ P25 apresenta a curva TG termicamente estável. No compósito 25% g-C₃N₄/TiO₂, a curva TG indica perda de massa de 25,6%, correspondente à combustão do g-C₃N₄, confirmando que a composição teórica de 25% de g-C₃N₄ no compósito foi efetivamente obtida. Por sua vez, o g-C₃N₄ puro exibe um único evento térmico significativo, caracterizado por uma perda de massa de 94% entre 450 e 721°C, associada ao colapso estrutural e a combustão do material. Além disso, na amostra 25% g-C₃N₄/TiO₂ a temperatura de combustão do g-C₃N₄ foi menor à do material puro, indicando um efeito catalítico do TiO₂ na decomposição térmica (Lee *et al.* 2021).

4.1.2 Análise por difração de raios X

A Figura 11 apresenta os difratogramas dos catalisadores TiO₂ P25, g-C₃N₄, obtido a partir da policondensação térmica da ureia e do compósito 25% g-C₃N₄/TiO₂ sintetizado.

Figura 11 – Difratoograma dos catalisadores TiO₂ P25, 25% g-C₃N₄/TiO₂ e g-C₃N₄.



Fonte: o Autor (2025).

A análise de difração de raios X (Figura 11) revelou que o TiO₂ P25 apresenta um alto grau de cristalinidade. Foram identificados picos característicos da fase anatase (JCPDS n°. 084-1285) em $2\theta = 25,1^\circ, 37,6^\circ, 47,8^\circ, 53,7^\circ, 54,7^\circ, 62,5^\circ, 68,7^\circ, 70,1^\circ$ e $74,9^\circ$, correspondentes aos planos cristalográficos (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) e (215), respectivamente. Além disso, foram observados picos da fase rutilo (JCPDS n°. 079-5029) em $2\theta = 27,2^\circ, 35,9^\circ$ e $41,0^\circ$ associados aos planos cristalográficos (110), (101) e (111), respectivamente (Reli *et al.* 2016).

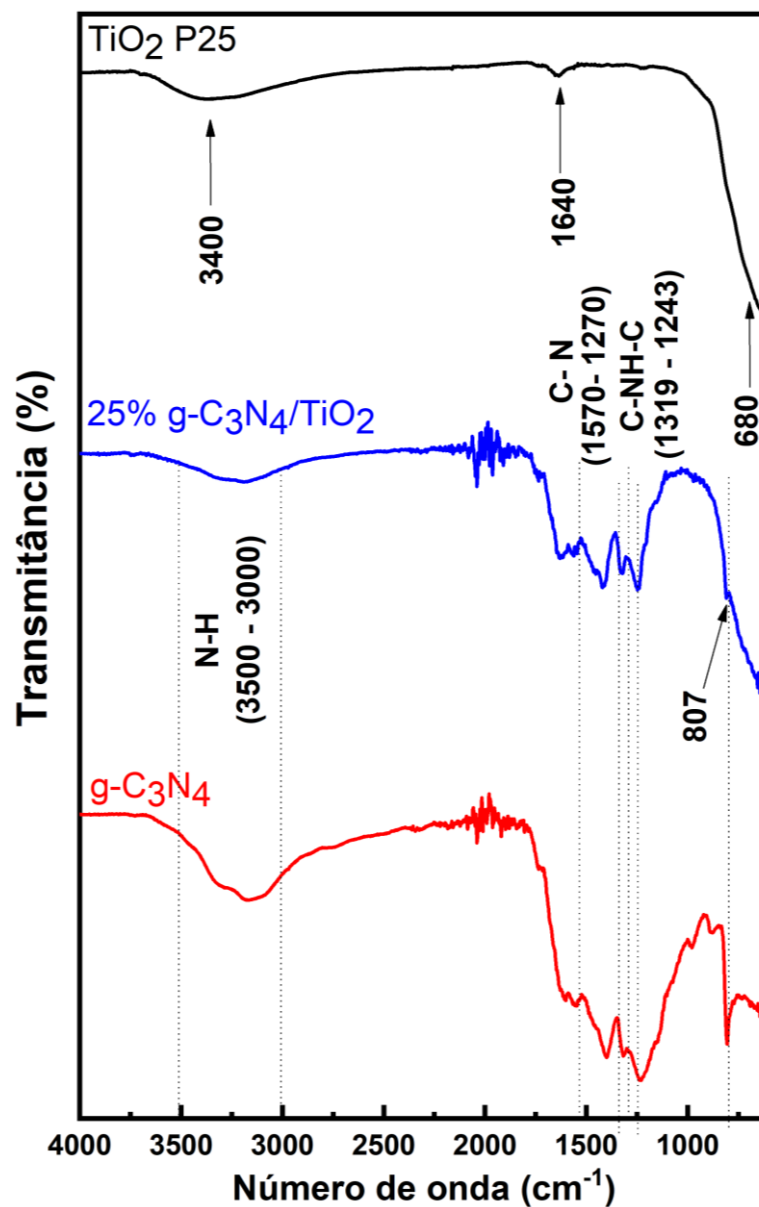
O g-C₃N₄ apresentou dois picos característicos, conforme o padrão JCPDS n°. 87-1526 em $2\theta = 13,0^\circ$ e $27,1^\circ$, correspondentes aos planos cristalográficos (100) e (002), respectivamente. O plano (100) está relacionado ao arranjo dos anéis da tri-s-triazina, enquanto o plano (002) está associado ao empilhamento planar de átomos de carbono e nitrogênio em estruturas aromáticas (Abdallah *et al.*, 2025).

O difratograma do compósito 25% g-C₃N₄/TiO₂, indicou a presença das fases características do TiO₂ P25, não sendo observados efeitos decorrentes da presença do g-C₃N₄ o que pode estar relacionado a sua baixa proporção no material.

4.1.3 Análise por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

A Figura 12 apresenta os espectros na região do infravermelho referentes aos materiais analisados.

Figura 12 – Espectros FTIR dos catalisadores TiO_2 P25, 25% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ e $\text{g-C}_3\text{N}_4$.



Fonte: o Autor (2025).

A análise dos espectros na região do infravermelho (Figura 12) para o TiO₂ P25 revelou presença de moléculas de água adsorvidas na superfície do material, evidenciada por uma banda larga em aproximadamente 3400 cm⁻¹. Também foram identificados grupos hidroxila (HO-) na região de 1640 cm⁻¹ e bandas relacionadas a estiramentos na ligação entre titânio e oxigênio (Ti-O-Ti) em cerca de 680 cm⁻¹ (Wang *et al.*, 2022).

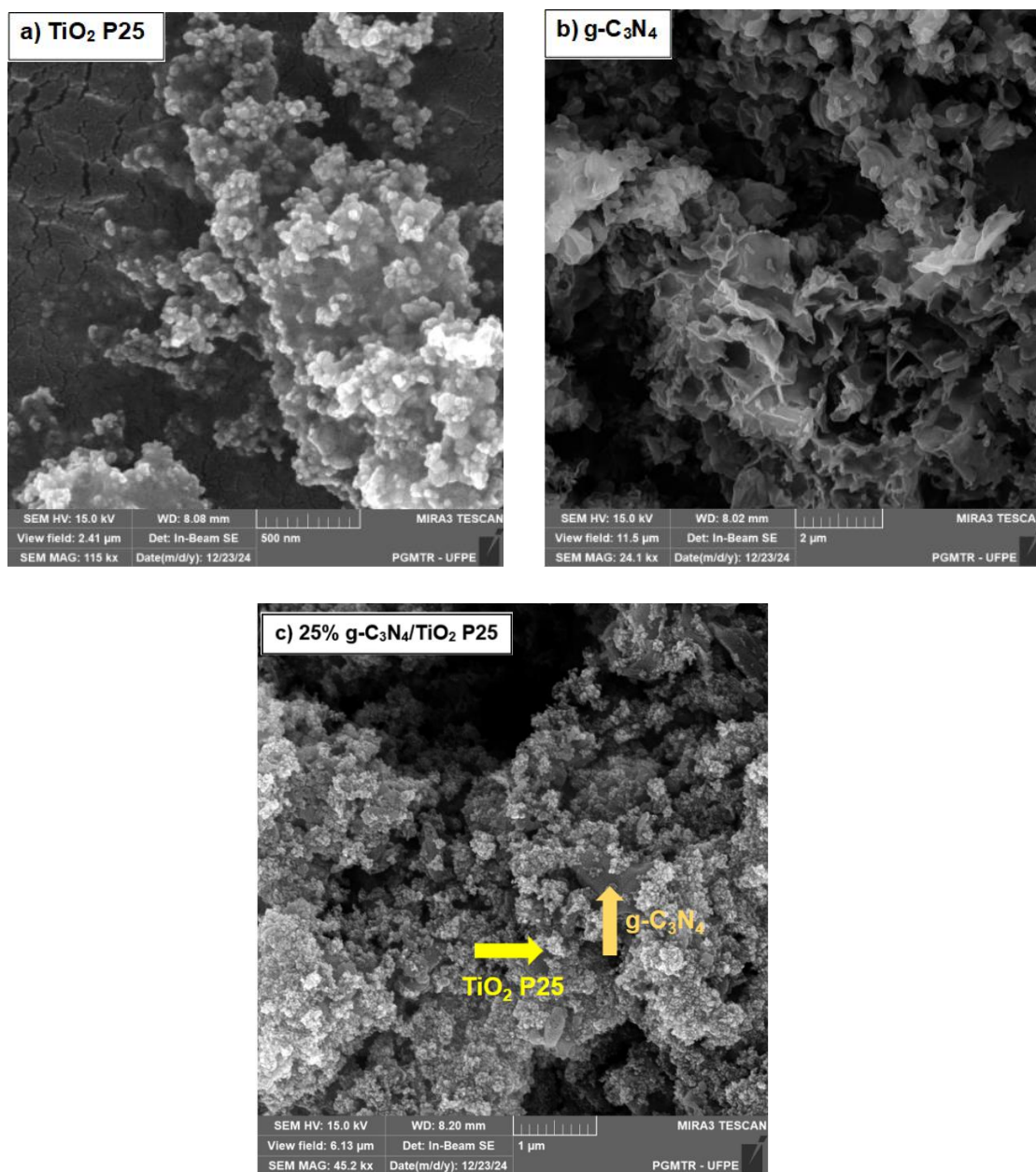
Para o g-C₃N₄, foram observadas bandas largas referentes ao grupo (N-H) na região entre 3000 a 3500 cm⁻¹, além de bandas agrupadas entre 1270 e 1570 cm⁻¹, correspondentes a alongamentos de aromáticos heterocíclicos (C-N). As bandas atribuídas a ligações (C-NH-C) foram identificadas na região entre 1243 e 1319 cm⁻¹, enquanto as vibrações da estrutura da s-triazina foram encontradas em cerca de 807 cm⁻¹ (Li *et al.*, 2025; Wang *et al.*, 2022).

Foram observadas bandas no compósito 25% g-C₃N₄/TiO₂ semelhantes as características do g-C₃N₄, com leve alargamento da banda em 3400 cm⁻¹. Além disso, foi observada uma banda em torno de 680 cm⁻¹ que ocorre em decorrência da presença do TiO₂, como discutido acima.

4.1.4 Análise por microscopia eletrônica de varredura

A Figura 13 apresenta as microscopias obtidas para o TiO₂ P25 (Figura 13a)), do g-C₃N₄ puro (Figura 13b)) e do compósito 25% g-C₃N₄/TiO₂ (Figura 13c)).

Figura 13 – Imagens de MEV a) TiO_2 P25, b) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ e c) 25% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$.



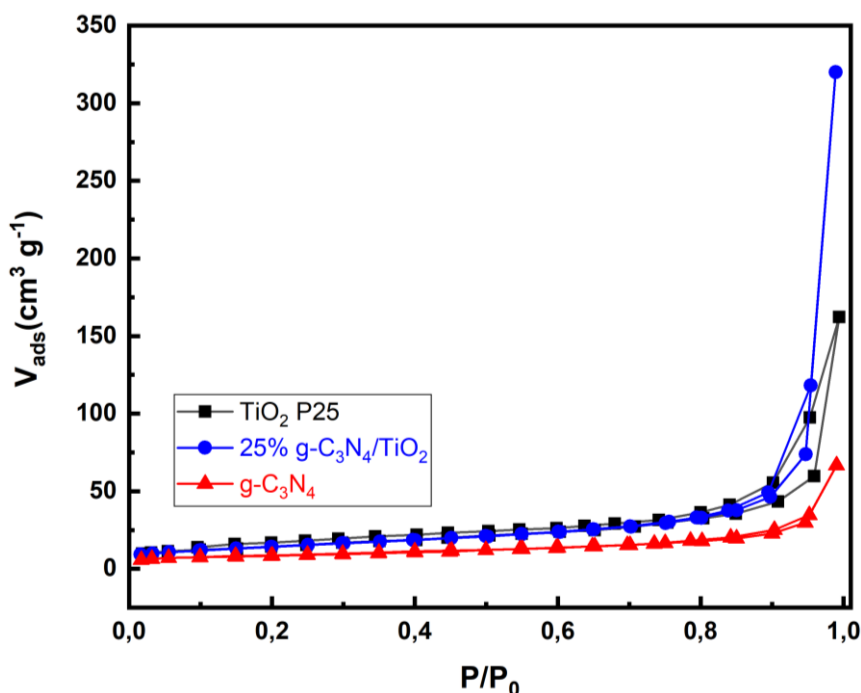
Fonte: o Autor (2025).

