

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

FELLIPE MAGIOLI CADAN

**Obtenção de Recheios Cerâmicos Biomórficos com  
Atividade Fotocatalítica para a Degradação do Bisfenol A**

São Carlos  
2023

FELLIPE MAGIOLI CADAN

**Obtenção de Recheios Cerâmicos Biomórficos com Atividade Fotocatalítica  
para a Degradação do Bisfenol A**

**Versão Original**

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica  
Orientador: Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo  
Coorientador: Dr. Caue Ribeiro de Oliveira

São Carlos  
2023

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

**Assinatura:**

**Data:**

*Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC*

Cadan, Fellipe Magioli

Obtenção de recheios cerâmicos biomórficos com atividade fotocatalítica para a degradação do bisfenol A / Fellipe Magioli Cadan. — São Carlos, 2023.  
131 f.

Tese (Doutorado em Química Analítica e Inorgânica) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2023.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo  
Coorientador: Prof. Dr. Caue Ribeiro de Oliveira

1. Fotocatálise. 2. Cerâmica. 3. Otimização. 4. Batelada com reciclo. I.  
Título.

*Wilneide do C. M. Maiorano - CRB: 3978/8*



Nome: CADAN, Fellipe Magioli

Título: Obtenção de Recheios Cerâmicos Biomórficos com Atividade Fotocatalítica para a Degradação do Bisfenol A

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. \_\_\_\_\_  
Instituição \_\_\_\_\_  
Julgamento \_\_\_\_\_

Prof. Dr. \_\_\_\_\_  
Instituição \_\_\_\_\_  
Julgamento \_\_\_\_\_

Prof. Dr. \_\_\_\_\_  
Instituição \_\_\_\_\_  
Julgamento \_\_\_\_\_

Prof. Dr. \_\_\_\_\_  
Instituição \_\_\_\_\_  
Julgamento \_\_\_\_\_

Prof. Dr. \_\_\_\_\_  
Instituição \_\_\_\_\_  
Julgamento \_\_\_\_\_

Aos meus familiares, em especial aos meus pais, José Carlos e Izirda, por acreditarem em mim. E à Bianca, que inspira a me tornar melhor a cada dia. Vocês são responsáveis pelas minhas vitórias e por tudo que sou.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, José Carlos Cadan e Izirda Magioli Cadan, pelo amor, incentivo e confiança, sempre.

À minha noiva Bianca Maria Silva Machado, que esteve ao meu lado em todos os momentos.

Ao Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo, pela confiança e orientação.

À Embrapa Instrumentação, na pessoa do Dr. Caue Ribeiro de Oliveira, pela oportunidade e coorientação.

Ao Instituto de Química de São Carlos, pela estrutura e apoio.

Às técnicas responsáveis pelos laboratórios Vânia Cardoso Fernandes, Silviane Zanni Hubinger e Adriana Coatrini Thomazi, pelo auxílio nas análises.

Aos meus companheiros mestrandos e doutorandos, pelo convívio e auxílio quando necessário, em especial Chubraider Xavier, Vanessa Labriola, Cleyryson de Sousa Lima e Denise de Fátima Gonçalves.

Ao CNPq, pelo auxílio financeiro e pela bolsa.

Aos técnicos e servidores do Centro de Análises Químicas do Instituto de Química de São Carlos.

Enfim, a todos que conviveram comigo de qualquer forma.

## RESUMO

CADAN, Fellipe Magioli. Obtenção de recheios cerâmicos biomórficos com atividade fotocatalítica para a degradação de bisfenol A. 2023. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

Os processos oxidativos avançados (POAs) são alternativas para o tratamento e descontaminação de águas, valendo-se do alto potencial oxidante do radical hidroxila. Dentre as metodologias mais comuns, pode-se destacar a fotocatalise. Apesar de várias vantagens, a fotocatalise enfrenta uma série de fatores que dificultam seu aumento de escala, principalmente os relacionados ao seu caráter heterogêneo e à iluminação homogênea de reatores. Uma possível solução para estes problemas é a imobilização do fotocatalisador em superfícies porosas. Neste trabalho, avaliou-se a possibilidade da formação de cerâmicas de  $\text{TiO}_2$ , fotoativas, porosas, a partir da metodologia da réplica, utilizando-se moldes sintéticos (poliuretano) e naturais (*Luffa cylindrica*). A partir de uma seleção cuidadosa dos materiais sólidos formadores de suspensão e do ciclo térmico utilizado para a sinterização, obteve-se sucesso na formação de estruturas cerâmicas porosas. Entretanto, em uma aplicação direta, as réplicas cerâmicas demonstraram baixa atividade fotocatalítica para a remoção do poluente-modelo bisfenol A (BPA), mesmo após 4 h de irradiação. Assim, otimizou-se o recobrimento daquelas estruturas com filmes de materiais reconhecidamente fotocatalíticos, como o nitreto de carbono gráfico e o trióxido de tungstênio. Ao final da otimização, obtiveram-se materiais capazes de remover 64% de BPA ( $C_{BPA}^0 = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ ) em 30 min, no modo batelada, com radiação ultravioleta. Observou-se a perda de atividade fotocatalítica destes materiais após poucos ciclos de reação, o que foi minimizada pela incorporação de peróxido de hidrogênio no meio reacional. Estando os parâmetros reacionais ajustados, otimizou-se a operação de reator no modo batelada com reciclo. Ao término da otimização, foi possível a remoção de 99% de BPA, em 90 min sob radiação visível, tratando-se três vezes mais volume do que em batelada. Caracterizações do filme de recobrimento forneceram informações sobre a sua estrutura e composição. Por fim, a determinação dos produtos de degradação formados forneceu indícios tanto do mecanismo de reação, quanto da ecotoxicidade e lipofilicidade dos mesmos.

Palavras-chave: Fotocatalise. Cerâmica. Otimização. Batelada com reciclo.

## ABSTRACT

CADAN, Fellipe Magioli. Obtaining biomorphic ceramic packings with photocatalytic activity for bisphenol A degradation. 2023. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

Advanced oxidation processes (AOPs) are an option for water treatment and decontamination, that take advantage of the high oxidizing potential of the hydroxyl radical. Among the most common methodologies, photocatalysis can be highlighted. Despite several advantages, photocatalysis faces a series of factors that hinder its scale-up, mainly the ones related to its heterogeneous nature and the homogeneous illumination of reactors. One possible solution to address these issues is the immobilization of the photocatalyst on porous surfaces. This work, assesses the possible formation of photoactive, porous, TiO<sub>2</sub> ceramics by the replication methodology, employing synthetic (polyurethane) and natural (*Luffa cylindrica*) templates. After carefully selecting the solid, suspension-forming materials and the thermal cycle used for sintering, the successful formation of porous ceramic structures was achieved. However, in a direct application, the ceramic replicas showed low photocatalytic activity for removing the model-pollutant, bisphenol A (BPA), even after 4 h of irradiation. Therefore, one optimized the coating of those structures support with films of recognized photocatalytic materials, such as graphitic carbon nitride and tungsten trioxide. By the end of the optimization procedure, materials capable of removing 64% of BPA ( $C_{BPA}^0 = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ ) in 30 min, batch mode, and ultraviolet irradiation, were obtained. It was observed that the materials lost their photocatalytic activity after a few reaction cycles, which was minimized by adding hydrogen peroxide to the reaction medium. Once the proper reaction parameters were set, the reactor operation in batch mode with recirculation was optimized. By the end of this optimization, it was possible to remove 99% of BPA in 90 min, under visible light irradiation, treating three times more volume than in batch mode. The characterization of the coating film provided information about its structure and composition. Finally, determining the degradation products provided insights regarding the reaction mechanism and their ecotoxicity and lipophilicity.

Keywords: Photocatalysis. Ceramic. Optimization. Batch with recirculation.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Classificação dos POA's .....	20
Figura 2 – Esquema reacional geral para a fotocatalise .....	22
Figura 3 – Transições de fase da titânia com a temperatura .....	24
Figura 4 – Esquema de passos para o método da réplica .....	42
Figura 5 – (a) Vista superior e (b) vista frontal da câmara de irradiação LED utilizada .....	43
Figura 6 – (a) Reator em batelada vazio; (b) reator em batelada com peça cerâmica; (c) reator em bate-lada com reciclo vazio; e (d) reator em batelada com reciclo com peças .....	45
Figura 7 – Difratomogramas dos precursores comerciais de dióxido de titânio .....	51
Figura 8 – Micrografias eletrônicas de varredura (FEG) para (a) anatásio; (b) P25; e (c) rutilo comerciais .....	52
Figura 9 – Distribuições do tamanho de partículas (a) discreta; e (b) cumulativa para os precursores comerciais .....	54
Figura 10 – (a) Distribuições do tamanho de partículas e (b) distribuições cumulativas correspondentes comerciais .....	55
Figura 11 – Pastilha MIS (a) antes do tratamento térmico; e (b) depois do tratamento térmico .....	57
Figura 12 – Variação da viscosidade em relação à adição de dispersante para variados teores mássicos de sólidos, mantendo-se todas outras condições fixas ....	59
Figura 13 – Relação linear entre o volume do dispersante por grama de sólido necessário para atingir o mínimo empírico de viscosidade em relação ao teor mássico da suspensão cerâmica .....	60
Figura 14 – Estrutura de poros para (a) esponja natural e (b) espuma de poliuretano .....	61
Figura 15 – Análise termogravimétrica para EN e EP .....	62
Figura 16 – Representação gráfica dos ciclos de aquecimento inicialmente propostos .....	63
Figura 17 – Amostras após ciclo térmico inicial, quando (a) houve ruptura e (b) não houve ruptura .....	64

Figura 18 – Representação gráfica dos ciclos de aquecimento propostos .....	65
Figura 19 – Amostras após ciclo térmico final: (a) EM e (b) EP .....	65
Figura 20 – MEV da superfície da réplica cerâmica originária da EN em diferentes magnificações: (a) 1.000°C e 500x; (b) 1.450°C e 500x; (c) 1.000°C e 1.000x; (d) 1.450°C e 1.000x; (e) 1.000°C e 10.000x; e (f) 1.450°C e 10.000x .....	67
Figura 21 – MEV do corte axial da réplica cerâmica originária da EN nos diferentes ciclos térmicos: (a) 1.000°C e (b) 1.450°C .....	68
Figura 22 – Difrátogramas das réplicas cerâmicas .....	69
Figura 23 – Testes fotocatalíticos preliminares: (1) fotólise, (2) adsorção e (3) fotocatalise .....	71
Figura 24 – Testes fotocatalíticos iniciais. (1) Fotólise. (2) Adsorção. Fotocatálise: (3) cerâmica nua; (4) 1 recobrimento de WO <sub>3</sub> ; (5) 3 recobrimentos de WO <sub>3</sub> ; (6) 5 recobrimentos de WO <sub>3</sub> ; e (7) 5 recobrimentos de WO <sub>3</sub> :g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ....	74
Figura 25 – Gráfico de Pareto para a otimização do recobrimento .....	76
Figura 26 – Superfície de resposta para a otimização do recobrimento .....	77
Figura 27 – Degradações (BPA) obtidas no caminho de máxima inclinação da otimização do recobrimento .....	78
Figura 28 – Degradações (BPA) obtidas na sequência final de experimentos para otimização do recobrimento .....	79
Figura 29 – Ensaios de repetibilidade da batelada para a fotocatalise heterogênea	80
Figura 30 – Amostra (a) antes e (b) depois dos testes fotocatalíticos .....	81
Figura 31 – Demonstração de fotocromismo e sua reversão por O <sub>3</sub> /UV. A escala de tempo relaciona-se ao período de irradiação para cada etapa .....	82
Figura 32 – Ensaios de repetibilidade da batelada para a fotocatalise heterogênea na presença de 5 mmol de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	84
Figura 33 – Gráfico de Pareto para a otimização do reator .....	87
Figura 34 – Superfície de resposta para a otimização do reator .....	87
Figura 35 – Degradações (BPA) obtidas no caminho de máxima inclinação da otimização do reator .....	89
Figura 36 – Testes comparativos de: (1) Fotólise, (2) Adsorção, (3) Fotólise na presença de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , (4) Adsorção na presença de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e (5) Fotocatálise otimizada .....	90
Figura 37 – Testes fotocatalíticos sequenciais nas condições otimizadas .....	90

Figura 38 – Cinética de remoção do BPA para as condições otimizadas em irradiação ultravioleta e réplicas de esponja sintética .....	91
Figura 39 – Cinética de remoção do BPA para as condições otimizadas em irradiação ultravioleta e réplicas de esponja natural .....	92
Figura 40 – Cinética de remoção do BPA para as condições otimizadas em irradiação visível e réplicas de esponja natural .....	93
Figura 41 – Difratomogramas das pastilhas P0 a P5 .....	95
Figura 42 – MEV da superfície da pastilha recoberta, em diferentes magnificações: (a) 1.000x, (b) 2.500x, (c) 5.000x e (d) 35.000x. A superfície da pastilha sem recobrimento magnificada 1.000x é mostrada em (e). Áreas destacadas em amarelo refletem as próximas magnificações .....	97
Figura 43 – MEV-EDS da superfície da pastilha P5: (a) região mapeada; (b) composição total dos elementos; (c) W; (d) Ti; (e) O; (f) C e (g) N .....	99
Figura 44 – MEV-EDS da superfície da pastilha P0: (a) região mapeada, (b) Ti e (c) O .....	101
Figura 45 – Espectros de infravermelho das pastilhas P0 e P5 .....	102
Figura 46 – Espectros de reflectância difusa para as pastilhas de P0 a P5 .....	104
Figura 47 – Estimativa da energia de bandgap para (a) P0, (b) P1, (c) P2, (d) P3, (e) P4, (f) P5, (g) g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> isolado e (h) WO <sub>3</sub> isolado .....	105
Figura 48 – Espectros de emissão de fotoluminescência excitados a (a) 320 nm, (b) 365 nm e (c) 385 nm .....	107
Figura 49 – Proposta de mecanismo de reação com irradiação no ultravioleta .....	110
Figura 50 – Proposta de mecanismo de reação para irradiação visível .....	111
Figura 51 – Proposta de mecanismo de reação na ausência de interação com o suporte .....	112
Figura 52 – Rota de degradação proposta para o BPA .....	114
Figura 53 – Estimativa in silico da ecotoxicidade (a) aguda, em termos de LC <sub>50</sub> (peixes e dáfias) e EC <sub>50</sub> (algas verdes) e (b) crônica, em termos de ChV (ECO-SAR 2.0). (c) Estimativa in silico da lipofilicidade em pH fisiológico (logD <sub>pH=7.4</sub> ) (Chemicalize) .....	115

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Informações sobre o BPA .....	31
Tabela 2 – Estudos recentes da utilização de BPA como poluente modelo para foto .....	32
Tabela 3 – Parâmetros avaliados pela ANOVA ( $n_i$ = número de repetições no nível $i$ ; $m$ = número de níveis distintos da variável independente; $n = \sum n_i$ = número total de observações; $p$ = número de parâmetros do modelo) .....	34
Tabela 4 – Fatores e níveis utilizados para a otimização do recobrimento das cerâmicas .....	48
Tabela 5 – Fatores e níveis utilizados para a otimização da operação do reator em reciclo .....	49
Tabela 6 – Parâmetros iniciais, finais, sua comparação e a densidade calculada ...	57
Tabela 7 – Parâmetros de Arquimedes e a densidade calculada .....	58
Tabela 8 – Porosidade calculada para réplicas cerâmicas .....	66
Tabela 9 – Resultados da avaliação da resistência química simplificada .....	69
Tabela 10 – Degradações (BPA) obtidas no planejamento fatorial $2^2$ para otimização do recobrimento .....	75
Tabela 11 – Efeito dos fatores durante a otimização do recobrimento .....	75
Tabela 12 – Dados da ANOVA para a otimização do recobrimento .....	77
Tabela 13 – Fatores e níveis (coordenadas reais) avaliados no caminho de máxima inclinação e respectivas degradações, para otimização do recobrimento .....	78
Tabela 14 – Fatores e níveis (coordenadas reais) na sequência final de experimentos e respectivas degradações, para otimização do recobrimento .....	79
Tabela 15 – Volumes total e útil do reator de batelada com refluxo .....	85
Tabela 16 – Degradações (BPA) obtidas no planejamento fatorial $2^2$ para otimização do reator .....	86
Tabela 17 – Efeito dos fatores da otimização do reator .....	86
Tabela 18 – Dados de ANOVA para a otimização do reator, considerando a interação entre fatores .....	88
Tabela 19 – Fatores e níveis (coordenadas reais) avaliados no caminho de máxima inclinação e respectivas degradações, para a otimização do reator .....	89

Tabela 20 – Resultados da avaliação semi-quantitativa de elementos .....	100
Tabela 21 – Variação do pH e da concentração relativa de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ao decorrer do ensaio cinético .....	108
Tabela 22 – Massas molares, estruturas propostas e referências .....	113

## LISTA DE ABREVIATURAS

ANOVA	Análise da variância, <i>Analysis of Variance</i>
ATR	Reflectância total atenuada, <i>attenuated total reflectance</i>
BC	Banda de condução
BPA	Bisfenol A
BV	Banda de valência
ChV	Toxicidade crônica
CPE	Contaminantes de preocupação emergente
DRS	Espectroscopia de reflectância difusa, <i>diffuse reflectance spectroscopy</i>
DRX	Difração de raios-X
EC <sub>50</sub>	Concentração geradora de efeito em 50% dos indivíduos
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva, <i>energy dispersive spectroscopy</i>
EM	Esponja natural
ENH	Eletrodo-padrão de hidrogênio
EP	Esponja de poliuretano
FEG	Canhão de elétrons de emissão por campo, <i>Field Emission Gun</i>
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho médio, com transformada de Fourier, <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> ;
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência, <i>high performance liquid chromatography</i>
LC <sub>50</sub>	Concentração letal para 50% dos indivíduos
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
POA	Processo oxidativo avançado
TGA	Análise termogravimétrica, <i>Thermal Gravimetric Analysis</i>
UV	Ultravioleta
VALLME	Microextração líquido-líquido assistida por vórtex, <i>vortex assisted liquid liquid micro extraction</i>
Vis	Visível

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	19
2.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS .....	19
2.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA .....	22
2.3 ESCALABILIDADE DA FOTOCATÁLISE .....	26
2.4 CERÂMICAS POROSAS A PARTIR DE MOLDES BIOMÓRFICOS - ESPONJA NATURAL .....	27
2.5 BISFENOL A .....	30
2.6 PLANEJAMENTO FATORIAL .....	32
3 OBJETIVOS .....	37
3.1 OBJETIVO GERAL .....	37
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	37
4 MATERIAIS E MÉTODOS .....	38
4.1 ANÁLISES QUÍMICAS E FÍSICAS DAS FASES PRECURSORAS DE TiO <sub>2</sub> .....	38
4.2 FORMAÇÃO DE PASTILHAS .....	39
4.3 MEDIDAS DE DENSIDADE .....	39
4.4 FORMAÇÃO E ANÁLISE DAS SUSPENSÕES CERÂMICAS .....	40
4.5 ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS .....	43
4.6 RECOBRIMENTO DAS RÉPLICAS CERÂMICAS .....	47
4.7 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS .....	48
4.8 CARACTERIZAÇÕES DO RECOBRIMENTO .....	49
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	51
5.1 ANÁLISES QUÍMICAS E FÍSICAS DAS FASES PRECURSORAS DO TiO <sub>2</sub> .....	51
5.2 FORMAÇÃO E ANÁLISE DA DENSIDADE DE PASTILHAS .....	56
5.3 FORMAÇÃO E ANÁLISE DAS SUSPENSÕES CERÂMICAS .....	59
5.4 AVALIAÇÃO DOS MOLDES E MÉTODO DA RÉPLICA .....	61
5.5 ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS PRELIMINARES .....	70
5.6 OTIMIZAÇÃO DO RECOBRIMENTO WO <sub>3</sub> :g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	74

5.7 INATIVAÇÃO FOTOCATALÍTICA E FOTOCROMISMO ASSO- CIADO .....	80
5.8 OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO EM BATELADA COM RECICLO .....	84
5.9 CARACTERIZAÇÃO DO RECOBRIMENTO .....	94
5.9.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	95
5.9.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	96
5.9.3 ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO .....	101
5.9.4 ESPECTROFOTOMETRIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA .....	103
5.9.5 ESPECTROFOTOMETRIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA .....	106
5.10 PROPOSTA DE MECANISMO E ROTA DE DEGRADAÇÃO .....	107
5.11 ESTIMATIVAS DE ECOTOXICIDADE E LIPOFILICIDADE .....	114
6 CONCLUSÕES .....	117
7 PERSPECTIVAS FUTURAS .....	120



## 1 INTRODUÇÃO

A água é essencial para a vida como a conhecemos (WESTALL; BRACK, 2018). De fato, moléculas à base de carbono (que dão origem à vida) e água no estado líquido possuem uma relação otimizada em termos de solvente-soluto (WESTALL; BRACK, 2018), possibilitando as diversas reações bioquímicas no interior de cada organismo (FRENKEL-PINTER et al., 2021). Sendo assim, é literalmente vital que foquemos a atenção a este bem, como forma de proteção da nossa própria existência. Entretanto, como atesta a Unesco (UNESCO, 2023), a disponibilidade da água vem se reduzindo devido a piora da poluição de mananciais, principalmente causada pelo descarte de efluentes não tratados (ou parcialmente tratados) em lagos, rios, aquíferos e mares.

Estes efluentes, nos últimos anos, vêm sendo a fonte dos chamados contaminantes de preocupação emergente (CPE). Os CPE são compostos sintéticos ou naturais não comumente monitorados, mas que apresentam potencial para gerar efeitos prejudiciais ao meio ambiente ou à saúde humana (KRISHNAKUMAR et al., 2021; KUMAR et al., 2023). Uma classe de acentuada preocupação é a dos interferentes endócrinos: moléculas sintéticas que interferem em algum aspecto da atuação hormonal (MERRILL et al., 2020).

Estudos de monitoramento vêm demonstrando sua presença em águas em concentrações na ordem de  $\text{ng L}^{-1}$  (GONSIOROSKI; MOURIKES; FLAWS, 2020). Como exemplos, substâncias polifluoradas foram encontradas no Brasil em concentrações de até  $6,7 \text{ ng L}^{-1}$  (KURWADKAR et al., 2022). O bisfenol A pode ser observado ao redor do globo, em concentrações que vão até  $567 \text{ ng L}^{-1}$  (LIU J. et al., 2021). Diversas espécies de ftalatos foram verificadas na água potável da China, em concentrações de até  $48,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  (XUE et al., 2021). Estrogênios sintéticos e naturais, por sua vez, são comumente encontrados em águas superficiais, costeiras e sistemas de esgoto (GONSIOROSKI; MOURIKES; FLAWS, 2020).

Uma grande preocupação é o fato destes compostos não serem efetivamente removidos pelos métodos convencionais de tratamento de efluentes (KRISHNAKUMAR et al., 2021; KUMAR et al., 2023). Neste sentido, a investigação de sistemas híbridos vem sendo relatada na literatura (KRISHNAKUMAR et al., 2021; KUMAR et al., 2023).

Dentre as possíveis alternativas de tratamento estão os Processos Oxidativos Avançados (POA). Os POA são uma série de metodologias de degradação de poluentes orgânicos via oxidantes fortes, geralmente utilizando radiações de alta energia como promotoras de reações de oxidação (REN et al., 2021; TROJANOWICZ et al., 2018; LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993). Suas principais aplicações são relacionadas à melhoria da qualidade de águas, à desinfecção e ao tratamento químico de efluentes. Têm por característica principal a geração *in situ* de radicais altamente oxidantes, como o hidroxila.

Mais especificamente, no escopo deste estudo e de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, *International Union of Pure and Applied Chemistry*), fotocatalise é:

(...) a mudança na taxa de reação química ou sua iniciação, sob ação de radiação ultravioleta, visível ou infravermelha, na presença de uma substância – o fotocatalisador – que absorve a luz e a envolve nas transformações de seus parceiros reacionais. (INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY, 1997)

Em um sistema fotocatalítico heterogêneo, estas transformações ocorrem na superfície de um catalisador sólido, ou seja, na sua interface com o meio (REN et al., 2021). Sendo o fotocatalisador um semicondutor, a absorção de energia gera uma separação de cargas capaz de promover reações de oxirredução nos compostos adsorvidos (TONG et al., 2018).

Entretanto, o principal empecilho para reatores fotocatalíticos é garantir uma iluminação homogênea (YOUNIS; KIM, 2020). O uso de fotocatalisadores em suspensão tem como desvantagens alta opacidade, elevado espalhamento e baixa penetração da luz incidente (REN et al., 2021; YOUNIS; KIM, 2020). De fato, há uma busca por sistemas e metodologias capazes de proporcionar melhores condições para a escalabilidade da fotocatalise, permitindo o seu efetivo acoplamento com sistemas convencionais de tratamento (YOUNIS; KIM, 2020).

Este estudo propõe a utilização de suportes esponjosos (a partir de matrizes sintética e natural) para a formação de cerâmicas porosas fotoativas de TiO<sub>2</sub>. Tal material pode aliar as vantagens físicas de uma cerâmica à atividade fotocatalítica do principal semicondutor utilizado para a degradação de contaminantes orgânicos. Além disso, essa estrutura poderia ser capaz de suportar outros fotocatalisadores, com a formação de heteroestruturas. Sendo assim, o material aqui apresentado tem elevado potencial para o desenvolvimento de futuros reatores, capazes de

serem acoplados aos sistemas de tratamento convencionais. Este estudo dá o primeiro passo nessa direção, avaliando sua atividade fotocatalítica frente a um interferente endócrino (poluente-modelo), como recheio de um reator em batelada com refluxo.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

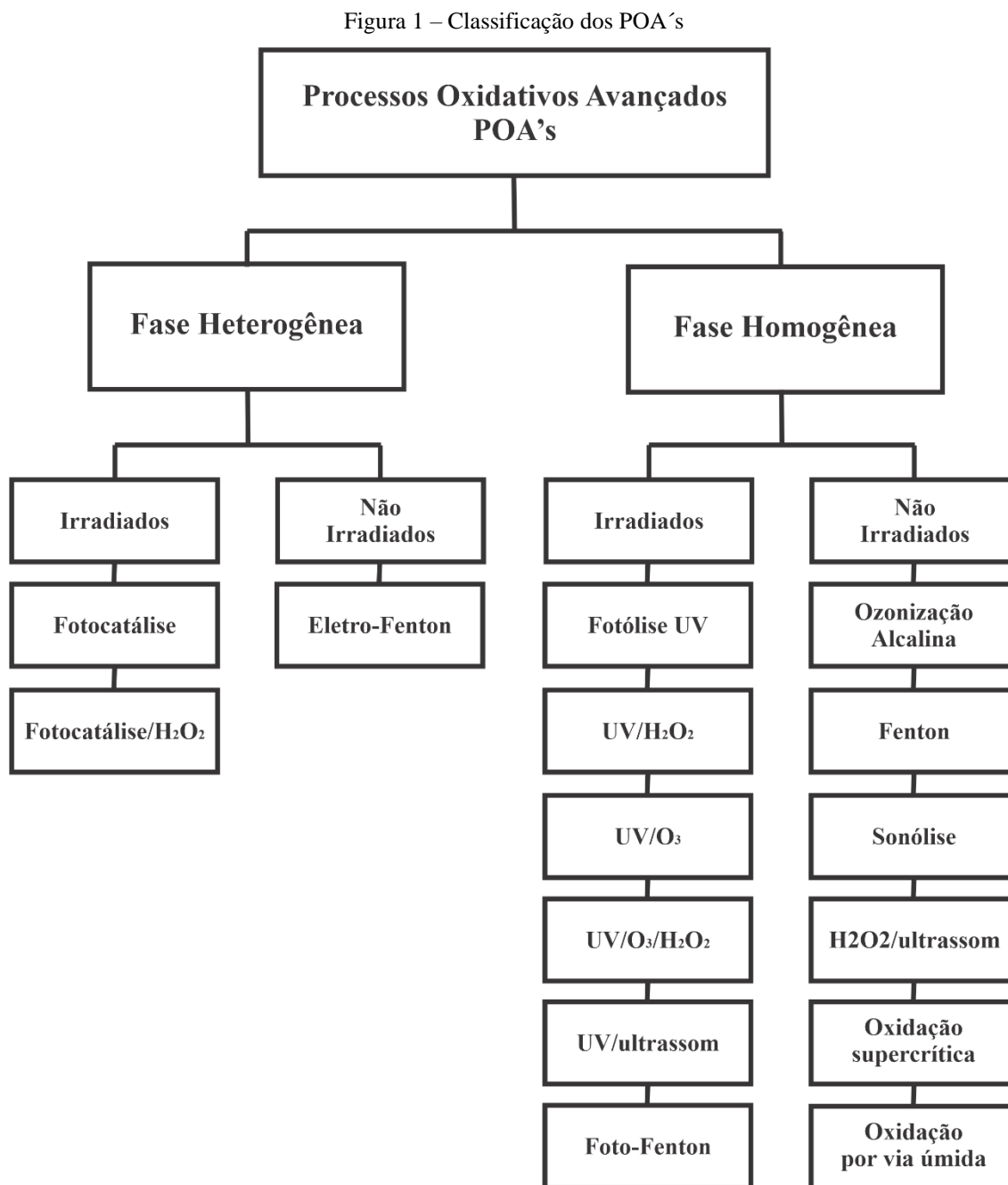
### 2.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Nas últimas décadas, viu-se a necessidade de processos auxiliares às estações convencionais de tratamento de água e esgoto, uma vez que não foram inicialmente concebidas para o tratamento de diversos poluentes que hoje são comuns em efluentes, o que permite que essas substâncias alcancem corpos hídricos e causem efeitos deletérios (KUMAR et al., 2023). Portanto, é imprescindível adotar técnicas para redução da concentração destes compostos, ou de preferência sua remoção total. Nesse contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm se destacado pela sua capacidade notável de degradar uma série de compostos orgânicos (KRISHNAM et al., 2021; AMOR et al., 2019).

Os POA's têm como característica principal a geração de radicais altamente oxidantes, principalmente o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ). Na grande maioria dos casos, eles são usados para oxidar matéria orgânica a dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e água, não apenas transferindo os contaminantes de fase, mas sim, degradando-os. Considerando-se os potenciais-padrão de oxidação de compostos comumente aplicados como agentes oxidantes (ozônio, peróxido de hidrogênio, cloro etc.), o radical hidroxila se destaca com + 2,80 V em relação ao eletrodo-padrão de hidrogênio (GUERRA-RODRÍGUEZ et al., 2018). Este fato torna o radical hidroxila apto a oxidar uma grande parcela das moléculas orgânicas sendo, portanto, pouco seletivo.

Diversos mecanismos são possíveis para geração *in situ* de  $\bullet\text{OH}$ . Uma forma comum de classificação é a relação entre o gerador de radicais e o efluente: se o gerador se encontra em fase sólida, diz-se que o sistema é heterogêneo; caso contrário o sistema é dito homogêneo. Uma segunda classificação comum é a utilização (ou não) de irradiação, gerando um processo fotoquímico (TROJANOWICZ et al., 2018). De fato, processos irradiados tendem a possuir maior eficiência, uma vez que a energia auxiliar pode promover mais facilmente as reações necessárias para a geração de radicais oxidantes; entretanto podem encarecê-los. Destacam-se como processos homogêneos irradiados: UV/ $\text{O}_3$ ; UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ; UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ ; UV/ultrassom; e foto-Fenton (TROJANOWICZ et al., 2018; LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993). Em fase heterogênea irradiada, os principais exemplos são a fotocatalise e a fotocatalise auxiliada de

peróxido de hidrogênio (TROJANOWICZ et al., 2018; LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993). A Figura 1 apresenta estas classificações de maneira organizada.



Fonte: Adaptado de Trojanowicz et al. (2018).

O mecanismo de oxidação geral dos processos oxidativos avançados por meio do radical hidroxila segue três possibilidades: abstração de hidrogênio (Equações 1 e 2), adição eletrofílica (Equação 3) ou transferência eletrônica (Equação 4) (MORAIS, 2005). A depender do processo utilizado e das condições reacionais, o mecanismo predominante poderá ser um ou

outro. Processos distintos podem também oferecer novos caminhos reacionais para formação ou consumo de radicais oxidantes (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993).



Em termos de comparação com processos convencionais para descontaminação de águas, os POA's possuem uma série de vantagens (PRIYADARSHINI et al., 2022; BRIENZA; KATSOYIANNIS, 2017):

- a) Alto poder oxidante e taxa de reação elevada;
- b) Mineralização e baixa seletividade;
- c) Redução da toxicidade por meio de oxidação;
- d) A depender do processo, não necessitam de pós-tratamento;
- e) A depender do processo, consomem menos energia e possuem custos menores;
- f) Utilização para descontaminação de baixas concentrações.

Entretanto, há também desvantagens, sendo as principais:

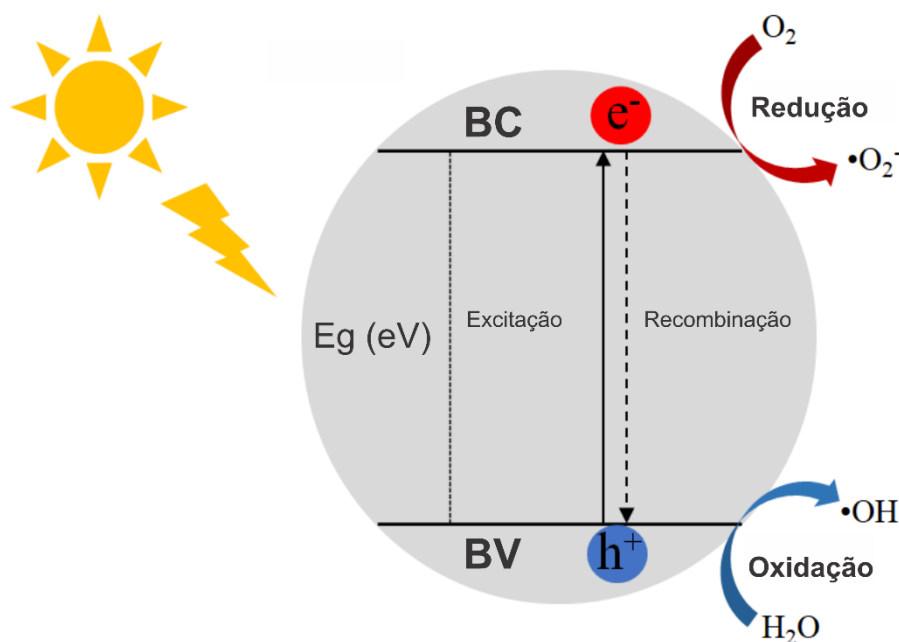
- a) A depender do processo, restrições de aplicação em condições de elevada concentração de contaminantes;
- b) Dificuldade no aumento de escala;
- c) A depender do processo, maior consumo de energia e conseqüente maiores custos;

Diversos estudos têm com sucesso acoplado os POA's aos tratamentos convencionais, sendo relatadas boas remoções e/ou desinfecções (ESFAHANI; PÉREZ-MOYA; GRAELLS, 2021; MIR-TUTUSAUS et al., 2021). Em grande parte, porém, este acoplamento é realizado a partir de processos homogêneos, uma vez que, em escala industrial, os processos heterogêneos podem apresentar desvantagens em termos de custos, operações unitárias adicionais e do acoplamento (YOUNIS; KIM, 2020; PAN et al., 2010).

## 2.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise heterogênea é um processo oxidativo avançado irradiado que tem por base a ativação de um semicondutor. Mais especificamente, luz com comprimento de onda adequado pode excitar elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) de um semicondutor, gerando cargas capazes de promover reações de oxirredução, formando espécies altamente oxidantes (REN et al., 2021; TROJANOWICZ et al., 2018; LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993). Entretanto, para que ocorra a separação de cargas, é necessário que a energia da radiação seja superior à energia de *bandgap* do semicondutor, ou seja, a diferença de energia entre a BV e a BC (REN et al., 2021; TROJANOWICZ et al., 2018; LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993). A Figura 2 apresenta um esquema reacional geral da fotocatalise.

Figura 2 – Esquema reacional geral para a fotocatalise



Fonte: Adaptado de Macedo, Oliveira e Santos (2022).