Na micrografia apresentada na Figura 13a), referente ao TiO_2 P25, observa-se a presença de aglomerados formados por nanopartículas. A Figura 13b), correspondente ao $\text{g-C}_3\text{N}_4$ puro, revela a formação de estruturas lamelares de formato irregular, caracterizadas por camadas sobrepostas e aglomeradas de placas bidimensionais (Deng *et al.*, 2024). Por fim, na Figura 13c), relativa ao compósito 25% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$, mostra que as partículas de TiO_2 P25 estão depositadas sobre a superfície do $\text{g-C}_3\text{N}_4$, evidenciando uma clara interação entre os materiais.

4.1.5 Análise textural

A Figura 14 exibe as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para os materiais estudados.

Figura 14 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ dos catalisadores TiO₂ P25, 25% g-C₃N₄/TiO₂ e g-C₃N₄.



Fonte: o Autor (2025).

Na Figura 14, os fotocatalisadores estudados exibem misturas de isotermas do tipo III e V segundo a IUPAC, típicas de materiais mesoporosos apresentando um pequeno *loop* de histerese em pressões relativas mais alta. Estas isotermas são caracterizadas por adsorção em multicamadas e condensação capilar. Além disso, apresentam laços de histerese H3, associados a poros com formato de fenda e partículas com morfologia de placas (Ambroz *et al.*, 2018, Yuan; Yao, 2023).

A Tabela 4 apresenta valores de área específica calculados pelo método BET, o volume e o diâmetro de poro para o TiO₂ P25, g-C₃N₄ e o compósito 25% g-C₃N₄/TiO₂. Estes dados possibilita uma comparação entre os materiais.

Tabela 4 – Área superficial, volume e diâmetro de poro dos fotocatalisadores.

Material	Área superficial (m ² .g ⁻¹)	Volume de poro (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro de poro (Å)
TiO ₂ P25	52,0	0,24	100,0
25% g-C ₃ N ₄ /TiO ₂	51,4	0,50	115,4
g-C ₃ N ₄	30,5	0,10	66,9

Fonte: o Autor (2025).

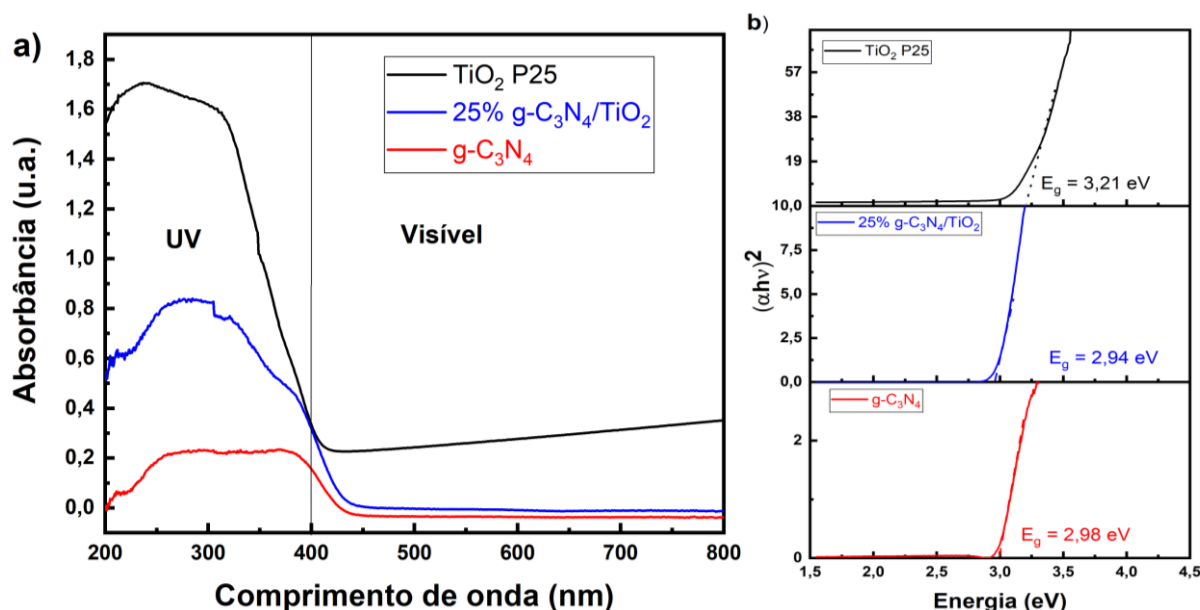
Conforme apresentado na Tabela 4, o g-C₃N₄ mostra valores inferiores para os três parâmetros investigados em comparação aos demais fotocatalisadores. Apesar de o TiO₂ P25 e o compósito contendo 25% de g-C₃N₄ possuírem áreas superficiais semelhantes, o compósito apresenta aproximadamente o dobro do volume de poros e um diâmetro de poros maior em relação ao TiO₂ P25. Esta diferença pode ser atribuída ao processo de esfoliação ultrassônica que o g-C₃N₄ é submetido no momento da dispersão dos materiais em metanol para a formação das heterojunções.

Durante a esfoliação térmica e ultrassonificação do g-C₃N₄, suas folhas finas podem se inserir nos espaços interpartículas do TiO₂, alterando a organização de suas partículas. Este fenômeno acarreta em um aumento no volume de poros do compósito sem provocar alterações significativas na área superficial, o que explica as diferenças observadas nos parâmetros texturais dos materiais sintetizados.

4.1.6 Análise por espectroscopia de reflectância difusa

A Figura 15a) apresenta os espectros dos materiais obtidos por espectroscopia de reflectância difusa (DRS) na região da ultravioleta visível, enquanto a Figura 11b) exhibe as energias de *band-gap* determinadas pelo modelo de Kubelka-Munk combinado ao método de Tauc.

Figura 15 – a) Espectros UV-Vis do TiO_2 , do 25% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ e do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ puro e b) gráfico de Tauc com a energia de *band-gap*.



Fonte: o Autor (2025).

Os espectros de absorção de luz obtidos para o TiO_2 P25 (Figura 15a)) indicaram que o fotocatalisador apresenta absorção de luz na região limite do ultravioleta (400 nm), com uma absorbância igual a 0,35. O material inicia a absorção de luz a partir de 415 nm, ainda na região do ultravioleta/visível, e apresenta uma energia de *band-gap* igual a 3,21 eV. Este valor foi determinado utilizando a função de Kubelka-Munk combinada com o método de Tauc, conforme a Figura 15b) (Klein *et al.*, 2023).

Para o $\text{g-C}_3\text{N}_4$ foi observada uma absorbância igual a 0,16 em 400 nm, com início de absorção a 450 nm. Este material apresenta uma energia de *band-gap* igual a 2,98 eV, evidenciando sua capacidade de absorver em comprimentos de onda maiores na região da luz visível em comparação ao TiO_2 P25.

O compósito 25% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ apresentou um comportamento de absorção de luz similar ao $\text{g-C}_3\text{N}_4$ até 450 nm, exibindo uma energia de *band-gap* igual a 2,94 eV. Esta energia de *band-gap* mais estreita em comparação ao TiO_2 P25 pode indicar a formação de uma heterojunção no compósito (Chen *et al.*, 2025).

4.2 VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS

A validação de métodos analíticos foi realizada utilizando sete curvas analíticas de diferentes concentrações de solução de quinolina em meio aquoso, conforme descrito na Seção 3.3. Os resultados das análises dessas curvas por CLAE estão apresentadas na Tabela A1 (Apêndice A).

Para a análise de linearidade, os dados obtidos na Tabela A1 foram utilizados para plotar a curva analítica (Figura A1) e o gráfico de resíduos (Figura A2). A equação da reta obtida, conforme a Equação 34, apresentou um coeficiente de determinação linear (R^2) igual a 0,9993. Este resultado atende às exigências presentes nas normas RE nº 398/2004 da ANVISA ($R^2 > 0,99$) e no documento DOQ-CGCRE-008 do INMETRO ($R^2 > 0,90$).

$$\text{Área (mu.a s)} = (49,458 \pm 0,550) [\text{Conc. (mg.L}^{-1}\text{)}] + (58,863 \pm 9,289) \quad (34)$$

Observa-se na Figura A2 que a distribuição de resíduos ocorre de forma aleatória em torno da linha horizontal zero. Este comportamento indica a ausência de um padrão ordenado de resíduos, sugerindo que os dados experimentais obtidos se ajustaram bem ao modelo linear, segundo a Equação 34 (Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2001).

Para o estudo da exatidão do método, realizou-se a adição de padrão segundo a metodologia descrita na Seção 3.3. Os valores das áreas obtidas estão apresentados na Tabela A2 (Apêndice A). A partir da Equação 34, esses valores de área foram convertidos para concentrações, que estão registradas na Tabela A3 (Apêndice A). Para o cálculo dos dados da recuperação, apresentados na Tabela 5, foi aplicada a Equação 26.

Tabela 5 – Percentual de recuperação obtido pela adição de padrão em cada análise.

Concentração (mg.L ⁻¹)	Análise 1	Análise 2	Análise 3
1_2	99,33%	98,43%	82,16%
5_2	95,14%	86,51%	86,96%
15_2	96,17%	96,84%	92,43%
25_2	95,92%	96,96%	94,36%

Fonte: o Autor (2025).

Ao analisar os dados relacionados à análise de exatidão do método, observa-se que os valores de recuperação estão dentro da faixa estabelecida (80% a 120%) conforme recomendado pelo INMETRO (DOQ-CGCRE-008). Dessa forma, conclui-se que o método pode ser considerado exato.

Os valores dos testes de precisão, limites de quantificação, detecção e os resultados dos testes de Grubb's foram calculados com base nas Equações 29 a 33. Todos estes resultados estão detalhados na Tabela A4 (Apêndice A).

A partir da Tabela A4, ao analisar os dados referentes à precisão, observa-se que os valores do coeficiente de variação estão dentro dos limites aceitáveis, sendo todos inferiores a 20%. Isto indica que o método apresenta boa precisão (Coelho *et al.*, 2018).

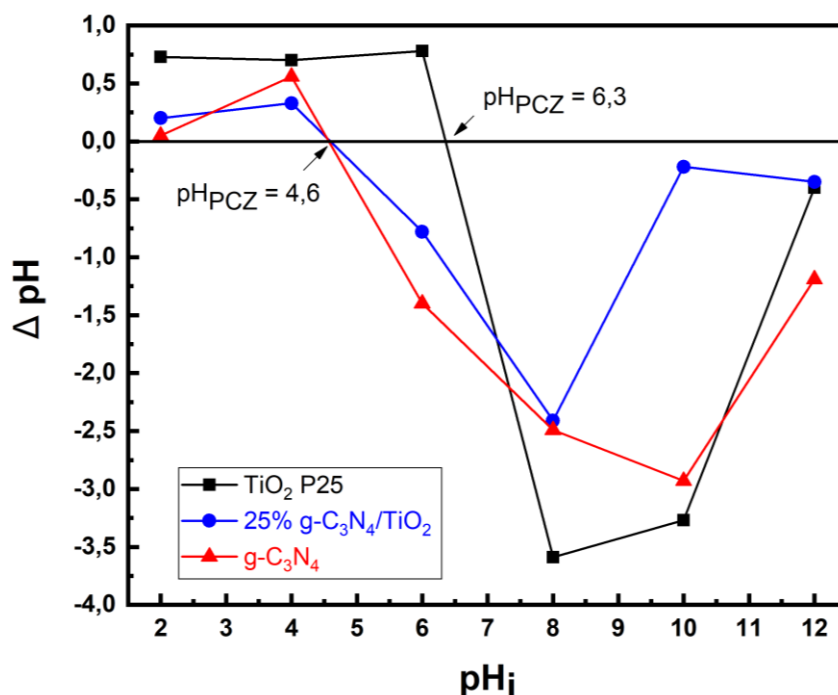
Em relação aos limites de quantificação e detecção, os valores obtidos foram de 1,03 mg.L⁻¹ e 0,34 mg.L⁻¹, respectivamente. Estes resultados confirmam que o método é capaz de quantificar e detectar concentrações baixas de quinolina durante seu processo de degradação, o que é importante para monitorar a eficiência do processo.

Por fim, os testes de Grubb's (Tabela A4), tanto para o $G_{\min}$, quanto para o $G_{\max}$, apresentaram valores inferiores ao G crítico de 2,02, para n medições igual a sete e um nível de 95% de confiança (Zaidan, 2015). Pode-se inferir que os valores obtidos são consistentes e não apresentaram valores divergentes entre as medições, reforçando a confiabilidade dos resultados.

4.3 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO

A Figura 16 apresenta o gráfico ΔpH_i versus ΔpH . Este gráfico foi utilizado para determinar o ponto de carga zero (ΔpH_{PCZ}) do TiO_2 P25, 25% $g-C_3N_4/TiO_2$ e $g-C_3N_4$.

Figura 16 – Gráfico de ΔpH_i versus ΔpH dos materiais TiO_2 , do 25% $g-C_3N_4/TiO_2$ e do $g-C_3N_4$.