A energia de *bandgap* depende da composição e fase cristalina do semicondutor em questão. Semicondutores clássicos possuem energia de *bandgap* compatível com o espectro ultravioleta, entretanto novos materiais vêm ampliando a aplicação da fotocatalise para o espectro visível da radiação eletromagnética (REN et al., 2021). Um fato importante é que pode haver a recombinação das cargas fotogeradas (REN et al., 2021). Este fenômeno é mais evidente em fotocatalisadores com menores *bandgaps*, sendo que a menor energia necessária para

excitação é também mais facilmente liberada no retorno ao estado fundamental. Ou seja, há uma competição entre as reações de formação de radicais e a recombinação de cargas. Outro ponto-chave para a aplicabilidade da fotocatalise é a necessidade de que os níveis de energia da BV e da BC sejam adequados para oxidação/redução das espécies adsorvidas na superfície do fotocatalisador (TONG et al., 2018). Caso estes níveis estejam deslocados, não serão possíveis as ditas reações. As Equações 5 a 8 apresentam as principais reações gerais na superfície de um fotocatalisador quando os seus níveis de energia são adequados, sendo  $S$  o semicondutor.



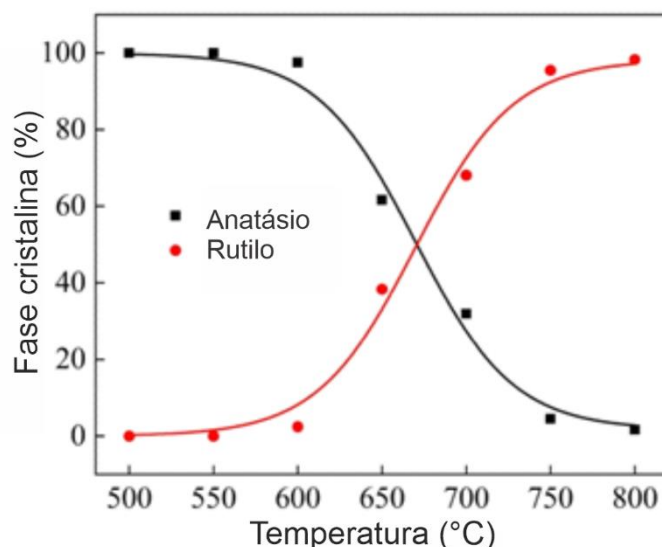
Nestas equações gerais, as cargas geradas reagem com a água (ou o ânion hidroxila) e o oxigênio adsorvidos para a geração de radicais  $\bullet OH$  e superóxido ( $\bullet O_2^-$ ). O  $\bullet OH$  formado pode então ser direcionado para as equações gerais dos POA's. O  $\bullet O_2^-$ , por si só, também é um agente de degradação de poluentes orgânicos, porém o seu destino clássico são reações subsequentes para a geração de  $\bullet OH$  (REN et al., 2021; LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993).

Em termos de aplicação, a fotocatalise heterogênea vem sendo estudada para: degradação de pigmentos (CADAN; RIBEIRO; AZEVEDO, 2021); hidrocarbonetos (LI; LIM, 2020); compostos fenólicos (DARABDHARA; DAS, 2019); antibióticos (ISARI et al., 2020); remoção de metais tóxicos (YAN et al., 2020; KADI et al., 2020) e inativação de microrganismos (DE PASQUALE et al., 2020).

O dióxido de titânio (titânia,  $TiO_2$ ) pode ser considerado o mais importante e mais estudado semicondutor para reações de fotocatalise e degradação de contaminantes orgânicos, possuindo estudos remontando aos anos 20 (LUTTRELL et al., 2014; FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008; RENZ, 1921). São descritas três estruturas cristalinas majoritárias para o  $TiO_2$ : rutilo, anatásio e brookita. É observada uma interdependência da fase obtida com a temperatura de processamento do  $TiO_2$ , sendo que altas temperaturas levam à formação da fase rutilo (Figura 3).



Figura 3 – Transições de fase da titânia com a temperatura



Fonte: Tian et al. (2022).

Cada uma das principais fases cristalinas possui diferentes atividades fotocatalíticas, sendo a fase anatásio considerada a de maior atividade (TIAN et al., 2022; LUTTRELL et al., 2014). A literatura sugere que diferenças nas energias dos *bandgap*, nas propriedades de adsorção (e a subsequente transferência de carga), nos tempos de meia-vida e na mobilidade das cargas geradas (recombinação direta para rutilo e indireta para anatásio) podem ser responsáveis pelas diferenças observadas (LUTTRELL et al., 2013). A formulação comercial mais comum (Evonik AEROXIDE P25) possui as fases cristalinas rutilo e anatásio (25:75), tendo esta mistura maior atividade fotocatalítica do que as fases isoladamente. São relatadas energias de *bandgap* de aproximadamente 3,0 e 3,2 eV para as fases rutilo e anatásio, respectivamente (TIAN et al., 2022; LUTTRELL et al., 2014). A partir desse dado, pode-se inferir que ambas as fases absorvem luz na região do ultravioleta.

Tendo também destaque recente, o  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  é um dos alótropos do nitreto de carbono, na forma grafítica. A unidade monomérica do  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  é a tri-*s*-triazina, ou heptazina (HOSMANE; ROSSMAN; LEONARD, 1982). Sua síntese se baseia na policondensação de precursores ricos em nitrogênio (ISMAEL; WU, 2019; DONG et al., 2022). O precursor sofre uma série de desaminações, gerando estruturas intermediárias que por fim serão condensadas na forma polimérica (ISMAEL; WU, 2019).

O  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  é um material com resposta na região visível do espectro eletromagnético, possuindo uma energia de *bandgap* ( $E_g$ ) em torno de 2,7 eV (ISMAEL; WU, 2019; DONG et

al., 2022). Seus níveis energéticos possuem boa localização em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH), sendo eles +1,3 e -1,4 V, respectivamente (DONG et al., 2022), permitindo-o a realizar as reações de oxirredução clássicas para a degradação de contaminantes.

Um terceiro fotocatalisador de destaque é o trióxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ). Na realidade, o óxido de tungstênio é um sólido não estequiométrico, sendo possível a observação de  $\text{WO}_{2,9}$ ,  $\text{WO}_{2,83}$  e  $\text{WO}_{2,72}$  (HUANG et al., 2015). Estes estados são possíveis devido a deficiências de oxigênio na estrutura cristalina do  $\text{WO}_3$ . Pode apresentar várias fases cristalinas: tetragonal, triclínica, hexagonal, ortorrômbica, monoclínica e cúbica (HUANG et al., 2015).

Possui diversas rotas de síntese: metodologia sol-gel (ALIANNEZHADI et al., 2023), via oxidação de peroxo-complexos (CADAN; RIBEIRO; AZEVEDO, 2021) e precipitação ácida (GOROBTSOV et al., 2021). São relatadas energias de *bandgap* entre 2,6 e 3,0 eV, aproximando-se da região do espectro visível (YAO et al., 2021).

Para uma melhor adequação dos níveis de energia, muitos estudos recorrem à formação de heteroestruturas entre dois ou mais fotocatalisadores. Heteroestruturas são materiais que possuem a junção de dois ou mais materiais cristalinos diferentes, formando uma interface (YANG, 2021; CALOW et al., 1967). As heterojunções podem se apresentar comumente de três formas, organizadas a partir da energia relativa da BC e BV dos seus materiais formadores (LIU et al., 2020; WANG et al., 2014). Nas heterojunções do tipo I, a BC e a BV de um componente encontram-se entre a BC e a BV do outro. Nas heterojunções do tipo II, a BC e a BV dos componentes se alternam. Já nas heterojunções do tipo III, um dos componentes possui BV maior que a BC do outro. Há também o esquema Z de heterojunções, cuja organização dos níveis de energia se assemelha à heterojunções do tipo II, entretanto a transferência de cargas segue rota distinta devido à proximidade energética entre as BC e as BV dos semicondutores.

No caso de semicondutores em fotocatalise, as heterojunções reladas são as de níveis de energia escalonados (de tipo II) e as de esquema Z (LIU et al., 2020; WANG et al., 2014). Estas formações são capazes de transferir as cargas geradas pelos semicondutores, reduzindo a probabilidade de sua recombinação (LIU et al., 2020; WANG et al., 2014). Em outras palavras, essas cargas podem ser melhor direcionadas às reações de oxirredução para a degradação de contaminantes.

Dentre os semicondutores destacados, há estudos recentes de suas heteroestruturas binárias (CADAN; RIBEIRO; AZEVEDO, 2021; LIU et.al, 2021; HAN et al., 2020) e ternárias (IBRAHIM; GONDAL, 2021). De maneira geral, estas heteroestruturas foram capazes de aumentar a atividade fotocatalítica dos materiais em relação aos compostos isolados, além de proporcionar o acesso a reações que poderiam não ser atingíveis devido a não adequação dos níveis energéticos (CADAN; RIBEIRO; AZEVEDO, 2021; LIU et.al, 2021; HAN et al., 2020; IBRAHIM; GONDAL, 2021).

### **2.3 ESCALABILIDADE DA FOTOCATÁLISE**

Nos últimos anos, apesar de se ter tido muitos avanços na fotocatalise heterogênea, o planejamento racional de reatores é um fator-chave para o sucesso de uma futura aplicação em larga escala (REN et al., 2021). Atualmente, grande parte dos experimentos de fotocatalise estão limitados à escala laboratorial ou piloto, devido às diversas dificuldades que correlacionam tanto as características intrínsecas dos fotocatalisadores, quanto as do sistema reacional (YOUNIS; KIM, 2020).

Dentre estes fatores, podem-se listar: necessidade de se ter um contato eficiente entre o fotocatalisador e o(s) poluente(s), garantir que o volume do reator empregado seja completamente iluminado, garantir que o reator esteja em controle cinético (e não difusivo), tipos de recheio e envenenamento/recuperação do catalisador (YOUNIS; KIM, 2020; PAN et al., 2010).

Como uma reação que demanda luz, uma das principais dificuldades é a eficiência da utilização da mesma. A reflexão e espalhamento pelas partículas agregadas em um sistema convencional (em pó) pode diminuir a absorção da luz como um todo (YOUNIS; KIM, 2020). Além deste fato, soluções salinas concentradas, ou que possuam cor, também podem reduzir a eficiência da absorção de luz (YOUNIS; KIM, 2020). A utilização de radiação ultravioleta pela maioria dos fotocatalisadores convencionais também tem seus desafios, uma vez que reatores de maior escala demandariam alta irradiância para serem funcionais.

Outro fator importante para a escalabilidade de sistemas fotocatalíticos convencionais é a necessidade de um sistema adequado de recuperação do fotocatalisador não imobilizado,

como filtração, segregação magnética ou decantação (REN et al., 2021). Estas operações unitárias demandam planejamento mais complexo de reatores e podem interferir na rota reacional, uma vez que podem gerar sistemas que necessitem pausas para readequação.

Recomenda-se, assim, o uso de reatores nos quais o fotocatalisador encontre-se imobilizado em algum tipo de matriz (REN et al., 2021; PAN et al., 2010). Estes sistemas oferecem alta densidade de centros ativos para as reações fotocatalíticas, elevada eficiência de absorção luminosa devido à presença de poros e facilidade de recuperação do semicondutor (REN et al., 2021; PAN et al., 2010).

Assim, uma estratégia interessante é produzir suportes fotoativos que possam aliar relativa resistência mecânica, à uma atividade catalítica num mesmo material, de preferência sob irradiação visível. Uma aproximação adequada seria a da criação de superfície cerâmica porosa constituída do próprio fotocatalisador, por meio de metodologia simples, que permita a criação de materiais para qualquer escala reacional.

## **2.4 CERÂMICAS POROSAS A PARTIR DE MOLDES BIOMÓRFICOS — ESPONJA NATURAL**

Em termos operacionais, a definição das cerâmicas é uma pedra artificial, ou material que faz a vez de rochas, podendo ser obtidas por diversas maneiras e rotas, a partir da modelagem e tratamento térmico de argilas ou de misturas argilosas (BAUER, 2008). Segundo a Associação Brasileira de Cerâmica – ABCERAM (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA, 2023), entretanto, a cerâmica é definida de forma mais abrangente como sendo “todos os materiais inorgânicos e não metálicos obtidos através do tratamento térmico em altas temperaturas”.

Devido a características de sua criação, os materiais cerâmicos sinterizados permitem resistência mecânica, manuseabilidade, facilidade no aumento de escala e, pelas altas temperaturas empregadas no processo, estabilidade química e física (OLIVEIRA et al. 2000). Sendo assim, à primeira vista, seriam bons candidatos para criação de materiais fotocatalíticos em termos de suporte. De fato, materiais cerâmicos vêm sendo estudados para este fim (DANFÁ

et al., 2021; SCHARNBERG et al., 2020; COELHO, 2022). A sua utilização como fotocatalisadores em si, sendo parte importante do sistema reacional, é pouco explorada.

Isto parcialmente se deve a uma parcela dos materiais passíveis de sinterização possuírem atividade limitada na absorção da luz. Este é o caso da zircônia ( $ZrO_2$ ) e alumina ( $Al_2O_3$ ), que possuem *bandgap* em torno de 5 eV e acima de 8 eV, respectivamente (VULIC et al., 2022). Apesar de estudos de modificação da estrutura destes materiais terem obtido sucesso em reações fotocatalíticas (ANBARASU et al., 2020; WANG et al., 2020), não seriam os materiais de primeira escolha. Estes experimentos valem-se da formação de materiais nanoestruturados e com alterações na estrutura de energia, como dopagens e vacâncias de oxigênio (ANBARASU et al., 2020; WANG Q. et al., 2020). Ou seja, são propensos a aplicação em um sistema convencional para fotocatalise, no formato de pós suspensos.

O dióxido de titânio, por sua vez, sintetiza-se a partir de 800°C (CHAO; PETROVSKY; DOGAN, 2010). Aliando sua conhecida atividade fotocatalítica à habilidade de formar cerâmicas maciças e passíveis de escalabilidade, se torna um material ideal para os fins discutidos. Entretanto, há mudança gradativa da fase anatásio para a fase rutilo a partir de 650°C (TIAN et al., 2022; LUTTRELL et al., 2014). Mesmo assim, a energia de *bandgap* da fase rutilo permite a excitação de elétrons sob irradiação ultravioleta (TIAN et al., 2022).

Como discutido anteriormente, uma possível aplicação de cerâmicas em reatores em escala teria como ponto de partida a capacidade da penetração de luz por meio do sistema reacional. Uma das alternativas é a formação de estruturas macroporosas a partir de moldes que previamente apresentem características adequadas de porosidade. O método da réplica é simples e eficiente neste sentido, sendo uma das mais comuns rotas de fabricação de cerâmicas macroporosas, criado e patenteado por Brockmeyer (BROCKMEYER; AUBREY; DORE, 1989).

Tipicamente, um molde esponjoso é impregnado com uma suspensão cerâmica e, após a queima, obtêm-se o reticulado cerâmico. Este método permite a formação de estruturas com elevada porosidade, com poros de grande tamanho. É comumente utilizado para fabricação de filtros para a retenção de inclusões em metais fundidos e filtração de gases quentes (YEETSORN; TUNGKAMANI; MAIKET, 2022; SALVINI, 2018).

O processo se inicia com a seleção do molde, devendo este possuir células abertas. O tamanho da célula do molde determinará o tamanho do poro do produto final (SALVINI, 2001). Além de poros, o molde deve ter elevada capacidade de recuperação de sua forma e temperatura de eliminação inferior à de sinterização da composição cerâmica (BROCKMEYER; AUBREY; DORE, 1989). O material cerâmico é escolhido em função da aplicação e das propriedades necessárias ao produto final (neste caso, a atividade fotocatalítica). A temperatura de calcinação e o tempo de exposição dependem da composição do molde (BROCKMEYER; AUBREY; DORE, 1989). Entretanto, a taxa de aquecimento deve ser reduzida para que a liberação de gases não prejudique a estrutura seca.

Esponjas e espumas são adequadas para formação de estruturas cerâmicas via método da réplica, uma vez que possuem poros e são constituídas de materiais que podem ser removidos por calcinação. De fato, a literatura contempla estudos desta temática (KÖLLNER et al., 2022; FIUME et al., 2021; FARIA et al., 2022). Dentre as fibras passíveis de utilização, destacam-se os materiais naturais.

Conhecida no Brasil simplesmente como esponja natural, ou bucha, as plantas da família Cucurbitaceae (mesma do melão, chuchu e melancia) e ao gênero *Luffa* são na realidade um conjunto de sete espécies distintas, sendo a *Luffa cylindrica* a mais cultivada (LIMA, 2014). Apresentam estruturas porosas naturais em suas bagas, geralmente cilíndricas e compridas. A estes frutos são muito utilizados na higiene pessoal e limpeza em geral. Apesar de muito conhecida no Brasil, sua origem é asiática (LIMA, 2014; d'ALMEIDA et al., 2005), onde também tem o cultivo apreciado. De acordo com Satyanarayana et al. (2007), o Brasil é o maior produtor e também um explorador destas esponjas.

Apesar de objeto comum no cotidiano brasileiro, a produção das esponjas naturais é realizada principalmente em pequenas áreas de agricultura familiar, principalmente em Minas Gerais (d'ALMEIDA et al., 2005). O seu cultivo vem se ampliando e profissionalizando. Entretanto, ainda não há estatísticas oficiais em nível nacional.

Em relação a sua utilização como molde e/ou suporte para reações em geral, nota-se que há predominância de estudos onde a bucha é apenas impregnada de material reativo (CHAWLA et al.; 2021; ÜCKER et al., 2023).

Assim, aliando-se os fatores: cultivo global, porém difundida pelo território nacional; custo relativamente baixo; capilaridade em regiões e sociedades fragilizadas; produção renovável e de fácil cultivo; perspectivas de crescimento do cultivo; e capacidade de formação de réplicas cerâmicas; este material biomórfico é um ótimo candidato para reações fotocatalíticas.

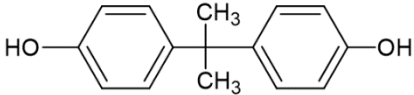
## 2.5 BISFENOL A

Dentre os compostos de interesse emergente, o bisfenol A —4,4'-(propano-2,2' -diil)di-fenol — é conhecido por seus possíveis efeitos nocivos ao sistema endócrino (MA et al., 2019), além de apresentar evidências de gerar distúrbios no sistema reprodutivo (MATUSZCZAK, 2019), desordens metabólicas (SHU et al., 2018), interferência na atuação do fígado e dos rins (ABDULHAMEED et al., 2022; SHI; LIU; LIU, 2021) e carcinogenicidade (KHAN et al., 2021).

Devido a sua ampla produção e utilização como precursor de plásticos policarbonatos, resinas epóxi e outros materiais poliméricos, o BPA é comumente encontrado em embalagens plásticas duras, brinquedos e CDs (MA et al., 2019). Há registros de sua utilização como componente na produção de selantes dentais e papéis térmicos (MA et al., 2019). As principais vias de contaminação para o ser humano incluem o consumo de bebidas e alimentos de forma majoritária, mas também podem ser citadas as vias aéreas (MA et al., 2019).

Sua obtenção clássica é dada pela condensação de fenol e acetona, na proporção de 2:1, catalisado por ácido clorídrico, apesar de rotas alternativas terem sido sugeridas (CHRUSCIEL; KIEDIK; HRECZUCH, 2019). As características físico-químicas do BPA podem ser encontradas na Tabela 1. Observa-se que é um composto apolar (lipofílico) e de elevado pKa, o que lhe confere uma baixa ionização em pHs ácidos.

Tabela 1 – Informações sobre o BPA

Informações		Estrutura Química
Número CAS	80-05-7	
Fórmula Molecular	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	
Massa Molar	228.29 g mol <sup>-1</sup>	
λ <sub>máx</sub>	227 nm	
Pressão de vapor	4 × 10 <sup>-8</sup> mmHg (25°C)	
log D <sub>pH = 7,4</sub>	4,04	
pK <sub>a1</sub>	9,6	
pK <sub>a2</sub>	10,2	
Solubilidade	300 mg L <sup>-1</sup> (H <sub>2</sub> O, 25°C)	

Fonte: Autoria própria.

Segundo Corrales, a detecção de BPA em águas iniciou-se na década de 1990, com sua ocorrência se elevando dali em diante (CORRALES, 2015). Liu et al. (2021) apresentaram dados que apontam uma contaminação em nível global, sendo relatadas ocorrências na América do Norte, Ásia e Europa. Nestas localidades, observou-se concentrações de até 423 ng L<sup>-1</sup> em águas superficiais, 567 ng L<sup>-1</sup> em sedimentos e 25,6 µg L<sup>-1</sup> em esgotos (LIU et al., 2021). Em água potável, há registros de concentrações na ordem de 1,3 µg L<sup>-1</sup> na China (WANG H. et al., 2020). No Brasil, um estudo recente realizados por Santos et al. (2023) apontou a presença de BPA em concentrações de até 20 ng g<sup>-1</sup> de sedimentos da Baía de Guanabara/RJ.

Em contraposição a estes evidentes indícios de contaminação, alguns órgãos reguladores internacionais não preconizam limites para concentração de BPA nas principais fontes de contaminação. De fato, o FDA não impõe limites claros para quantidade de BPA em embalagens alimentícias, mas ao menos não recomenda sua utilização para produtos cujo alvo é o público infantil (FDA, 2018). Felizmente, no Brasil, a ANVISA proíbe, desde 2011 (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2011), a produção e importação de mameleiras em cuja composição exista BPA, além de delimitar sua concentração em embalagens alimentícias em 0,6 mg kg<sup>-1</sup> (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 1999).

Devido a esta preocupação emergente e potencial risco à saúde, o BPA é muito utilizado como poluente-modelo de estudos de degradação. A Tabela 2 apresenta estudos recentes com a temática da fotocatalise.



Tabela 2 – Estudos recentes da utilização de BPA como poluente-modelo para fotodegradação

Autores	BPA (mg L <sup>-1</sup> )	Tempo de irradiação (min)	% de remoção
STOJANOVIC et al. (2023)	5	180	60
KAN et al. (2023)	20	325	80
UDDIN et al. (2023)	20	180	91
CHEN; CHEN; ZANG (2023)	20	120	100
CHANG et al. (2023)	20	180	78

Fonte: Autoria própria.

## 2.6 PLANEJAMENTO FATORIAL

Visando a obtenção de altas taxas de degradação em fotocatalise, é conveniente estudar como o sistema reacional se comporta após variações conhecidas nos parâmetros de operação. Se realizados de forma correta e planejada, as observações possuirão alto grau de confiabilidade estatística, mesmo sendo realizados com o menor número possível de experimentos, tempo, reagentes e energia. Caso contrário, serão perdidas informações importantes, como a interferência mútua entre os parâmetros avaliados, além de gerar conclusões deficientes e ensaios teoricamente desnecessários (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007). A ferramenta mais apropriada para o planejamento e a avaliação estatística de respostas empíricas é a Metodologia de Superfícies de Resposta (RSM) (BEZERRA et al., 2008).

De maneira geral, em um planejamento experimental, realiza-se uma série de experimentos controlados, variando-se todos os fatores ao mesmo tempo e com auxílio de réplicas genuínas. Com o ferramental estatístico, os resultados da resposta desejada são relacionados aos efeitos da alteração de níveis dos fatores. Se aplicada corretamente, a RSM minimiza a interferência de fatores não controlados e garante conclusões confiáveis (MILLER; MILLER, 2005).

Preliminarmente, é necessária a determinação dos fatores (variáveis independentes) e respostas (variáveis dependentes) para o estudo. O número de experimentos segue uma relação exponencial com o número de fatores,  $2^k$  (2 níveis,  $k$  fatores) (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007). Em planejamentos mais complexos, é possível a utilização de um número maior de níveis. Entretanto, para estudos preliminares, dois níveis são suficientes

(BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007). A aplicação de réplicas genuínas dobra o número inicial de experimentos calculados.

Usualmente, os níveis são codificados (normalizados) de acordo com a Equação 9 (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007), na qual  $x_i$  é o nível da variável codificada,  $X_i$  é o valor em unidades reais,  $X_{io}$  é o valor médio entre níveis (unidades reais) e  $A/2$  é a metade da amplitude da variação. Neste caso,  $x_i$  pode assumir valores  $+1$  e  $-1$ . Em sistemas computacionais modernos, não há necessidade de codificação dos níveis, entretanto esta é uma prática enraizada.

$$x_i = \frac{X_i - \bar{X}_i}{\frac{A}{2}} \quad (9)$$

O erro experimental ( $s$ ) de um determinado conjunto de dados pode ser estimado a partir da variância conjunta  $s^2$  (Equação 10) e do número de graus de liberdade para cada conjunto de réplicas ( $\nu$ ). Em planejamentos fatoriais preliminares, possuindo duas réplicas genuínas para cada ensaio, o  $\nu$  é sempre 1. No caso de planejamentos mais complexos, com um número maior de réplicas, a relação que se segue é a descrita na Equação 11, onde  $n$  é o número de réplicas genuínas.

$$s = \sqrt{s^2} = \sqrt{\frac{\nu_1 s_1^2 + \nu_2 s_2^2 + \dots + \nu_m s_m^2}{\nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_m}} \quad (10)$$

$$\nu_i = n_i - 1 \quad (11)$$

Obtidas as respostas de maneira aleatória para a variável dependente, os resultados são modelados por regressão linear e avalia-se a significância dos fatores no intervalo analisado. Os assim denominados efeitos são uma estimativa da variação média da resposta quando se passa de um nível para o outro (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007). Geralmente, utiliza-se o gráfico de Pareto para representação visual desses efeitos. Tipicamente, os efeitos são ordenados em termos da significância estatística e avaliados contra um limite de confiança (95%). O sinal dos efeitos representa a interferência positiva, ou negativa em relação a resposta. Ou seja, efeitos positivos geram variações positivas em uma alteração de nível, e vice-versa.

Para o caso de um estudo inicial, o modelo de ajuste é linear, considerando-se os fatores isoladamente e as suas interações. Seja qual for o modelo, a avaliação estatística da qualidade

do ajuste deve ser avaliada por uma ANOVA (Análise da variância, *Analysis of Variance*) (MILLER; MILLER, 2005). Em um modelo idealmente ajustado, todos os resultados experimentais coincidem com valores preditos pelo modelo; entretanto, raramente isto ocorre.

As equações da ANOVA são capazes de avaliar o desvio dos resíduos do modelo, bem como decompô-lo em parcelas relacionadas ao erro puro (refletindo a dispersão dos dados) e a falta de ajuste do modelo (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007). Também é possível calcular-se o coeficiente de determinação ( $R^2$ ), que relaciona os desvios relacionados aos resíduos e à variação total. Ao se considerar o erro puro, pode-se calcular o coeficiente de determinação máximo ( $R^2_{máx}$ ) que poderia ser atingido com os dados obtidos. As equações relacionadas a ANOVA estão presentes na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros avaliados pela ANOVA ( $n_i$  = número de repetições no nível  $i$ ;  $m$  = número de níveis distintos da variável independente;  $n = \sum n_i$  = número total de observações;  $p$  = número de parâmetros do modelo)

Fonte de Variação	SQ	Graus de Liberdade	MQ
Regressão	$\sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y} - \bar{y})^2$	$p - 1$	$\frac{\sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y} - \bar{y})^2}{p - 1}$
Resíduos	$\sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_i - \hat{y})^2$	$n - p$	$\frac{\sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_i - \hat{y})^2}{n - p}$
Falta de Ajuste	$\sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	$m - p$	$\frac{\sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2}{m - p}$
Erro Puro	$\sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	$n - m$	$\frac{\sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2}{n - m}$
Total	$\sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_i - \bar{y})^2$	$n - 1$	
$R^2$	$\frac{SQ_R}{SQ_T}$		
$R^2_{max}$	$\frac{SQ_T - SQ_{ep}}{SQ_T}$		

Fonte: Autoria própria.

Ao final da avaliação estatística do modelo proposto, pode-se avaliar também a significância da regressão proposta, a partir do Teste F. Este teste admite duas hipóteses: ( $H_0$ ) não há diferença entre os grupos analisados; ( $H_1$ ) há diferença entre os grupos analisados

(MILLER; MILLER, 2005). A razão entre a média quadrática (MQ) da regressão e a dos resíduos segue uma distribuição F (Equação 12) (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007). Ou seja, avalia-se se há diferença estatística entre a variação gerada pela regressão e a variação originária dos resíduos.

$$F_{p-1, n-p} \cong \frac{MQ_R}{MQ_r} \quad (12)$$

O modelo inicial, apesar de válido estatisticamente, não é capaz de prever o ponto ótimo das condições experimentais, uma vez que a sua relação é linear, não admitindo curvaturas na superfície de resposta. Ele fornece, porém, a direção da máxima inclinação da resposta avaliada. Ao realizar-se experimentos na direção desta inclinação, tende-se a atingir regiões mais próximas do ótimo experimental (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007).

Para tanto, o fator com maior módulo é tomado como referência e determina-se um passo arbitrário, em unidades codificadas. Variam-se então os demais fatores proporcionalmente a razão entre os seus efeitos e o de referência (Equação 13) (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007). Nesta equação,  $b$  são os valores dos coeficientes obtidos pelo modelo ajustado,  $x$  a variável codificada e  $i$  e  $j$  os subíndices referentes aos fatores de referência e codificado, respectivamente.

$$\Delta x_j = \frac{b_j}{b_i} \Delta x_i \quad (13)$$

Geralmente encontra-se um platô ao longo do caminho de máxima inclinação, sendo este um máximo local para a sequência de experimentos adotada. Em casos usuais, é delineado um novo planejamento de experimentos em torno do máximo local encontrado, a fim de prever o ponto ótimo de fato (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007). Este planejamento é mais complexo, com maior número de níveis e replicatas. São exemplos o planejamento composto central, o Box-Behnken ou o fatorial com no mínimo 3 níveis. Para este novo conjunto de experimentos são novamente avaliadas as significâncias dos efeitos, proposto um novo modelo (desta vez quadrático) e avaliada a sua adequabilidade por ANOVA.

Entretanto, dependendo do conjunto experimental, podem haver dificuldades na execução destes planejamentos multiníveis. Um exemplo é o planejamento com variáveis discretas, em que não é possível a tomada de valores fracionados, ou com variáveis representada por

valores binários (sim/não, ligado/desligado, 0/1 etc.). Neste segundo caso é impossibilitada até mesmo a avaliação no sentido de maior inclinação.

Uma outra possibilidade é o atingimento de um ponto considerado operacionalmente adequado, ao longo do caminho de máxima inclinação. Por exemplo, isso pode ocorrer quando a variação em torno de um ótimo local é pequena ou tem ordem de grandeza similar ao erro experimental (BROWN; TAULER; WALCZAK, 2009).

Em ambos os exemplos, o operador possui liberdade de abortar os demais passos, caso considere os ganhos irrelevantes em relação ao custo da determinação do ponto ótimo (tempo, reagentes, custo monetário, pessoal, equipamento etc.). Nestes casos, as condições não são global, mas operacionalmente otimizadas (BROWN; TAULER; WALCZAK, 2009).

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo central deste estudo é estabelecer as principais variáveis e condições de processamento que interferem na fotoatividade de catalisadores à base de  $\text{TiO}_2$ , na forma de suportes cerâmicos porosos recobertos (ou não) por filmes, para a degradação do BPA.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar os precursores cerâmicos selecionados quanto à sua estrutura cristalina e morfológica;
- Selecionar a composição destes precursores que proporcionem o melhor empacotamento de partículas;
- Criar suspensões cerâmicas de alto teor mássico e viscosidade adequada à impregnação dos moldes;
- Avaliar as características principais destes moldes quanto sua utilização como suportes para sinterização;
- Selecionar as condições térmicas necessárias para que seja formada a réplica cerâmica;
- Avaliar a aplicabilidade das réplicas cerâmicas como fotocatalisadores para a degradação do BPA, inicialmente em modo de batelada;
- Caso possuam atividade fotocatalítica limitada, avaliar o recobrimento destes suportes com fotocatalisadores ativos;
- Otimizar as condições de recobrimento;
- Avaliar a aplicabilidade dos materiais fotoativos para o modo de batelada com reciclo;
- Otimizar a operação do sistema de batelada com reciclo;
- Propor uma rota reacional para o sistema avaliado.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 ANÁLISES QUÍMICAS E FÍSICAS DAS FASES PRECURSORAS DE TiO<sub>2</sub>

As fases comerciais de TiO<sub>2</sub> utilizadas foram: anatásio (Sigma-Aldrich, ≥ 99%), AEROXIDE P25 (Evonik, 99%) e rutilo (DuPont, R-902+). Durante as preparações das amostras, utilizou-se uma solução de hidróxido de tetrabutilamônio (TBAOH, Sigma-Aldrich, ~ 40% em volume) e álcool polivinílico (PVA, NEON, PA).

Os difratogramas de raios-X (DRX) foram obtidos em equipamento Bruker D2-PHASER, disponível nas dependências do Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP). Foi utilizado filtro de níquel resultando numa radiação de comprimento de onda de 0,154 nm, referente à linha de emissão Cu K $\alpha$ . As condições de rotina utilizadas nas análises foram passo angular e tempo de integração de 0,02° e 2 s, respectivamente. O instrumento foi operado com voltagem de 30 kV e corrente de 10 mA, em varredura contínua, de 10 a 80°.

Microscopias eletrônicas de varredura com canhão de elétrons do tipo emissão por campo (FEG, *Field Emission Gun*), foram obtidas em equipamento modelo JEOL JSM 6701F, da Embrapa Instrumentação – São Carlos. A preparação das amostras foi realizada a partir do gotejamento de uma suspensão pouco concentrada do material em suporte de silício, fixado em porta-amostra com fita de carbono. A suspensão foi preparada em isopropanol e mantida em banho de ultrassom por 10 min.

A análise da dispersão do tamanho de partículas foi realizada em equipamento Malvern Zetasizer Nano – ZS, Embrapa Instrumentação – São Carlos. As amostras foram dispersas em água de alta pureza por sonicação em ponteira, durante 5 min, na presença do dispersante TBAOH.

## 4.2 FORMAÇÃO DE PASTILHAS

A preparação dos precursores se iniciou com a formação de suspensões contendo 2 g de cada material, em 500 mL de água ultrapura. A estas suspensões foram adicionados como aditivos o plastificante PVA em quantidade suficiente para alcançar 0,5% da massa de TiO<sub>2</sub> e 100 µL do dispersante TBAOH.

Sob agitação constante, as suspensões tiveram seu volume reduzido por ebulição e posteriormente foram transferidas para placas de Petri. As placas foram colocadas em estufa por 24 h a 100°C até a secura. A conformação das pastilhas foi realizada a partir de prensa hidráulica Carver, modelo 3648.

Uma massa de 750 mg foi comprimida por uma força equivalente ao peso de uma massa de 3.000 kg, gerando uma pressão equivalente à 2.000 psi, por um período de 1 min. Após a formação das pastilhas, foram medidas suas dimensões com um paquímetro.

Estas pastilhas foram então sinterizadas em forno de alta temperatura (LINGBERG BLUE) do Departamento de Engenharia dos Materiais (DEMa), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). A programação consistiu de aquecimento a 5°C min<sup>-1</sup> até a temperatura de 1.450°C, permanecendo por 2 h, com posterior resfriamento lento até temperatura ambiente. Novamente, foram medidas suas dimensões com paquímetro.

## 4.3 MEDIDAS DE DENSIDADE

O cálculo simplificado da densidade aparente das pastilhas foi realizado a partir das suas dimensões e a massa, considerando-as cilindros perfeitos, como descrito na Equação 14.

$$D = \frac{m}{V_{cil}} = \frac{m}{\pi \times \left(\frac{d}{2}\right)^2 \times h} \quad (14)$$



Nesta Equação,  $D$  representa a densidade calculada;  $m$  a massa do sólido;  $V_{cil}$  o volume do sólido;  $d$  o diâmetro do cilindro; e  $h$  a altura do cilindro.

Posteriormente, um cálculo mais refinado foi feito a partir de metodologia de Arquimedes, como descrita na norma ASTM C20 - 00 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2015). Esta metodologia considera a massa seca, a massa úmida e a massa submersa, além da densidade de um líquido (geralmente água), como descrito na Equação 15, na qual  $D_{sol}$  representa a densidade do sólido;  $m_{sec}$  a massa seca;  $m_{um}$  a massa úmida;  $m_{emp}$  a massa considerando-se o empuxo; e  $D_{liq}$  a densidade do líquido.

$$D_{sol} = \frac{m_{sec}}{(m_{um} - m_{emp})} \times D_{liq} \quad (15)$$

Após a medida da massa seca, tipicamente, o sólido foi imerso em água de alta pureza em ebulição por 2 h. Após resfriamento até temperatura ambiente, o sólido foi acomodado em aparato capaz de medir massas considerando-se a ação do empuxo. Após o aferimento desta massa, o sólido teve o excesso superficial de água removido e anotada a sua massa úmida.

Por fim, foi verificada a temperatura do banho e consultada a densidade da água sob estas condições. Tendo-se, portanto, dados para todos os termos da Equação 15, calculou-se a densidade do sólido.

#### 4.4 FORMAÇÃO E ANÁLISE DAS SUSPENSÕES CERÂMICAS

As medidas de viscosidade foram realizadas em viscosímetro Brookfield modelo LV DV-I PRIME, com acessório para pequenos volumes, nas dependências da Embrapa Instrumentação – São Carlos. Todas as amostras foram analisadas a partir de um mesmo modelo de sensor de cisalhamento (*spindle*) e velocidade de rotação, sendo eles SCP-31 e 2 rpm, respectivamente.

Tipicamente, uma massa de sólidos foi mecanicamente homogeneizada em um volume de solução aquosa até uma massa total de 80 g. A massa de sólidos foi avaliada em diferentes

proporções em relação à massa total, de 50 a 80%. A solução aquosa consistiu-se de uma solução de álcool polivinílico 2% m/v em água ultrapura e um volume do dispersante TBAOH, variado até a aquisição de viscosidade próxima à estabilidade.

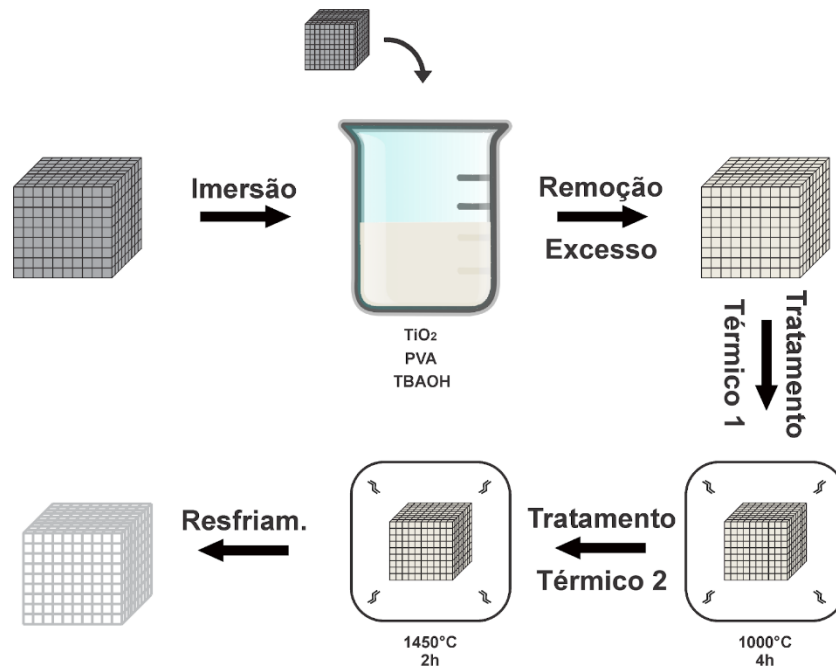
A impregnação dos moldes foi iniciada com a obtenção de um corpo de prova de aproximadamente  $2 \text{ cm}^3$  por meio de aparos em amostras comerciais de espuma de poliuretano (EP) e esponja natural (EN, *Luffa cylindrica*). Este corpo de prova foi então imerso em uma suspensão de sólidos previamente preparada de maneira similar a já descrita. Recoberta toda a superfície do corpo de prova, aguardou-se o escoamento de todo excesso de material. A amostra foi então seca ao ar sob temperatura ambiente até o momento do seu direcionamento ao tratamento térmico. Em passos posteriores deste estudo, o mesmo procedimento foi realizado com corpos de prova cilíndricos, de 3 cm de diâmetro e 2 cm de altura.

As análises termogravimétricas (TGA, Thermal Gravimetric Analysis) foram realizadas em um equipamento TA Instruments Q50, nas condições: intervalo de 25 a  $1.000^\circ\text{C}$ , taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ , atmosfera de ar seco com vazão de  $100 \text{ mL min}^{-1}$ , cadinho de platina e massa da amostra de aproximadamente 6 mg.

O primeiro tratamento térmico das amostras realizou-se em mufla EDG 7000 acoplada a aquecedor EDG EDGCON 3P, em temperaturas de até  $1.000^\circ\text{C}$  por 4 h, após as quais o conjunto foi resfriado naturalmente até temperatura ambiente. Inicialmente, dois níveis de taxa de aquecimento foram avaliados: 10 e  $1^\circ\text{C min}^{-1}$ , denominados nível superior e inferior, respectivamente. Posteriormente, no decorrer do estudo, foram incorporados patamares de temperatura, mantidos por 4 h, nas temperaturas de 275 e  $525^\circ\text{C}$ .

O segundo tratamento térmico foi realizado, num primeiro momento, nas dependências do Departamento de Engenharia dos Materiais (DEMa), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), em equipamento Thermo Lingberg Blue. Em oportunidades mais recentes foi realizado na Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP), também em equipamento Thermo Lingberg Blue. Em ambos os casos, as peças cerâmicas foram sinterizadas a uma taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$ , em temperatura de  $1450^\circ\text{C}$  mantida por um período de 2 h, após o qual resfriou-se naturalmente. A Figura 4 apresenta os passos necessários para a metodologia da réplica.

Figura 4 – Esquema de passos para o método da réplica



Fonte: Autoria própria.

A análise de porosidade  $P$  das réplicas cerâmicas foi realizada pela razão entre o volume geométrico e o volume obtido por deslocamento de líquido (Equação 16). Para o primeiro, foi utilizada a Equação 17, que considera o volume geométrico de cubos maciços perfeitos, onde  $L$  é o comprimento do lado do cubo (2 cm). Para o segundo, foram acondicionadas peças cerâmicas em vidraria volumétrica, preenchidas com água até volume específico e aferidas suas massas. Após, o mesmo processo se repetiu sem as réplicas cerâmicas. A diferença de massa entre as tomadas de ensaio é equivalente a uma quantidade de água que preencheria o volume das peças em questão. Tomando-se a densidade da água na temperatura do ensaio, obtém-se o volume deslocado, conforme Equação 18, na qual  $m_a$  é a massa de água (g),  $m_r$  é a massa de água na presença da réplica cerâmica (g) e  $D_{liq}$  é a densidade da água ( $\text{g cm}^{-3}$ ).

$$P = 100 - \frac{V_{geom}}{V_{desl}} \times 100 \quad (16)$$

$$V_{geom} = L^3 \quad (17)$$

$$V_{desl} = (m_a - m_r) \times D_{liq} \quad (18)$$

Microscopias eletrônicas FEG foram novamente obtidas em equipamento modelo JEOL JSM 6701F, da Embrapa Instrumentação – São Carlos. A preparação das amostras foi realizada

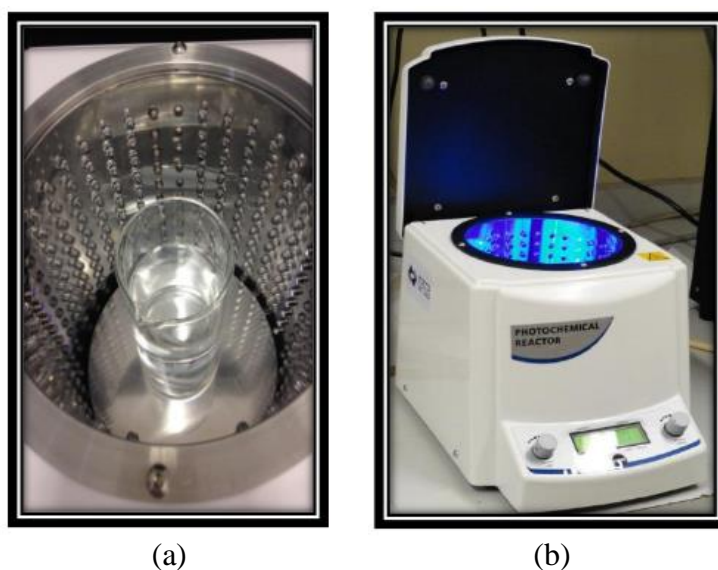
a partir da fixação de amostra da réplica cerâmica diretamente em porta-amostra, com fita de carbono.

A avaliação simplificada da resistência química foi realizada com as amostras submetidas a meio ácido, alcalino e oxidante pelo período de 24 h e posteriormente avaliadas gravimetricamente em relação à diferença de massas antes e depois do tratamento. Para tal, foram preparadas soluções de ácido sulfúrico e hidróxido de sódio, ambas a  $5 \text{ mol L}^{-1}$ . Para o meio oxidante, foi utilizada uma solução de peróxido de hidrogênio a 30%.

#### 4.5 ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS

A atividade fotocatalítica foi avaliada pela remoção de BPA em câmara de irradiação constituída de LEDs (Figura 5) da Delpho Instruments, modelo Multi-Fotons 320RA. Nesta câmara, em ensaios de irradiação ultravioleta foram selecionados LEDs com emissão centrada em 365 nm, enquanto que para irradiação no visível, foram selecionados LEDs brancos (espectro contínuo no visível).

Figura 5 – (a) Vista superior e (b) vista frontal da câmara de irradiação LED utilizada



Fonte: Labriola, 2017.

Inicialmente, foi preparada uma solução de referência do poluente-modelo BPA na concentração de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ . Esta solução, em seu estado natural, apresenta pH entre 5,5 e 6,0.

Para ensaios em batelada, cinquenta mililitros da solução de referência foram transferidos para um reator próprio, similar a um béquer, porém contendo saliências na lateral interna, capazes de acomodar um suporte de Teflon (Figura 6a e 6b). Sobre este suporte foi acomodada a réplica cerâmica de interesse e iniciado o ensaio fotocatalítico por tempos predeterminados, sob agitação magnética.

Nos ensaios em batelada com reciclo, 200 mL da solução de referência com pH ajustado para 6,0 foram transferidos para um frasco âmbar. A solução era então bombeada peristalticamente (Solab SL-64) para o reator (Figura 6c e 6d), em fluxo ascendente. O reator consistiu de um tubo cilíndrico de 3 cm de diâmetro interno e 17 cm de altura, capaz de acomodar até 6 réplicas cerâmicas em seu interior. Antes de se iniciar o ensaio fotocatalítico, 50 mL da solução acondicionada no frasco âmbar foram utilizados para condicionamento do sistema, restando 150 mL como volume de trabalho. Em casos onde se utilizou peróxido de hidrogênio, este foi adicionado ao frasco âmbar logo antes do condicionamento. Iniciava-se então o ensaio fotocatalítico, por tempos pré-determinados e vazão de operação de acordo com a matriz experimental (item 4.7).

Os ensaios de adsorção foram realizados analogamente na ausência de luz por 1 h; nos de fotólise, na ausência de catalisador.

A metodologia de extração do bisfenol A selecionada foi baseada em trabalhos anteriores do grupo (BARRENHA, 2020), por microextração líquido-líquido assistida por vórtex (VALLME). Tipicamente, a uma alíquota de 10 mL de uma solução contendo bisfenol A era acondicionada em um tubo Falcon de 15 mL. A este tubo adicionava-se 0,1 mL de *n*-octanol. O sistema era então mantido sob agitação em vórtex por 2 min e centrifugado em seguida por 10 min a 4.000 rpm (Daiki 80-2B-DM). A fase rica em *n*-octanol era recolhida com uma microseringa e direcionada para quantificação.

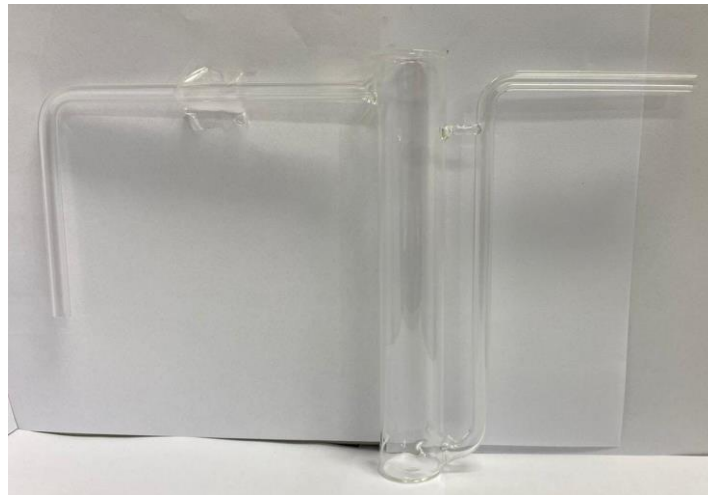
Figura 6 – (a) Reator em batelada vazio; (b) reator em batelada com peça cerâmica; (c) reator em batelada com reciclo vazio; e (d) reator em batelada com reciclo com peças cerâmicas



(a)



(b)



(c)



(d)

A concentração resultante de bisfenol A foi avaliada via cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, *high performance liquid chromatography*), em equipamento Shimadzu Prominence. As condições de análise cromatográfica foram as seguintes: coluna Agilent ZORBAX SB-C18 5  $\mu\text{m}$ , 4,6  $\times$  250 mm, sob vazão constante de 1 mL  $\text{min}^{-1}$ . A eluição ocorreu em modo isocrático em solução composta (em volume) por 50% de acetonitrila e 50% de água acidificada com 1% em volume de ácido acético. O volume de injeção foi de 20  $\mu\text{L}$  e detecção em 230 nm.

Ensaio cinéticos foram realizados para os experimentos realizados em batelada com reciclo, nas regiões do ultravioleta e do visível. Utilizaram-se as Equações 19 a 21 para a determinação do tempo de irradiação efetivo, desconsiderando-se o tempo de residência no reservatório e nas tubulações do sistema. Nelas,  $t_i$  é o tempo de irradiação (min),  $V$  o volume total de efluente (mL),  $V_r$  o volume útil do reator (mL),  $t$  o tempo total (min),  $\tau$  o tempo de residência no reator (min),  $\theta$  o tempo do ciclo (min), e  $Q$  a vazão (mL  $\text{min}^{-1}$ ) (MOURA et al., 2022).

$$t_i = \frac{\tau \times t}{\tau + \theta} = \frac{V_r}{V} \times t \quad (19)$$

$$\tau = \frac{V_r}{Q} \quad (20)$$

$$\theta = \frac{(V - V_r)}{Q} \quad (21)$$

Durante a degradação no visível, foram realizados ensaios de espectroscopia de massas acoplada a cromatografia de alta eficiência. Tipicamente, 100 mL de amostra eram extraídos com três porções de 5 mL de diclorometano (extração líquido-líquido simples). Este extrato era então seco e ressuspensionado em 1 mL de acetonitrila. As análises foram realizadas em um cromatógrafo a líquido Waters Alliance 2695 acoplado a um espectrômetro de massas Micromass ZQ2000, com interface *electrospray* e analisador de massas quadrupolo. As condições de análise cromatográfica foram similares às aquelas utilizadas anteriormente: coluna XTerra RP18 5  $\mu\text{m}$ , 4,6  $\times$  250 mm, sob vazão constante de 1 mL  $\text{min}^{-1}$ . A eluição ocorreu em modo isocrático em solução (em volume) composta por 50% de acetonitrila e 50% de água acidificada com 0,1% em volume de ácido fórmico. Para o analisador de massas, a voltagem do capilar foi de 3,0 kV, temperatura da fonte de 100°C, temperatura de dessolvatação de

350°C, vazão do gás do cone de 50 L h<sup>-1</sup>, vazão do gás de dessolvatação 350 L h<sup>-1</sup> e intervalo de detecção de 100 a 1000 Da.

A quantificação do peróxido de hidrogênio residual foi realizada utilizando-se o metavanadato de amônio em meio acidificado (NOGUEIRA et al., 2005). As absorbâncias foram medidas com um espectrofotômetro Nanocolor® UV/Vis (Machaney-Nagel) a 450 nm.

Para as estimativas de ecotoxicidade dos produtos de degradação gerados na fotocatalise, utilizou-se de três *endpoints*: (a) LC<sub>50</sub>, que representa a concentração que causa a morte de 50% dos indivíduos da espécie avaliada, sob exposição contínua; (b) EC<sub>50</sub>, que representa a concentração estimada geradora de algum efeito específico (como inibição do crescimento), sob exposição contínua, em 50% dos organismos testados; e (c) ChV, que representa a toxicidade crônica em termos da média geométrica entre a concentração em que não se observa nenhum efeito sob os organismos testados e a menor concentração em que é observado algum efeito. Estas estimativas foram realizadas utilizando-se o software livre ECOSAR 2.0 (*ECOLOGICAL, Structure-Activity Relationships*), assumindo o tempo de exposição de 48 e 96 h para a LC<sub>50</sub> (dáfnias e peixes, respectivamente) e de 96 h para EC<sub>50</sub> (algas verdes). Além da ecotoxicidade, avaliou-se a lipofilicidade dos produtos de degradação a partir do website Chemicalize (CHEMAXON, 2023), no pH fisiológico (7,4).

## 4.6 RECOBRIMENTO DAS RÉPLICAS CERÂMICAS

Para o recobrimento das réplicas cerâmicas foi utilizada a técnica de impregnação seguida de calcinação. Tipicamente, uma resina de tungstênio era formada a partir da rota dos precursores poliméricos. A esta resina, adicionaram-se quantidades predeterminadas (item 4.7) de nitreto de carbono grafítico previamente otimizado em estudos anteriores do grupo (CADAN; RIBEIRO; AZEVEDO, 2021). A incorporação do nitreto de carbono grafítico se deu a partir de uma percentagem mássica em relação à massa teórica total ao final da calcinação, caso o rendimento da conversão em WO<sub>3</sub> fosse 100% e não houvesse perda de nitreto de carbono grafítico durante o processo.



As réplicas cerâmicas então eram submersas nesta mistura, removendo o excesso por gravidade e calcinadas em forno EDG EDGCON 3P, a 500°C por 3 h, com rampa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>. Um número predeterminado de ciclos de recobrimentos era realizado, de acordo com a matriz experimental (item 4.7).

A resina de tungstênio foi formada por 3 g de ácido túngstico adicionadas a 50 mL de uma solução de peróxido de hidrogênio 30%. Após a completa dissolução do ácido e a formação de peroxo-complexos de tungstênio, adicionavam-se 11,50 g de ácido cítrico e agitava-se até a completa dissolução. Adicionavam-se 6,9 mL de etilenoglicol e a mistura resultante mantida sob refluxo por 1 h. A solução era então levada à secura naturalmente (temperatura ambiente) por duas semanas ou até se verificar o aumento da viscosidade. Como parâmetro de qualidade, determinou-se que a resina obtivesse rendimento mássico em 20% após a calcinação. Em um teste típico, uma massa de 0,5 g de resina era calcinada nas condições do recobrimento. Caso a resina fosse capaz de formar 0,1 g de WO<sub>3</sub>, esta era considerada apta para o recobrimento. O valor de 20 % é aquele no qual naturalmente cessa a perda de volume e são geradas resinas com viscosidade suficiente para a impregnação, verificado empiricamente.

#### 4.7 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

Planejou-se um estudo multivariado do recobrimento das peças cerâmicas com dois fatores e dois níveis. Para tal, criou-se uma matriz de ensaios variando-se todos os fatores simultaneamente, em dois níveis (representados por “+1” e “-1”), com duplicatas genuínas e ensaios em sequência aleatória. Os dados gerados nesta etapa foram avaliados com o uso do software Statistica<sup>®</sup> 10. A Tabela 4 apresenta a matriz dos experimentos realizados.

Tabela 4 – Fatores e níveis utilizados para a otimização do recobrimento das cerâmicas

Fatores		Níveis	
Reais	Codificados	+1	-1
Nº de recobrimentos	$x_1$	4	2
Fração mássica de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (%)	$x_2$	30	10

Fonte: Autoria própria.

Com os resultados desta avaliação preliminar, ensaios foram realizados no caminho de máxima inclinação da resposta analítica. Tendo em vista as características do sistema, não foi realizado o planejamento final na região ótima, como discutido no item 5.6.

Do mesmo modo, planejou-se um estudo multivariado para as condições de operação do reator em batelada com reciclo. A Tabela 5 apresenta a matriz dos experimentos realizados.

Tabela 5 – Fatores e níveis utilizados para a otimização da operação do reator em reciclo

Fatores		Níveis	
Reais	Codificados	+1	-1
Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	$x_1$	45	15
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mmol L <sup>-1</sup> )	$x_2$	12,5	7,5

Fonte: Autoria própria.

Novamente, não foi realizado o planejamento final na região ótima, conforme discutido no item 5.8.

## 4.8 CARACTERIZAÇÕES DO RECOBRIMENTO

Os difratogramas de raios-X foram obtidos nas mesmas condições descritas no item 4.1. Desta vez, entretanto, pastilhas com recobrimento foram dispostas diretamente sobre o suporte para análise.

As micrografias de MEV foram obtidas na CAQI/IQSC/USP em um equipamento JEOL JSM-7200F. Análises de Energia Dispersiva (EDS) também foram obtidas na CAQI/IQSC/USP, em um equipamento BRUKER com detector XFlash 6/60 e software Quantax Esprit 2.3 acoplado a um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo JEOL JSM-7200F. Utilizou-se padrão de Cu para calibração, feixe de elétrons de 15 kV e distância focal de 10 mm. Em ambos os casos, não houve necessidade de preparo de amostra, sendo as micrografias obtidas diretamente das pastilhas cobertas fixadas no suporte.

As análises de espectroscopia na região do infravermelho médio, com transformada de Fourier (FTIR, *Fourier transform infrared spectroscopy*) foram realizadas em equipamento

Bruker TENSOR 27, via reflectância total atenuada (ATR, *attenuated total reflectance*), a partir da superfície da pastilha recoberta. Foi obtido o espectro de reflexão, em 32 varreduras, na faixa de 400 a 4.000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

A determinação do valor da energia de *band gap* das pastilhas recobertas foi realizada utilizando-se a técnica de espectroscopia no UV-vis. O equipamento utilizado para aquisição dos dados foi um espectrômetro UV-3600 Shimadzu, no modo de reflectância difusa (DRS, *diffuse reflectance spectroscopy*) utilizando-se o acessório esfera integradora, disponível no CAQ/IQSC/USP. Os dados foram tratados com a transformada de Kubelka-Munk para a construção dos gráficos de Tauc e estimativa do *band gap* pela metodologia descrita por Khan et al. (2018). As varreduras espectrais foram feitas de 200 a 800 nm, empregando-se o sulfato de bário como padrão de reflectância.

As análises de fotoluminescência foram realizadas à temperatura ambiente no espectrofluorímetro Fluorolog-3 Horiba Scientific modelo FL3-22 usando o modo de aquisição *frontal face*. A fonte de excitação foi uma lâmpada de Xe de 450 W. Foram obtidos espectros de emissão, sob excitação de 320, 365 e 385 nm.

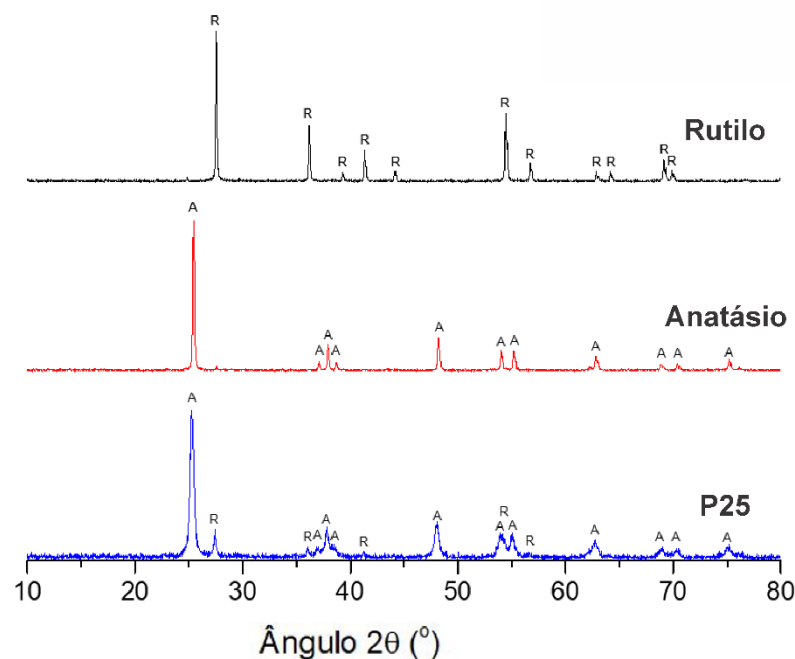
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 ANÁLISES QUÍMICAS E FÍSICAS DAS FASES PRECURSORAS DO TiO<sub>2</sub>

O passo inicial para a formação de cerâmicas consiste na seleção dos precursores ou de uma mistura deles. Para cerâmicas estruturais, é interessante uma escolha que proporcione elevada densidade de empacotamento com uma conseqüente elevada resistência mecânica (OLIVEIRA et al. 2000). O cenário ideal consiste em uma distribuição de partículas tal que os espaços entre as maiores partículas sejam sucessivamente preenchidos pelas menores (McGEARY, 1961). Neste trabalho, foram utilizadas três fases comerciais de TiO<sub>2</sub>, com diferentes distribuições de tamanho.

Inicialmente, foram obtidos os respectivos difratogramas para a confirmação de suas fases cristalográficas e indicação de pureza, como apresentado na Figura 7. Em análises futuras, estes padrões difratográficos poderão ser comparados com os da cerâmica porosa conformada.

Figura 7 – Difratogramas dos precursores comerciais de dióxido de titânio

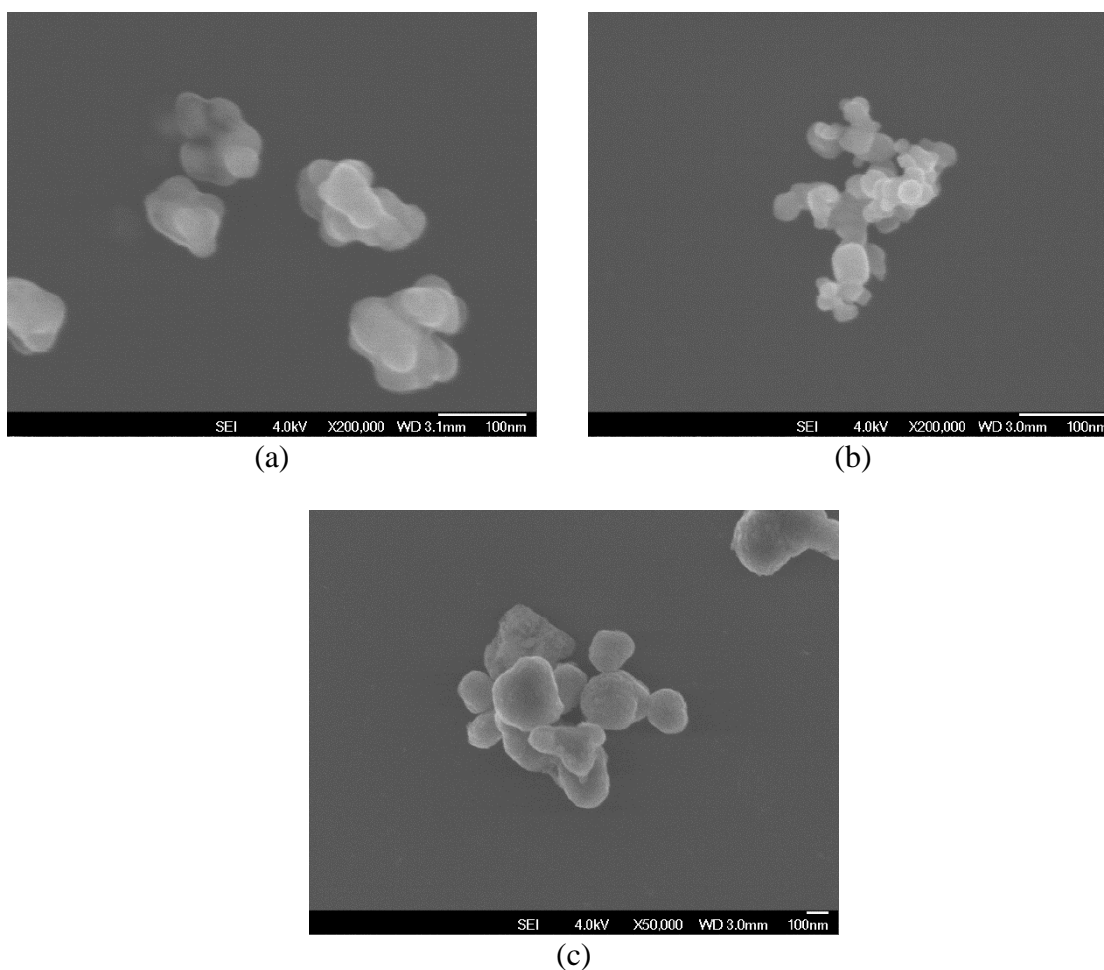


Fonte: Autoria própria.

Os picos observados, para cada uma das fases, correspondem exatamente aos descritos na literatura. Mais especificamente, para o anatásio o pico principal ocorre em  $24,8^\circ$ , tendo picos de menor intensidade em  $37,3^\circ$ ;  $47,6^\circ$ ;  $53,5^\circ$ ;  $55,1^\circ$ ; e  $62,2^\circ$ . Estes picos representam os planos cristalográficos de Miller (101), (004), (200), (105), (211) e (204), respectivamente (JCPDS 21-1272). Já no rutilo, o pico principal ocorre em  $27,0^\circ$ , tendo picos de menor intensidade em  $35,6^\circ$ ;  $40,8^\circ$ ;  $54,0^\circ$ ; e  $56,1^\circ$ . Estes picos, por sua vez, representam os planos cristalográficos de Miller (110), (101), (111), (211) e (220), respectivamente (JCPDS 21-1276). O precursor comercial P25, sendo uma mistura das fases cristalográficas anteriores, apresenta os picos correspondentes a ambas.

Do mesmo modo que para a difração de raios-X, foram também obtidas micrografias eletrônicas das fases comerciais de  $\text{TiO}_2$ , como apresentado na Figura 8.

Figura 8 – Micrografias eletrônicas de varredura (FEG) para (a) anatásio; (b) P25; e (c) rutilo comerciais



Fonte: Autoria própria.

Como pode ser observado, na fase anatásio há a ocorrência de aglomerados globulares de tamanho médio de 100 nm. Estes aglomerados, por sua vez, são formados de partículas ainda menores, de tamanho variado. Na fase P25, nota-se também a formação de aglomerados, mas de formato aleatório. A fase rutilo, entretanto, é formada por grandes partículas globulares, de tamanho muito superior às demais fases.

A análise visual, entretanto, não é capaz de fornecer dados quantitativos sobre a distribuição do tamanho das partículas. Portanto, foi necessário a realização de medida via espalhamento de luz dinâmico, como apresentado na Figura 9a. Informação semelhante é apresentada na Figura 9b, porém ao invés de distribuição discreta foi utilizada a distribuição cumulativa, apresentada em escala logarítmica (usual na área de cerâmicas). Em ambos os casos, os valores são relativos ao número de partículas em cada faixa de diâmetro e possuem boa concordância com as micrografias.

Vários modelos têm sido propostos para se estimar a distribuição cumulativa correspondente ao maior empacotamento possível, destacando-se os de Furnas, de Andreassen e de Alfred (FUNK; DINGER, 1992). Entretanto, Sobarzo (1985) aponta que, dentre estas alternativas, o modelo de Alfred (Equação 22) possui maior concordância com os dados experimentais.

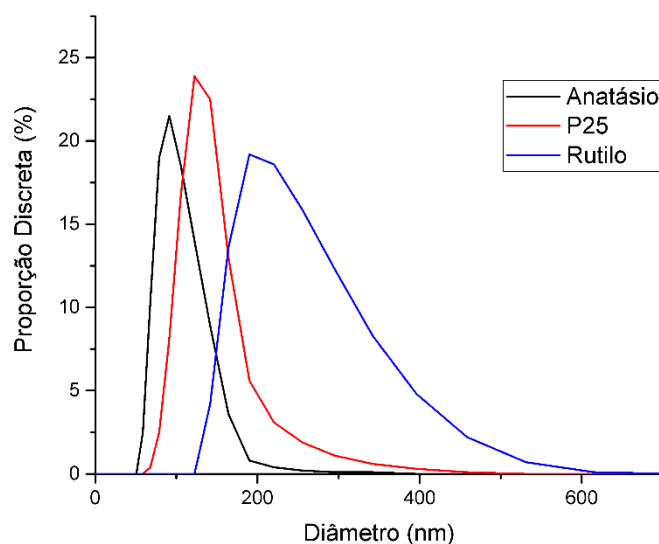
$$P(\%) = \left( \frac{D^q - D_{men}^q}{D_{mai}^q - D_{men}^q} \right) \times 100\% \quad (22)$$

No modelo de Alfred,  $P$  representa a proporção cumulativa de partículas;  $D$  o diâmetro das partículas;  $D_{men}$  o diâmetro da menor partícula de toda a distribuição;  $D_{mai}$  o diâmetro da maior partícula de toda a distribuição; e  $q$  um coeficiente de distribuição adimensional. Estudos empíricos demonstraram que o valor do coeficiente de distribuição,  $q$ , que garante a máxima densidade de empacotamento é 0,37 (FUNK; DINGER, 1994).

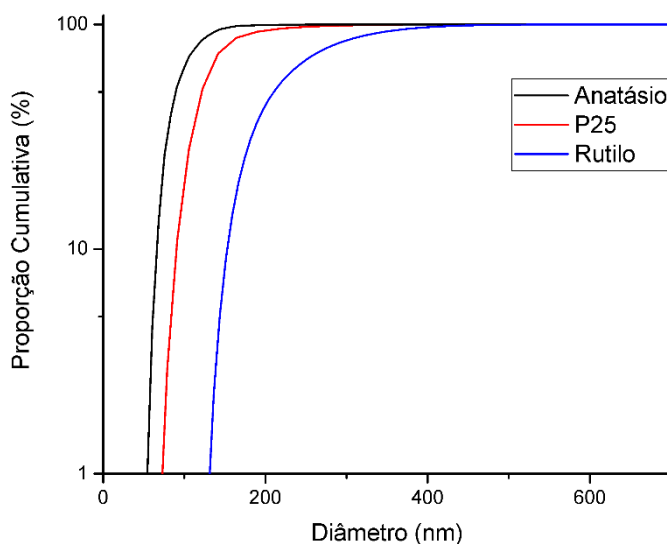
Sabendo-se deste fato, duas alternativas para escolha das proporções dos precursores comerciais poderiam ser abordadas: preparação de misturas dos precursores aleatoriamente até a obtenção de  $q = 0,37$  ou criação de uma distribuição cumulativa teórica ideal (com  $q = 0,37$ ) e posterior ajuste teórico das melhores proporções possíveis a partir da metodologia dos mínimos quadrados. A primeira alternativa poderia render um alto número de tentativas, além de existir a possibilidade de não ser possível o ajuste para o valor exato ou nas proximidades do

coeficiente de distribuição ideal para os precursores escolhidos. Somando-se a este fato, a facilidade do cálculo iterativo para obtenção dos mínimos quadrados, escolheu-se a segunda opção.