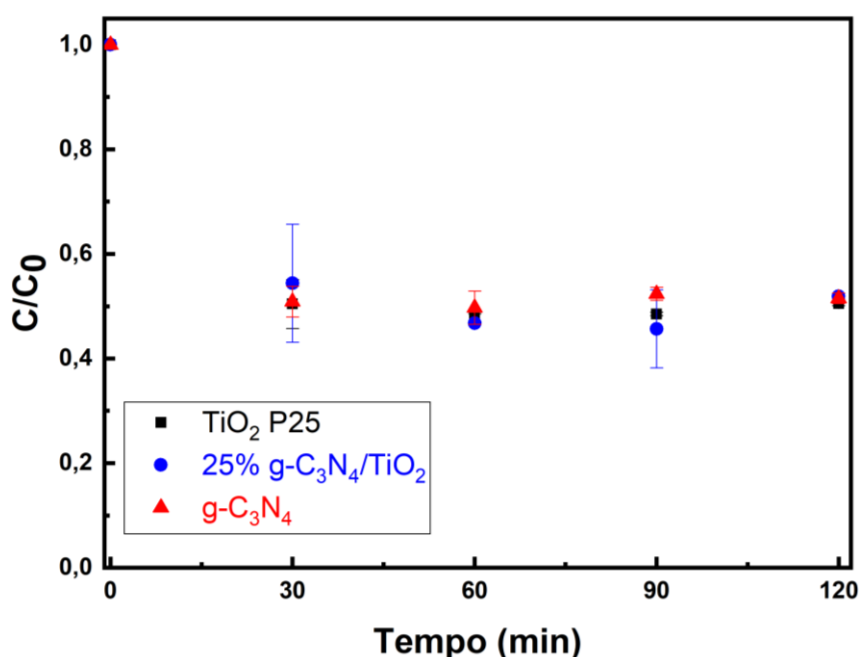
Fonte: o Autor (2025).

Conforme apresentado na Figura 16, o TiO_2 P25 exibiu um ponto de carga zero (ΔpH_{PCZ}) distinto dos demais materiais, com valor de 6,3. Este valor é consistente com o valor reportado na literatura, obtido utilizando uma solução de NaCl a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (Kosmulski, 2006). Para o compósito misto e o $g-C_3N_4$ puro, foram encontrados o mesmo valor do ponto de carga zero, igual a 4,6. Este resultado indica que adição de 25% do $g-C_3N_4$ ao TiO_2 P25 determina predominantemente as características da superfície do material híbrido, especialmente no que se refere ao ponto de neutralidade das cargas.

4.4 TESTES DE ADSORÇÃO

A Figura 17 apresenta o gráfico dos testes de adsorção em duplicata para a quinolina com concentração inicial de 20 mg.L^{-1} . Os ensaios foram realizados utilizando $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de TiO_2 P25, 25% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ e $\text{g-C}_3\text{N}_4$ como adsorventes.

Figura 17 – Adsorção no escuro da quinolina (20 mg.L^{-1}) em $\text{pH} = 6,0$ pelos materiais TiO_2 P25, 25% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ e $\text{g-C}_3\text{N}_4$.



Fonte: o Autor (2025).

Ao analisar a Figura 17, verifica-se que todos os materiais adsorveram a quinolina a $\text{pH} 6,0$, com valores próximos entre si: 49,4% para o TiO_2 P25, 48,1% para o compósito 25% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ e 48,5% para o $\text{g-C}_3\text{N}_4$ em 120 min. Este comportamento se deve ao fato de que a quinolina, com um $\text{pK}_a = 4,9$, é uma base fraca e, em meio aquoso a $\text{pH} 6,0$, encontra-se predominantemente na forma não dissociada. Como o $\text{g-C}_3\text{N}_4$ e o 25% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ possuem pontos de carga zero (pH_{PCZ}) inferiores ao pH inicial de adsorção ($\text{pH}_{\text{PCZ}} (4,6) < \text{pH} (6,0)$) suas superfícies estarão carregadas negativamente (Mahir *et al.*, 2025). Isto sugere que outros mecanismos, além da atração eletrostática, podem estar envolvidos na adsorção da quinolina.

No entanto, TiO₂ P25, apesar de possuir uma superfície levemente carregada positivamente, com um ponto de carga zero (pH_{PCZ}) próximo ao pH de estudo, apresentou uma adsorção ligeiramente maior de quinolina. Este resultado pode ser explicado pelo fato de que adsorventes carregados positivamente não são favorecidos para adsorver a quinolina em pH abaixo de 6,0, como comprovado em estudos anteriores (Santos *et al.*, 2024; Kang *et al.*, 2021). A escolha de trabalhar a pH = 6,0 se justifica pela necessidade de atender aos requisitos ambientais de descarte de efluentes, cuja faixa permitida varia de 5 a 9, segundo estabelecido pela Resolução CONAMA nº 430/2011.

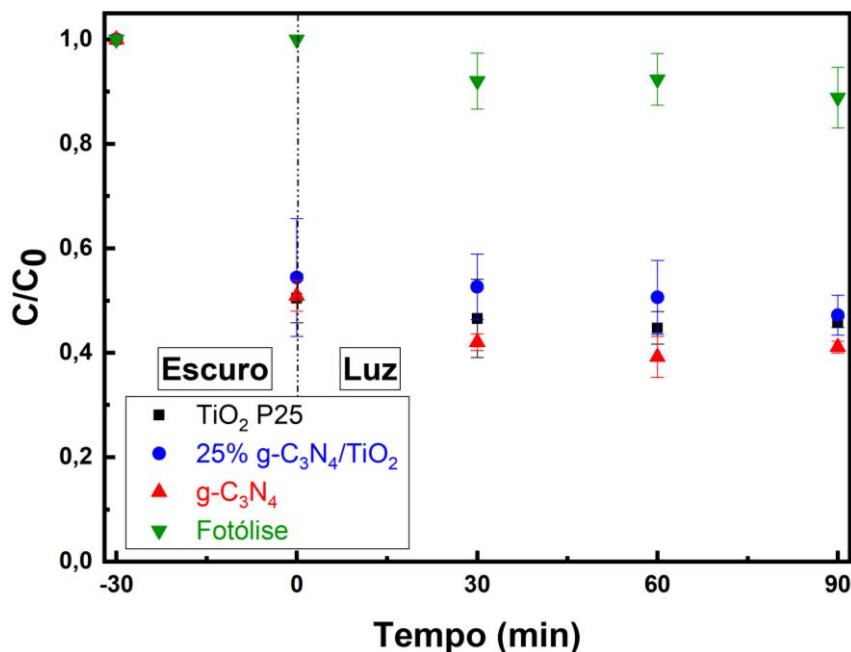
Os resultados indicam que a adsorção atinge valores próximos entre os materiais estudados já nos primeiros 30 min (Figura 17), sugerindo que este tempo foi suficiente para avaliar a adsorção na ausência de luz. Ao longo dos 120 min, observa-se que o compósito 25% g-C₃N₄/TiO₂ apresenta uma tendência levemente superior na redução da concentração da quinolina o que indica uma maior capacidade de adsorção em relação aos demais materiais investigados. Este comportamento pode ser explicado devido a maior área específica do compósito em relação ao g-C₃N₄ e próxima a TiO₂ P25 aliada a um volume de poros superior aos dos demais adsorventes. Esta combinação de características estruturais pode explicar a maior eficiência do 25% g-C₃N₄/TiO₂ na adsorção do contaminante ao longo do tempo.

A área específica elevada contribui para uma maior disponibilidade de sítios para a adsorção, enquanto o maior volume de poro favorece a acomodação de moléculas da quinolina, que são pequenas. Esta combinação de características facilita tanto o processo de adsorção quanto o de dessorção (Bardestani; Patience; Kaliaguine, 2019).

4.5 TESTES FOTOCATALÍTICOS

Os estudos de fotodegradação da quinolina, com concentração de 20 mg.L⁻¹, foram conduzidos em testes em duplicata por meio de duas fontes distintas de irradiação. A primeira fonte de luz foi uma lâmpada LED violeta com comprimento de onda 415 nm, correspondente à faixa da luz visível. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 18.

Figura 18 – Fotodegradação da quinolina (20 mg.L⁻¹) com lâmpada LED violeta em $\lambda = 415$ nm.



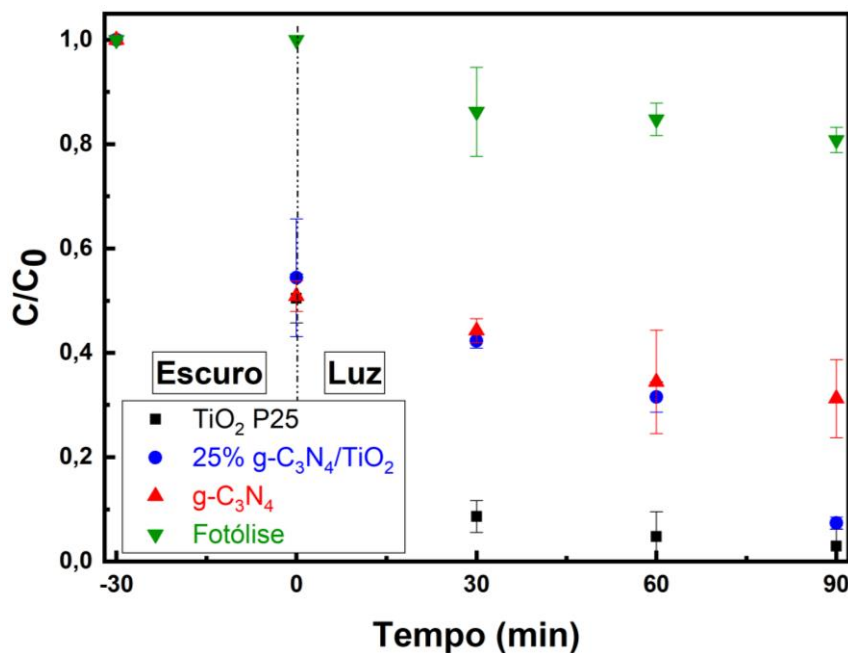
Fonte: o Autor (2025).

A análise da Figura 18 mostra que, na fotólise direta com a lâmpada LED violeta ($\lambda = 415$ nm), a degradação da quinolina atingiu apenas 11,2% em 90 min. Já os materiais TiO₂ P25, o compósito 25% g-C₃N₄/TiO₂ e o g-C₃N₄ não apresentaram um desempenho significativo na remoção da quinolina, obtendo-se um percentual de 55,1%, 52,8% e 58,9% respectivamente no mesmo intervalo de tempo de 90 min. Como estes valores próximos aos obtidos por adsorção no escuro (Figura 17), os resultados indicam que a remoção da quinolina ocorreu predominantemente por fotólise e adsorção, sem evidências de atividade fotocatalítica significativa dos materiais testados.

Isto se deve, em parte, à alta energia de *band-gap* TiO₂ P25 ($E_g = 3,21$ eV) e sua limitada absorção de luz em comprimentos de onda superiores a 400 nm, conforme indicado por análise de DRS (Figura 15 a)), característica que implica em pouca atividade na região do visível (Abdallah *et al.*, 2025). No caso do compósito ($E_g = 2,94$ eV) e do g-C₃N₄ puro ($E_g = 2,98$ eV), o baixo desempenho pode estar relacionado à baixa energia da fonte luminosa ($\lambda = 415$ nm), insuficiente para ativar os catalisadores.

A segunda fonte de luz utilizada foi uma lâmpada policromática, emitindo nas faixas UV-A (315 – 400 nm), UV-B (280 – 315 nm) e visível com irradiância de $4,6 \text{ mW.cm}^{-2}$ similar a radiação solar com relação ao seu espectro e sua intensidade. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 19.

Figura 19 – Fotodegradação da quinolina (20 mg.L^{-1}) com lâmpada de luz policromática.



Fonte: o Autor (2025).

A Figura 19 mostra que a degradação por fotólise direta, utilizando a lâmpada de luz policromática (UV-A, UV-B e visível) foi de 19,2% em 90 min. O g-C₃N₄ apresentou um desempenho insatisfatório, porém ligeiramente superior ao observado com a lâmpada LED violeta, com 68,8% de degradação pela soma dos processos de adsorção e fotocatalise ao longo de 90 min. Este resultado pode ser atribuído à baixa energia de *band-gap* do material, que favorece uma alta taxa de recombinação do par elétron-lacuna quando exposto a uma fonte de alta energia, como a radiação ultravioleta. Além disso, a elevada banda de valência do g-C₃N₄, quando não associado a um outro material semiconductor, pode contribuir para este comportamento (Qu *et al.*, 2022).

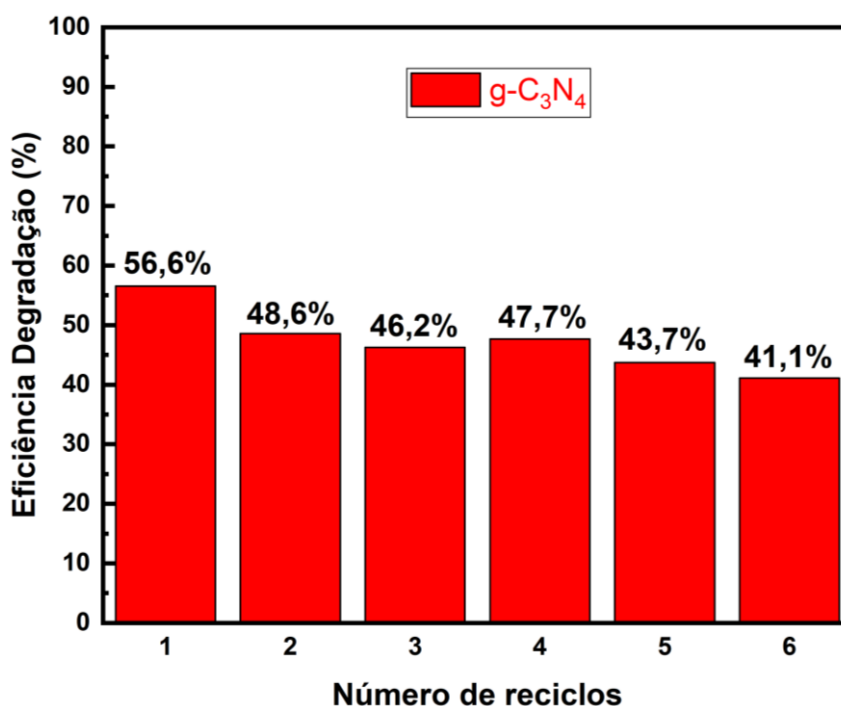
O fotocatalisadores TiO₂ P25 e o composto 25% g-C₃N₄/TiO₂ apresentaram excelente desempenho na degradação da quinolina quando submetidos à lâmpada

luz policromática (UV-A, UV-B e visível), obtendo percentuais de degradação de 97,0% e 92,6% respectivamente, considerando a adsorção e 90 min de fotocatalise. Este alto desempenho indica uma elevada capacidade de degradação do contaminante, possivelmente associada à maior absorção de radiação incidente e à menor taxa de recombinação do par elétron-lacuna. Estes resultados destacam o potencial destes fotocatalisadores na degradação de compostos orgânicos, como encontrados em indústrias de petróleo e petroquímicas, especialmente quando utilizado com uma fonte policromática como a luz solar (Camara *et al.*, 2025).

4.6 TESTES DE REÚSO

A avaliação dos ciclos de reúso foi conduzida na lâmpada LED violeta ($\lambda = 415$ nm) para o $\text{g-C}_3\text{N}_4$ e sob lâmpada policromática (UV-A, UV-B e visível) para o compósito 25% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$. As análises foram realizadas em CLAE e estão apresentados na Figura 20 para o caso do $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

Figura 20 – Reúso do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ na degradação da quinolina (20 mg.L^{-1}) com lâmpada de luz LED violeta.

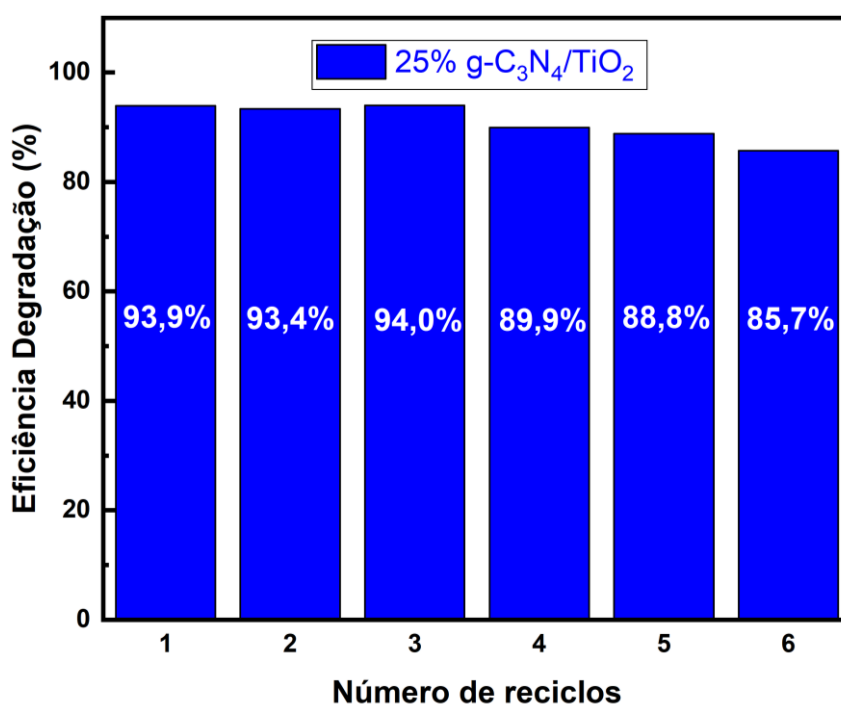


Fonte: o Autor (2025).

Na Figura 20, observa-se que a eficiência do g-C₃N₄ puro diminui ao longo dos seis ciclos de reuso. Do 1° ao 3° ciclo foi verificada uma variação percentual de 10,4%, um valor significativo para esta quantidade de ciclos. Enquanto para os 5° e 6° ciclos, a queda na eficiência da degradação da quinolina foi mais acentuada, atingindo um percentual de degradação de 41,1% no 6° ciclos, o que representa uma variação percentual de 15,5% em relação ao 1° ciclo, indicando perda de atividade catalítica. Este comportamento pode estar relacionado à perda de massa do catalisador entre os ciclos devido à dificuldade de recuperação e remoção parcial do material durante os testes.

Na Figura 21 estão apresentados os resultados obtidos para o reuso do compósito 25% g-C₃N₄/TiO₂ sob luz policromática, analisados em CLAE.

Figura 21 – Reuso do compósito 25% g-C₃N₄/TiO₂ na degradação da quinolina (20 mg.L⁻¹) com lâmpada de luz policromática.



Fonte: o Autor (2025).

Na Figura 21, verifica-se que o material manteve estabilidade ao longo dos seis ciclos avaliados. O compósito 25% g-C₃N₄/TiO₂ apresentou uma degradação de 85,7% da quinolina com uma variação de apenas 8,2% em relação ao primeiro ciclo,

evidenciando sua constância durante o reuso. Além disso, o compósito demonstrou não apenas estabilidade, mas também facilidade de recuperação ao longo dos ciclos.

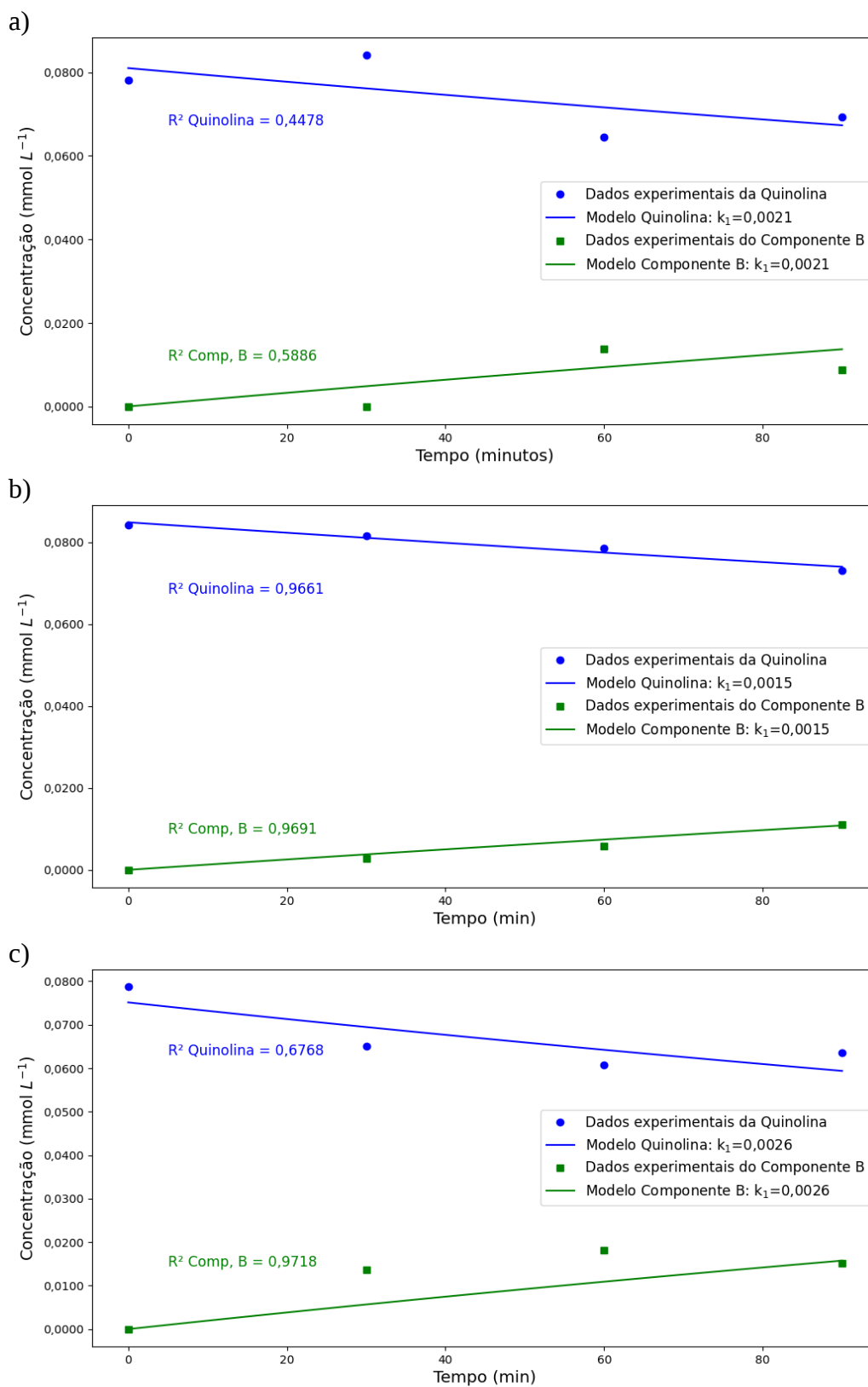
Enquanto o compósito manteve alta estabilidade e eficiência durante os 6 ciclos estudados, o g-C₃N₄ puro apresentou uma perda na eficiência de degradação a partir do quinto ciclo. Estes dados demonstram que a incorporação do g-C₃N₄ ao TiO₂ não somente melhorou a eficiência fotocatalítica e estabilidade, mas também potencializou as propriedades intrínsecas do g-C₃N₄.

Resultados semelhantes encontrados na literatura reforçam o potencial de aplicação do compósito 25% g-C₃N₄/TiO₂ em múltiplas reutilizações. Camara *et al.* (2025) verificaram alta eficiência de mineralização ácido p-toluico com variação de 78,5% a 83,9% após 6 ciclos de 180 min. Eles observaram alta capacidade de reuso do material, ao contrário do TiO₂ P25, que apresentou dificuldade de recuperação, acarretando em maior perda de material e impacto ambiental por meio de dispersão de nanomateriais. A formação do compósito g-C₃N₄/TiO₂ contribui para a mitigação dessas perdas, melhorando a estabilidade do TiO₂ no compósito.

4.7 MODELO CINÉTICO

O estudo do modelo cinético foi avaliado com base na modelagem de cinética de pseudo-primeira ordem homogênea (Equações 19 e 24) e no modelo de Langmuir-Hinshelwood (Equação 25). Estes modelos foram aplicados para os materiais preparados e testados sob irradiação de lâmpada LED violeta e lâmpada policromática (UV-A, UV-B e visível). A Figura 22 apresenta os dados de cinética de pseudo-primeira ordem homogênea para TiO₂ P25 (Figura 22 a)), 25% g-C₃N₄/TiO₂ (Figura 22 b)) e g-C₃N₄ puro (Figura 22 c)) sob luz lâmpada LED violeta.

Figura 22 – Modelo cinético de pseudo-primeira ordem homogênea a) TiO_2 P25, b) 25% g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ e c) g- C_3N_4 na fotodegradação da quinolina (20 mg.L^{-1}) com lâmpada de luz LED violeta.



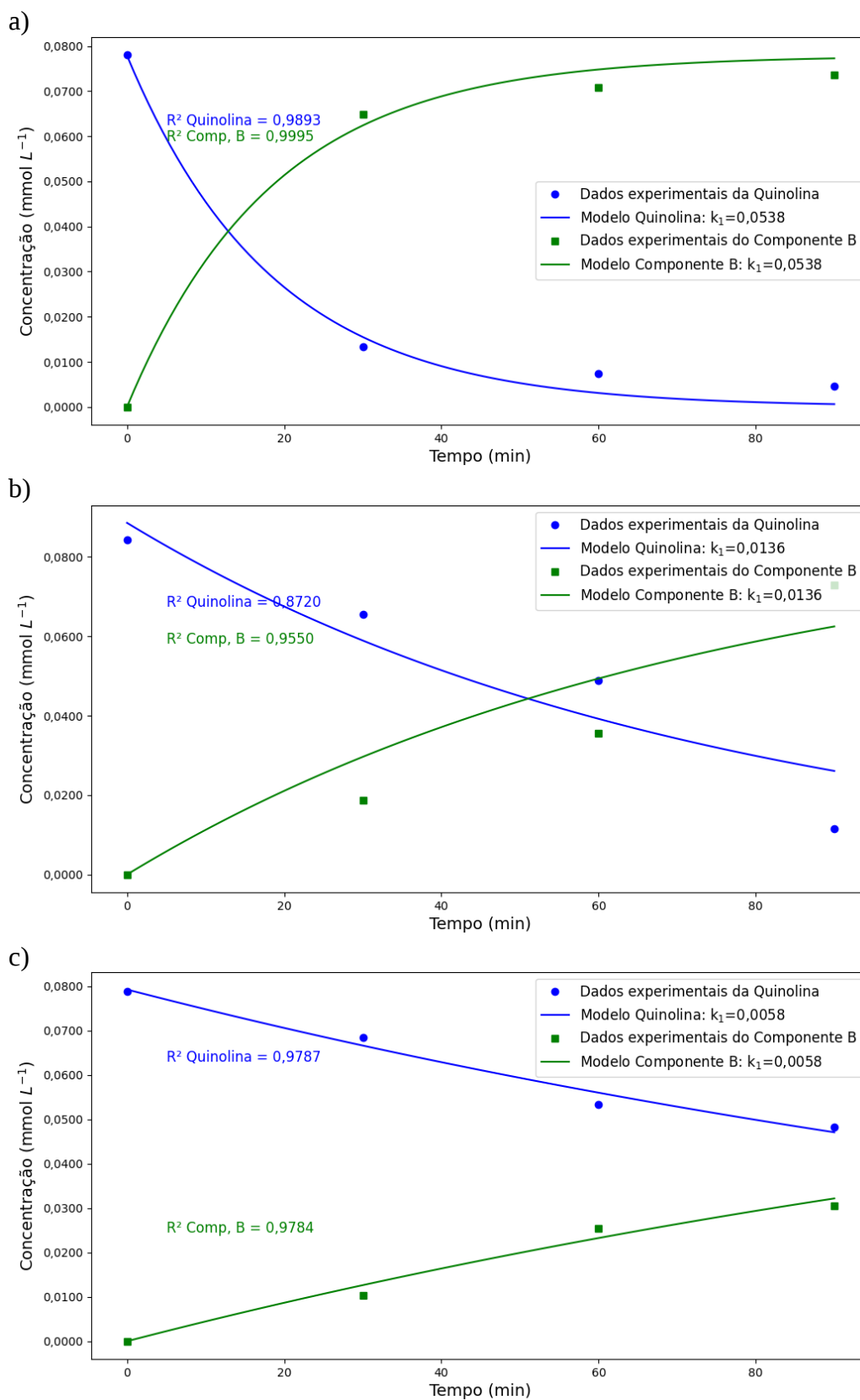
Fonte: o Autor (2025).