Figura 9 – Distribuições do tamanho de partículas (a) discreta; e (b) cumulativa para os precursores comerciais



(a)



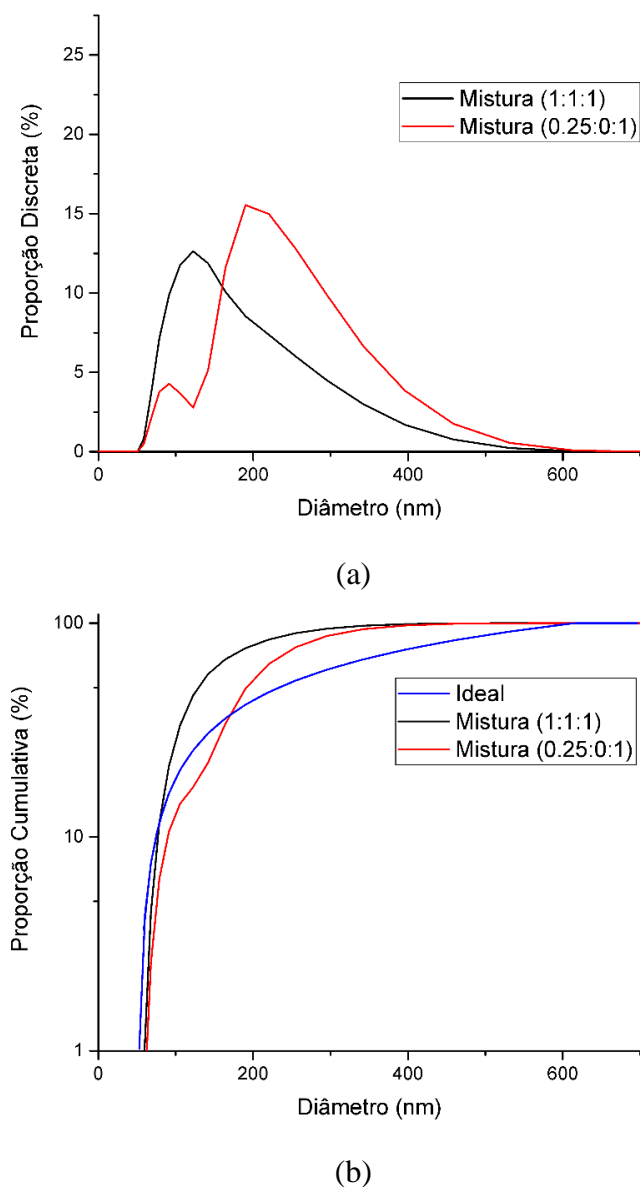
(b)

Fonte: Autoria própria.

Realizados os cálculos, a proporção em relação ao número de partículas que gera distribuição teórica mais próxima à ideal consiste na tomada de quatro vezes mais partículas do precursor rutilo do que anatásio, na ausência de P25. Para maior facilidade, esta proporção será

indicada por Mistura (0,25:0:1), sendo os valores entre parênteses relativos ao anatásio, ao P25 e ao rutilo, respectivamente. A Figura 10a apresenta a distribuição teórica para esta mistura, além da distribuição teórica para a Mistura (1:1:1), de mesmo número de partículas para todos precursores. Do mesmo modo, a Figura 10b apresenta as suas distribuições cumulativas teóricas, além da distribuição cumulativa ideal ( $q = 0,37$ ).

Figura 10 – (a) Distribuições do tamanho de partículas e (b) distribuições cumulativas correspondentes comerciais



Fonte: Autoria própria

É interessante observar que a distribuição da Mistura (1:1:1) é unimodal, enquanto a Mistura (0,25:0:1) é bimodal. Isto se deve ao menor número de partículas na faixa de diâmetro onde o precursor P25 seria majoritário. Entretanto, ao se observar a distribuição cumulativa



teórica para estas misturas, nota-se que justamente nesta faixa há um ponto de menor crescimento cumulativo, aproximando a curva Mistura (0,25:0:1) da ideal ( $q = 0,37$ ).

## 5.2 FORMAÇÃO E ANÁLISE DA DENSIDADE DE PASTILHAS

As projeções para a relação entre as fases de  $\text{TiO}_2$  demonstraram que dever-se-ia possuir quatro vezes mais partículas de rutilo do que de anatásio para uma melhor aproximação do empacotamento ideal, além da ausência de P25. Entretanto, devido às diferenças de densidade e de distribuição de tamanho das partículas, a massa necessária de cada fase não segue esta razão simples. Para o cálculo aproximado destas massas, assume-se que as partículas sejam perfeitamente esféricas e as densidades de anatásio e rutilo relatadas pelos fornecedores: 3,9 e 4,0  $\text{g cm}^{-3}$ , respectivamente.

Sendo assim, a massa total de um determinado número de partículas pôde ser estimada pelo somatório das massas individuais para cada faixa de diâmetro, calculadas a partir do volume de uma esfera e da densidade do material, como descrito na Equação 23.

$$m_{total} = \sum p_d \times n \times D \times \frac{4\pi}{3} \left(\frac{d}{2}\right)^3 \quad (23)$$

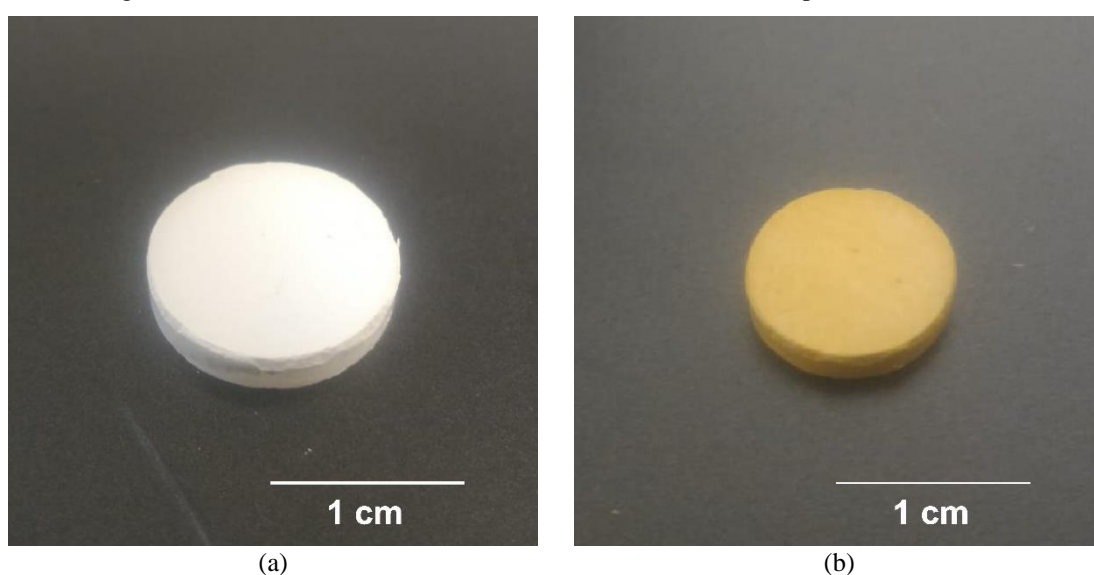
Nesta equação,  $m_{total}$  é a massa total para um determinado número de partículas,  $p_d$  é a proporção de partículas em uma determinada faixa de diâmetro,  $n$  o número total de partículas,  $D$  a densidade da fase e  $d$  é o diâmetro da partícula. Assumindo-se um total de 1.000 partículas para o rutilo e 250 partículas para o anatásio obtém-se a razão  $R$  de massas (Equação 24):

$$R = \frac{m_{r1000}}{m_{a250}} = \frac{2,635E^{-11} \text{ g}}{7,041E^{-13} \text{ g}} \cong 37,42 \quad (24)$$

Assim, para os 2 g de material necessários à preparação das pastilhas já descritas, foram tomados 1,950 g da fase rutilo e 0,050 g da fase anatásio. As pastilhas geradas a partir da mistura homogênea desses materiais serão identificadas por MIS, assim como ANA e RUT designam as fases anatásio e rutilo puras, respectivamente.

Formadas as pastilhas, notou-se claramente uma retração após o tratamento térmico de sinterização, como pode mostrado na Figura 11 (pastilha MIS). Esta retração, porém, foi diferente para cada uma das amostras. Também após a formação das pastilhas, notou-se que a P25 apresentava defeitos nítidos na forma de camadas sobrepostas, ao invés de uma estrutura única. Este fato deve-se provavelmente à maior heterogeneidade estrutural de seus aglomerados e possível maior dificuldade de união durante a sinterização. Por fim, notou-se a alteração da cor depois do tratamento térmico em todas as pastilhas.

Figura 11 – Pastilha MIS (a) antes do tratamento térmico; e (b) depois do tratamento térmico



Fonte: Autoria própria.

Na tentativa de um melhor entendimento do empacotamento e da retração, foi calculada a densidade e a variação percentual em volume e massa, de acordo com as metodologias já descritas. Esperava-se que um melhor empacotamento das partículas rendesse uma maior densidade para a pastilha. A primeira metodologia, mais simples, rendeu os dados apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros iniciais, finais, sua comparação e a densidade calculada

Pastilha	$m_{ini}$ (g)	$V_{ini}$ ( $cm^3$ )	$m_{fin}$ (g)	$V_{fin}$ ( $cm^3$ )	Perda de Massa (%)	Retração Volumétrica (%)	$D_{fin}$ ( $g\ cm^{-3}$ )
ANA	0,7130	0,3774	0,6810	0,1838	4,49	51,3	3,71
RUT	0,7219	0,3302	0,6967	0,1878	3,49	43,1	3,71
P25	0,7133	0,3774	0,6826	0,1922	4,30	49,1	3,55
MIS	0,7329	0,3414	0,7088	0,1908	3,29	44,1	3,71

Fonte: Autoria própria.

As pastilhas das fases ANA, RUT e MIS apresentaram aproximadamente a mesma densidade calculada. Em termos de perda de massa e retração volumétrica, nota-se a semelhança entre as pastilhas ANA e P25 e entre RUT e MIS. Pode-se inferir que a similaridade tanto para as variações mássicas quanto para as volumétricas também se deve à similaridade dos componentes.

Este cálculo simples, apesar de útil na detecção de similaridades entre as amostras, não tem exatidão suficiente para uma comparação ideal das densidades. Este fato era esperado, já que o método considera a pastilha como um cilindro perfeito e maciço. Porém, como ressalta Oliveira (2000), amostras reais podem apresentar poros, além de pequenas imperfeições inerentes ao método de prensagem.

Por este motivo, a realização de metodologia que levasse estes fatores em conta (como a de Arquimedes) era necessária. A Tabela 7 apresenta os dados e a densidade calculada pelo segundo método. A partir destes novos dados, infere-se que a amostra MIS possui densidade levemente superior às demais, como era esperado para um melhor empacotamento. Sendo assim, para os futuros passos deste trabalho, será utilizada a proporção de fases comerciais da Mistura (0,25:0:1), como a da pastilha MIS.

Tabela 7 – Parâmetros de Arquimedes e a densidade calculada

Pastilha	$m_{\text{sec}}$ (g)	$m_{\text{hum}}$ ( $\text{cm}^3$ )	$m_{\text{emp}}$ (g)	D ( $\text{g cm}^{-3}$ )
ANA	0,6810	0,6840	0,5157	4,03
RUT	0,6967	0,6988	0,5295	4,10
P25	0,6826	0,6878	0,5213	4,09
MIS	0,7088	0,7138	0,5439	4,16

Fonte: Autoria própria.

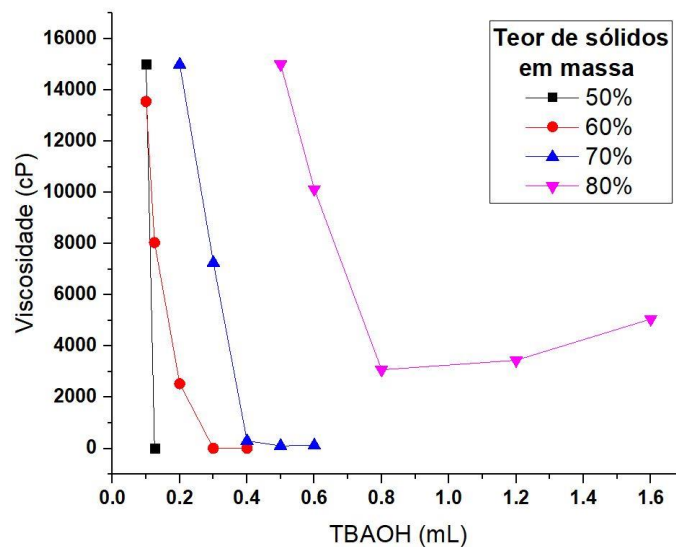
### 5.3 FORMAÇÃO E ANÁLISE DAS SUSPENSÕES CERÂMICAS

Selecionada a composição dos sólidos, foram analisadas as características das suspensões formadas. Neste ponto do estudo, seria interessante a obtenção de uma suspensão cerâmica com alta carga de sólidos, que não possuísse aglomerações e que apresente boa resistência mecânica ao ser sinterizada.

Estas características desejadas são a principal motivação para a utilização dos aditivos selecionados. O dispersante TBAOH está presente na mistura para evitar a formação de aglomerados entre as partículas sólidas da mesma. Do mesmo modo, a utilização do ligante PVA contribui para um melhor empacotamento das partículas durante a sinterização, resultando em uma possível melhora na resistência mecânica.

Uma consequência da adição do dispersante é a redução considerável da viscosidade das suspensões, o que torna possível a aplicação de teores de sólido mais elevados. Entretanto, esta relação não é linear, sendo possível um novo aumento de viscosidade caso a concentração do dispersante no meio se eleve em demasia. Para tanto, foram realizados testes de viscosidade para uma sequência gradativa de teores mássicos em relação ao volume de dispersante adicionado, como apresentado na Figura 12.

Figura 12 – Variação da viscosidade em relação à adição de dispersante para variados teores mássicos de sólidos, mantendo-se todas outras condições fixas



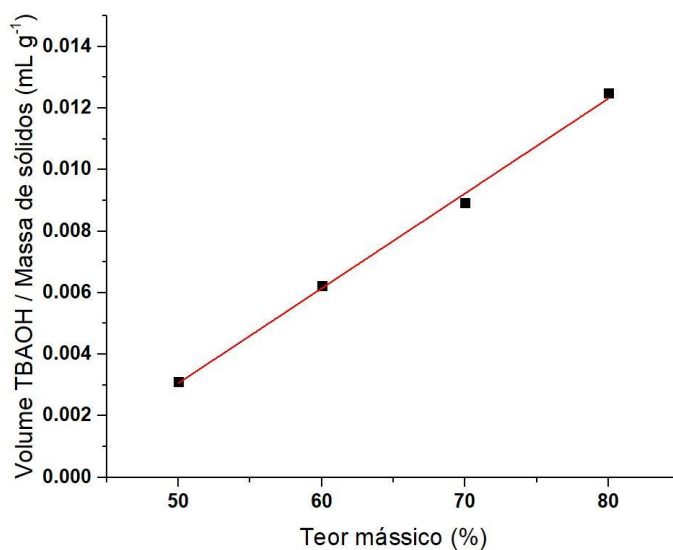
Fonte: Autoria própria.

As informações contidas no gráfico comprovam o alto poder dispersante de TBAOH, sendo que um pequeno volume pôde resultar em grande alteração nas viscosidades das suspensões. De fato, em suspensões de até 70% em massa, o dispersante é tão eficaz que a viscosidade final não é alta suficiente para que ocorra a futura aderência aos moldes. Caso fosse considerado sua utilização para formação das réplicas, seria necessário um novo aditivo espessante, como a goma xantana.

Em suspensões de 80% em massa de sólidos é possível observar a não linearidade da relação dispersante-viscosidade, apresentando-se como um vale. É interessante ressaltar que a viscosidade final na região deste vale é suficiente para que haja a aderência de camada sobre os moldes, como será evidenciado no decorrer deste texto. Teores mássicos maiores foram planejados para este teste, mas não foi possível operacionalmente realizá-los, pois observou-se a formação de uma película na suspensão.

Uma outra característica interessante da adição do dispersante TBAOH é a necessidade de volumes gradativamente maiores para obtenção da mínima viscosidade, por unidade de massa. Ou seja, para uma mesma massa, o volume de dispersante para obtenção da mínima viscosidade observada é maior caso este volume seja adicionado a suspensões de proporções mássicas maiores. A Figura 13 exemplifica esta conclusão.

Figura 13 – Relação linear entre o volume do dispersante por grama de sólido necessário para atingir o mínimo empírico de viscosidade em relação ao teor mássico da suspensão cerâmica



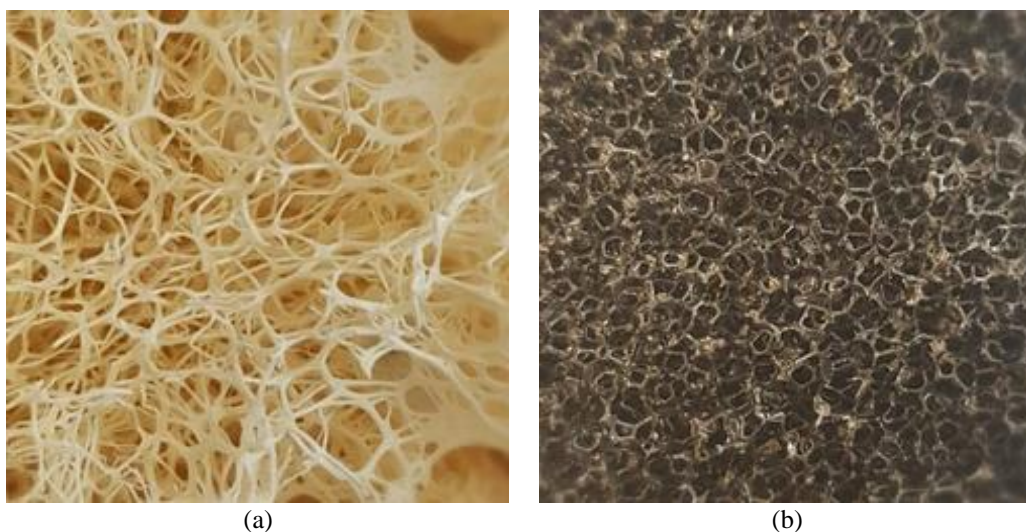
Fonte: Autoria própria.

Assim, para a obtenção da viscosidade mínima, são necessários aproximadamente 0,003 mL a mais do dispersante para cada aumento de 10% no teor mássico, por grama de sólido, a partir dos 50% em massa. Para um teor mássico de sólidos de 80%, são necessários 0,012 mL do dispersante por grama. A partir destes dados, foi possível calcular o volume de dispersante para suspensões com massa total diferentes das analisadas neste teste, por simples extrapolação.

#### 5.4 AVALIAÇÃO DOS MOLDES E MÉTODO DA RÉPLICA

O primeiro passo após a criação da suspensão cerâmica é a seleção dos moldes porosos. Duas alternativas foram sugeridas: espuma de poliuretano (EP) e esponja natural (EN) (*Luffa cylindrica*). A primeira destaca-se pela homogeneidade (física e química) e pela variedade comercial em relação a estrutura de poros. A segunda, por sua vez, destaca-se pelo custo reduzido, alta disponibilidade e origem renovável. Devido a estas características, uma estratégia interessante é a avaliação do potencial da formação de estruturas cerâmicas porosas a partir de EP, de características mais reprodutíveis, e posterior aplicação para EN. A Figura 14 demonstra as estruturas de poros para cada um dos moldes.

Figura 14 – Estrutura de poros para (a) esponja natural e (b) espuma de poliuretano

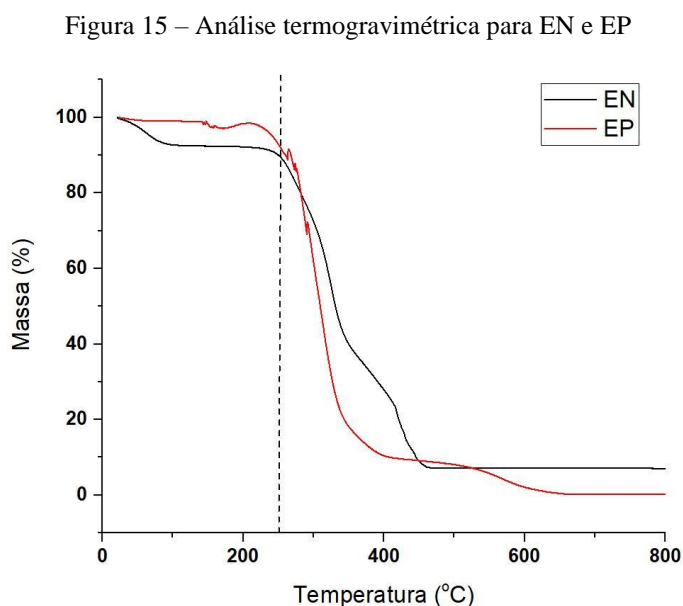


Fonte: Autoria própria.

Como pode ser observado, EP apresenta poros muito similares, com estrutura dos poros contínua tridimensionalmente e espessura dos filamentos menor em relação a EN. Por outro

lado, EN não apresenta tamanho e número de poros uniformes, de modo que poros pequenos podem ser circundados por grandes espaços vazios. Esta estrutura é originada do conjunto de funções biológicas da planta durante o desenvolvimento das bagas, bem como das características únicas do indivíduo.

Além da estrutura, um ponto importante na seleção dos moldes é seu comportamento térmico. Como observado nos testes com pastilhas e relatado na literatura, a sinterização acompanha um decréscimo no volume total do corpo cerâmico. Portanto, para a aplicação selecionada, é crucial que o molde seja calcinado de modo que reste pouco ou nenhum resíduo, em temperaturas inferiores ao início da compactação. Para avaliar tal característica, foi realizada uma análise termogravimétrica das esponjas, como apresentado na Figura 15.



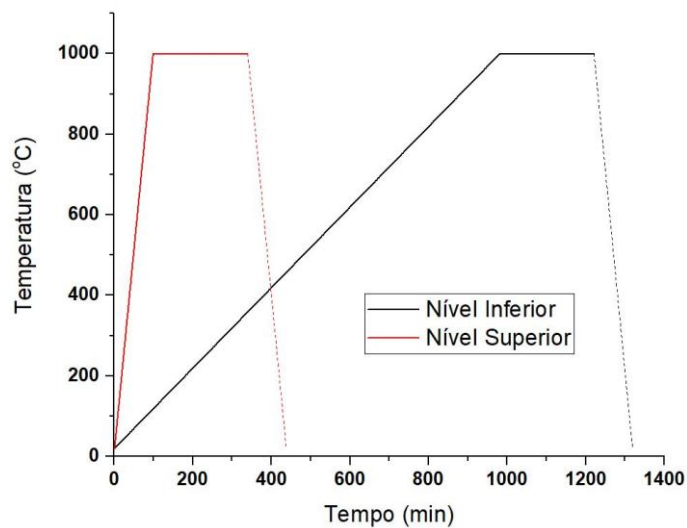
Fonte: Autoria própria.

A análise apresenta comportamentos similares entre as duas esponjas: ambas com relativa estabilidade até uma temperatura de 250°C (linha vertical pontilhada), temperatura na qual inicia-se uma vigorosa decomposição térmica até uma nova estabilização sob altas temperaturas. A análise da esponja natural apresenta perfil concordante com o observado por Mazali e Alvez (MAZALI; ALVEZ, 2005). Há uma perda de massa em torno de 10% para a esponja natural em temperaturas inferiores a 100°C, relativa à umidade e aos componentes voláteis naturais (TANOBE et al., 2014). A decomposição subsequente não é direta, apresentando dois estágios evidentes de maior intensidade. Estes estágios se relacionam com a decomposição térmica da celulose e da lignina (TANOBE et al., 2014). Quanto à esponja de poliuretana, há

também concordância com o que relatado na literatura (SALAZAR, 2005). O primeiro estágio de decomposição se refere às estruturas rígidas de uretano, seguido pelo recobrimento de poliéster (SALAZAR, 2005). Em ambos os casos, a temperatura final de estabilização é inferior à temperatura de sinterização, entretanto para a esponja natural a estabilização ocorre em 450°C e resta cerca de 10% de massa, enquanto a esponja de poliuretano em 650°C e se decompõe totalmente.

A partir destes dados poderia se propor que no momento da remoção dos moldes haveria temperaturas críticas, nas quais haveria um fluxo de gases capaz de desestabilizar a estrutura cerâmica em formação. Para observação do efeito da liberação de gases, foi realizado um primeiro ensaio de sinterização, no qual a taxa de aquecimento foi ajustada em duas configurações: uma em nível superior ( $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) e outra em nível inferior ( $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ), sendo a temperatura final 1.000°C mantida por 4 h. A Figura 16 apresenta uma representação gráfica deste ciclo e aquecimento.

Figura 16 – Representação gráfica dos ciclos de aquecimento inicialmente propostos



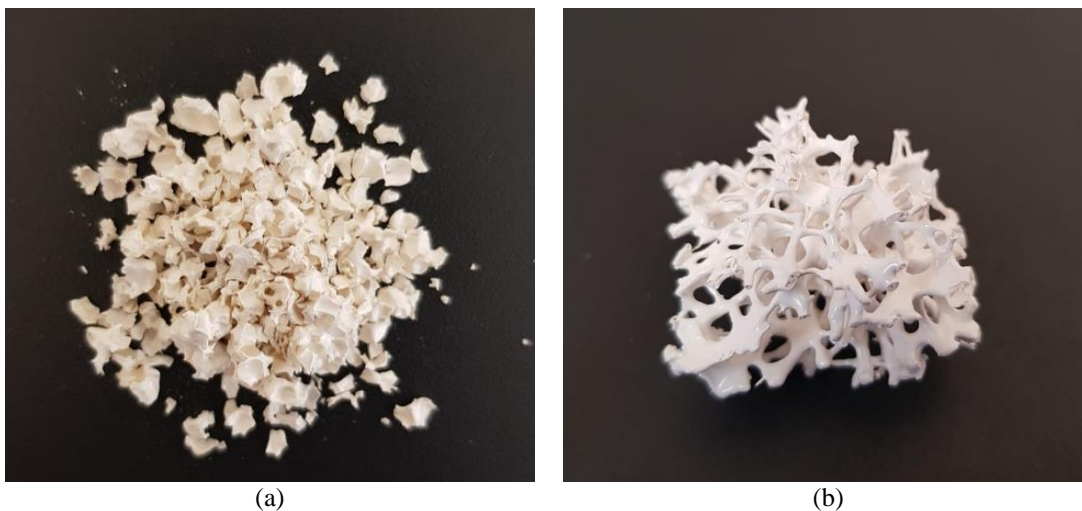
Fonte: Autoria própria.

Era esperado que em nível superior a estrutura cerâmica possuísse um número de defeitos e rupturas maior que o nível inferior. A Figura 17 apresenta os corpos sinterizados. Ocorreu a desestabilização da estrutura, observada em Figura 17a, para ambos os moldes sinterizados em nível superior. Entretanto, o número de rupturas excedeu as expectativas, sendo possível a recuperação de apenas pequenas partículas, sem nenhuma correspondência com a estrutura porosa dos moldes. De maneira semelhante, amostras de EP apresentaram alto grau



de ruptura mesmo em nível inferior de aquecimento. Por outro lado, amostras de EN apresentaram estrutura com boa resistência à sinterização em aquecimento de nível inferior, sendo a réplica visualmente correspondente a seu molde (Figura 13b).

Figura 17 – Amostras após ciclo térmico inicial, quando (a) houve ruptura e (b) não houve ruptura

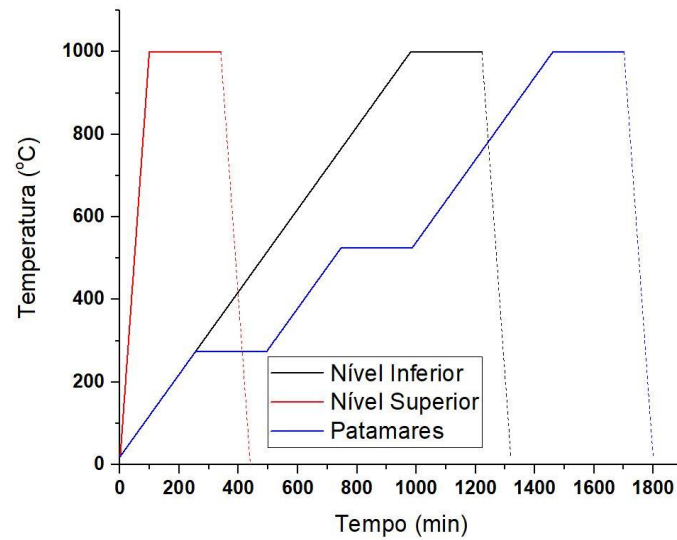


Fonte: Autoria própria.

Provavelmente a evolução de gases na EP é maior e/ou mais vigorosa que na EN. Sendo assim, o estudo da sinterização de EP deverá englobar mais de um estágio de aquecimento, com a finalidade de minimizar a desestabilização das estruturas ao se propor patamares de temperatura que proporcionem uma evolução mais branda de gases.

Propôs-se então um novo ensaio de aquecimento, considerando-se temperaturas críticas. Nesse caso, foram selecionadas as temperaturas de 275 e 525°C como patamares, na intenção de atenuar a evolução de gases e consequente desestabilização da estrutura final. Nota-se, na Figura 15, que a temperatura de 275°C se encontra no limiar da perda mais drástica de massa para ambos os moldes, enquanto o patamar em 525°C seria relevante apenas para a EP. Visando a simplicidade e a utilização de apenas um modo de aquecimento para ambos os moldes, criou-se um ciclo de aquecimento englobando ambos os patamares de temperatura, mantidos por 4 h cada um deles (Figura 18).

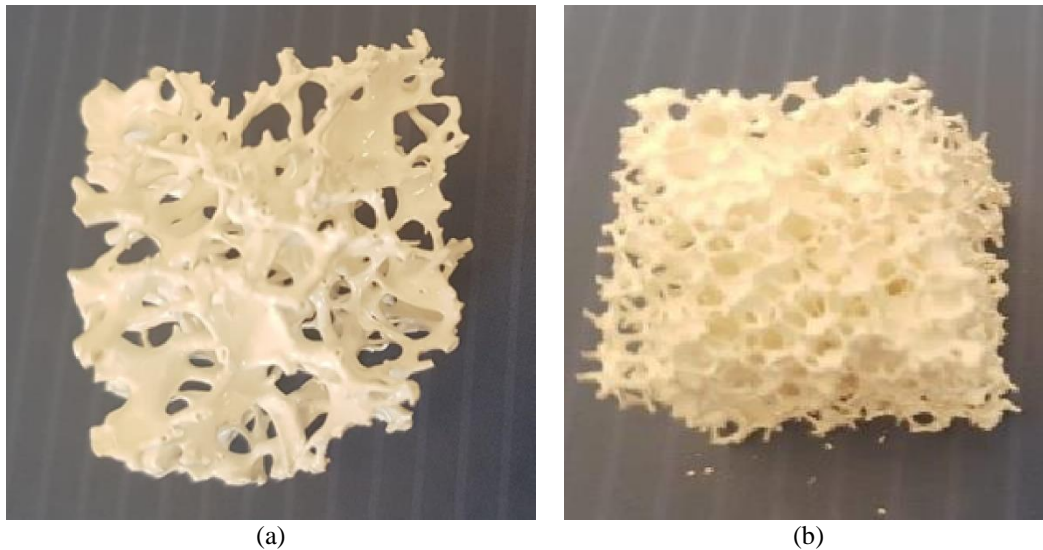
Figura 18 – Representação gráfica dos ciclos de aquecimento propostos



Fonte: Autoria própria.

Considerando-se este novo ciclo de aquecimento, as estruturas cerâmicas tanto da EP, quanto da EM ficaram estáveis e não houve ruptura (Figura 19).

Figura 19 – Amostras após ciclo térmico final: (a) EN e (b) EP



Fonte: Autoria própria.

Superada a etapa de remoção dos moldes, haveria necessidade de sinterização sob temperaturas mais elevadas para a criação da estrutura cerâmica. Com o intuito de garantir um

rendimento de sinterização elevado, assim como nos testes em pastilha, as réplicas foram submetidas a novo ciclo de temperatura, com patamar superior em 1.450°C.

Visto que a remoção dos moldes haveria já ocorrido durante o ciclo térmico preliminar, a evolução de gases e a desestabilização da estrutura cerâmica não seria preocupante. De fato, mesmo com rampas de aquecimento mais elevadas e temperaturas superiores, as estruturas cerâmicas permaneceram estáveis. A avaliação da porosidade pode ser vista na Tabela 8, considerando-se a densidade da água a 25°C como 0,997 g cm<sup>-3</sup>. Observa-se que, após tratamentos térmicos, a réplica sintética aparenta possuir menor porosidade em relação a réplica natural, o que é visualmente observado também pela Figura 19.

Tabela 8 – Porosidade calculada para réplicas cerâmicas

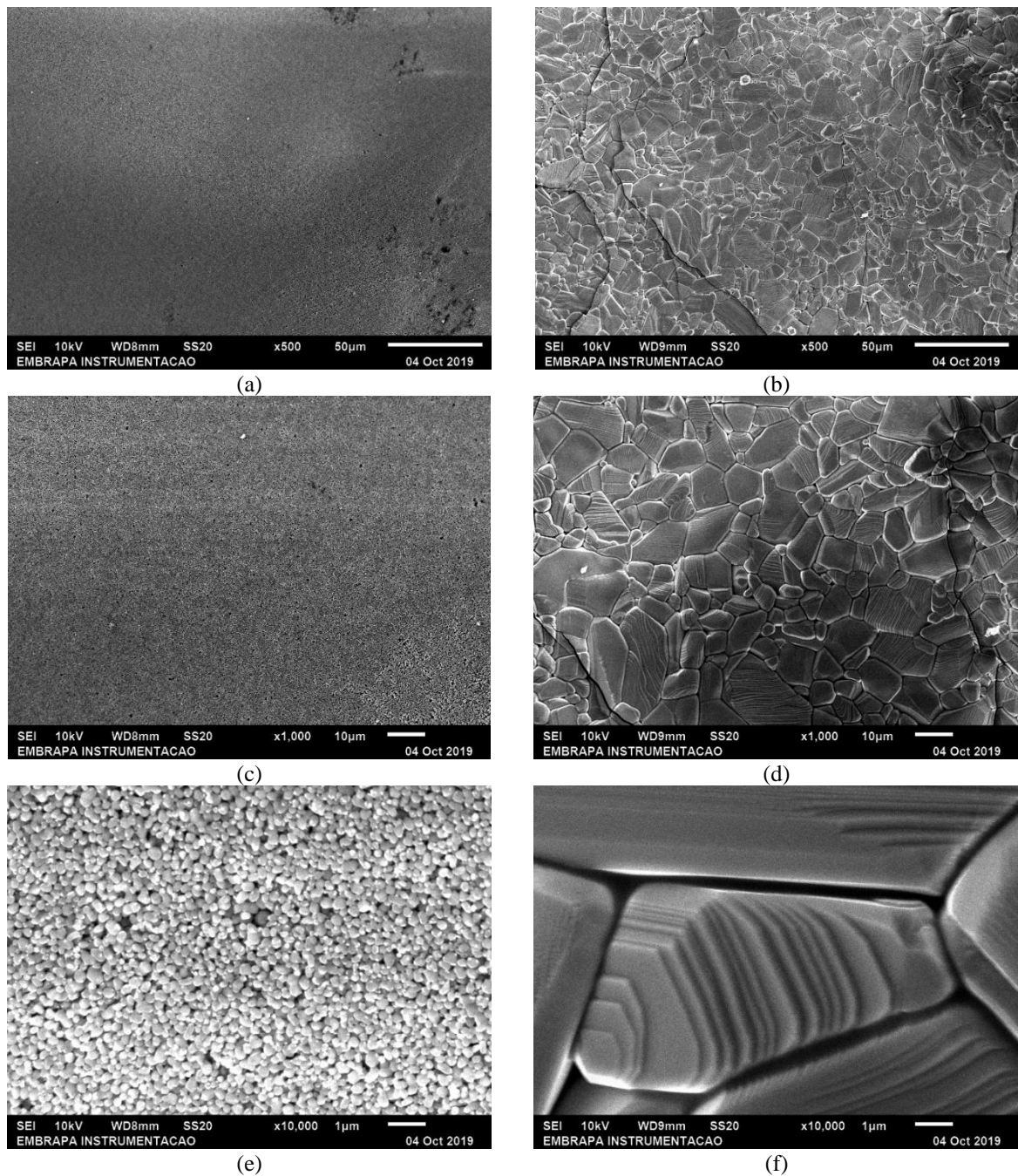
Réplica	L (cm)	V <sub>geo</sub> (cm <sup>3</sup> )	m <sub>a</sub> (g)	m <sub>r</sub> (g)	P (%)
Sintética	1,7	4,91	50,454	48,747	65,3
Natural	1,8	5,83	50,457	48,972	74,6

Fonte: Autoria própria.