A partir da Figura 22, observa-se a ausência de atividade fotocatalítica significativa sob luz LED violeta conforme discutido na Figura 18. Os dados experimentais obtidos nos sistemas TiO_2 P25 (Figura 22 a)) e $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (Figura 22 c)) não se ajustaram ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem, visto que foram obtidos $R^2 = 0,45$ e $0,68$, respectivamente.

Já para o compósito (Figura 22 b)), o $R^2 = 0,97$ foi consideravelmente superior, sugerindo que houve um melhor ajuste dos dados ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem mesmo com o desempenho alcançado na Figura 18. A formação dos intermediários (componente B) obtido com presença de compósito (Figura 22 b)), foi também melhor descrita ao modelo cinético se comparado aos demais materiais. No geral, mesmo com ajuste cinético mais satisfatório como na Figura 22 b), os dados reforçam que a remoção da quinolina ocorreu sobretudo por adsorção e fotólise direta, não sendo comprovado um efeito fotocatalítico expressivo sob as condições avaliadas.

A Figura 23 apresenta os dados de cinética de pseudo-primeira ordem homogênea para TiO_2 P25 (Figura 23 a)), 25% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ (Figura 23 b)) e $\text{g-C}_3\text{N}_4$ puro (Figura 22 c)) sob luz lâmpada policromática (UV-A, UV-B e visível).

Figura 23 – Modelo cinético de pseudo-primeira ordem homogênea a) TiO_2 P25, b) 25% g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ e c) g- C_3N_4 na fotodegradação da quinolina (20 mg.L^{-1}) com lâmpada de luz policromática.



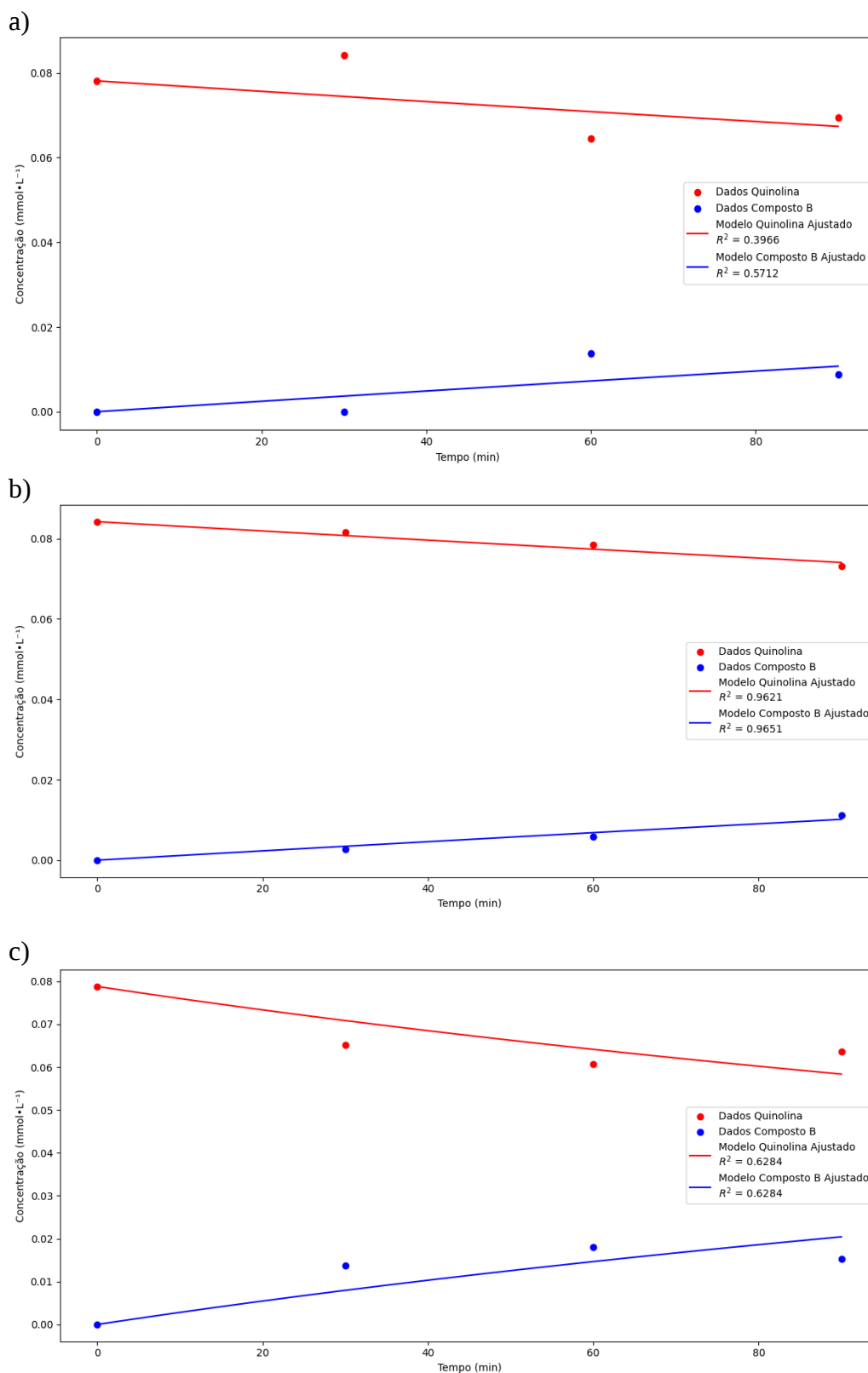
Fonte: o Autor (2025).

Na Figura 23, observa-se que dos dados experimentais cinéticos para os três fotocatalisadores se ajustaram bem ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem, visto que foram obtidos $R^2 = 0,99$ para o TiO_2 P25, $R^2 = 0,87$ para o compósito e $R^2 = 0,98$ para $\text{g-C}_3\text{N}_4$. O TiO_2 P25 apresentou o melhor desempenho, com excelente correlação entre os dados experimentais e o modelo, confirmando sua alta eficiência fotocatalítica. O compósito 25% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ também apresentou ajuste e atividade satisfatórios, embora levemente inferior à do TiO_2 P25, provavelmente devido à modificação estrutural e eletrônica promovida pela adição de $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Já o $\text{g-C}_3\text{N}_4$ puro evidenciou menor desempenho, com um R^2 mais baixo e degradação mais lenta da quinolina, o que pode estar relacionado à maior taxa de recombinação de pares elétron-lacuna, conforme discutido na seção 4.5.

Pode-se observar também que os dados experimentais cinéticos do compósito 25% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ apresentam, nos primeiros 60 min, um comportamento cinético próximo ao $\text{g-C}_3\text{N}_4$, enquanto após a este período, passam a ser semelhante ao comportamento do TiO_2 P25. Este efeito pode ser atribuído ao menor energia de *band-gap* do $\text{g-C}_3\text{N}_4$, que permite a absorção da luz região do visível, conforme visto na análise de DRS, componente também presente na irradiação de luz policromática utilizada. Logo, nas etapas iniciais da reação, a fotocatalise é governada pelo $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Com o tempo, a maior eficiência do TiO_2 na ultravioleta (UV-A e UV-B) se destaca, tornando-se o principal responsável pela fotodegradação da quinolina.

A Figura 24 apresenta os dados de cinética do modelo de Langmuir-Hinshelwood para TiO_2 P25 (Figura 24 a)), 25% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ (Figura 24 b)) e $\text{g-C}_3\text{N}_4$ puro (Figura 24 c)) sob luz lâmpada LED violeta.

Figura 24 – Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood a) TiO_2 P25, b) 25% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ e c) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ na fotodegradação da quinolina ($20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) com lâmpada de luz LED violeta.



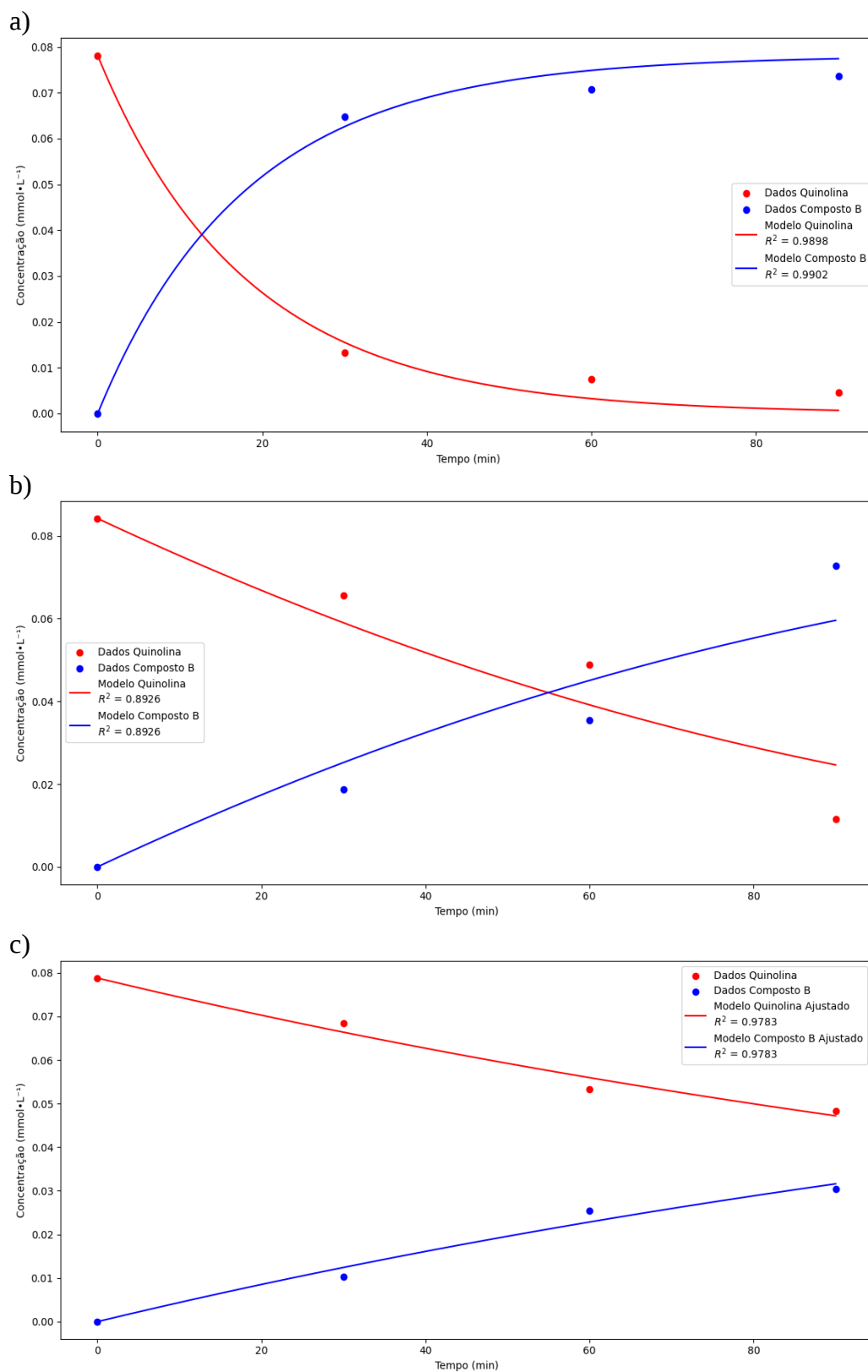
Fonte: o Autor (2025).

Ao avaliar a Figura 24, nota-se que conforme discutido ao longo do trabalho, a remoção da quinolina sob luz LED violeta se deu majoritariamente por meio da adsorção e fotólise direta. No que diz respeito à aplicação do modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, somente os dados experimentais cinéticos do compósito (Figura 24 b)) apresentaram um melhor ajuste ao modelo ($R^2 = 0,96$), comportamento também observado ao modelo de pseudo-primeira ordem.

Entretanto, os dados experimentais cinéticos do TiO_2 P25 (Figura 24 a)) ($R^2 = 0,40$) e do g- C_3N_4 (Figura 24 c)) ($R^2 = 0,63$) não apresentaram um bom ajuste ao modelo de Langmuir-Hinshelwood, indicando que, nas condições analisadas, estes materiais não seguem a cinética típica desse mecanismo. Esses resultados reforçam a hipótese de que os materiais não atuaram de forma significativa na reação, o que descaracteriza um processo de fotocatalise heterogênea clássica.

A Figura 25 apresenta os dados cinéticos ajustados ao modelo de Langmuir-Hinshelwood para os sistemas contendo TiO_2 P25 (Figura 25 a)), 25% g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ (Figura 25 b)) e g- C_3N_4 puro (Figura 25 c)) sob luz lâmpada policromática que abrange as faixas do UV-A, UV-B e visível. Esta análise permite avaliar se os dados experimentais obtidos sob condições mais amplas de excitação se ajustam a um modelo cinético heterogênea, característicos de processos fotocatalíticos mediados por superfície.

Figura 25 – Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood a) TiO_2 P25, b) 25% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ e c) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ na fotodegradação da quinolina (20 mg.L^{-1}) com lâmpada de luz policromática.



Fonte: o Autor (2025).

E por fim, verifica-se na Figura 25 que houve diferença no desempenho dos materiais testados. O TiO_2 P25 (Figura 25a)) apresentou o melhor ajuste ($R^2 = 0,99$), indicando que segue a cinética característica da fotocatalise heterogênea, com boa adsorção e reatividade superficial. O compósito 25% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ (Figura 25b)) também se ajustou bem ao modelo ($R^2 = 0,96$), evidenciando uma interação sinérgica entre os componentes, que favorece a atividade fotocatalítica em espectro estendido. Já o $\text{g-C}_3\text{N}_4$ puro (Figura 25c)) apresentou um ajuste inferior ($R^2 = 0,83$) se comparado aos demais materiais, sugerindo que sua atuação se deu devido à menor eficiência de adsorção ou ativação sob as faixas de luz utilizadas, segundo discutido no item 4.5.

A Tabela 6 apresenta as constantes cinéticas (k) determinadas a partir do ajuste dos dados experimentais ao modelo de pseudo-primeira ordem, bem como as constantes cinéticas (k_{LH}) obtidas pelo Langmuir-Hinshelwood. Estes valores referem-se aos testes de fotocatalise realizados com TiO_2 P25, 25% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ e $\text{g-C}_3\text{N}_4$ para os dois tipos de fontes de luz distintas: lâmpada LED violeta e lâmpada policromática (UV-A, UV-B e visível). Além disso, a tabela inclui os valores de (R^2) associados a cada ajuste alcançado.

Tabela 6 – Dados cinéticos de reações de fotocatalise ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem e de Langmuir-Hinshelwood.

Material	Pseudo-primeira ordem				Langmuir-Hinshelwood			
	LED Violeta		Policromática		LED Violeta		Policromática	
	k (min^{-1})	R^2	k (min^{-1})	R^2	k_{LK} ($\text{mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	R^2	k_{LK} ($\text{mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	R^2
TiO_2 P25	0,0021	0,45	0,0538	0,99	0,0003	0,40	0,3329	0,99
25% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$	0,0015	0,97	0,0136	0,87	0,0003	0,96	0,002	0,89
$\text{g-C}_3\text{N}_4$	0,0026	0,68	0,0058	0,98	4,81	0,63	0,0175	0,98

Fonte: o Autor (2025).

A partir da Tabela 6, verifica-se que o TiO_2 P25 apresentou a maior constante cinética de pseudo-primeira ordem sob luz policromática ($k = 0,0538 \text{ min}^{-1}$; $R^2 = 0,99$), demonstrando sua alta eficiência fotocatalítica. O compósito 25% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ também obteve bom desempenho nesta condição ($k = 0,0136 \text{ min}^{-1}$; $R^2 = 0,87$) e foi

o mais eficiente sob LED violeta entre os materiais testados apresentando o melhor ajuste ao modelo cinético ($k = 0,0015 \text{ min}^{-1}$; $R^2 = 0,97$). Por fim, o g-C₃N₄ puro exibiu a menor constante ($k = 0,0058 \text{ min}^{-1}$), embora com alto ajuste ($R^2 = 0,98$), sugerindo uma degradação mais lenta. No modelo de Langmuir-Hinshelwood, apenas o compósito se ajustou bem sob LED violeta ($k_{LH} = 0,0003 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$; $R^2 = 0,96$), enquanto o TiO₂ P25 e o g-C₃N₄ apresentaram baixos ajustes ($R^2 = 0,40$ e $0,63$, respectivamente). Em contrapartida, sob luz policromática, todos os materiais se ajustaram bem ao modelo ($R^2 \geq 0,89$), com destaque novamente para o TiO₂ P25 ($k_{LH} = 0,3329 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$; $R^2 = 0,99$). O estudo comparativo entre essas dois modelos cinéticos sugere que, enquanto a pseudo-primeira ordem pode proporcionar um adequado ajuste mesmo sem indicar um mecanismo heterogêneo, o modelo de Langmuir-Hinshelwood exige a presença efetiva de adsorção e reação na superfície, sendo mais razoável para a interpretação da fotocatalise heterogênea.

Ao comparar os resultados obtidos neste trabalho com o estudo de Chen *et al.* (2025), verifica-se que o compósito CNT1:5 (g-C₃N₄:TiO₂) conseguiu uma constante cinética de $0,00171 \text{ min}^{-1}$ sob luz UV solar, com 52,1% de degradação de quinolina por 240 min. Já o sistema CNT24:1 com persulfato, sob luz visível, atingiu $0,00103 \text{ min}^{-1}$, com degradação de 35,5%. O compósito deste trabalho apresentou desempenho análogo ou superior, com $k = 0,0015 \text{ min}^{-1}$ sob LED violeta e $k = 0,0136 \text{ min}^{-1}$ sob luz policromática, sem o uso de adição de oxidantes. Isto destaca a eficiência do compósito visto que sua formação partiu do TiO₂ P25 comercial. Além do mais, confirma o papel proeminente da radiação UV-A e UV-B na ativação sinérgica entre TiO₂ e g-C₃N₄, resultando em um sistema fotocatalítico competitivo frente aos relatados na literatura.

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho demonstraram o potencial destes materiais preparados na degradação da quinolina em meio aquoso por meio da combinação dos processos de adsorção e fotocatalise. A seguir, serão expostas as considerações finais e perspectivas para trabalhos futuros nesta linha de pesquisa.

5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A síntese utilizando a policondensação térmica da ureia demonstrou ser uma abordagem eficiente para obter o g-C₃N₄. A caracterização dos materiais por análise termogravimétrica indicou que houve perda de massa de 25% no compósito confirmando, a incorporação de g-C₃N₄ no TiO₂ P25 conforme proporção mássica desejada. A análise por microscopia evidenciou a deposição de partículas de TiO₂ P25 no g-C₃N₄ indicando interação entre os dois materiais. A presença de g-C₃N₄ no compósito promoveu um aumento no volume de poro comparado TiO₂ P25 puro, indicando modificação das propriedades texturais a partir da combinação dos componentes. A análise de difração por reflectância difusa revelou uma redução na energia de *band-gap* do TiO₂ P25 se comparado ao compósito 25% g-C₃N₄/TiO₂, evidenciando uma possível formação de heterojunção.

A avaliação da metodologia analítica para a quinolina, com faixa linear de 1 a 30 mg.L⁻¹ utilizando CLAE, demonstrou ser linear, exata e precisa. Estes resultados confirmam que os ensaios de validação atendem as normas vigentes brasileiras. A adsorção da quinolina nos materiais estudados envolve mecanismos adicionais às interações eletroestáticas, sugerindo a influência das propriedades texturais também desempenha um papel importante neste processo. Este desempenho demonstra o potencial destes materiais avaliados na remoção de contaminantes orgânicos neutros em aplicações ambientais. O compósito e TiO₂ P25 mostraram um bom desempenho fotocatalítico durante 90 min de reação sob luz policromática (UV-A, UV-B e visível), evidenciando uma melhor performance com essa fonte luminosa em comparação com a fonte de luz LED violeta. O compósito 25% g-C₃N₄/TiO₂ demonstrou boa estabilidade, podendo ser utilizados por até 6 ciclos sob a mesma luz policromática

sem perda na eficiência de degradação da quinolina. O material híbrido apresentou dados experimentais bem ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem e de Langmuir-Hinshelwood para ambas fontes de irradiação estudadas. O compósito 25% g-C₃N₄/TiO₂ se destaca como um material promissor em comparação com materiais similares presentes em artigo recente da literatura.

5.2 PERSPECTIVAS

Como sugestão para trabalhos futuros, recomenda-se a aplicação de técnicas de caracterização mais avançadas como a espectroscopia de fotoelétrons de raios X e a microscopia eletrônica de transmissão para uma compreensão mais profunda da interação entre os componentes do compósito. Além disso, a avaliação do efeito de sequestrantes de radicais, a inclusão de análises complementares de toxicidade e de teor de carbono orgânico total (COT) são necessários para validar a aplicação ambiental destes materiais de maneira mais eficaz.

REFERÊNCIAS

- ABDALLAH, S. S.; MARIDEVARU, M. C.; AL MARZOUQI, F.; SELVARAJ, R. Green synthesis of $\text{TiO}_2@ \text{g-C}_3\text{N}_4$ nanocomposites for the photocatalytic degradation of pesticides and toxic organics present in water and wastewater. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 459, p. 116015, 2025.
- AGUS, B. A. P.; RAJENTRAN, K.; SELAMAT, J.; LESTARI, S. D.; UMAR, N. B.; HUSSAIN, N. Determination of 16 EPA PAHs in food using gas and liquid chromatography. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 116, p. 105038, 2023.
- AHUJA, T.; BRIGHU, U.; SAXENA, K. Recent advances in photocatalytic materials and their applications for treatment of wastewater: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 53, p. 103759, 2023.
- ALAGHMANDFARD, A.; GHANDI, K. A comprehensive review of graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$)-Metal oxide-based nanocomposites: potential for photocatalysis and sensing. **Nanomaterials**. v.12, n. 2 p. 294, 2022.
- AMBROZ, F.; MACDONALD, T. J.; MARTIS, V.; PARKIN, I. P. Evaluation of the BET Theory for the Characterization of Meso and Microporous MOFs. **Small Methods**, v. 2, p.1 – 17, 2018.
- AMIRI, O.; BESHKAR, F.; AHMED, S. S.; RAFIEI-MIANDASHTI, A.; MAHMOOD, P. H.; DEZAYE, A. A. Novel flower-like $(\text{Bi}(\text{Bi}_2\text{S}_3)_9\text{I}_3)_{2/3}$ nanostructure as efficient photocatalyst for photocatalytic desulfurization of benzothiophene under visible light irradiation. **Advanced Powder Technology**, v. 32, n. 4, p. 1088 – 1098, 2021.
- AMOLI-DIVA, M.; ANVARI, A.; BONABI, R. S. Synthesis of magneto-plasmonic Au-Ag NPs-decorated TiO_2 -modified Fe_3O_4 nanocomposite with Enhanced laser/solar-driven photocatalytic activity for degradation of dye pollutant in textile wastewater. **Ceramics international**, v. 45, p. 17837 – 17846, 2019.
- BAI, H.; ZHOU, J.; ZHANG, H.; TANG, G. Enhanced adsorbability and photocatalytic activity of TiO_2 -graphene composite for polycyclic aromatic hydrocarbons removal in aqueous phase. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 150, p. 68 – 77, 2017.
- BARDESTANI, R.; PATIENCE, G. S.; KALIAGUINE, S. Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements – BET, BJH, and DFT. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 97, n. 11, p. 2781-2791, 2019.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos, pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 1Ed. Campinas – SP: Editora da UNICAMP, 2001.
- BELTRÁN-FLORES, E.; BLÁNQUEZ, P.; GORITO, A. M.; SARRÀ, M.; SILVA, A. M. Combining fungal bioremediation and ozonation for rinse wastewater treatment. **Science of The Total Environment**, v. 912, p. 169198, 2024.
- BLACKMORE, R. H.; RIVAS, M. E.; ERDEN, T. E.; TRAN, T. D.; MARCHBANK, H. R.; OZKAYA, D.; GUTIERREZ, M. B.; WAGLAND, A.; COLLIE, P.; WELLS, P. P.

Understanding the mechanochemical synthesis of the perovskite LaMnO_3 and its catalytic behaviour. **Dalton Transactions**, v. 49, n.1, p. 232 – 240, 2020.

BORA, L. V.; MEWADA, R. K. Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 1393 – 1421, 2017.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. ANP. **Resolução ANP nº 807, de 23 de janeiro de 2020**. Estabelece a especificação da gasolina de uso automotivo e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos agentes econômicos que comercializarem produto em todo território nacional. RETIFICADA DOU 27 de janeiro de 2020. Disponível em: <https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-807-2020>. Acesso em: 13 jan. 2025.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. ANP. **Resolução ANP nº 968, de 30 de abril de 2024**. Estabelece a especificação dos óleos diesel destinados a veículos ou equipamentos dotados de motores do ciclo Diesel e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos agentes econômicos que comercializarem produto em todo território nacional. DOU 02 de maio de 2024. Disponível em: <https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-968-2024>. Acesso em: 13 jan. 2025.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA. **Resolução RE nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. DOU 16 de maio de 2011. Disponível em: <https://tratamentodeagua.com.br/wp-content/uploads/2017/07/resolucao-conama-430-11.pdf>. Acesso em: 01 abr. 2025.

BRASIL. Ministério da Saúde. ANVISA. **Resolução RE nº 398, de 12 de novembro de 2004**. Determina a publicação do Guia para a Realização de Estudos de Estabilidade. DOU 16 de novembro de 2004. Disponível em: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2004/res0398_12_11_2004.html. Acesso em: 13 jan. 2025.