De modo a auxiliar na confirmação da sinterização das estruturas, foram realizadas micrografias MEV da superfície (Figura 20) e de corte axial (Figura 21). Em ambos os casos, as micrografias foram realizadas em uma réplica cerâmica originária da EN; entretanto, como o tratamento foi idêntico para a EP, sugere-se que os resultados não evidenciarão diferenças significativas para este molde.

As micrografias da Figura 20 apresentam o papel crucial da temperatura na sinterização das réplicas cerâmicas. Nas imagens de amostras do primeiro ciclo térmico (Figuras 20a, 20c e 20e) é possível observar que, apesar de apresentarem uma organização considerável e significativo preenchimento de espaços, as partículas de dióxido de titânio tinham dimensões reduzidas, similares àquelas observadas para o precursor comercial utilizado. Por outro lado, as réplicas cerâmicas tratadas a 1.450°C (20b, 20d e 20f) apresentaram partículas de dimensões consideravelmente maiores. Mais ainda, a organização estrutural das partículas é visivelmente maior, em um intrincado arranjo similar à um quebra-cabeças, sendo o espaço entre as partículas reduzido.

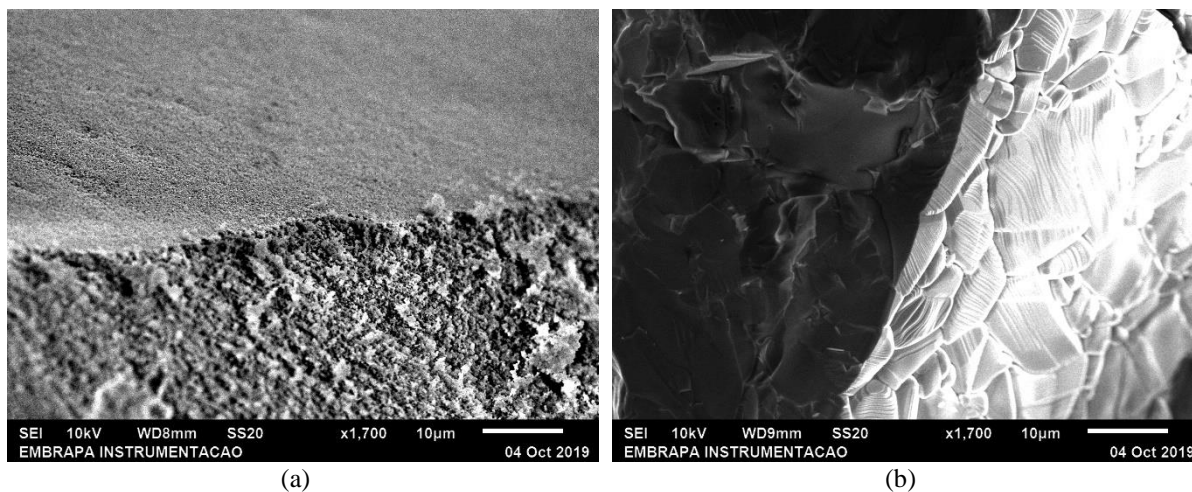
Figura 20 – MEV da superfície da réplica cerâmica originária da EN em diferentes magnificações: (a) 1.000°C e 500×; (b) 1.450°C e 500×; (c) 1.000°C e 1.000×; (d) 1.450°C e 1.000×; (e) 1.000°C e 10.000×; e (f) 1.450°C e 10.000×.



Fonte: Autoria própria.

Do mesmo modo, as micrografias da Figura 21 deixam evidentes as diferenças na sinterização em relação à temperatura. O corte axial da amostra do primeiro ciclo térmico (Figura 21a) apresenta uma ruptura irregular, gerada pelos múltiplos espaços entre o grande número de partículas de dimensões reduzidas. Por outro lado, a réplica tratada a 1.450°C (21b) apresenta ruptura mais regular, seguindo a superfície de poucas partículas de dimensões elevadas.

Figura 21 – MEV do corte axial da réplica cerâmica originária da EN nos diferentes ciclos térmicos: (a) 1.000°C e (b) 1.450°C



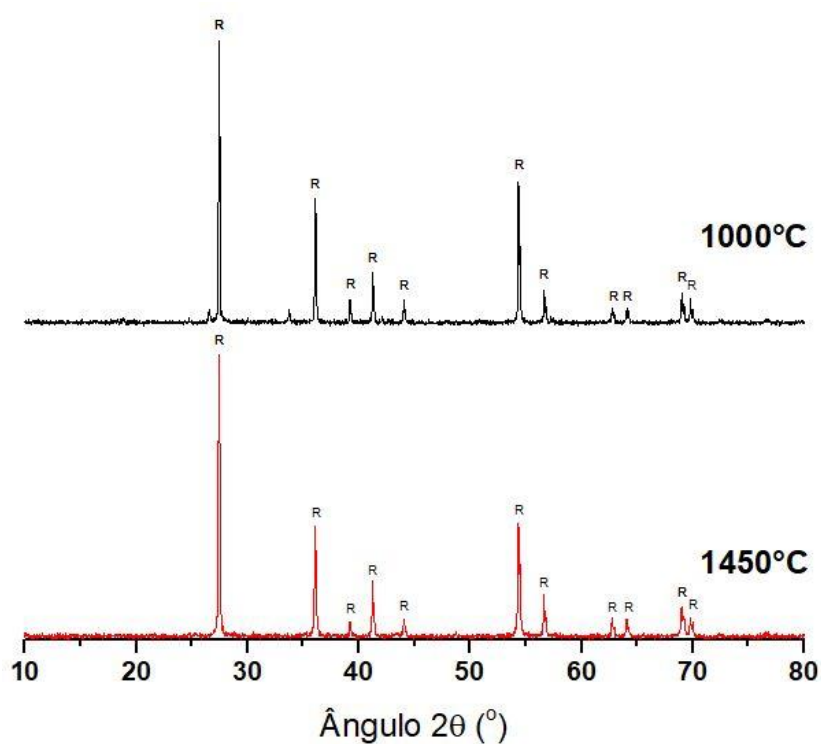
Fonte: Autoria própria.

Considerando-se o tamanho das partículas, conclui-se que a amostra sinterizada a 1.000°C possui uma micro porosidade maior, em relação à amostra sinterizada a 1.450°C. Por outro lado, espera-se que a amostra tratada a 1.450°C possua maior densidade, uma vez que o número destes micros poros foi reduzido. De fato, ambas as afirmações encontram respaldo na literatura, sendo a redução da porosidade e aumento da densidade, indícios da sinterização (GERMAN, 2016).

A fase cristalina de ambas as amostras pode ser avaliada na Figura 22. As difrações de raios-X de ambas as amostras indicam total composição da fase cristalina rutilo, conforme o esperado para tratamentos em alta temperatura. Estes ensaios foram realizados a partir da moagem de parte de réplicas após tratamento térmico.

De modo a garantir a possibilidade de aplicação das réplicas cerâmicas em uma gama maior de situações, uma avaliação simplificada da resistência química foi realizada. Especificamente, as amostras foram submetidas a um meio ácido, alcalino ou oxidante por um período de 24 h e as respectivas perdas de massa avaliadas. Foram utilizadas condições relativamente extremas em relação àquelas corriqueiramente utilizadas em experimentos fotocatalíticos. Caso não houvesse uma alteração significativa na massa das amostras, poder-se-ia supor uma significativa estabilidade química das cerâmicas. A Tabela 9 apresenta esses resultados.

Figura 22 – Difratomogramas das réplicas cerâmicas



Fonte: Autoria própria.

Tabela 9 – Resultados da avaliação da resistência química simplificada

Meio	$m_{\text{inicial}}$ (g)	$m_{\text{final}}$ (g)	Diferença (%)
Ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ 5 mol $\text{L}^{-1}$ )	2,8484	2,8279	0,72
Alcalino ( $\text{NaOH}$ 5 mol $\text{L}^{-1}$ )	2,7956	2,7641	1,13
Oxidante ( $\text{H}_2\text{O}_2$ 30%)	2,6421	2,6296	0,47

Fonte: Autoria própria.

Observa-se que, de fato, não houve alteração significativa na massa das réplicas cerâmicas, sendo a maior diferença percentual de 1,13%. Considerando-se que essas são condições relativamente drásticas para um ensaio corriqueiro de fotocatalise, pode-se considerar quimicamente estáveis as cerâmicas formadas.

## 5.5 ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS PRELIMINARES

Com o intuito de avaliar o potencial para as aplicações fotocatalíticas da cerâmica preparada, foram realizados ensaios preliminares de degradação do poluente-modelo (BPA). A concentração inicial do BPA foi  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ , condizente com as concentrações encontradas em estudos de monitoramento ambiental (LIU et al., 2021; WANG H. et al., 2020) e, portanto, de interesse para uma futura avaliação da viabilidade dos métodos aplicados. Além desse fato, os estudos fotocatalíticos iniciais com as réplicas cerâmicas partiram do total desconhecimento de seu potencial, devido ao seu ineditismo. Sendo assim, o uso de baixas concentrações poderia, teoricamente, evidenciar melhor as degradações, caso o material produzido se mostrasse com baixa atividade.

Levando-se em consideração a natureza única da estrutura de cada uma das réplicas cerâmicas preparados por meio de esponja natural, avaliou-se que uma estratégia mais coerente seria o estudo preliminar da fotodegradação a partir das cerâmicas preparadas com esponjas sintéticas. Essa escolha poderia garantir menores variações nos resultados obtidos, uma vez que a esponja sintética se apresenta mais uniforme e com estrutura mais homogênea. Caso fossem iniciados os estudos fotocatalíticos diretamente com a esponja natural, para cada unidade haveria a possibilidade da observação de diferenças gerados pela estrutura da réplica.

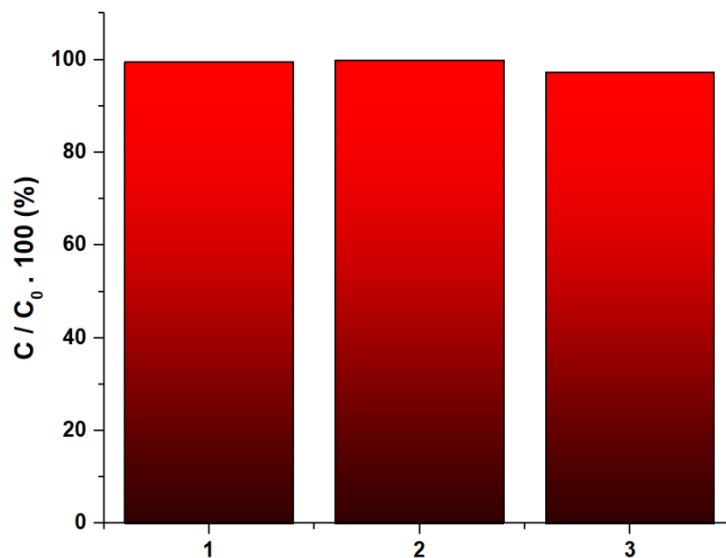
Como fonte de irradiação eletromagnética, selecionou-se uma câmara de irradiação com LEDs que, em estudos anteriores do grupo para reações foto-Fenton, apresentou desempenho semelhante à uma similar com lâmpadas convencionais fluorescentes (LABRIOLA, 2017). Nesse estudo, a cinética de degradação e os testes ecotoxicológicos das soluções tratadas foram considerados semelhantes e a câmara com LEDs apresentou vantagens em termos das dimensões, consumo elétrico e custo de capital.

Finalmente, para a simplificação dos ensaios e um melhor entendimento dos resultados, foram realizados os estudos preliminares de fotocatalise em modo batelada, com um reator construído para este fim.

Os resultados preliminares de fotodegradação nestas condições, sob irradiação ultravioleta centrada em 365 nm por 4 h, estão apresentados na Figura 23. Nesta Figura também são

apresentados os resultados de fotólise e adsorção. Pode-se observar que não houve remoção significativa do poluente-modelo.

Figura 23 – Testes fotocatalíticos preliminares: (1) fotólise, (2) adsorção e (3) fotocatalise



Fonte: Autoria própria.

Portanto, tendo-se em vista o tempo elevado de irradiação, conclui-se que as réplicas cerâmicas por si só têm capacidade reduzida de gerar reações de fotodegradação em níveis aceitáveis. Resultados da literatura para a fase rutilo sugerem que esta possui atividade fotocatalítica inferior à fase anatásio e produtos comerciais como o P25 (TIAN et al., 2022; LUTTRELL et al., 2014). Propõe-se que as mesmas características que reduzem a atividade fotocatalítica do rutilo em comparação com o anatásio estejam presentes: alta taxa de recombinação, adsorção e mobilidade das cargas fotogeradas (TIAN et al., 2022;).

É possível propor também alguma interferência da estrutura e morfologia das réplicas cerâmicas. Comparadas à fotocatalise heterogênea tradicional em pó, as réplicas cerâmicas possuem menor área superficial específica e, portanto, menor número de sítios ativos. Isso fica evidente ao se observar, nas Figuras 20 e 21, a transformação de inúmeras partículas (que em conjunto possuem alta área superficial específica) em estruturas únicas, de grandes dimensões relativas e menor área superficial específica.

Vale destacar que apesar de pequena, a atividade fotocatalítica das réplicas cerâmicas não é nula. Podem haver condições reacionais em que esta seja elevada, como diferentes modos de operação do reator, fontes de irradiação, técnicas de síntese com a fase mais ativa, ou aditivos



(como o  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Também é possível que outros materiais tenham um melhor desempenho nas mesmas condições. No futuro, outros materiais fotocatalíticos e que formem cerâmicas, como os óxidos de zinco e de nióbio, poderiam ser avaliadas.

Sendo assim, optou-se neste estudo pela aplicação de um recobrimento nas superfícies cerâmicas nuas, no intuito de se observar a fotodegradação do poluente-modelo, promovida pelos materiais componentes do filme aplicado. No entanto, alguns pontos devem ser destacados: possíveis interações entre o filme e a superfície cerâmica, além das características do recobrimento (composição, grau de cobertura da superfície, espessura de filme) são parâmetros importantes para o sucesso da fotocatalise heterogênea.

Para este estudo, focou-se na criação de recobrimentos a partir de material fotocatalítico com elevada atividade, já demonstrada por estudos anteriores do grupo (CADAN; RIBEIRO; AZEVEDO, 2021): heteroestrutura entre nitreto de carbono grafítico e óxido de tungstênio. Naquele estudo, entretanto, utilizou-se uma suspensão do fotocatalisador. Ou seja, não havia dados prévios no grupo sobre a atividade fotocatalítica deste material imobilizado. Porém, a literatura apresenta informações sobre os componentes isolados imobilizados sobre outros materiais, como o vidro (KOWALKIŃSKA et al., 2022).

No caso deste trabalho, entretanto, o suporte em questão é gerado a partir de um material com potencial fotoatividade, ou pelo menos com potencial para a separação de cargas fotogeradas (TIAN et al., 2022; LUTTRELL et al., 2014). Um possível recobrimento com  $\text{WO}_3$ , g- $\text{C}_3\text{N}_4$  ou a heteroestrutura g- $\text{C}_3\text{N}_4:\text{WO}_3$  poderia gerar situações de transferência de cargas entre estes materiais e a estrutura cerâmica. De fato, a literatura é repleta de estudos que propõem a interação do  $\text{TiO}_2$ , tanto com o g- $\text{C}_3\text{N}_4$  e o  $\text{WO}_3$  isoladamente (LIU et al., 2021; HAN et al., 2020), quanto com a heteroestrutura g- $\text{C}_3\text{N}_4:\text{WO}_3$  (IBRAHIM; GONDAL, 2021). Se tais interações de fato ocorressem na superfície recoberta das estruturas cerâmicas, poderia haver um grande aumento na atividade fotocatalítica. Entretanto, essas interações poderiam ser complexas e demandariam estudos dedicados para a total compreensão da estrutura energética e da transferência de cargas entre os materiais.

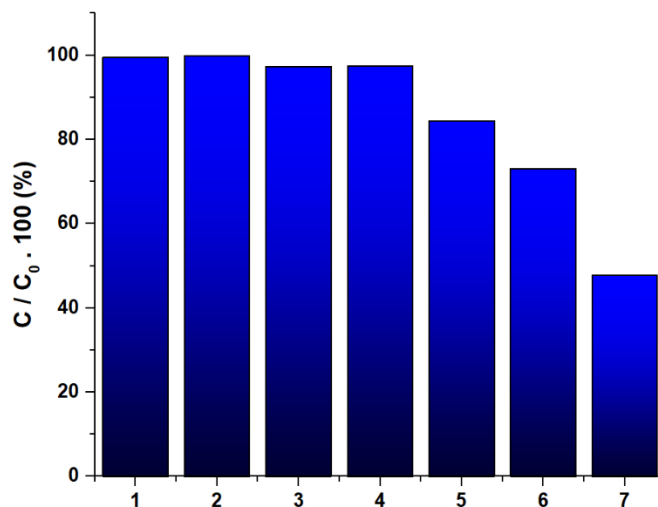
Uma estratégia para o tratamento empírico de estudos complexos é o planejamento de experimentos. Como discutido no item 2.6, pode-se extrair informações importantes sobre o sistema avaliado com um número reduzido de experimentos (BARROS NETO; SCARMINIO;

BRUNS, 2007). Neste caso, escolhendo-se corretamente os fatores e níveis avaliados, poderiam ser observadas empiricamente as implicações tanto da interação (ou não) entre o suporte e o recobrimento, quanto da composição do material de recobrimento, na atividade fotocatalítica. Além deste fato, caso a otimização seja bem sucedida, poderia ser determinado um ponto ótimo de operação do sistema fotocatalítico.

Para se avaliar inicialmente os fatores e níveis a serem estudados em um planejamento experimental, foram realizados ensaios fotocatalíticos preliminares a partir de peças obtidas realizando-se ciclos distintos de recobrimentos da cerâmica a partir apenas da resina de tungstênio e a partir da resina adicionada de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Para o recobrimento contendo nitreto de carbono grafítico, foram realizados testes apenas com uma peça, com 5 ciclos de recobrimento, preparada de modo que a proporção mássica teórica de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fosse de 20% na suspensão de recobrimento, em relação à massa teórica total ao final da calcinação, caso o rendimento da conversão em WO<sub>3</sub> fosse 100% e não houvesse perda de nitreto de carbono grafítico durante o processo. Os ensaios foram realizados nas mesmas condições anteriores: em batelada, com irradiação ultravioleta por 4 h. A Figura 24 apresenta os resultados deste teste preliminar.

Pode-se observar que o número de recobrimentos aparentou ser determinante para o aumento da atividade fotocatalítica das cerâmicas recobertas. Intuitivamente, o recobrimento com material de maior atividade fotocatalítica de fato poderia trazer uma resposta maior, em termos também de atividade. Entretanto, o fato de o aumento observado na atividade quando se passa de 1 para 3 recobrimentos ter sido aproximadamente igual àquele de 3 para 5 recobrimentos, sugere que a interação entre o suporte cerâmico e os materiais de recobrimento (caso haja) é reduzida, ao menos com WO<sub>3</sub>. Ou seja, o aumento da atividade fotocatalítica deve ter sido devido majoritariamente ao aumento da quantidade de material ativo na superfície. Se este for realmente o caso, haverá uma determinada quantidade de material de recobrimento na qual o filme cobre toda a superfície da cerâmica-suporte, não sendo necessários ciclos adicionais de recobrimento. Em outras palavras, há possibilidade de uma otimização do número de ciclos de recobrimento.

Figura 24 – Testes fotocatalíticos iniciais. (1) Fotólise. (2) Adsorção. Fotocatálise: (3) cerâmica nua; (4) 1 recobrimento de  $\text{WO}_3$ ; (5) 3 recobrimentos de  $\text{WO}_3$ ; (6) 5 recobrimentos de  $\text{WO}_3$ ; e (7) 5 recobrimentos de  $\text{WO}_3$ :g- $\text{C}_3\text{N}_4$



Fonte: Autoria própria.

Também é possível se observar que a incorporação de g- $\text{C}_3\text{N}_4$  no filme aumenta a atividade fotocatalítica. De fato, em estudos anteriores do grupo, concluiu-se que é possível otimizar a proporção mássica entre os componentes para que seja atingida uma maior resposta fotocatalítica (CADAN; RIBEIRO; AZEVEDO, 2021). Logo, este fator também se torna candidato a ser otimizado.

Sendo assim, foi proposto um estudo de otimização do recobrimento com filmes de  $\text{WO}_3$ :g- $\text{C}_3\text{N}_4$ , com o objetivo de se obter a maior degradação fotocatalítica possível do poluente-modelo (BPA).

## 5.6 OTIMIZAÇÃO DO RECOBRIMENTO $\text{WO}_3$ :g- $\text{C}_3\text{N}_4$

Inicialmente, é interessante relembrar a metodologia para se esclarecer a escolha dos níveis dos fatores avaliados. A fração mássica nominal de g- $\text{C}_3\text{N}_4$  foi relacionada à massa teórica total ao final da calcinação, caso o rendimento da conversão a  $\text{WO}_3$  fosse 100% e não houvesse perda de nitreto de carbono gráfico durante o processo. Em etapas distintas da otimização, foram preparadas resinas com rendimento similar, com variação de até 1% (a partir da avaliação de qualidade, descrita no item 4.6), para enfim adicionar-se nitreto de carbono

gráfico. Este passo garante a reprodutibilidade na viscosidade da resina e conseqüentemente do recobrimento.

No intuito de se avaliar o efeito da variação do número de recobrimentos e da fração mássica de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> na resina, bem como suas interações, foi realizado um planejamento fatorial 2<sup>2</sup> (dois fatores com dois níveis cada). Para estes experimentos, foram realizadas degradações com tempo de irradiação de 2 h. Os resultados são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Degradações (BPA) obtidas no planejamento fatorial 2<sup>2</sup> para otimização do recobrimento

Nº do ensaio	Nº de Recobrimentos ( $x_1$ )	Fração mássica de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ( $x_2$ )	Degradação (%)
1	-1	+1	38,3
2	+1	-1	39,2
3	+1	-1	36,9
4	-1	-1	20,6
5	+1	+1	53,8
6	-1	+1	35,7
7	+1	+1	52,7
8	-1	-1	22,2

$x_1$ : -1 e +1 correspondem a 2 e 4 recobrimentos, respectivamente.

$x_2$ : -1 e +1 correspondem a 10 e 30%, respectivamente.

Fonte: Autoria própria.

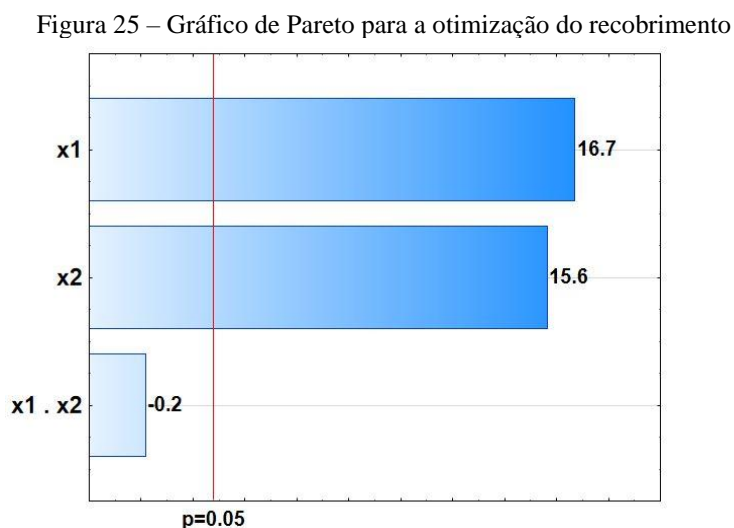
Pode-se observar que as degradações obtidas nos experimentos nos quais os sinais dos níveis são diferentes foram semelhantes, em torno de 38%. Por outro lado, os resultados com ambos os níveis baixos ou altos são distintos dos demais. De fato, com ambos os níveis baixos, a degradação é reduzida em aproximadamente 21%. Ao contrário, com ambos os níveis altos, a degradação é aumentada em aproximadamente 16%. A partir do cálculo dos efeitos (Tabela 11), observa-se que ambos os fatores possuem significância estatística similar (Figura 25). Ou seja, alterar-se qualquer um dos fatores do nível baixo para o alto isoladamente pode resultar em um aumento da degradação de aproximadamente 15 a 17%. Observa-se também que a interação entre os fatores não foi estatisticamente significativa (Figura 25).

Tabela 11 – Efeito dos fatores durante a otimização do recobrimento

Fator	Efeito
Recobrimentos ( $x_1$ )	16,5
Fração g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ( $x_2$ )	15,4
$x_1x_2$	-0,2

Fonte: Autoria própria.

A Figura 25 apresenta o gráfico de Pareto dos fatores e interação avaliados, além de um nível de corte para a significância estatística (95% de confiança ou  $p = 0,05$ ) destes fatores. Este gráfico está de acordo com o relatado na Tabela 11.



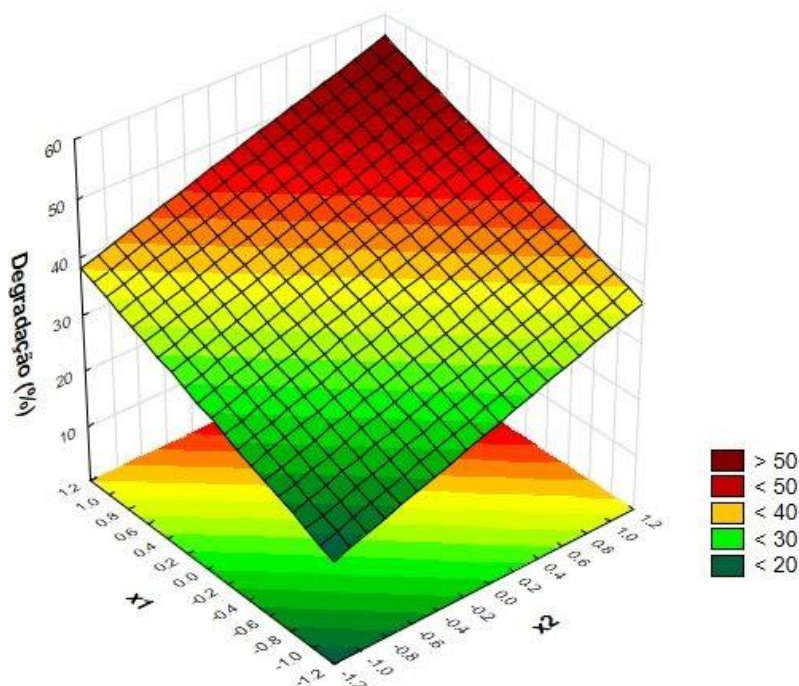
Fonte: Autoria própria.

Estes resultados permitem inferir que tanto o número de recobrimentos quanto a fração mássica de  $g-C_3N_4$  são determinantes para a otimização da degradação do BPA. Em relação ao número de recobrimentos, o resultado era esperado, já que os ensaios preliminares com a resina pura também forneciam resultados similares: aumento da resposta fotocatalítica a partir do aumento do número de recobrimentos. Novamente, propõe-se que este aumento seja devido à substituição da superfície de baixa atividade fotocatalítica (rutilo) pelo recobrimento de maior atividade. Não são descartadas, entretanto, interações positivas entre o filme e o suporte, sendo que o número de recobrimentos maior poderia também proporcionar uma maior interação.

O aumento da atividade fotocatalítica em relação à fração mássica de  $g-C_3N_4$  também era esperada. Estudos anteriores do grupo, em fotocatalise heterogênea convencional, demonstraram uma interação positiva entre a quantidade de nitreto de carbono grafítico e a atividade fotocatalítica (CADAN; RIBEIRO; AZEVEDO, 2021).

A Figura 26 apresenta graficamente a evolução da degradação em relação aos dois fatores avaliados. Ficam claras os efeitos já apresentados pela Tabela 11 e Figura 25.

Figura 26 – Superfície de resposta para a otimização do recobrimento



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 12 apresenta os dados de ANOVA para o planejamento realizado, em relação ao modelo ajustado (Equação 25). Destaca-se a variação explicada em 98,51% e o erro experimental (1,41%), que se encontra em níveis aceitáveis para a fotocatalise heterogênea. Comparando-se  $MQ_R/MQ_r > 10F_{2,5}$  ( $318 > 10 \times 5,79$ ), verifica-se que o modelo ajustado, além de estatisticamente significativo, também é preditivo. Da mesma análoga, como  $MQ_{faj}/MQ_{ep} < F_{1,4}$  ( $0,202 < 7,71$ ), indicando que não há falta de ajuste do modelo.

$$\text{Degradação (\%)} = 37,42 + 8,23x_1 + 7,70x_2 \quad (25)$$

Tabela 12 – Dados da ANOVA para a otimização do recobrimento

Fonte de variação	SQ	GL	MQ
Regressão (R)	1016,18	2	508,09
Resíduo (r)	7,99	5	1,60
Falta de Ajuste (faj)	0,04	1	0,04
Erro Puro (ep)	7,91	4	1,98
Total	1023,52	7	146,22
% de variação explicada			98,51
% máxima de variação explicável			99,23
Erro experimental (%)			1,41

Fonte: Autoria própria.

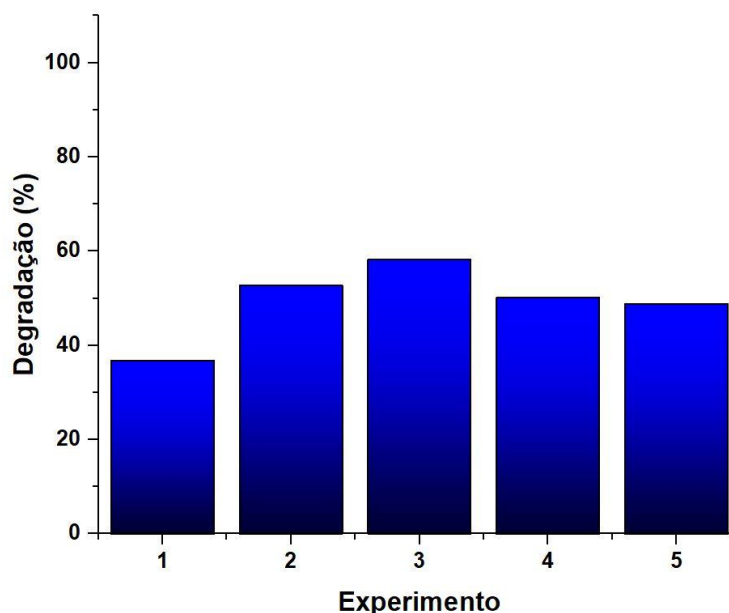
Partindo-se das respostas fotocatalíticas do planejamento inicial, realizou-se experimentos ao longo do caminho de máxima inclinação da superfície de resposta. Como o número de recobrimentos é uma variável discreta, não seria possível a tomada de valores fracionados, apenas unitários. Portanto, utilizou-se esse fator como referência para o cálculo dos valores reais de fração mássica de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> na sequência de passos no sentido de maior inclinação, mesmo que não fosse o efeito de maior significância estatística. A Tabela 13 e a Figura 27 apresentam os resultados.

Tabela 13 – Fatores e níveis (coordenadas reais) avaliados no caminho de máxima inclinação e respectivas degradações, para otimização do recobrimento

Nº do ensaio	Nº de recobrimentos	Fração mássica g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (%)	Degradação (%)
1	3	20,0	36,8
2	4	29,4	52,7
3	5	38,8	58,2
4	6	48,2	50,1
5	7	57,6	48,8

Fonte: Autoria própria.

Figura 27 – Degradações (BPA) obtidas no caminho de máxima inclinação da otimização do recobrimento



Fonte: Autoria própria.

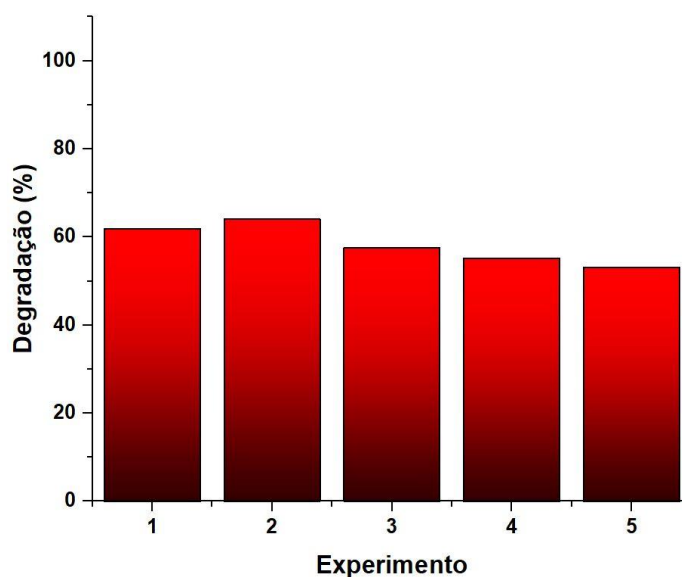
Observa-se que há um máximo local no terceiro passo, atingindo degradações de 58,2%. Neste ponto da otimização, seria recomendado a realização de um segundo planejamento (com pelo menos três níveis em cada fator) ao redor desse máximo para se obter as condições de máxima degradação do BPA. No entanto, isso não foi possível porque o número de recobrimentos, como já foi dito, é uma variável discreta. Sendo assim, esse teve o seu valor fixado naquele de maior resposta no caminho de máxima inclinação: 5 recobrimentos. Assim, realizou-se uma avaliação univariada da fração mássica de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Tabela 14, Figura 28).

Tabela 14 – Fatores e níveis (coordenadas reais) na sequência final de experimentos e respectivas degradações, para otimização do recobrimento

Nº do ensaio	Nº de recobrimentos	Fração mássica g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (%)	Degradação (%)
1	5	20,0	61,9
2	5	29,4	64,1
3	5	38,8	57,6
4	5	48,2	55,2
5	5	57,6	53,1

Fonte: Autoria própria.

Figura 28 – Degradações (BPA) obtidas na sequência final de experimentos para otimização do recobrimento



Fonte: Autoria própria.

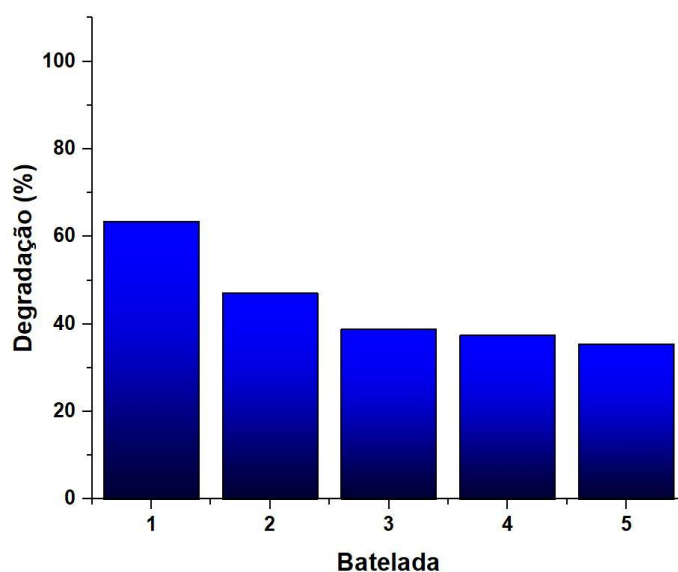


Finalmente, o ponto ótimo operacional para reações de batelada com a cerâmica recoberta com  $\text{WO}_3\text{-gC}_3\text{N}_4$  é aquele em que o recobrimento é criado a partir de 5 ciclos de recobrimento com fração mássica teórica de 29,4% de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ . Nestas condições, em 2 h de irradiação UV é possível remover aproximadamente 64% do BPA.

## 5.7 INATIVAÇÃO FOTOCATALÍTICA E FOTOCROMISMO ASSOCIADO

O modo de operação em batelada possui menor apelo para uma aplicação prática, uma vez que depende de ciclos de preparação e esvaziamento. Mais interessante são os modos contínuos ou com reciclo, que facilitam a incorporação de um fluxo de solução a ser tratada. Para tanto, porém, é necessário ao menos avaliar se o nível de conversão obtido em um reator contínuo ou em batelada com reciclo é semelhante àquele do reator em batelada simples. Esse teste pode ser realizado ainda em ciclos de bateladas, uma vez que, caso haja perda de eficiência entre cada ciclo, provavelmente também haverá perda durante a operação nos demais modos. A Figura 29 apresenta os resultados de 5 ciclos de degradação sequenciais, obtidos por uma mesma peça de cerâmica com recobrimento otimizado.

Figura 29 – Ensaio de repetibilidade da batelada para a fotocatalise heterogênea

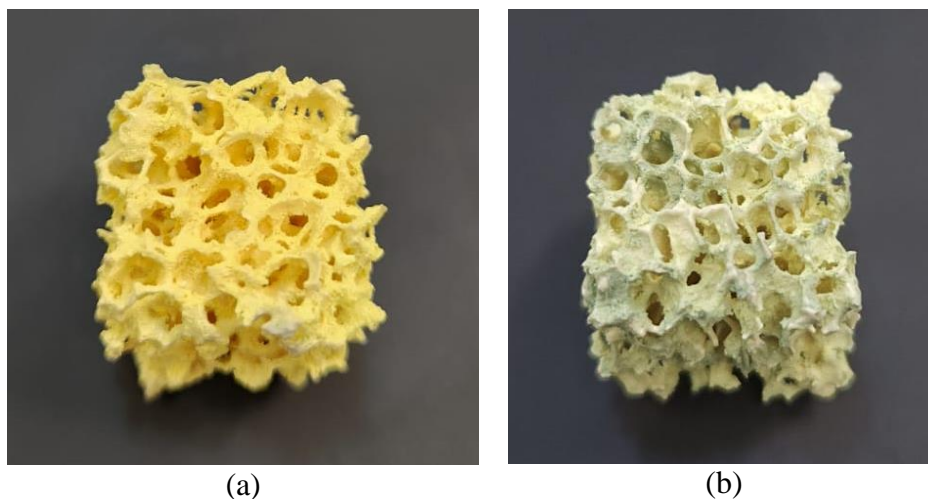


Fonte: Autoria própria.

Observa-se que há uma perda considerável de eficiência já no segundo teste fotocatalítico: a degradação do BPA caiu de 63,4 para 47,1%. Nos demais ciclos observa-se uma gradativa perda de atividade até se alcançar, aparentemente, um valor mínimo. Naturalmente, estes resultados não são benéficos para uma futura aplicação destes materiais para a remoção de poluentes orgânicos, sendo necessário então uma visão mais aprofundada do fenômeno que se apresenta e formas de minimizá-lo.

Um fenômeno que aconteceu simultaneamente à perda de atividade fotocatalítica foi a alteração de cor do recobrimento. A Figura 30 apresenta uma fotografia de cubos idênticos, antes e depois do ciclo de bateladas. Observa-se o esverdeamento do recobrimento, que antes era amarelado. Este fenômeno é relatado na literatura como cromismo do  $\text{WO}_3$  e tem relação com a estrutura energética, alterada pelo estado de oxidação do tungstênio e por vacâncias de oxigênio na estrutura do cristal (LEFTHERIOTIS et al., 2001; WANG et al. 2018). Logo, pode-se inferir que os fenômenos de alteração de cor e perda de atividade fotocatalítica estejam correlacionados.

Figura 30 – Amostra (a) antes e (b) depois dos testes fotocatalíticos



Fonte: Autoria própria.

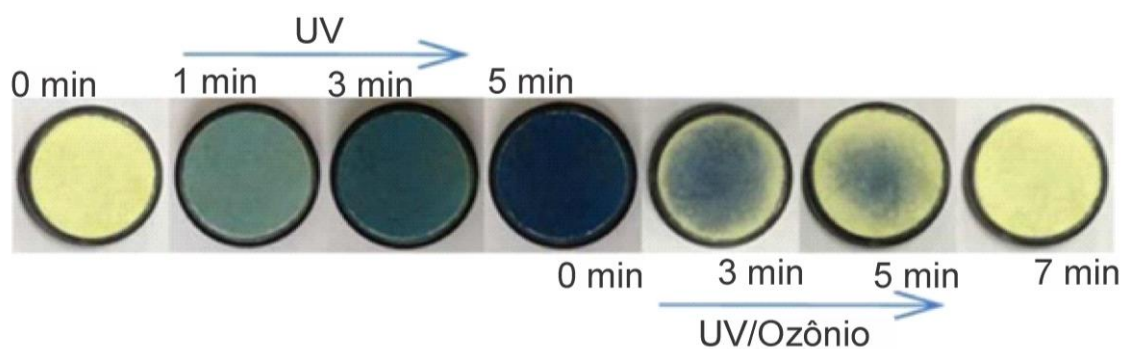
O cromismo do  $\text{WO}_3$  é relatado pelo menos desde a década de 1960, com os estudos de Deb et al. (1966), porém o mecanismo real ainda está sob investigação (WANG et al. 2018). A principal teoria envolve a perda parcial de oxigênio na estrutura cristalina do óxido, gerando estados intermediários de energia (LEFTHERIOTIS et al., 2001; WANG et al. 2018). Logo, o relaxamento dos elétrons excitados nesta estrutura se dá em relação a estes estados de *bandgap*

alterado, conseqüentemente alterando-se a coloração percebida (LEFTHERIOTIS et al., 2001). A presença destas vacâncias causa também a redução do estado de oxidação do tungstênio, de  $W^{6+}$  para  $W^{5+}$  (MUKHERJEE et al., 2020). Outro mecanismo proposto é o de inserção/extração de íons e elétrons na estrutura cristalina, principalmente prótons (WANG et al. 2018). Neste caso, também há alteração na estrutura energética do material.

Diversos mecanismos são capazes de promover o cromismo do  $WO_3$ , dentre eles a temperatura (termocromismo), fatores eletroquímicos (eletrocromismo) e luz (fotocromismo) (LEFTHERIOTIS et al., 2001). Em casos gerais, mais de um processo pode acontecer simultaneamente, gerando mecanismos de difícil compreensão. No caso deste estudo, como há a irradiação de luz ultravioleta sob o material, propõe-se que o mecanismo principal seja o fotocromismo.

Seja qual for o mecanismo de alteração de cor, este é um processo reversível. A Figura 31 apresenta uma imagem adaptada de Wei et al. (2015) na qual se observa a reversão do processo de cromismo por meio de  $O_3/UV$ . Para o ozônio, a literatura sugere que a presença de radicais de oxigênio altamente oxidantes pode ser a causa tanto da reoxidação do tungstênio, quanto pela extração de prótons da estrutura cristalina (WEI et al., 2015; WANG et al. 2018).

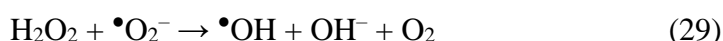
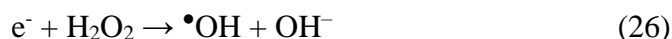
Figura 31 – Demonstração de fotocromismo e sua reversão por  $O_3/UV$ . A escala de tempo relaciona-se ao período de irradiação para cada etapa



Fonte: Adaptado de Wei et al. (2015).

Tendo em vista que a geração de radicais altamente oxidantes é uma característica dos POA, supôs-se que uma fonte adicional de tais radicais poderia ser suficiente para a reversão do fotocromismo do  $WO_3$  *in situ*. Assim, para este estudo, propôs-se a incorporação de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) à solução contaminada a ser tratada. Este composto é amplamente

estudado e utilizado em POA. Embora o  $\text{H}_2\text{O}_2$  seja principalmente utilizado nos processos  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , Fenton e foto-Fenton, a literatura apresenta a possibilidade de usá-lo como um aditivo na fotocatalise (REN et al., 2021; LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993). Nesse caso, as principais reações são as apresentadas nas Equações 26 a 30.



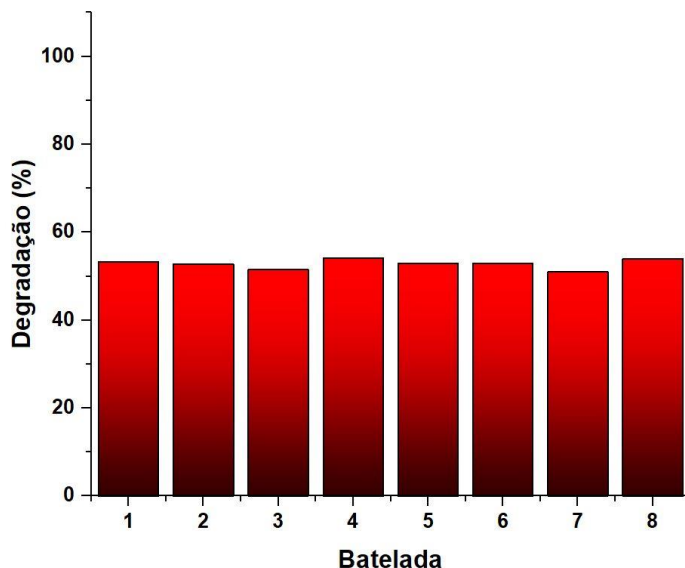
Nota-se que são possíveis as reações de formação de radicais altamente oxidantes necessários para a teórica reoxidação do tungstênio, como esperado de um POA. De fato, a fotocatalise em si (dadas as condições adequadas) poderia gerar uma sequência similar de radicais (Equações 5 a 8). Propõe-se que a própria fotocatalise é capaz de gerar os radicais que estabilizam o  $\text{WO}_3$  e minimizam sua redução, em casos gerais.

Na presença de radiação ultravioleta, poderiam ocorrer reações paralelas do processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , como observado na Equação 30. Porém, segundo a literatura, sob o comprimento de onda utilizado para fotocatalise neste estudo, a quebra homolítica do peróxido de hidrogênio é limitada, sendo mais ativa em comprimentos de onda menores que 310 nm (REN et al., 2021). Estas reações não são nulas, mas provavelmente têm uma importância limitada. Em todo caso, se acontecerem, a degradação gerada por esse mecanismo é benéfica no todo. Há também a possibilidade de inibição do processo fotocatalítico pelas Equações 27 e 30. No primeiro caso, há a geração do radical  $\bullet\text{HO}_2$ , citado na literatura como de menor capacidade oxidante (REN et al., 2021). O segundo caso é uma reação reversível, ou seja, há possibilidade do consumo de radicais para formação do peróxido de hidrogênio.

Tendo em vista esta discussão e assumindo-se que os mesmos fenômenos energéticos que geram o fotocromismo reduzem a atividade fotocatalítica do material, foram realizados testes de repetibilidade da batelada de fotocatalise sob a presença de 5 mmol de peróxido de hidrogênio. Inicialmente, em um período de 2 h de exposição, o BPA foi totalmente removido.

Para uma melhor avaliação da variação de atividade fotocatalítica, este tempo foi reduzido para 30 min, sendo os resultados apresentados na Figura 32.

Figura 32 – Ensaio de repetibilidade da batelada para a fotocatalise heterogênea na presença de 5 mmol de  $H_2O_2$



Fonte: Autoria própria.

Observa-se que a incorporação de peróxido de hidrogênio foi capaz de estabilizar a fotocatalise, sendo que por pelo menos 8 ciclos de reação a percentagem de degradação se mantém. Propõe-se então que o processo de redução do tungstênio seja minimizado nessas condições, sendo que a fotocatalise assistida por peróxido de hidrogênio é capaz de gerar *in situ* os radicais altamente oxidantes necessários. Não só isso, a atividade fotocatalítica obteve um aumento notável, já que o tempo de irradiação foi reduzido e mesmo assim obteve-se degradações na ordem de 55%.

A partir destes dados, podemos agora iniciar o estudo de modos um pouco mais atraentes à aplicação prática, como o de batelada com reciclo. Estes resultados são discutidos no capítulo seguinte.

## 5.8 OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO EM BATELADA COM RECICLO

Inicialmente, é interessante destacar alguns pontos importantes para a operação e avaliação da degradação em um reator em batelada com reciclo total. Esse modo de operação tende a aumentar a capacidade de tratamento de um certo volume, promove uma boa homogeneização

do efluente tratado e pode gerar uma melhor estabilização da temperatura em sistemas onde a irradiação também promove o aquecimento do meio (ISOPENCU; MOCANU; DELEANU, 2022). Em um reator em batelada com reciclo, a reação estudada acontece gradualmente a cada passo, sendo a o tempo de residência na porção ativa do reator um parâmetro-chave para avaliar a sua eficiência. Em termos operacionais, pode ser convertido para um reator contínuo com reciclo se for alimentado por uma fonte externa. Tendo em vista o aumento de escala, estas vantagens tornam esse modo mais atrativo do que a batelada simples.

Para operação deste tipo de reator, foi planejado um sistema tubular, recheado com as peças cerâmicas. No caso deste estudo, a irradiação se deu externamente, pelos mesmos LEDs do reator comercial utilizado no modo batelada. Para acomodação adequada no interior do reator, as peças de cerâmica com recobrimento otimizados foram criadas desta vez em formato cilíndrico. No total foram dispostas 6 peças cerâmicas dentro do reator, tanto para os moldes de esponja natural ou sintética.

A incorporação das cerâmicas reduz o volume total do reator, gerando um volume útil diferente para cada um dos tipos de molde avaliados. A Tabela 15 apresenta estes valores para o reator utilizado. Vale ressaltar que, principalmente para a esponja natural, há variação da estrutura de macroporos e consequente alteração no volume ocupado pelas mesmas em cada peça. Entretanto, assumiu-se que um conjunto de peças pode ter um comportamento normal em relação ao seu volume total. Assim, para a avaliação final do tempo de tratamento, assumiu-se que o volume obtido por este conjunto de peças será similar a qualquer outro conjunto nas mesmas condições. Observa-se que para ambos os moldes o volume útil é similar, em torno de 100 mL. Isto permite uma comparação direta entre os ensaios para ambas as réplicas cerâmicas.

Tabela 15 – Volumes total e útil do reator de batelada com refluxo

Parâmetro	Volumes (mL) medidos ou calculados
Volume total	110,6
Volume útil (esponja sintética)	99,8
Volume útil (esponja natural)	100,5

Fonte: Autoria própria.

Tendo em vista a discussão anterior quanto à aplicação de peróxido de hidrogênio como auxiliar da reação fotocatalítica e as características do modo de reação selecionado, optou-se,

para a otimização da operação do reator em batelada com reciclo total, variar os fatores  $[H_2O_2]$  e vazão. A resposta analítica selecionada foi a degradação do BPA, com 30 min de irradiação UV em câmara LED. Novamente, foi realizado um planejamento fatorial  $2^2$  preliminar, com o intuito de se avaliar os efeitos dos fatores. Os níveis testados e as degradações são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 – Degradações (BPA) obtidas no planejamento fatorial  $2^2$  para otimização do reator

Nº do ensaio	Vazão ( $x_1$ )	$[H_2O_2]$ ( $x_2$ )	Degradação (%)
1	+1	-1	79,5
2	-1	+1	86,1
3	+1	+1	95,7
4	+1	-1	78,9
5	-1	-1	62,8
6	+1	+1	94,9
7	-1	-1	62,9
8	-1	+1	84,1

$x_1$ : -1 e +1 correspondem a 15 e 45 mL min<sup>-1</sup>, respectivamente.

$x_2$ : -1 e +1 correspondem a 7,5 e 12,5 mmol L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Fonte: Autoria própria.

Pode ser observado que houve um aumento na degradação de BPA conforme se utiliza de fatores com níveis altos, sendo que a maior degradação observada é em média de 95,3%. Este resultado representa uma degradação próxima à máxima e reforça o potencial de aplicação do sistema proposto. A partir do cálculo dos efeitos (Tabela 17), observa-se que ambos os fatores possuem significância estatística, sendo que a  $[H_2O_2]$  tem maior impacto que a vazão. No caso da  $[H_2O_2]$ , a alteração do nível baixo para o alto pode resultar em aproximadamente 19% de aumento da degradação, enquanto para a vazão, 13% aproximadamente. Observa-se também que a interação entre os fatores, desta vez, foi estatisticamente significativa.

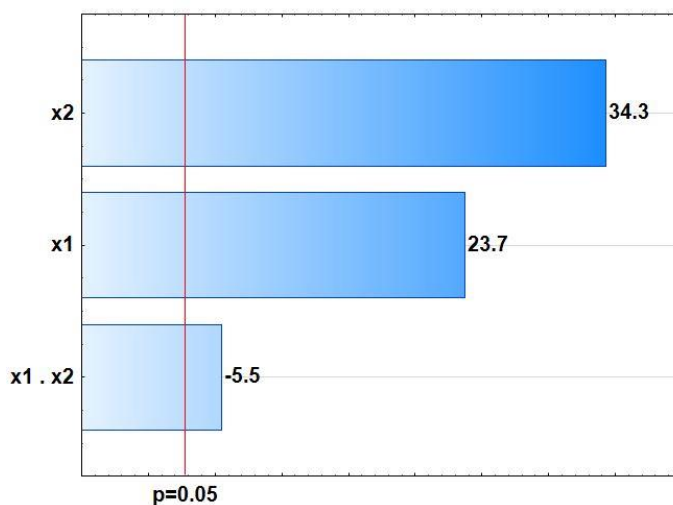
Tabela 17 – Efeito dos fatores da otimização do reator

Fator	Efeito
Vazão ( $x_1$ )	13,3
$[H_2O_2]$ ( $x_2$ )	19,2
$x_1x_2$	-3,1

Fonte: Autoria própria.

A Figura 33 apresenta o gráfico de Pareto dos fatores e interação avaliados, além de um nível de corte para a significância estatística (95% de confiança ou  $p = 0,05$ ) destes fatores destes fatores. Novamente, este gráfico está de acordo com a Tabela 17.

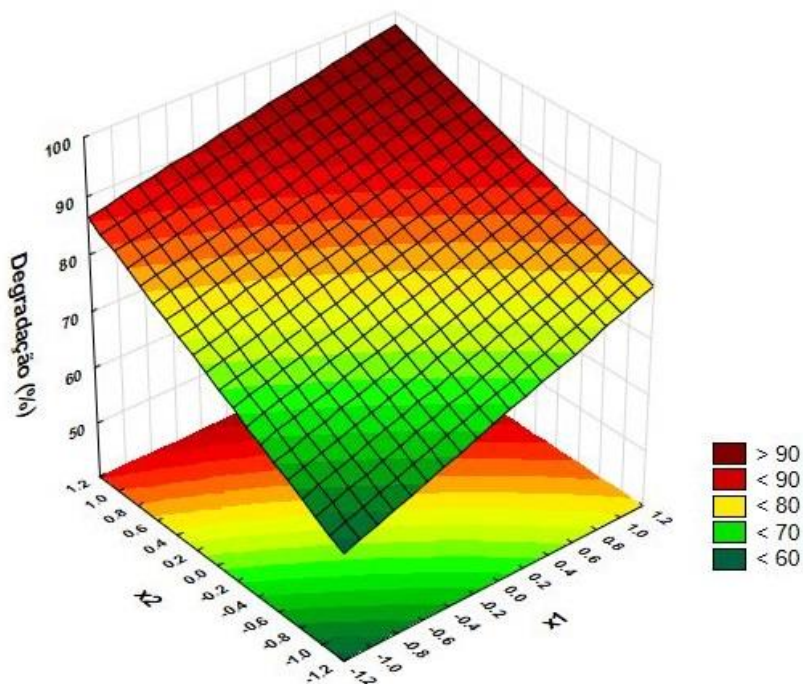
Figura 33 – Gráfico de Pareto para a otimização do reator



Fonte: Autoria própria.

O efeito da  $[H_2O_2]$  foi condizente com o que se esperaria pois, a princípio, quanto maior a concentração de peróxido de hidrogênio, maior a concentração dos radicais formados. Por outro lado, o excesso de peróxido de hidrogênio pode sequestrar os radicais oxidantes (Equações 27 e 30). O efeito da vazão indicou que o tempo de residência das moléculas de BPA no reator era demasiadamente grande em comparação com a taxa de degradação (aumentar a vazão implica em diminuir o tempo de residência). A Figura 34 apresenta a degradação em função dos dois fatores avaliados.

Figura 34 – Superfície de resposta para a otimização do reator



Fonte: Autoria própria.



A Tabela 18 apresenta os dados de ANOVA para o planejamento realizado, em relação ao modelo ajustado (Equação 31). Uma variação explicada de 99,61% e um erro experimental de 0,79%, são baixos o suficiente pra se continuar a otimização. Neste caso, o número de parâmetros do modelo ajustado é igual ao número de experimentos distintos realizados, ou seja, não há graus de liberdade para o cálculo da média quadrática da falta de ajuste. Como  $MQ_R/MQ_r > 10F_{2,5}$  ( $127 > 10 \times 5,79$ ), o modelo (Equação 31) é estatisticamente significativo e preditivo.

$$\text{Degradação (\%)} = 80,61 + 6,64x_1 + 9,59x_2 - 1,54x_1x_2 \quad (31)$$

Tabela 18 – Dados de ANOVA para a otimização do reator, considerando a interação entre fatores

Fonte de variação	SQ	GL	MQ
Regressão (R)	1107,43	3	369,14
Resíduo (r)	2,51	4	0,63
Falta de Ajuste (faj)	0,00	0	—
Erro Puro (ep)	2,51	4	0,63
Total	1109,22	7	158,46
% de variação explicada			99,61
% máxima de variação explicável			99,77
Erro experimental (%)			0,79

Fonte: Autoria própria.

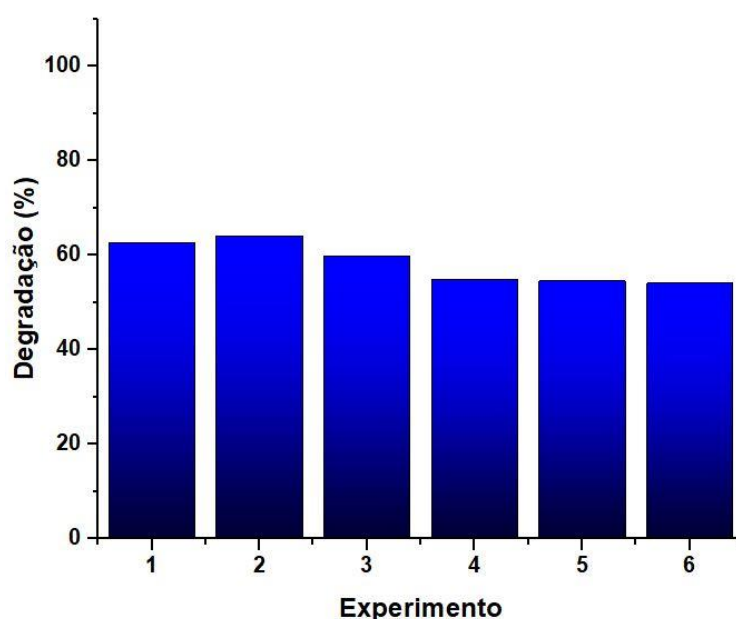
Seja qual for o caso, a relação entre os efeitos isolados não se altera, sendo a  $[H_2O_2]$  a estatisticamente mais significativa. Portanto, a partir destes resultados, utilizou-se este fator como referência na seleção de parâmetros para o caminho de máxima inclinação. De fato, para cada 1 passo dado na  $[H_2O_2]$ , 0,69 passos eram dados na vazão, sendo o tamanho do passo os mesmos do estudo preliminar. Os ensaios fotocatalíticos para esta etapa da otimização, porém, foram realizados com 15 min de irradiação, já que no planejamento preliminar/inicial já haviam sido obtidas degradações superiores a 90% (irradiação de 30 min). A Tabela 19 e a Figura 35 apresentam os resultados.

Tabela 19 – Fatores e níveis (coordenadas reais) avaliados no caminho de máxima inclinação e respectivas degradações, para a otimização do reator

Nº do ensaio	Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mmol L <sup>-1</sup> )	Degradação (%)
1	30,0	10,0	62,7
2	40,4	12,5	64,1
3	50,7	15,0	59,9
4	61,1	17,5	55,0
5	71,4	20,0	54,6
6	81,8	22,5	54,1

Fonte: Autoria própria.

Figura 35 – Degradações (BPA) obtidas no caminho de máxima inclinação da otimização do reator



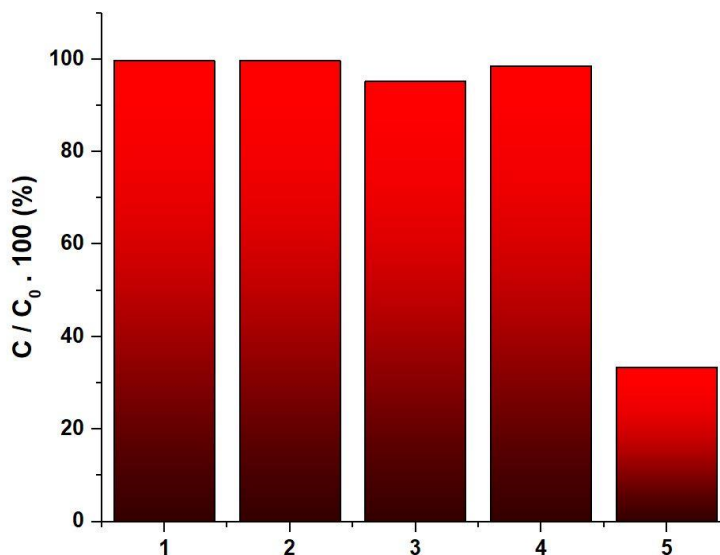
Fonte: Autoria própria.

O ponto ótimo se deu ao serem realizados os ensaios fotocatalíticos com [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] igual a 12,5 mmol L<sup>-1</sup> e vazão (Q) de 40,4 mL min<sup>-1</sup>. Nessas condições, é possível degradar 64,1% do BPA com um tempo de irradiação total de 15 min. No intuito de se observar a atuação de outros fenômenos (fotólise e adsorção) e confirmar a degradação alcançada pelas condições otimizadas, realizou-se novos ensaios fotocatalíticos, apresentados na Figura 36.

Observa-se que as remoções obtidas pela fotólise e a adsorção (com ou sem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) são irrisórias. Por outro lado, nota-se que a fotólise na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é capaz de remover uma pequena parcela do BPA, aproximadamente 4,7%. Isto indica que o processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV não era nulo e num experimento de fotocatalise nas condições otimizadas, também poderia estar presente. No entanto, tal processo foi minoritário, já que na presença das cerâmicas a remoção do

BPA foi bem mais sigificativa. De fato, os resultados da fotocatalise nas condições otimizadas confirmaram o que se observou no caminho de máxima inclinação, uma vez que neste novo ensaio a degradação do BPA atingiu 66,6%.

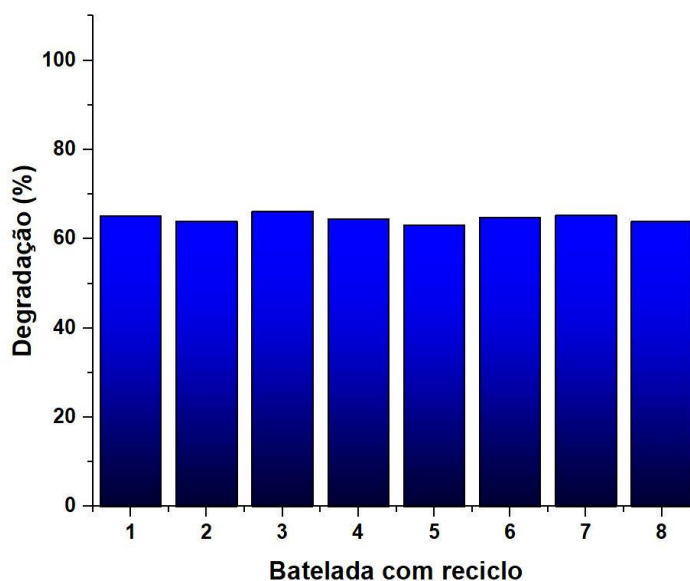
Figura 36 – Testes comparativos de: (1) Fotólise, (2) Adsorção, (3) Fotólise na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (4) Adsorção na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e (5) Fotocatalise otimizada



Fonte: Autoria própria.

No ponto ótimo, é novamente interessante avaliar a repetibilidade da degradação. A Figura 37 apresenta que não houve alterações significativas na degradação de BPA durante, pelo menos, 8 ciclos de degradação.

Figura 37 – Testes fotocatalíticos sequenciais nas condições otimizadas

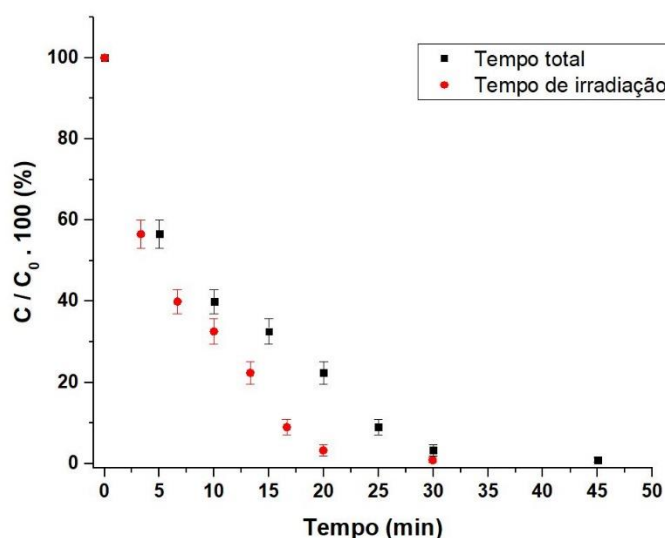


Fonte: Autoria própria.

Por fim, para concluir a etapa de otimização das condições de fotocatalise com peças cerâmicas originárias de esponjas sintéticas, realizou-se um estudo da cinética de remoção do BPA. A Figura 38 apresenta o comportamento da fotocatalise em termos do tempo total e do tempo de irradiação efetivo (aplicando-se a Equação 19 nos dados da Tabela 13), sendo as barras de erro o limite de confiança, calculado a partir do desvio padrão e do parâmetro  $t$  de Student. É possível observar que há degradação superior a 99% do BPA em 45 ou 30 min, em termos do tempo total ou do tempo de irradiação do volume, respectivamente.

Entretanto, nota-se que há um declínio na taxa de remoção (um “ombro”) nos tempos intermediários. Em termos do tempo total de irradiação, essa variação ocorre entre 10 e 25 min. Esse fato pode representar a atuação de mais de um fenômeno de remoção ocorrendo ao mesmo tempo, ou então a geração de intermediários mais recalcitrantes, que inibem até certo ponto a remoção do BPA. De fato, a literatura informa que uma das rotas de degradação do BPA passa pela formação de quinonas (KONDRACOV et al., 2014). As quinonas, por sua vez são sequestrantes de elétrons, sendo inclusive utilizadas para estudos com este fim (FÓNAGY; SZABÓ-BÁRDOS; HORVÁTH, 2021). Resumidamente, na presença de elétrons, as quinonas são capazes de se reduzir para catecóis ou hidroquinonas, que por sua vez são novamente oxidados na presença de compostos oxidantes para as quinonas (WANG et al., 2018). Sendo assim, cria-se um ciclo de reações de oxidação/redução no meio reacional. Tendo a possível formação de um “inibidor” *in situ*, o declínio na taxa de remoção é condizente com o que se esperaria.

Figura 38 – Cinética de remoção do BPA para as condições otimizadas em irradiação ultravioleta e réplicas de esponja sintética

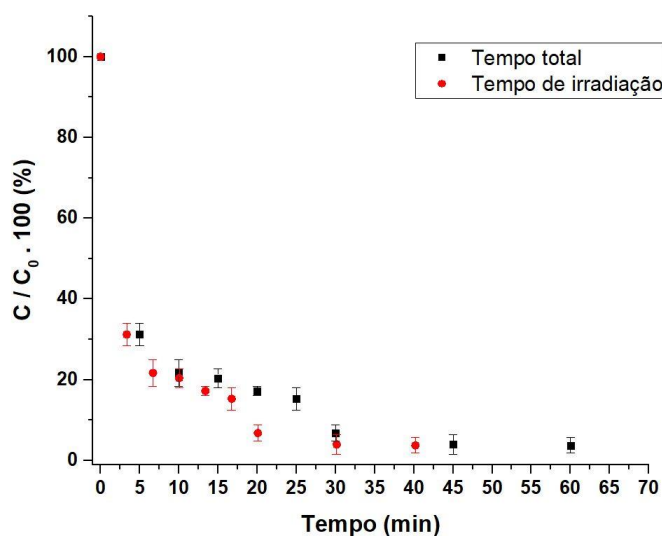


Fonte: Autoria própria.

Tendo observados os resultados das cerâmicas originárias de esponja sintética, utilizou-se as mesmas condições para a avaliação das cerâmicas de esponjas naturais. Foram preparadas peças com o recobrimento otimizado e reações de fotocatalise nas condições otimizadas do reator. A Figura 39 apresenta os resultados de cinética, tanto para o tempo total, quanto para o tempo de irradiação do volume.

Observa-se que a remoção inicial do BPA é maior em comparação com as cerâmicas originárias da esponja sintética. De fato, nos primeiros 5 min de irradiação são degradados aproximadamente 70% do BPA com a esponja natural, e 45% com a esponja sintética. Tendo em vista que o recobrimento e as condições do reator são as mesmas, propõe-se que a diferença seja relacionada à maior permeação de luz no reator preenchido com cerâmicas oriundas da esponja natural. Ao se observar a Figura 17 e Tabela 8, nota-se que os poros da cerâmica preparada a partir do molde natural são maiores do que os da cerâmica sintética.

Figura 39 – Cinética de remoção do BPA para as condições otimizadas em irradiação ultravioleta e réplicas de esponja natural



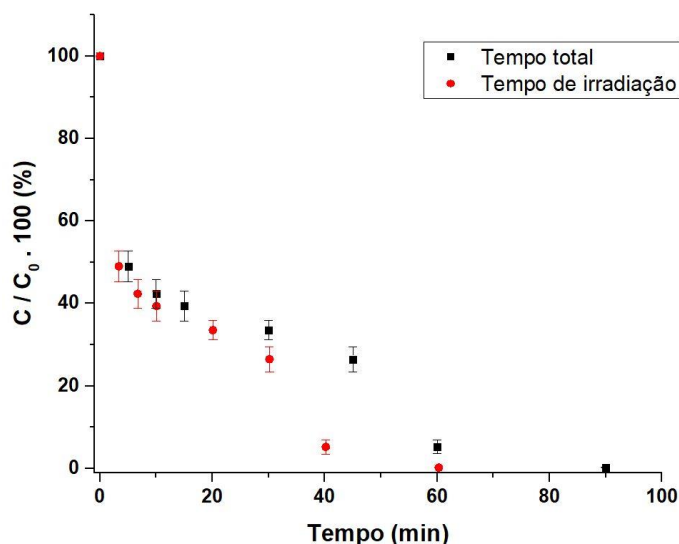
Fonte: Autoria própria.

É também possível observar na Figura 39 que novamente há uma diminuição na taxa de remoção nos tempos intermediários. Nesse caso, entre 10 e 30 min de irradiação a taxa de remoção do BPA diminui de maneira evidente. A repetição deste fenômeno para ambas as esponjas sugere que o mecanismo de degradação seja similar, o que se esperaria de materiais preparados de forma análoga. Ao final da degradação, observa-se que com a esponja natural

não houve uma remoção completa do BPA, diferentemente do comportamento observado com a esponja sintética. A concentração final de BPA permanece estabilizada entre 45 e 60 min de irradiação: aproximadamente 96%.

Finalmente, para avaliação da capacidade de aplicação desta metodologia em situações mais próximas das reais, mediu-se a cinética de degradação com o uso de luz visível. Foram utilizadas as cerâmicas originárias das esponjas naturais e as mesmas condições reacionais, com exceção dos LEDs empregados. A Figura 40 apresenta os resultados.

Figura 40 – Cinética de remoção do BPA para as condições otimizadas em irradiação visível e réplicas de esponja natural



Fonte: Autoria própria.