CAMARA, A. G.; SOUSA, R. P.; COSTA, M. J.; DANTAS, E. J.; FRET, Y., R.; LUZ JR, G. E.; BARBOSA, C. M. B. M.; ALMEIDA, L. C.; SANTIAGO, A.; PACHECO, J. G. A. Heterostructured $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ nanocomposites applied to p-toluic acid degradation under solar light-induced photocatalytic process. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 459, p.116021, 2025.

COELHO, E. M.; DA SILVA PADILHA, C. V.; MISKINIS, G. A.; DE SÁ, A. G. B.; PEREIRA, G. E.; DE AZEVEDO, L. C.; DOS SANTOS LIMA, M. Simultaneous analysis of sugars and organic acids in wine and grape juices by HPLC: Method validation and characterization of products from northeast Brazil. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 66, p. 160 – 167, 2018.

CHEN, L.; LV, M.; WAN, Y.; SUN, Y.; GU, Z.; ZHANG, S. Efficiency enhancement of Indole photodegradation under Visible and UV-light irradiation using $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ hetero-nanostructures. **Optical Materials**, v. 159, p. 116644, 2025.

CHEN, Y.; WANG, Y.; HEADLEY, J. V.; HUANG, R. Sample preparation, analytical characterization, monitoring, risk assessment and treatment of naphthenic acids in industrial wastewater and surrounding water impacted by unconventional petroleum production. **Science of The Total Environment**, v. 913, p. 169636, 2024.

DANTAS, E. J. M.; ALVES, M. E.; ARIAS, S.; CAMARA, A. G.; CAVALVANTI, J. V.; SILVA, G. L.; BARBOSA, C. M. B. M.; PACHECO, J. G. A. Cellulose-MIL-88A photocatalytic membrane to treat effluents containing dyes and oil emulsions. **Catalysis Today**, v. 441, p. 114846, 2024.

DENG, H.; MA, X. J.; YANG, H.; YIN, J.; LIU, Y.; WU, L.; SHI, S-Y.; LIU, H-Q.; MA, X.; LI, Y-X.; XIONG, Y. Extremely interfacial bonding and photocatalytic environmental remediation on amorphous-TiO₂/g-C₃N₄ heterojunctions by mechanochemical synthesis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 454, p. 115716, 2024.

DHILSHADA, V. N.; SEN, S.; CHATTOPADHYAYA, M. A density functional study of type I to type II crossover in g-C₃N₄/CoN₄ heterostructure in presence of external perturbation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 91, p. 1136 – 1148, 2024.

ELGUETA, N. E. M.; VIEIRA, M. G. A. Removal of naphthenic acid by combined adsorption and advanced oxidation processes with green functionalized carbon nanotubes and peroxydisulfate. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 13, n. 1, p. 115167, 2025.

ELMOBARAK, W. F.; HAMEED, B. H.; ALMOMANI, F.; ABDULLAH, A. Z. A review on the treatment of petroleum refinery wastewater using advanced oxidation processes. **Catalysts**, v. 11, n. 7, p. 782, 2021.

FACANALI, R.; PORTO, N. D. A.; CRUCELLO, J.; CARVALHO, R. M.; VAZ, B. G.; HANTAO, L. W. Naphthenic Acids: Formation, Role in Emulsion Stability, and Recent Advances in Mass Spectrometry-Based Analytical Methods. **Journal of analytical methods in chemistry**, v. 2021 n. 1, p. 6078084, 2021.

FU, J.; KYZAS, G. Z.; CAI, Z.; DELIYANNI, E. A.; LIU, W.; ZHAO, D. Photocatalytic degradation of phenanthrene by graphite oxide-TiO₂-Sr(OH)₂/SrCO₃ nanocomposite under solar irradiation: Effects of water quality parameters and predictive modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 335, p. 290 – 300, 2018.

GAO, M.; PENG, Y.; SHEN, Y.; TAN, F. Study of the biofilm mechanism of C4-HSL and C6-HSL in the degradation of quinoline. **Journal of Biotechnology**, v. 376, p. 53 – 63, 2023.

GARCIA-COSTA, A. L.; ZAZO, J. A.; CASAS, J. A. Microwave-assisted oxidation of naphthenic acids in aqueous phase. **Separation and Purification Technology**, v. 359, p. 130879, 2025.

GARCIA-MUÑOZ, P.; FRESNO, F.; IVANEZ, J.; ROBERT, D.; KELLER, N. Activity enhancement pathways in LaFeO₃@ TiO₂ heterojunction photocatalysts for visible and solar light driven degradation of myclobutanil pesticide in water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 400, p. 123099, 2020.

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

HUANG, R.; WU, J.; ZHANG, M.; LIU, B.; ZHENG, Z.; LUO, D. Strategies to enhance photocatalytic activity of graphite carbon nitride-based photocatalysts. **Materials & Design**, v.210, p.110040. 2021.

HUANG, Y.; XU, X.; FAN, G.; ZHU, X.; ZHU, L.; CHEN, X. Effect of TiO₂ crystal phase on the construction of TiO₂/g-C₃N₄ heterojunction photocatalyst for efficient sunlight photodegradation of naphthalene. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 694, p. 134170, 2024.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL – INMETRO, Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos. DOQ-CGCRE-008, 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/cdtn/pt-br/assuntos/documentos-cgcre-abnt-nbr-iso-iec-17025/doq-cgcre-008/view>. Acesso em: 02 abr. 2025.

ISA, E. D. M.; ALI, R. R.; JUSOH, N. W. C.; NAGAO, Y.; AOKI, K.; NISHIMURA, S.; TARMIZI, Z. I. A.; TAIB, S. H. M. Enhanced paracetamol photodegradation over synthesized TiO₂/g-C₃N₄ nanocomposites: Effect of g-C₃N₄ loading on the properties and performance. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 694, p. 134066, 2024.

JAISWAL, V. K.; GUPTA, A. D.; VERMA, V.; SINGH, R. S. Degradation of p-cresol in the presence of UV light driven in an integrated system containing photocatalytic and packed bed biofilm reactor. **Bioresource Technology**, v. 387, p. 129706, 2023.

JIAD, M. M.; ABBAR, A. H. Treatment of Petroleum Refinery Wastewater by Sono Fenton Process Utilizing the in-Situ Generated Hydrogen Peroxide. **Al-Khwarizmi Engineering Journal**, v. 19, n. 2, p. 52 – 67, 2023.

JIAO, Z.; ZHANG, X.; GONG, H.; HE, D.; YIN, H.; LIU, Y.; GAO, X. CuO-doped Ce for catalytic wet peroxide oxidation degradation of quinoline wastewater under wide pH conditions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 105, p. 49 – 57, 2022.

KANG, W.; CUI, Y.; YANG, Y.; ZHAO, Z.; WANG, X.; LIU, X. An acid induction strategy to construct an ultralight and durable amino-functionalized graphene oxide aerogel for enhanced quinoline pollutants extraction from coking wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 412, p. 128686, 2021.

KATERIS, N.; JAYARAMAN, A. S.; WANG, H. HOMO-LUMO gaps of large polycyclic aromatic hydrocarbons and their implication on the quantum confinement behavior of flame-formed carbon nanoparticles. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 39, p. 1069 – 1077, 2023.

KIM, S. Y.; MAENG, J. Y.; HWANG, S. Y.; HWANG, H.; CHOI, S.; KIM, J.; KHAN, M. M.; SOHN, Y. Perovskite oxide nanoparticles: dual role as supports for luminescent

Eu (III) ions and photocatalysts for bisphenol degradation. **Materials Chemistry and Physics**, v. 322, p.129554, 2024.

KLEIN, J.; KAMPERMANN, L.; MOCKENHAUPT, B.; BEHRENS, M.; STRUNK, J.; BACHER, G. Limitations of the Tauc plot method. **Advanced Functional Materials**, v. 33, n. 47, p. 2304523, 2023.

KOSMULSKI, M. pH-dependent surface charging and points of zero charge: III. Update. **Journal of colloid and interface science**, v. 298, n. 2, p. 730 – 741, 2006.

KUMAR, K. A.; CHANDANA, L.; GHOSAL, P.; SUBRAHMANYAM, C. Simultaneous photocatalytic degradation of p-cresol and Cr (VI) by metal oxides supported reduced graphene oxide. **Molecular Catalysis**, v. 451, p. 87 – 95, 2018.

LEE, Y. J.; VIKRANT, K.; SZULEJKO, J. E.; KIM, K. H.; DONG, F. Thermocatalytic oxidation of a three-component mixture of volatile organic compounds by a titanium dioxide-supported platinum catalyst. **Journal of Cleaner Production**, v. 325, p. 129279, 2021.

LI, T.; WANG, M.; HAO, Y. Highly efficient photodegradation of magnetic GO-Fe₃O₄@SiO₂@CdS for phenanthrene and pyrene: Mechanism insight and application assessment. **Science of the Total Environment**, v. 857, p. 159254, 2023.

LI, T. T.; XIE, M. M.; WANG, H. Y.; WANG, J. S.; LIN, J. H.; LOU, C. W. An S-scheme TiO₂/g-C₃N₄ nanocomposite effectively degrades phenanthrene under visible light. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 705, p. 135554, 2025.

LINS, V. F. C.; NICÁCIO, J. A. P.; BRACARENSE, A. Q. Analysis of the naphthenic acids corrosion in a vacuum distillation tower of the Brazilian national oil refinery system. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, v. 44, n. 11, p. 540, 2022.

MA, D.; YI, H.; LAI, C.; LIU, X.; HUO, X.; AN, Z.; LI, L.; FU, Y.; LI, B.; ZHANG, M.; QIN, L.; LIU, S.; YANG, L. Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 275, p. 130104, 2021.

MAHIR, F. Z.; ZOUGGARI, H.; IMGHARN, A.; ADDI, A. A.; EL BACHA, K. A.; DIEZ, A. M.; SANROMÁN, M. A.; LAABD, M.; HSINI, A.; AARAB, N.; BAZZI, L.; LAKHMIRI, R.; ALBOURINE, A. Synthesis and characterization of L-Arg-polypyrrole@ g-C₃N₄ nanocomposite for highly efficient removal of orange G dye: Mechanistic insights and RSM@ BBD optimization. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 172, p. 113656, 2025.

MISHRA, P.; KIRAN, N. S.; FERREIRA, L. F. R.; YADAV, K. K.; MULLA, S. I. New insights into the bioremediation of petroleum contaminants: A systematic review. **Chemosphere**, v. 326, p. 138391, 2023.

MONTEIRO, F. C.; GUIMARAES, I. D. L.; RODRIGUES, P. A.; DE PINHO, J. V. A.; CONTE-JUNIOR, C. A. Degradation of PAHs using TiO₂ as a semiconductor in the heterogeneous photocatalysis process: A systematic review. **Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**, v. 437, p. 114497, 2023.

NORDBORG, F. M.; JONES, R. J.; OELGEMÖLLER, M.; NEGRI, A. P. The effects of ultraviolet radiation and climate on oil toxicity to coral reef organisms – a review. **Science of the Total Environment**, v. 720, p. 137486, 2020.

OH, W-D.; CHANG, V. W. C; LIM, T-T. A comprehensive performance evaluation of heterogeneous Bi₂Fe₄O₉/peroxymonosulfate system for sulfamethoxazole degradation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 1026 – 1035, 2019.

PANIAGUA, Cleiseano Emanuel da S. 160f. 2018. **Degradação simultânea dos fármacos genfibrozila, hidroclorotiazida e naproxeno pelos processos TiO₂/UV-A, TiO₂/H₂O₂/UV-A e H₂O₂/UV-C em diferentes matrizes aquosas**. Tese de Doutorado. Uberlândia: MG: UFU, 2018.

PANIGRAHY, N.; PRIYADARSHINI, A.; SAHOO, M. M.; VERMA, A. K.; DAVEREY, A.; SAHOO, N. K. A comprehensive review on eco-toxicity and biodegradation of phenolics: Recent progress and future outlook. **Environmental Technology & Innovation**, v. 27, p. 102423, 2022.

PAUCAR, N. E.; KIGGINS, P.; BLAD, B.; JESUS, K.; AFRIN, F.; PASHIKANTI, S.; SHARMA, K. Ionic liquids for the removal of sulfur and nitrogen compounds in fuels: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, p. 1205 – 1228, 2021.

PERLATTI, B.; SILVA, M. F. G. F.; FERNANDES, J. B.; FORIM, M. R. Validation and application of HPLC–ESI-MS/MS method for the quantification of RBBR decolorization, a model for highly toxic molecules, using several fungi strains. **Bioresource Technology**, v. 124, p. 37 – 44, 2012.

PHAN, T. T. N.; NGUYEN, H. L.; LE, V. T.; PHAN, C. N.; PHAM, T. H. Mesoporous LaFeO₃: synergistic effect of adsorption and visible light photo-fenton processes for phenol removal from refinery wastewater. **Journal of Chemistry**, v. 2021, p. 1 – 11, 2021.

PRINS, R. Eley–Rideal, the other mechanism. **Topics in Catalysis**, v. 61, n. 9 – 11, p. 714 – 721, 2018.

QU, X.; CHEN, C.; LIN, J.; Q, W.; ZHANG, L.; SUN, D. Engineered defect-rich TiO₂/g-C₃N₄ heterojunction: A visible light-driven photocatalyst for efficient degradation of phenolic wastewater. **Chemosphere**. v.286, p.131696, 2022.