Observa-se uma redução geral da taxa de degradação, quando comparada com a cinética sob irradiação ultravioleta. Em outras palavras, ela se torna mais lenta quando a irradiação é com luz visível. Novamente observa-se uma redução da taxa de degradação em tempos intermediários, desta vez entre 10 e 45 min de irradiação. Ao final de 90 min de irradiação, observa-se a degradação quase total de BPA, em torno de 99%. Considerando-se o erro experimental, a luz visível e a ultravioleta possuem potencial similar de remoção do BPA, sendo distintas pelo tempo necessário para atingir este patamar de degradação.

A resposta observada sob irradiação visível também reforça a ideia de que um possível mecanismo via o processo  $H_2O_2/UV$  não é o principal responsável pelas degradações observadas nas demais reações de remoção do BPA, uma vez que, segundo a literatura (REN et al.,

2021) a intensidade da quebra homolítica do peróxido de hidrogênio é reduzida conforme se aumenta o comprimento de onda de irradiação. De fato, a fotólise na presença de peróxido também sugeriria esta conclusão. Portanto, propõe-se que a atuação do  $H_2O_2$  esteja realmente ligada à formação de radicais oxidantes a partir da abstração de elétrons da banda de condução do fotocatalisador. De todo modo, a possibilidade de utilização de luz no espectro visível é benéfica em termos de futuras aplicações desta metodologia para a descontaminação de águas contaminadas.

## 5.9 CARACTERIZAÇÃO DO RECOBRIMENTO

Com o objetivo de se obterem informações químicas e morfológicas que possibilitassem um melhor entendimento do comportamento observado na degradação do BPA, foram realizadas algumas caracterizações do recobrimento.

Entretanto, devido à morfologia complexa das cerâmicas produzidas, seria muito difícil analisá-las diretamente. Poder-se-ia realizar as caracterizações em material preparado pela calcinação direta da mistura entre a resina e o nitreto de carbono grafítico pré-formado. Essa possibilidade, porém, poderia gerar resultados que não estariam totalmente de acordo com a realidade dos recobrimentos.

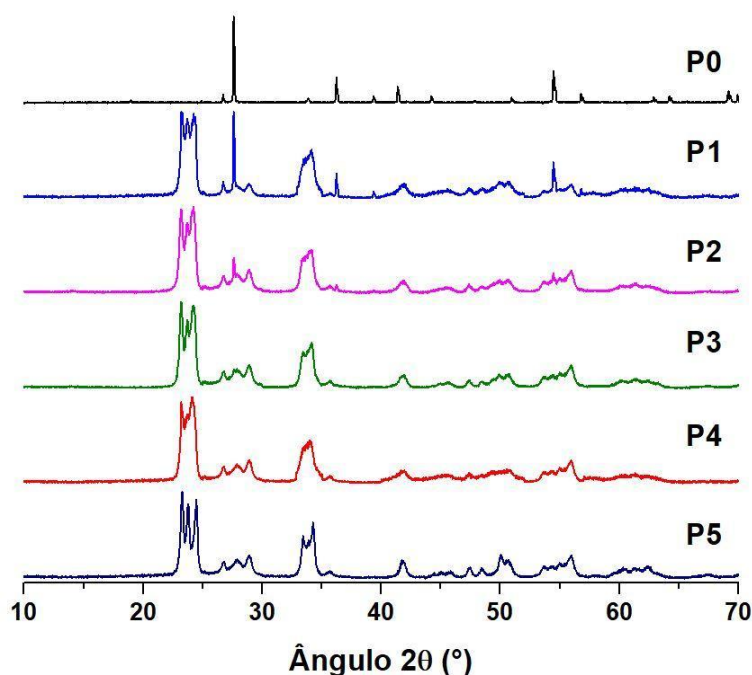
Assim, foi novamente adotada a estratégia de criação de pastilhas cerâmicas, desta vez passando-se também pelos passos de recobrimento. Em outras palavras, as pastilhas sofreram o mesmo processo de submersão na resina de tungstênio em presença de  $g-C_3N_4$  e calcinação, pela mesma quantidade de vezes. Para minimizar ainda mais as diferenças, estas pastilhas foram preparadas simultaneamente ao conjunto de suportes cerâmicos originários da cerâmica natural utilizados nos ensaios de degradação, a partir do mesmo preparo de resina.

Nestas condições, foram preparadas pastilhas denominadas P0 e P5. A pastilha P0 representa sua forma natural, sem recobrimentos, enquanto a pastilha P5 sofreu o mesmo número de recobrimentos do suporte otimizado.

### 5.9.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As análises de difração de raios-X foram realizadas no intuito de obter informações cristalográficas e de composição do filme criado, além de indicativos do processo de recobrimento. Foram avaliadas as pastilhas P0 a P5 (Figura 41).

Figura 41 – Difratomogramas das pastilhas P0 a P5



Fonte: Autoria própria.

Na cerâmica P0, notaram-se as principais características do dióxido de titânio (fase rutilo), cujo pico principal ocorre em  $27,0^\circ$ . Foram também observados picos de menor intensidade em  $35,6^\circ$ ;  $40,8^\circ$ ;  $54,0^\circ$ ; e  $56,1^\circ$ . Estes picos representam os planos cristalográficos de Miller (110), (101), (111), (211) e (220), respectivamente (JCPDS 21-1276). Observa-se que os picos são bem definidos e finos, o que indica uma alta cristalinidade e elevado tamanho de cristalito. No decorrer das etapas de recobrimento, observa-se a gradativa diminuição da intensidade relativa destes picos, ao ponto de seu desaparecimento em P3. Isso provavelmente é devido à uma elevada concentração dos demais componentes na superfície, ao ponto de o suporte de  $\text{TiO}_2$  não produzir sinais relevantes.

Após a primeiro ciclo de recobrimento, já foi possível notar os picos característicos do óxido de tungstênio, porém pouco definidos, sugerindo uma baixa cristalinidade. No decorrer



dos demais recobrimentos, esses picos ganharam intensidade e tornaram-se mais visíveis, porém ainda com baixa cristalinidade. Puderam ser identificados os picos principais em torno de  $23,1^\circ$ ,  $23,6^\circ$  e  $24,3^\circ$ , correspondentes aos planos cristalinos (002), (020) e (200), respectivamente. Esses planos são característicos do óxido de tungstênio monoclinico (KWONG; SAVVIDES; SORRELL, 2012).

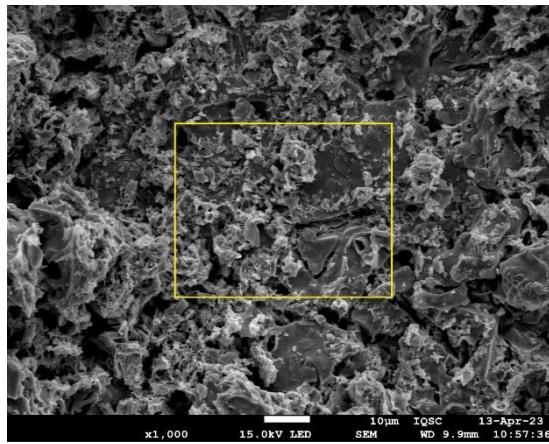
Já a partir do 3º recobrimento, é possível notar o surgimento de um pico em  $27^\circ$ , característico do plano de Miller (002) do nitreto de carbono grafítico. Este ângulo também é compartilhado com o rutilo, porém, devido a sua baixa cristalinidade e largura, torna-se mais provável que represente o g- $C_3N_4$  (PAPAILIAS et al., 2015). A possibilidade desse pico ser do  $TiO_2$  não é condizente fisicamente com o recobrimento realizado pois, se fosse esse o caso, a superfície de rutilo estaria ficando mais exposta conforme os ciclos de recobrimento. É interessante observar que a intensidade relativa do pico característico em  $27^\circ$  aparenta não se alterar drasticamente no decorrer dos recobrimentos. Isso faz sentido, uma vez que a proporção entre os materiais não se altera, apenas o ciclo de recobrimentos.

Estudos anteriores do grupo com os mesmos materiais são condizentes com os resultados observados (CADAN; RIBEIRO; AZEVEDO, 2021). De fato, a fase cristalina do  $WO_3$  observada foi a monoclinica, tendo sido possível observar o aumento gradativo do pico característico de nitreto de carbono grafítico. Naquele trabalho, estudou-se a variação de proporções entre os materiais, então tal aumento era esperado (o que não é o caso deste estudo).

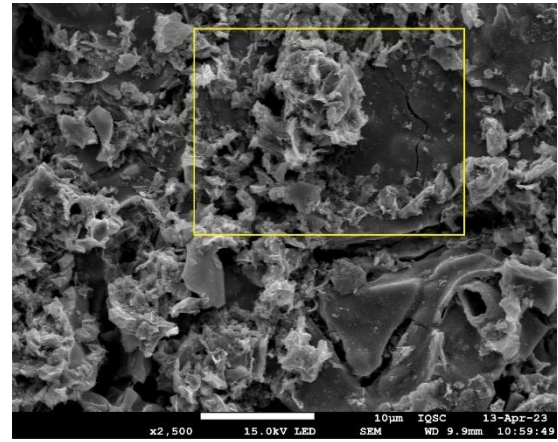
### 5.9.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no intuito de se obterem informações morfológicas do filme criado e da extensão do processo de recobrimento após o término dos ciclos de imersão/calцинаção. A Figura 42 apresenta as microscopias da pastilha P5 em algumas magnificações.

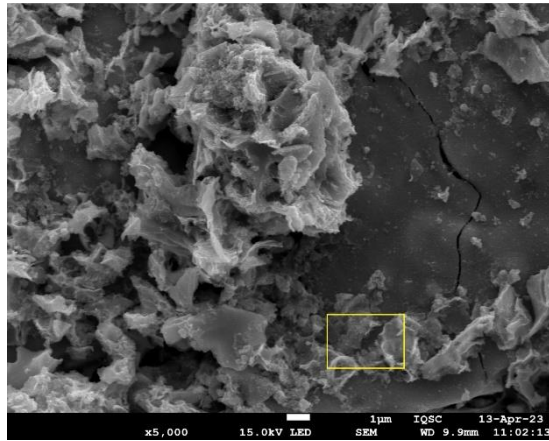
Figura 42 – MEV da superfície da pastilha recoberta, em diferentes magnificações: (a) 1.000 ×, (b) 2.500 ×, (c) 5.000 × e (d) 35.000 ×. A superfície da pastilha sem recobrimento magnificada 1.000 × é mostrada em (e). Áreas destacadas em amarelo refletem as próximas magnificações



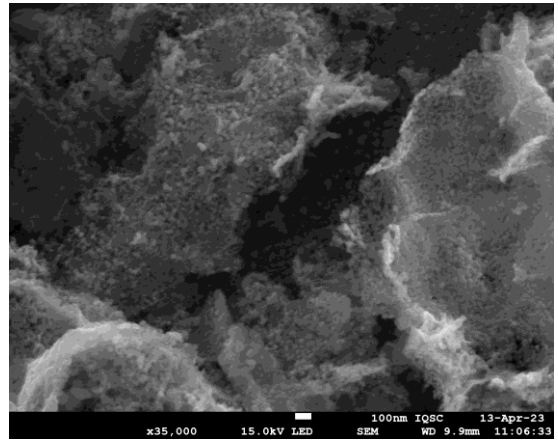
(a)



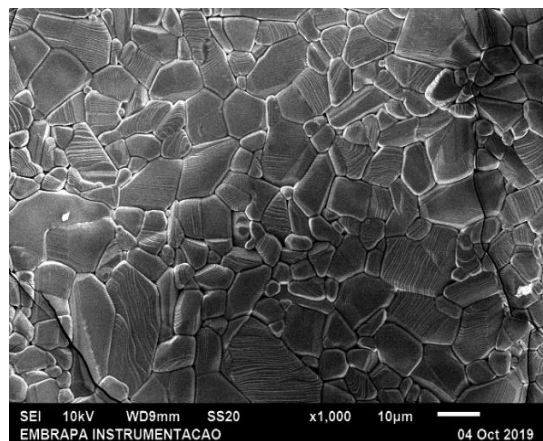
(b)



(c)



(d)



(e)

Fonte: Autoria própria.

É possível se observar em todas as imagens que o filme é composto por partículas aparentemente sem forma definida (Figuras 42a a 42c). Entretanto, com maior magnificação, na Figura 42d, nota-se que estas partículas maiores disformes são compostas de partículas menores globulares.

É também possível observar, principalmente desde a menor magnificação (Figura 42a), que a extensão do recobrimento não é aparentemente completa. Essa constatação se dá pela presença de regiões similares às aquelas observadas na Figura 20d, para a superfície cerâmica não recoberta, com grandes placas de superfície lisa.

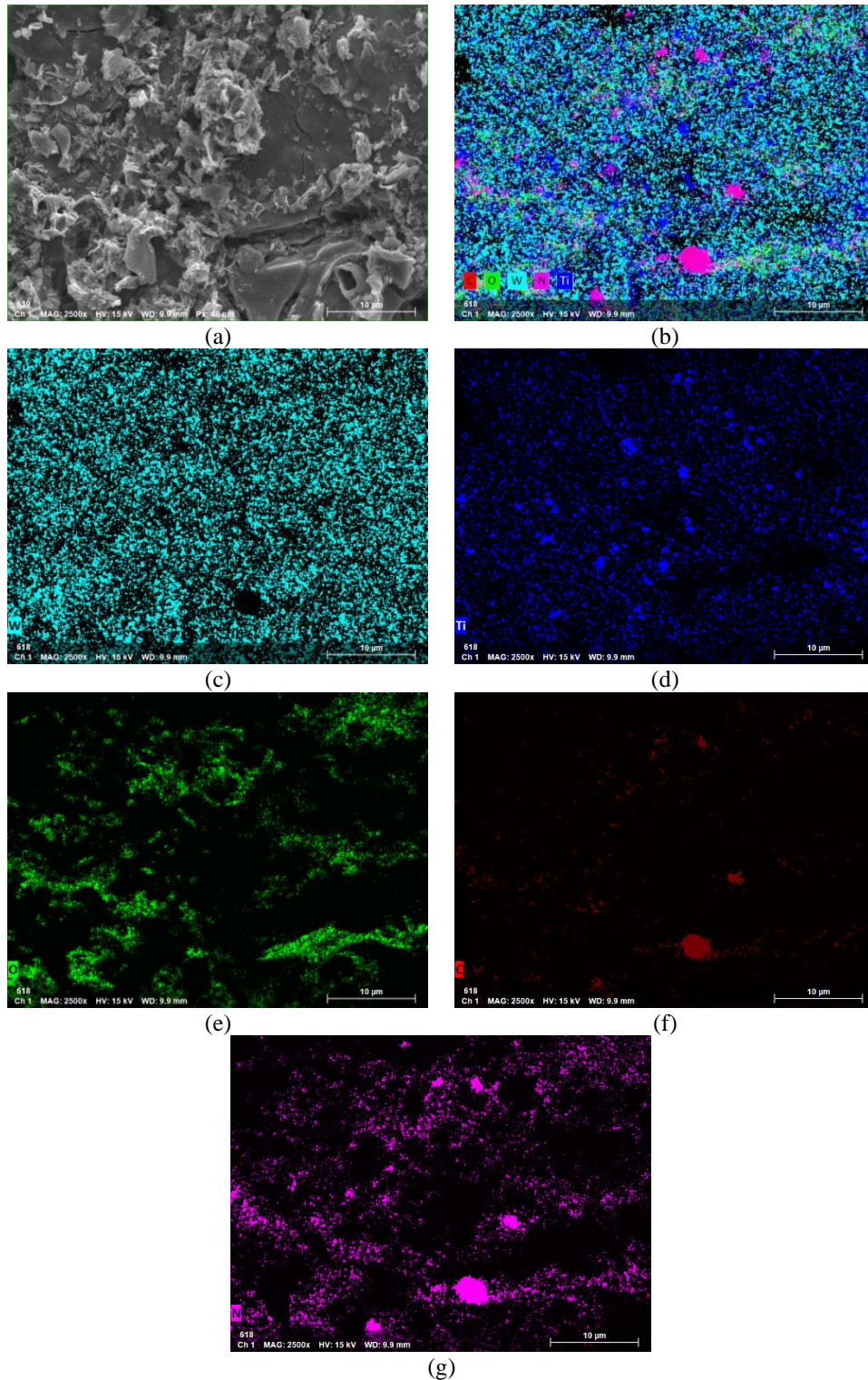
Para um melhor entendimento da composição destas estruturas, foram realizados ensaios de EDS na mesma ocasião, para as pastilhas P0 e P5. Em ambos os casos, foram monitorados os elementos C, N, O, W e Ti. A região mapeada na Figura 43a foi eleita para o EDS por aparentemente compreender locais em que é predominante as estruturas sem forma definida e locais onde é predominante a superfície lisa, similar à cerâmica sem recobrimento. Ao se avaliar a Figura 43b, observa-se que os elementos estão, em sua maioria, homogeneamente distribuídos.

A Figura 43c fornece dados importantes sobre o recobrimento em geral, já que indica que o elemento tungstênio está amplamente distribuído por toda a superfície da região. Ou seja, apesar de visualmente serem observados locais com superfície lisa e similares à cerâmica não recoberta, havia a presença do tungstênio. Havia a formação de estruturas maiores, mas também se sugere que um filme fino de tungstênio estivesse presente por toda a superfície. De modo inverso, a Figura 43d indica uma situação onde esse recobrimento com partículas e filme não é completo, já que mesmo em regiões predominantemente tomadas por partículas é possível se observar o elemento titânio, que se apresentou também bem distribuído. O elemento oxigênio também teve uma boa distribuição (Figura 43e), de acordo com o que se poderia supor, já que sua principal forma esperada é a dos óxidos de titânio e tungstênio.

Por outro lado, a Figura 43f demonstra que o elemento carbono tendeu a se aglomerar, provavelmente em ilhas de nitreto de carbono grafítico. Tendo em vista sua origem pré-formada, esta afirmação faz sentido, uma vez que este composto não é formado majoritariamente durante a calcinação da resina. Ou seja, tais aglomerações maiores de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  estariam presentes nos pontos onde as partículas iniciais foram depositadas durante o processo de recobrimento. A Figura 43g apresenta uma distribuição mais homogênea do nitrogênio. Tendo em vista que

a principal fonte de nitrogênio seria também o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, pode se propor que apesar das aglomerações maiores, o nitreto de carbono grafítico também estava bem distribuído sobre a superfície recoberta.

Figura 43 – MEV-EDS da superfície da pastilha P5: (a) região mapeada; (b) composição total dos elementos; (c) W; (d) Ti; (e) O; (f) C e (g) N



Fonte: Autoria própria.



Por fim, a Tabela 20 apresenta uma avaliação semi-quantitativa de cada elemento obtida através de EDS. Observa-se que a maior percentagem em átomos se dá para o oxigênio, com cerca de 56% do total, o que seria esperado pela estequiometria dos óxidos de W e Ti. Na sequência aparecem W e C, elementos que compõem o recobrimento. O percentual correspondente ao N e ao Ti são menores que 1%.

Tabela 20 – Resultados da avaliação semi-quantitativa de elementos

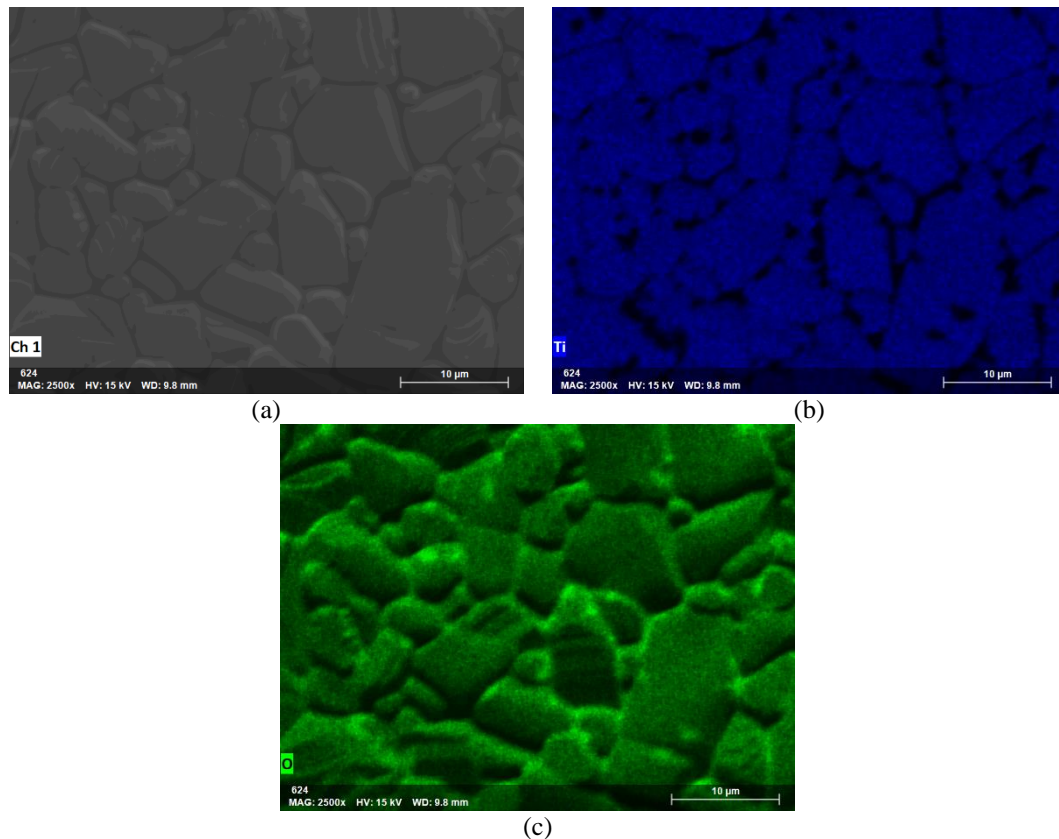
Elemento	Átomos (%)	Massa (%)
Tungstênio	22,89	78,38
Oxigênio	56,53	16,84
Titânio	0,22	0,20
Carbono	19,60	4,38
Nitrogênio	0,76	0,20

Fonte: Autoria própria.

Em termos de massa, W e O se destacam, sendo o comportamento esperado tendo-se em conta a composição do recobrimento. Considerando-se que a soma de C e N são representativos da proporção de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , tem-se apenas 4,6% presente no recobrimento. Este fato sugere que durante o processo de recobrimento houve perda de nitreto de carbono gráfico, uma vez que a proporção mássica teórica seria de 29,4%. Algumas possíveis explicações para este fato seriam a não aderência de partículas pré-formadas de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  na composição do filme ou a perda por sublimação, durante os diversos ciclos de calcinação. De todo modo, operacionalmente não haveria um profundo impacto, já que a fração mássica teórica de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  foi um dos fatores avaliados na otimização do recobrimento. Ou seja, concluiu-se que variando-se a proporção teórica inicial, que por consequência poderia alterar a proporção real, não há operacionalmente condições de melhor rendimento de degradação que a apontada.

Para fins de comparação, também foram realizadas análises de EDS para a pastilha P0 (Figura 44). Nota-se que tanto o Ti (Figura 44b) quanto o O (Figura 44c) são os componentes majoritários da região avaliada.

Figura 44 – MEV-EDS da superfície da pastilha P0: (a) região mapeada, (b) Ti e (c) O



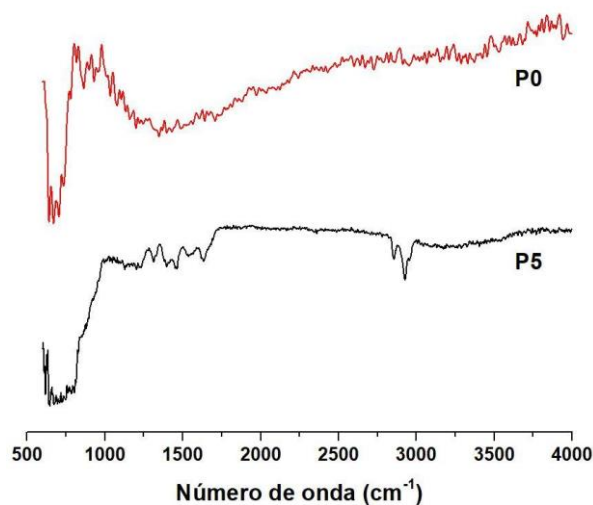
Fonte: Autoria própria.

### 5.9.3 ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO

As análises de espectrometria de infravermelho foram realizadas no intuito de se obter informações sobre a superfície recoberta, principalmente sua composição. Foram avaliadas as pastilhas P0 e P5, ou seja, pastilhas sem e com 5 recobrimentos, respectivamente.

Uma avaliação inicial da Figura 45 é de que a análise em ATR normalizada apresentou espectrogramas ruidosos e intensidade aparentemente baixa das bandas. Duas possibilidades podem ser levantadas: (1) a pastilha cerâmica e seu recobrimento não possuíam superfície perfeitamente planas; (2) os materiais depositados na superfície da pastilha não interagem em níveis elevados com a radiação infravermelha.

Figura 45 – Espectros de infravermelho das pastilhas P0 e P5



Fonte: Autoria própria.

Para P0, provavelmente, o segundo caso é aparentemente verdadeiro. O dióxido de titânio não possui na literatura bandas de grande intensidade de interação na faixa analisada. Sua maior banda de absorção se apresenta em regiões entre 500 e 700  $\text{cm}^{-1}$ , relativa ao estiramento Ti-O (JOHNSON et al, 2017). No espectrograma normalizado de P0, é possível se observar uma banda nesta faixa, mas o ruído tem intensidade considerável em comparação com esta banda. De todo modo, esse espectrograma pode ser utilizado como referência para o seguinte, uma vez que não possui bandas características mais intensas. Em outras palavras, considerando-se as bases (pastilhas) iguais, bandas que fossem observadas em P5 seriam atribuíveis exclusivamente ao recobrimento.

Em P5, heterogeneidades do recobrimento podem ter influenciado na intensidade das bandas. De qualquer forma, é possível evidenciar regiões de absorção características tanto do  $\text{WO}_3$  quanto do  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . Absorções na faixa entre 1.200 e 1.700  $\text{cm}^{-1}$  podem estar relacionadas aos modos de estiramento de C-N e C=N oriundos do esqueleto aromático do nitreto de carbono grafítico (PAPAILIAS et al., 2015; WU et al., 2014), que tem picos característicos entre 1.570 e 1.634  $\text{cm}^{-1}$  e 1.258 e 1.480  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Por outro lado, esta região também é característica de modos de vibração de dobramento de planos W-OH (SAID; EL-WAHAB; EL-AAL, 2016). Propõe-se que esta região possua bandas características de ambos os materiais que compõem o recobrimento. Mais uma vez, bandas na região próxima à 3.000  $\text{cm}^{-1}$  podem estar relacionadas tanto ao estiramento das ligações -NH/NH<sub>2</sub> das terminações do esqueleto de

nitreto de carbono grafítico quanto ao estiramento simétrico de  $\text{WO}_3$  (PAPAILIAS et al., 2015; SAID; EL-WAHAB; EL-AAL, 2016).

Uma outra diferença observável entre os espectros de ATR é o alargamento da banda na região entre 500 e 1.000  $\text{cm}^{-1}$ . Esta faixa contempla 814  $\text{cm}^{-1}$ , número de onda característico de vibrações originárias do estiramento de ligações W-O-W (SAID; EL-WAHAB; EL-AAL, 2016). Portanto, o alargamento da banda nesta região é condizente com os componentes do recobrimento.

#### 5.9.4 ESPECTROFOTOMETRIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA

As análises de espectrofotometria de reflectância difusa foram realizadas no intuito de se obter informações sobre a região do espectro ultravioleta em que as amostras poderiam absorver energia e a amplitude do *bandgap* de energia. Foram avaliadas as pastilhas P0 e P5, para se observar a diferença entre a superfície nua e a recoberta.

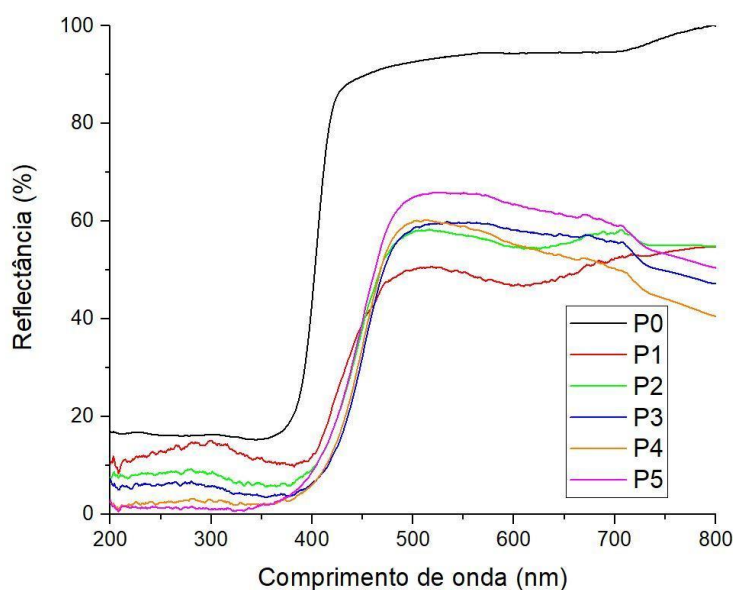
Os espectros de reflectância apresentados na Figura 46 apresentam comportamentos similares entre as pastilhas P1 a P5, sendo que os espectros de todas estavam deslocados para comprimentos de onda ligeiramente maiores do que os da pastilha P0. Para P0, a reflectância se eleva de forma mais abrupta logo após os 400 nm. Considerando-se que a reflectância é inversamente proporcional à absorção, podemos inferir que as pastilhas recobertas têm uma capacidade maior de absorção do espectro eletromagnético na região do visível.

Ao se aplicar as equações de Tauc, pode-se obter, de forma aproximada, a energia de *bandgap* dos materiais analisados (Figura 47). Pode ser observado que a energia de *bandgap* do  $\text{TiO}_2$  (P0) se aproxima do que é relatado na literatura, tendo valor de 3,13 eV (TIAN et al., 2022; LUTTRELL et al., 2014). A energia de *bandgap* das demais pastilhas, entretanto, é menor, com média de 2,76 eV. Estes valores estão próximos do que é encontrado na literatura tanto para o óxido de tungstênio, quanto para o nitreto de carbono grafítico (DONG et al., 2022; YAO et al., 2021). Os valores de energia de *bandgap* indicam que as pastilhas recobertas possuem maior capacidade de absorção de energias maiores, ou seja, uma maior tendência à ab-



sorção de faixas próximas o espectro visível. Na Figura 47 também são apresentadas as energias de *bandgap* de  $\text{WO}_3$  e  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  isoladamente, em pó. Para esta análise, o  $\text{WO}_3$  foi obtido pela calcinação da resina de tungstênio pura, nas mesmas condições térmicas de quando se realizava um ciclo de recobrimento. Estes valores estão de acordo com o que é comumente relatado na literatura (ISMAEL; WU, 2019; DONG et al., 2022; YAO et al., 2021).

Figura 46 – Espectros de reflectância difusa para as pastilhas de P0 a P5.

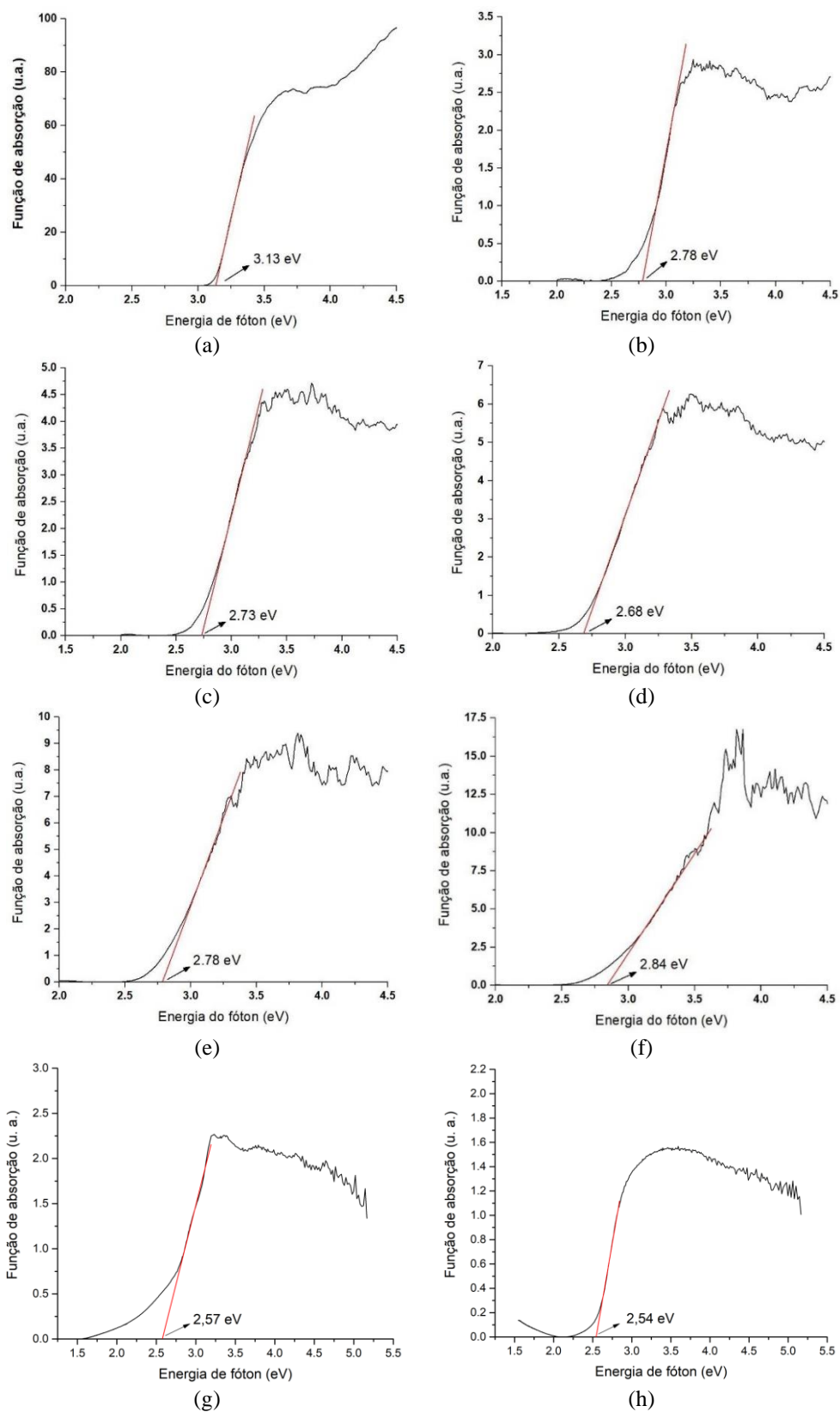


Fonte: Autoria própria.

Em termos comparativos, a energia de *bandgap* apresentam uma tendência de diminuir antes de crescer. Pode-se propor que há algum tipo de interação entre os níveis de energia do recobrimento e do molde, até certo ponto, de modo o valor nominal diminui. Intuitivamente, a partir de um número maior de ciclos de recobrimento, esta interação passa a ser menos importante, já que a superfície estaria tomada pelas camadas anteriores do recobrimento. Propõe-se que a pastilha P5 possua um nível menor de interação entre recobrimento e molde, de modo que sua energia de *bandgap* se aproxima do teórico para os materiais constituintes.

Para a degradação fotocatalítica, uma maior energia de *bandgap* na P5 pode significar que este número de recobrimentos poderá ter uma maior separação das cargas geradas. Entretanto, esta maior separação vem com o ônus da necessidade de energia eletromagnética de menor comprimento de onda para a geração do par elétron/lacuna.

Figura 47 – Estimativa da energia de *bandgap* para (a) P0, (b) P1, (c) P2, (d) P3, (e) P4, (f) P5, (g) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> isolado e (h) WO<sub>3</sub> isolado.



Fonte: Autoria própria.