RAMALHO, M. L. A.; MADEIRA, V. S.; BRASILEIRO, I. L. O.; FERNANDES, P. C.; BARBOSA, C. B.; ARIAS, S.; PACHECO, J. G. A. Synthesis of mixed oxide Ti/Fe₂O₃ as solar light-induced photocatalyst for heterogeneous photo-Fenton like process. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 404, p. 112873, 2021.

RATSHIEDANA, R.; MAFA, P. J.; FAKAYODE, O. J.; MISHRA, A. K.; KUVAREGA, A. T. Ag doped TiO₂ anchored on metal free g-C₃N₄ for enhanced solar light activated photodegradation of a dye. **Optical Materials**, v. 157, p. 116125, 2024.

RAYAROTH, M. P.; MARCHEL, M.; BOCZKAJ, G. Advanced oxidation processes for the removal of mono and polycyclic aromatic hydrocarbons – A review. **Science of The Total Environment**, v. 857, p. 159043, 2023.

RELI, M.; HUO, P.; SIHOR, M.; AMBROZOVÁ, N.; TROPPOVÁ, I.; MATJOVÁ, L.; LANG, J.; SVOBODA, L.; KUTROWSKI, P.; RITZ, M.; PRAUS, P.; KOÍ, K. Novel TiO/CN photocatalytic reduction of CO and for photocatalytic decomposition of NO. **Journal of Physical Chemistry**. v. 120, p. 8564 – 8573, 2016.

RODRIGUES, C. S.; BORGES, R. A.; LIMA, V. N.; MADEIRA, L. M. p-Nitrophenol degradation by Fenton's oxidation in a bubble column reactor. **Journal of Environmental Management**, v. 206, p. 774 –785, 2018.

ROY, T. M.; NAZARI, E.; STRONG, O. K.; PEDE, P. R.; VREUGDENHIL, A. J. The effect of adsorbent textural and functional properties on model naphthenic acid adsorption. **Journal of Environmental Sciences**, v. 148, p. 27 – 37, 2025.

SANTOS, M. B. S.; DO NASCIMENTO, B. F.; GHISLANDI, M. G.; ARAUJO, C. M. B.; SOBRINHO, M. A. M. Production and characterization of graphene-based nanocomposites of different natures and their applications in aqueous quinoline adsorption: A comparative study. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 9, p.100605, 2024.

SARMA, N.; GOSWAMI, M.; RABHA, S.; PATOWARY, R.; DEVI, A. Baseline study of water, soil, and identification of potential native phytoremediators of total petroleum hydrocarbon from oil-contaminated areas in the vicinity of Geleky oilfield of Assam. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 195, n. 7, p. 1 – 24, 2023.

SHEHATA, A. B.; ALASKAR, A. R.; ALRASHEED, M. A.; ALZAHIRANY, A. M.; ALKHARRAA, F. A.; ALSOWAILEM, S. A. Validation of a Method for the Measurement of Caffeine in Water by HPLC-UV. **Green and Sustainable Chemistry**, v. 13, n. 4, p. 291 – 302, 2023.

SLIEM, M. A.; SALIM, A. Y.; MOHAMED, G. G. Photocatalytic degradation of anthracene in aqueous dispersion of metal oxides nanoparticles: Effect of different parameters. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 371, p. 327 – 335, 2019.

SU, R.; ZHU, Y.; GAO, B.; LI, Q. Progress on mechanism and efficacy of heterogeneous photocatalysis coupled oxidant activation as an advanced oxidation process for water decontamination. **Water Research**, v 251, p. 121119, 2024.

TANOS, F.; RAZZOUK, A.; LESAGE, G.; CRETIN, M.; BECHELANY, M. A. Comprehensive Review on Modification of Titanium Dioxide-Based Catalysts in Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. **ChemSusChem**, v.17, n .6, p. e202301139, 2024.

TESTOLIN, R. C.; MATER, L.; SANCHES-SIMÕES, E.; DAL CONTI-LAMPERT, A.; CORREA, A. X. R.; GROTH, M. L.; OLIVEIRA-CARNEIRO, M.; RADETSKI, C. M. Comparison of the mineralization and biodegradation efficiency of the Fenton reaction and Ozone in the treatment of crude petroleum-contaminated water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104265, 2020.

TISCHER, S.; BÖRHHORST, M.; AMSLER, J.; SCHÖCH, G.; DEUTSCHMANN, O. Thermodynamics and reaction mechanism of urea decomposition. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 21, n. 30, p. 16785 – 16797, 2019.

THORAT, B. N.; SONWANI, R. K. Current technologies and future perspectives for the treatment of complex petroleum refinery wastewater: A review. **Bioresource Technology**, v. 355, p. 127263, 2022.

VIJAYANAND, M.; RAMAKRISHNAN, A.; SUBRAMANIAN, R.; ISSAC, P. K.; NASR, M.; KHOO, K.; RAJAGOPAL, R.; GREFF, B.; AZELEE, N. I. W.; JEON, B-H.; CHANG, S. W.; RAVINDRAN, B. Polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in the water environment: A review on toxicity, microbial biodegradation, systematic biological advancements, and environmental fate. **Environmental research**, v. 227, p. 115716, 2023.

WANG, T.; YANG, W.; CHANG, L.; WANG, H.; WU, H.; CAO, J.; FAN, H.; WANG, J.; LIU, H.; HOU, Y.; ZHANG, R.; YANG, Z.; ZHU, H.; KONG, C. One-step calcination synthesis of accordion-like MXene-derived TiO₂@C coupled with g-C₃N₄: Z-scheme heterojunction for enhanced photocatalytic NO removal. **Separation and Purification Technology**, v.285, p.120329, 2022.

YADAV, G.; AHMARUZZAMAN, M. Recent development of novel nanocomposites for photocatalysis mediated remediation of phenolic derivatives: A comprehensive review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 127, p. 18 – 35, 2023.

YANG, J.; ZHU, M.; DIONYSIOU, D. D. What is the role of light in persulfate-based advanced oxidation for water treatment? **Water Research**, v. 189, p. 116627, 2021.

YUAN, C.; DAVIS, A. P.; KAYA, D.; KJELLERUP, B. V. Distribution and biodegradation potential of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) accumulated in media of a stormwater bioretention. **Chemosphere**, v. 336, p. 139188, 2023.

YUAN, T.; YAO, W. Preparation and Properties of g-C₃N₄-TiO₂ Cement-Based Materials Supported by Recycled Concrete Powder. **Catalysts**, v. 13, n. 2, p. 312, 2023.

ZAIDAN, Léa Elias Mendes Carneiro. 249f. 2015. **Análise de fenol e seus derivados via cromatografia líquida de alta eficiência e tratamento do poluente orgânico empregando processos oxidativos avançados**. Tese de Doutorado. Recife, PE: UFPE, 2015.

ZHAI, J.; JIN, X.; XU, Z.; CAO, M.; JIN, B.; TONG, L.; CAO, K.; YANG, Z.; CHEN, F.; LIU, G.; DU, X.; HUANG, Q. Visible-light-driven oxidative denitrogenation of liquid hydrocarbon fuels over hydrochar-modified TiO₂ engineered nanoparticles: The dominant contribution of singlet oxygen. **Chemical Engineering Journal**, v. 506, p. 159521, 2025.

ZHANG, L.; FAN, L.; FAN, J.; LI, Y.; SUN, P.; HAN, J.; FAN, Z. Synergistic effects of Vis/H₂O₂/LaFe_{1-x}Cu_xO₃ and Vis/PDS/LaFe_{1-x}Cu_xO₃ for quinoline degradation: Performance and mechanism. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 5, p. 108322, 2022.

ZHANG, L.; NIE, Y.; HU, C.; QU, J. Enhanced Fenton degradation of Rhodamine B over nanoscaled Cu-doped LaTiO_3 perovskite. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 418 – 424, 2012.

ZHANG, Z.; YUE, X.; DUAN, Y.; RAO, Z. A study on the mechanism of oxidized quinoline removal from acid solutions based on persulfate–iron systems. **RSC advances**, v. 10, n. 21, p. 12504 – 12510, 2020.

APÊNDICE A – VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS – CLAE

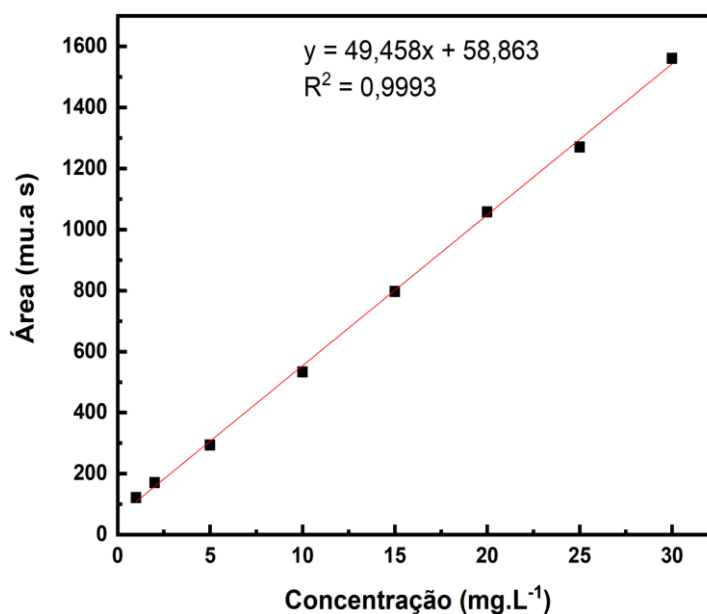
A Tabela A1 apresenta os dados obtidos para as sete análises das curvas analíticas da solução de quinolina (mg.L^{-1}) analisadas em CLAE. As Tabelas A2 e A3 apresentam os dados obtidos para o estudo da exatidão do método. E a Tabela A4 exhibe os parâmetros estatísticos necessários para a validação do método analítico.

Tabela A1 – Dados das áreas obtidas em $\mu\text{a.s}$ via análise CLAE para as setes curvas.

Conc. (mg.L^{-1})	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	A.6	A.7
1	113	120	120	123	120	127	130
2	154	183	172	175	166	170	176
5	252	298	271	270	320	314	333
10	505	548	487	499	567	567	558
15	800	788	734	781	837	823	817
20	1.059	1.043	1.046	1.032	1.079	1.072	1.071
25	1.263	1.249	1.240	1.255	1.300	1.290	1.291
30	1.551	1.530	1.489	1.584	1.619	1.597	1.555

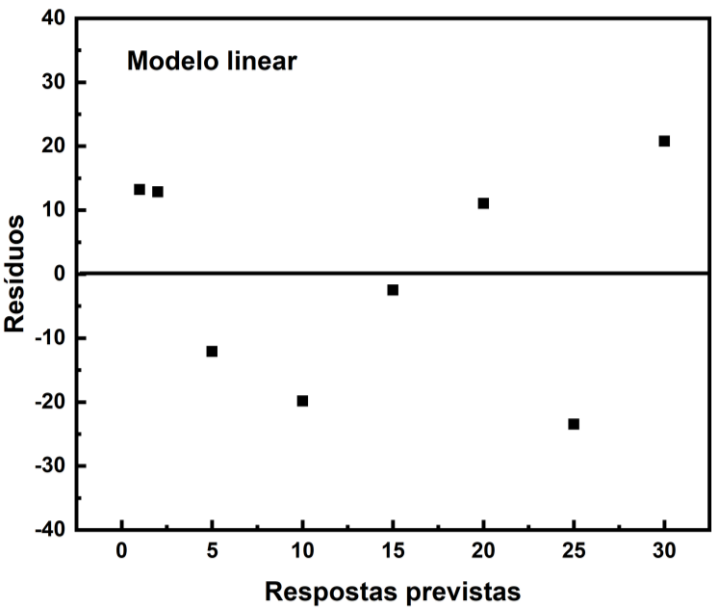
Fonte: o Autor (2025).

Figura A1 – Curva analítica para a quinolina.



Fonte: o Autor (2025).

Figura A2 – Resíduos do ajuste do modelo linear aos dados da Tabela A1.



Fonte: o Autor (2025).

Tabela A2 – Dados das áreas obtidas em mu.a s para o estudo da exatidão.

Código	Análise 1	Análise 2	Análise 3
1_2	133	132	128
5_2	196	216	219
15_2	461	472	468
25_2	682	696	695
1	113	120	120
2	154	183	166
5	252	298	320
15	800	788	837
25	1.263	1.249	1.300

Fonte: o Autor (2025).

Tabela A3 – Dados das concentrações em mg.L⁻¹ para o estudo da exatidão.

Código	Análise 1	Análise 2	Análise 3
1_2	1,50	1,48	1,40
5_2	2,77	3,17	3,23
15_2	8,12	8,34	8,26
25_2	12,59	12,86	12,85
1	1,09	1,23	1,23
2	1,92	2,51	2,16
5	3,9	4,82	5,27
15	14,97	14,73	15,72
25	24,32	24,04	25,07

Fonte: o Autor (2025).

Tabela A4 – Parâmetros estatísticos dos dados das áreas obtidas por CLAE para os padrões de quinolina.

Conc. (mg.L ⁻¹)	Média Geral	Desvio Padrão	Coeficiente de variação (%)	G _{mín}	G _{máx}
1	121,86	5,11	4,53	1,73	1,59
2	170,86	8,46	5,35	1,99	1,44
5	294,00	27,98	10,28	1,50	1,39
10	533,00	32,11	6,51	1,43	1,06
15	797,14	31,60	4,28	2,00	1,26
20	1057,43	16,26	1,66	1,56	1,33
25	1269,71	21,89	1,86	1,36	1,38
30	1560,71	40,48	2,80	1,77	1,44

Fonte: o Autor (2025).