A partir dos *bandgaps* dos compostos isolados, é possível estimar a posição dos níveis de energia para cada um dos materiais em relação ao eletrodo normal de hidrogênio. De acordo com Mousavi (2016), a média geométrica entre BV e BC se encontra no nível da eletronegatividade de Mulliken de cada composto, descontada a energia do elétron livre, em relação ao ENH (Equação 32 e 33). Nestas equações,  $E_{BC}$  e  $E_{BV}$  representam as energias dos níveis,  $\chi$  a eletronegatividade de Mulliken,  $E^e$  a energia do elétron livre e  $E_g$  a energia do *bandgap*. Segundo a literatura, pode-se considerar a energia do elétron livre como 4.5 eV e as eletronegatividades de Mulliken como 4,73, 6,59 e 5,8 eV para o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, WO<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>, respectivamente (CHENG et al., 2019; KE et al., 2018; VEMBULI; ERUSAPPAN; KASINATHAN, 2021). Realizando-se os cálculos necessários, obtém-se que as  $E_{BC}$  e  $E_{BV}$  para o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, o WO<sub>3</sub> e o TiO<sub>2</sub> são: -1,06 e +1,52 eV, +0,82 e +3,36 eV e -0,27 e +2,87 eV, respectivamente.

$$E_{BC} = \chi - E^e - 0.5E_g \quad (32)$$

$$E_{BV} = E_{CB} + E_g \quad (33)$$

### 5.9.5 ESPECTROFOTOMETRIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA

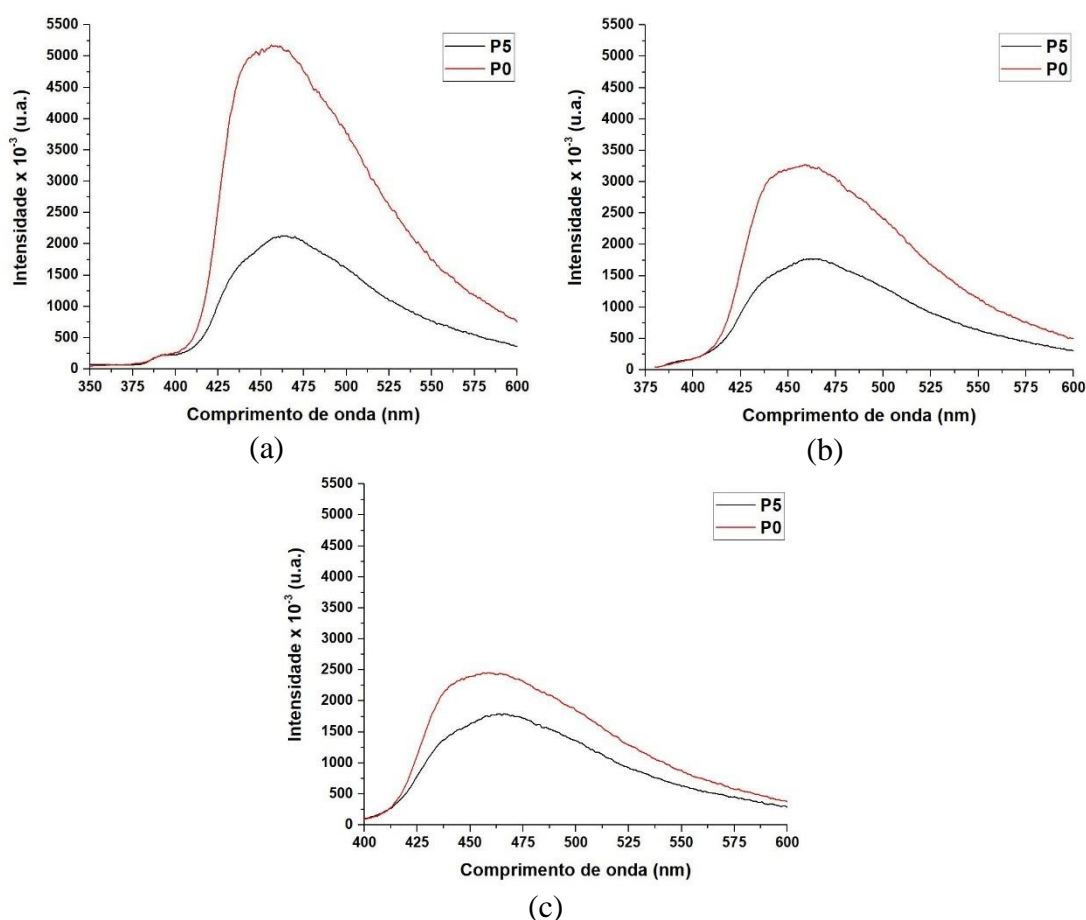
As análises de espectrofotometria de fotoluminescência foram realizadas com o objetivo de se obter informações quanto à absorção e liberação de energia eletromagnética. Foram testadas as pastilhas P0 e P5, com excitações em 320, 365 e 385 nm.

Na Figura 48 observa-se que a intensidade com a pastilha P0 é superior em todos os cenários de excitação. Isso indica que a recombinação das cargas fotogeradas é maior nestas amostras (LIQIANG et al., 2006). Ou seja, em termos de fotocatalise heterogênea, seriam favorecidas as condições apresentadas pela pastilha P5, uma vez que a consequência de uma maior recombinação é a menor disponibilidade destas cargas para a geração de radicais oxidantes.

É interessante ressaltar que além de possuir energia de *bandgap* superior em relação às demais pastilhas, P0 ainda apresenta maior recombinação das cargas fotogeradas. É conhecido,

na literatura, o fato de a fase cristalina rutilo apresentar alta recombinação de cargas e, consequentemente, baixa atividade fotocatalítica. Por outro lado, apesar de possuir menor energia de *bandgap*, o recobrimento presente na pastilha P5 é mais apto a realizar fotocatalise, como observado nos ensaios de degradação.

Figura 48 – Espectros de emissão de fotoluminescência excitados a (a) 320 nm, (b) 365 nm e (c) 385 nm



Fonte: Autoria própria.

## 5.10 PROPOSTA DE MECANISMO E ROTA DE DEGRADAÇÃO

As discussões a seguir têm por objetivo a proposição de um mecanismo de reação e a rota principal de degradação do bisfenol A pela metodologia desenvolvida. Indiretamente, parâmetros intrínsecos à fotocatalise oferecem informações importantes: a variação do pH e o consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ao longo da degradação fotocatalítica. De forma mais direta, avaliando-se os produtos de degradação por meio de espectroscopia de massas, é possível inferir qual rota é

favorecida, uma vez que as possíveis rotas de degradação para este contaminante são conhecidas na literatura (POERSCHMANN et al., 2010; YOUNG et al., 2013; SHARMA et al., 2016).

A Tabela 21 apresenta o pH medido e a concentração relativa de peróxido de hidrogênio ao longo da degradação sob irradiação visível (réplica da esponja natural). Observa-se que há uma alteração do pH para maior acidez conforme o experimento se desenvolve, sendo que com 5 min, já há uma redução de 1,1 unidades de pH. Ao final do experimento, o pH se estabiliza em torno de 4,4. Esta redução pode indicar duas possibilidades: foram favorecidas as rotas fotocatalíticas que geram  $H^+$  *in situ*; ou são gerados produtos de degradação de maior acidez, como ácidos carboxílicos.

Tabela 21 – Variação do pH e da concentração relativa de  $H_2O_2$  ao decorrer do ensaio cinético

Tempo total de irradiação (min)	pH	Concentração $H_2O_2$ relativa (%)
0	6,0	100,0
5	4,9	98,7
10	4,7	99,1
15	4,6	97,4
20	4,5	97,6
25	4,5	99,1
30	4,5	98,6
45	4,4	96,5
60	4,4	98,2

Fonte: Autoria própria.

De fato, de acordo com a Equação 5, há a possibilidade da abstração de um elétron de moléculas de água adsorvidas na lacuna formada e a subsequente formação de  $\bullet OH$  e  $H^+$ . Como o  $WO_3$ , tanto quanto o  $g-C_3N_4$  e o  $TiO_2$  possuem estruturas energéticas compatíveis com esta reação, espera-se que seja possível a sua ocorrência.

Por outro lado, caso haja oxigênio adsorvido na superfície do material fotocatalítico e os níveis de energia sejam adequados, pode ocorrer a formação do radical superóxido, a partir da reação com o elétron excitado (Equação 8). O radical superóxido, por sua vez, pode reagir com o peróxido de hidrogênio (Equação 29), formando  $OH^-$  que, teoricamente, aumentaria o pH do meio reacional. A formação do radical superóxido, entretanto, não é possível em termos de níveis de energia para o  $WO_3$ , apenas para  $g-C_3N_4$  (CADAN; RIBEIRO; AZEVEDO, 2021)

ou  $\text{TiO}_2$  (TIAN et al., 2022). Tendo em vista a baixa proporção do  $\text{TiO}_2$ , a ausência de borbulhamento (sem fornecimento de  $\text{O}_2$ ) ao meio reacional e que o pH do meio reacional não aumentou (o que seria possível pela presença de  $\text{OH}^-$ ), propõe-se que o mecanismo de formação de superóxido seja minoritário. Se ocorrer, existe a possibilidade da reação descrita na Equação 7, onde o  $\text{OH}^-$  é consumido para geração de  $\bullet\text{OH}$ .

A presença do peróxido de hidrogênio pode ocasionar a sua quebra homolítica (Equação 30) e a abstração de elétrons foto excitados (Equação 26). O primeiro caso é reversível, e gera dois radicais hidroxila *in situ*. Entretanto, esta rota em si não há geração direta de  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ , ou seu consumo. Como discutido anteriormente, a quebra homolítica é favorecida em irradiação com comprimentos de onda de alta energia, o que não é o caso. Na segunda rota para o peróxido de hidrogênio há a geração de  $\bullet\text{OH}$ , mas com o consumo de  $\text{H}^+$ . Esta reação é energeticamente possível tanto para o  $\text{WO}_3$ , quanto para o g- $\text{C}_3\text{N}_4$  ou o  $\text{TiO}_2$ , e poderia estar presente em dada extensão. Entretanto, visto que o que se observa é uma redução de pH, outras reações devem superar sua taxa. Uma boa suposição é de que a reação descrita na Equação 7 entre em ação, consumindo o  $\text{OH}^-$  gerado *in situ*.

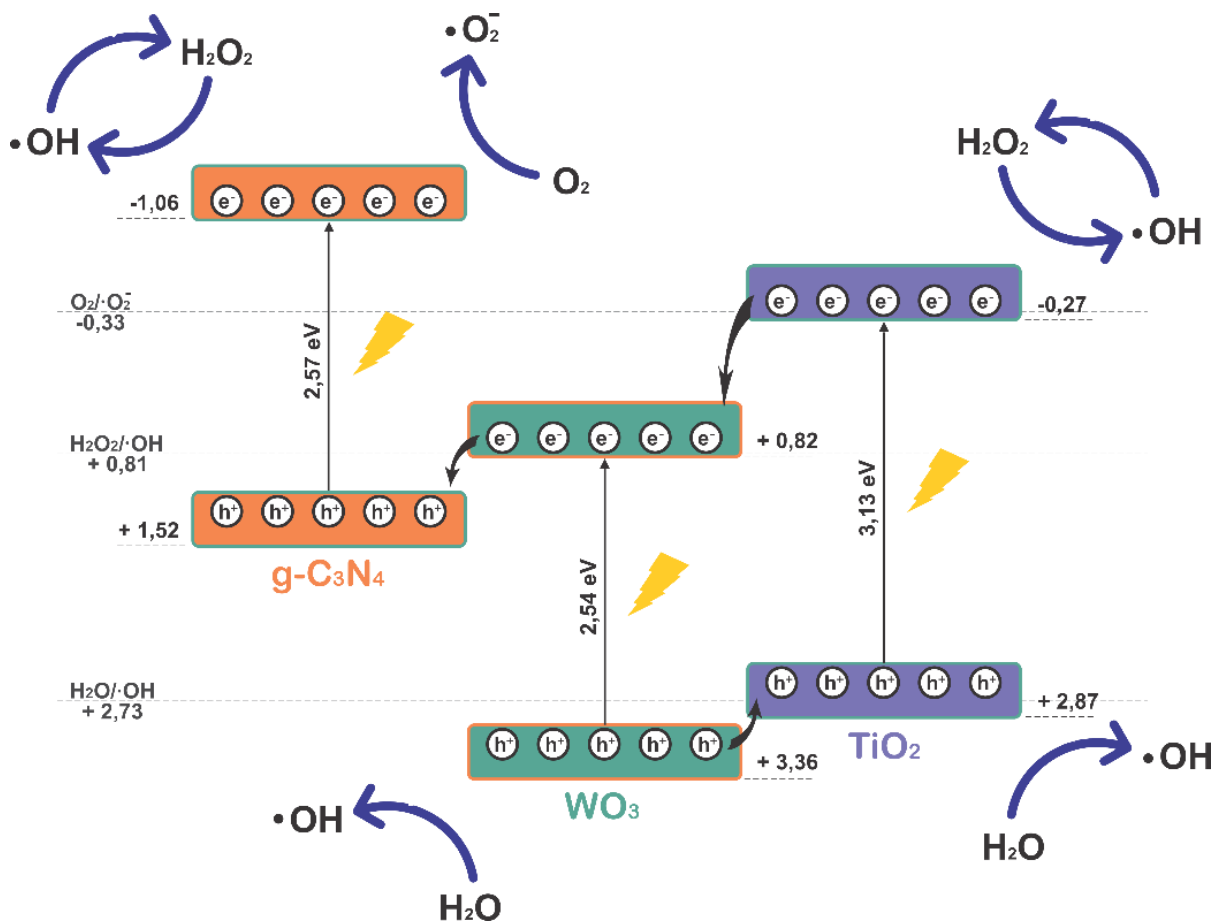
Obviamente, esta análise de pH é simplista e não considera reações paralelas entre os vários íons e radicais formados. Também não considera as interações e reações envolvendo o composto orgânico que está sendo consumido. Entretanto, mesmo uma avaliação simplista, pode nos indicar o sentido principal das reações envolvidas. Em outras palavras, é esperado que as reações que formam o íon  $\text{H}^+$  ou consumam  $\text{OH}^-$  sejam as rotas majoritárias, uma vez que o contrário seria altamente improvável em termos do pH final da solução tratada. As principais rotas clássicas para tal valem-se da lacuna formada na banda de valência dos semicondutores. Ainda mais, a oxidação por radicais tem por estágios avançados a formação de compostos altamente oxidados, muitas das vezes na forma de álcoois e ácidos carboxílicos, que podem contribuir com o aumento da acidez do meio.

Em relação à concentração relativa de peróxido de hidrogênio, nota-se que não há variação no decorrer da reação fotocatalítica. Sendo assim, propõe-se que mesmo que haja o seu consumo, há a sua formação em proporções similares. Sendo assim, sua atuação seria como de um catalisador auxiliar. Algumas reações possíveis no meio fotocatalítico proporcionam a ge-

ração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  *in situ*, como as Equações 28 e 30 (sendo reversível). Propõe-se que estas ocorram em extensão considerável, a fim de que se observe um sistema com teor de  $\text{H}_2\text{O}_2$  praticamente constante.

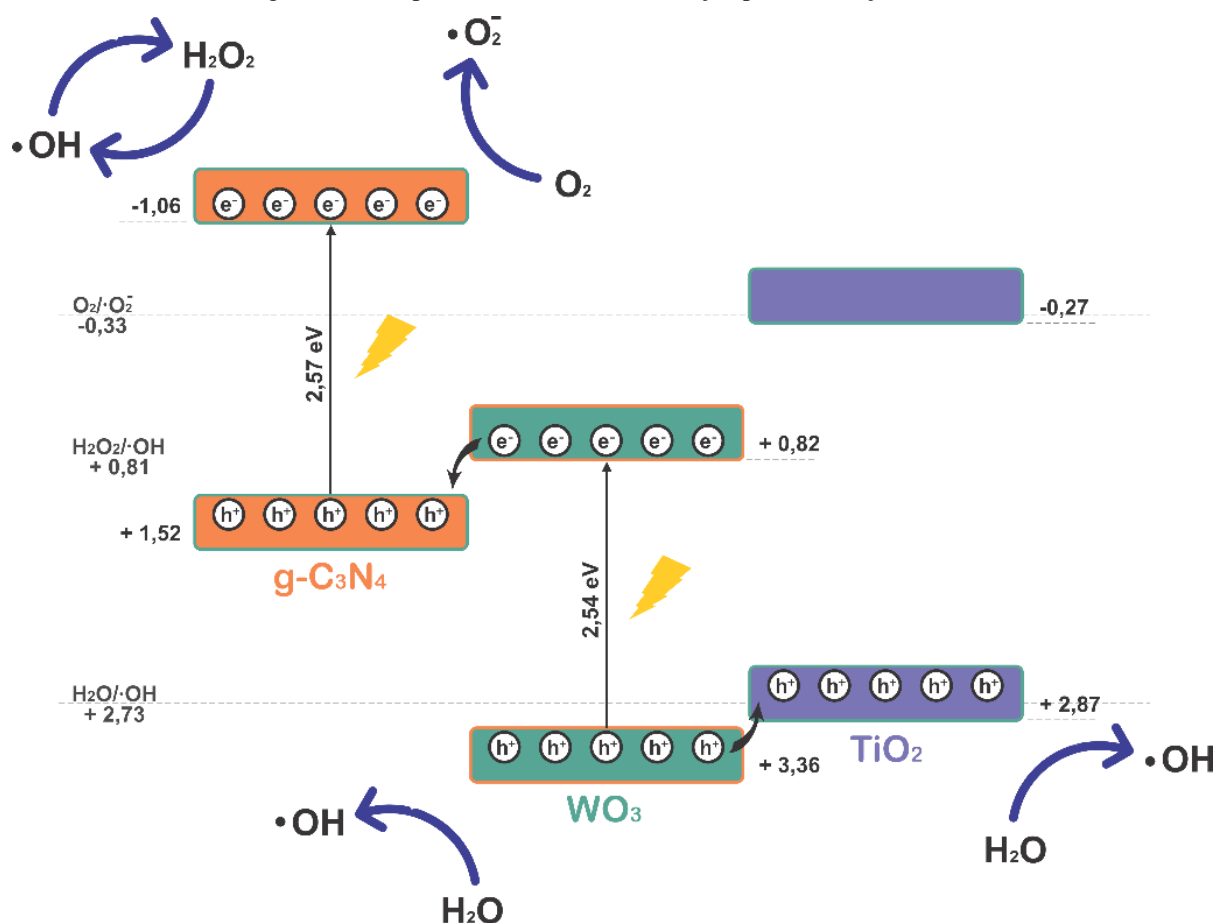
Em resumo, por meios indiretos, propõe-se que o principal agente oxidante durante a degradação do BPA, nas condições do ensaio, seja o radical hidroxila. Esse radical, por sua vez, pode ser formado tanto por reações diretas com as cargas foto geradas (Equação 6), quanto pelo peróxido de hidrogênio (Equação 26). Uma vez gerado, o radical hidroxila pode se recombinar e formar novamente o peróxido de hidrogênio consumido (Equação 30). Tendo em vista essas considerações, pode-se propor um mecanismo de reações envolvendo os fotocatalisadores em questão. As Figuras 49 e 50 apresentam as principais reações dessas proposições, com irradiação de luz ultravioleta e visível, respectivamente.

Figura 49 – Proposta de mecanismo de reação com irradiação no ultravioleta



Fonte: Autoria própria.

Figura 50 – Proposta de mecanismo de reação para irradiação visível



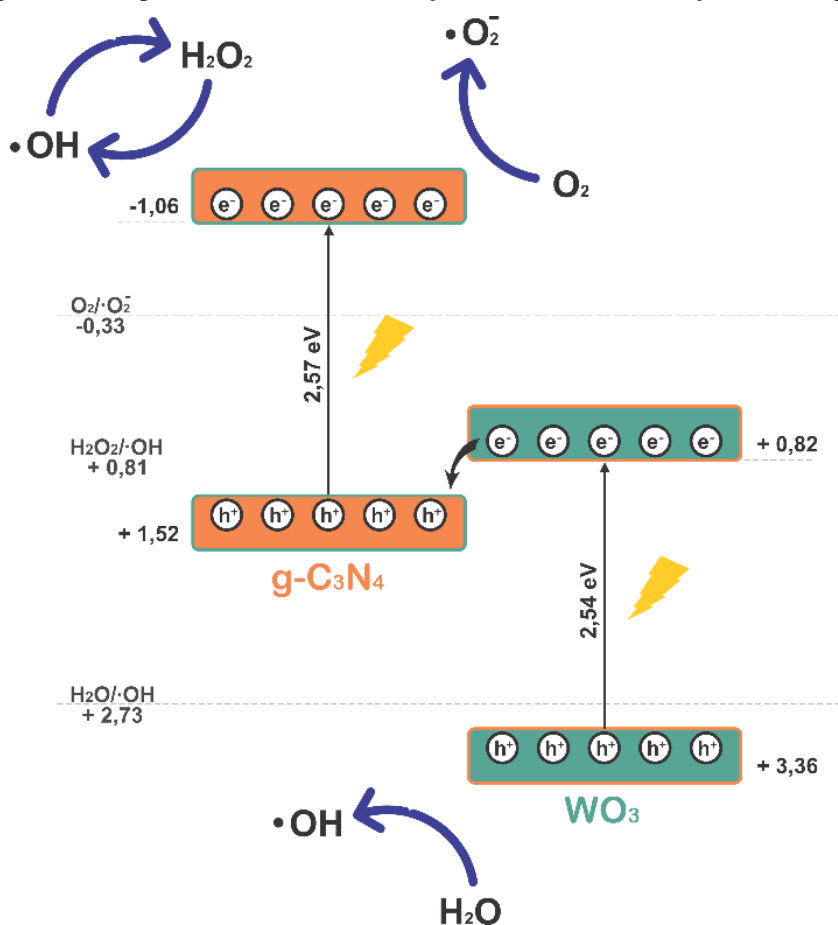
Fonte: Autoria própria.

Na Figura 49 propõe-se que os três fotocatalisadores possam ter seus elétrons excitados da banda de valência para a de condução. Nesse caso, tanto o  $WO_3$  quanto o  $TiO_2$  podem gerar o radical hidroxila diretamente a partir das lacunas fotogeradas. O  $H_2O_2$  pode reagir com os elétrons fotogerados de todos os fotocatalisadores. Como discutido anteriormente, a formação do radical superóxido deve ser minoritária. Propõe-se que a interação entre o  $WO_3$  e o  $g-C_3N_4$  seja um esquema Z, enquanto aquela entre o  $WO_3$  e o  $TiO_2$  seja uma heteroestrutura do tipo II, a partir das posições de bandas comumente relatadas na literatura (CADAN; RIBEIRO; AZEVEDO, 2021; RANGKOOY, GHAEDI; JAHANI, 2019). De forma análoga, a Figura 50 propõe um mecanismo sob irradiação visível, por meio da qual não é possível a excitação de elétrons da banda de valência do  $TiO_2$  para sua banda de condução. Entretanto, elétrons de sua banda de valência podem ser transferidos para a banda de valência do  $WO_3$  e, conseqüentemente, as lacunas do  $WO_3$  seriam transferidas para o  $TiO_2$ . Isso impediria a redução do  $H_2O_2$  com os elétrons do  $TiO_2$ , mas as demais reações seriam possíveis.



Um segundo mecanismo de reação pode ser proposto, desconsiderando a interferência do suporte de TiO<sub>2</sub>. Nesse caso, a excitação e movimentação de elétrons entre bandas ocorreria apenas entre o WO<sub>3</sub> e o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, sendo similares tanto para a irradiação ultravioleta quanto para a visível. Tendo em vista os ensaios de otimização e variação observada no *bandgap* dos materiais, supõe-se que este não seja o mecanismo que mais se aproxime da realidade. De todo modo, a Figura 51 apresenta este possível mecanismo.

Figura 51 – Proposta de mecanismo de reação na ausência de interação com o suporte

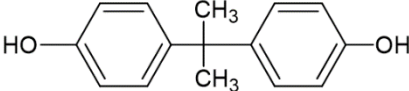
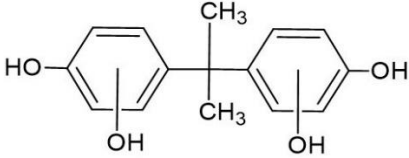
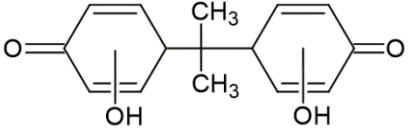
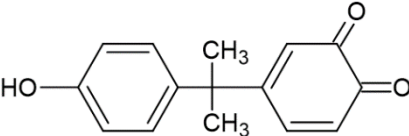
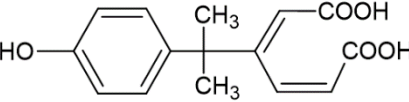
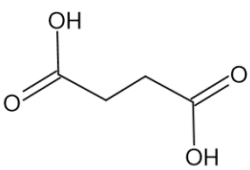


Fonte: Autoria própria.

Tendo em vista que os resultados apontam para um mecanismo de reação capaz de formar em excesso o radical hidroxila, foi de interesse avaliar de forma mais direta os produtos da degradação do BPA por espectrometria de massas. Na Tabela 22 são apresentados a massa molar (MM) de produtos de degradação recorrentemente encontrados na literatura e que estão presentes na degradação com radiação visível. Vale destacar que o objetivo desta avaliação é a busca de intermediários clássicos para proposição da rota majoritária da degradação do BPA. Durante as análises de massas, outras m/z foram encontradas, mas não se obteve sucesso em encontrar na literatura as estruturas características.

As estruturas clássicas encontradas indicam que houve sucessivos ataques de radicais hidroxila aos centros aromáticos (POERSCHMANN et al., 2010; YOUNG et al., 2013; SHARMA et al., 2016). Em dado momento, houve a perda de átomos de hidrogênio destas hidroxilas incorporadas, resultando em ligações duplas com os átomos de oxigênio restantes (SHARMA et al., 2016). Com a continuidade das reações de oxidação, houve o rompimento do anel aromático e a formação de ácidos carboxílicos (POERSCHMANN et al., 2010). Por fim, houve possivelmente a quebra das ligações de carbono que ligam o anel rompido ao restante da molécula, formando compostos de menor massa molecular (POERSCHMANN et al., 2010). A Figura 5 apresenta a rota sugerida, contendo os passos mencionados.

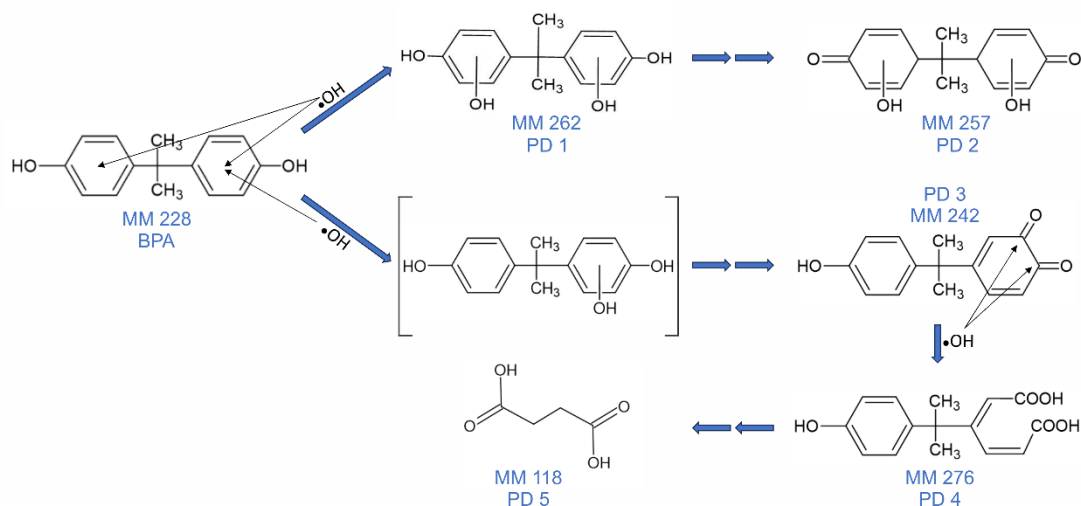
Tabela 22 – Massas molares, estruturas propostas e referências

Codificação	MM (g mol <sup>-1</sup> )	Estrutura proposta	Referência(s)
BPA	228		Poerschmann et al., 2010 Sharma et al., 2016 Young et al., 2013
PD1	262		Sharma et al., 2016
PD2	257		Sharma et al., 2016 Young et al., 2013
PD3	242		Li et al., 2016
PD4	276		Poerschmann, 2010 Li et al., 2016
PD5	118		Poerschmann et al., 2010

Fonte: Autoria própria.

Um dado importante é que dentre as espécies observadas está a quinona referente ao BPA, o que sugere que as conclusões em relação à alteração na taxa de degradação vista no estudo cinético fazem sentido. A formação da quinona pode estar relacionada ao estabelecimento de um ciclo redox reversível, atrasando a sua degradação.

Figura 52 – Rota de degradação proposta para o BPA



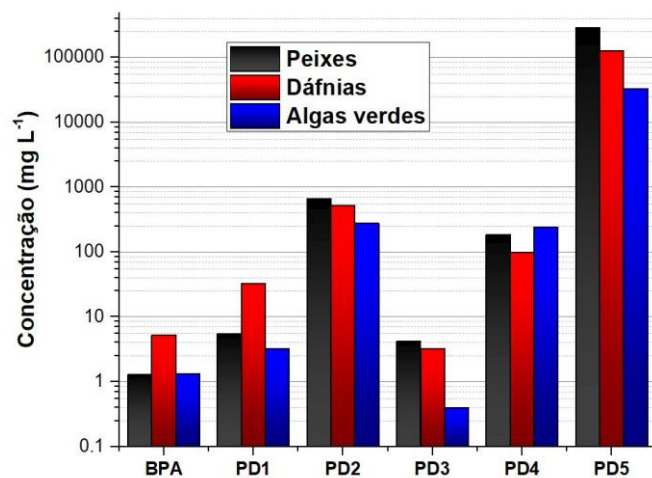
Fonte: Autoria própria.

Por fim, tanto evidências indiretas, quanto diretas indicam a formação do radical hidroxila, sendo esta a espécie capaz de promover as reações em cadeia de degradação do BPA. Os produtos de degradação seguiram uma rota na qual primeiramente ocorre a hidroxilação dos anéis aromáticos do BPA. Em seguida, houve a perda da aromaticidade dos anéis. Por fim, houve o rompimento dos anéis gerando compostos alifáticos.

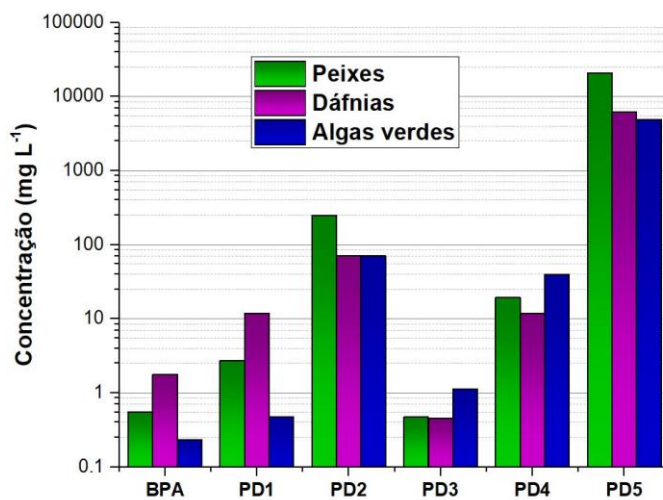
## 5.11 ESTIMATIVAS DE ECOTOXICIDADE E LIPOFILICIDADE

Para que se possa, de fato, avaliar o sucesso de um determinado tratamento proposto, não basta demonstrar que o poluente em questão foi removido; importa também investigar se a água tratada é biologicamente inativa, ou seja, se ela é segura para os seres vivos em contato com ela. Perseguindo esse objetivo, estimou-se *in silico* a ecotoxicidade e a lipofilicidade do BPA e dos produtos de degradação identificados. A Figura 50a apresenta as estimativas de toxicidade aguda, 50b de toxicidade crônica e 50c de lipofilicidade.

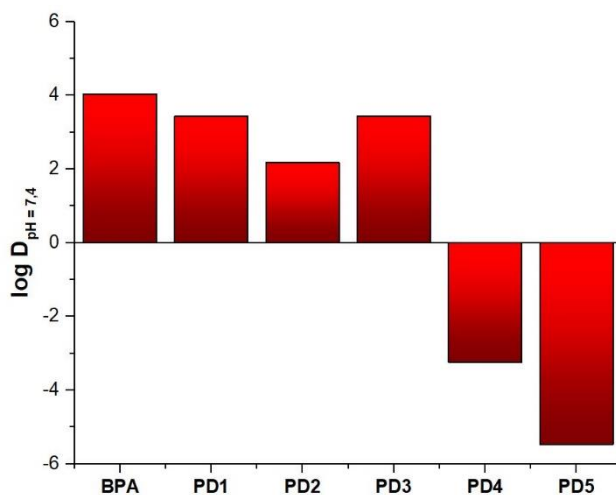
Figura 53 – Estimativa *in silico* da ecotoxicidade (a) aguda, em termos de LC<sub>50</sub> (peixes e dáfias) e EC<sub>50</sub> (algas verdes) e (b) crônica, em termos de ChV (ECOSAR 2.0). (c) Estimativa *in silico* da lipofilicidade em pH fisiológico ( $\log D_{\text{pH}=7,4}$ ) (Chemicalize)



(a)



(b)



(c)

Fonte: Autoria própria.

Em relação à ecotoxicidade aguda, embora tenha havido uma pequena diminuição do BPA para o PD1 (hidroxilação do BPA), as ecotoxicidades estão, em média, na mesma ordem de grandeza. No entanto, quando os dois anéis deixaram de ser aromáticos (PD2), houve uma diminuição de, aproximadamente, duas ordens de grandeza.

Como apenas um dos anéis foi hidroxilado e posteriormente deixou de ser aromático quando o BPA foi transformado em PD3, a redução da ecotoxicidade foi comparativamente menor. No entanto, observou-se o impacto positivo que teve o rompimento do anel (PD4) e, principalmente, a produção do composto alifático (PD5), pois a ecotoxicidade foi reduzida em uma e quatro ordens de grandeza, respectivamente.

Observou-se um comportamento semelhante em relação à ecotoxicidade crônica. A grande diferença, naturalmente, foi que as concentrações estimadas foram, em média, uma ordem de grandeza menores.

Segundo o GHS (Globally Harmonized System), uma substância tem o potencial de bioacumular quando o  $\log K_{OW} > 4.0$  (no caso, quando o  $\log D_{pH=7.4} > 4.0$ ) (UNITED NATIONS ECONOMIC COMMISSION FOR EUROPE, 2023). Portanto, com um  $\log D_{pH=7.4} = 4.04$ , o BPA está no limite de ser bioacumulável. Em contrapartida, observa-se que as duas rotas propostas (Figura 52), produziram compostos de menor lipofilicidade, portanto, com baixa probabilidade de bioacumulação e biomagnificação.

Assim, assume-se que a tendência geral é a diminuição da ecotoxicidade e da lipofilicidade ao longo da rota de degradação, o que aponta para o sucesso do tratamento proposto.

## 6 CONCLUSÕES

Conclui-se, de maneira geral, que o estudo obteve sucesso em seu objetivo principal de observar e estabelecer as características operacionais-chave para a criação e a atividade fotocatalítica de estruturas cerâmicas porosas de  $\text{TiO}_2$  e seu recobrimento, a partir de moldes sintéticos e biomórficos.

Ao avaliar-se os precursores cerâmicos, concluiu-se que estes devem ser cuidadosamente selecionados para que a remoção do molde e a sinterização ocorram sem maiores problemas, principalmente a desestabilização da estrutura cerâmica. Observou-se que havia uma determinada composição da mistura entre as fases anatásio e rutilo, além de aditivos, para que a suspensão cerâmica fosse adequada para o fim pretendido.

A temperatura e a taxa de aquecimento se mostraram importantes para a criação de uma estrutura porosa com resistência suficiente para operação, além da remoção do molde. De modo geral, o mesmo tratamento pode ser adotado para moldes tanto de esponja natural quanto sintética, sendo que é necessário um aquecimento lento e uma sequência de patamares de temperatura em valores-chave para o sucesso da remoção do molde. Conclui-se que é possível a utilização de moldes biomórficos para formação de réplica cerâmicas, o que é um grande resultado, uma vez que estes moldes são disponíveis, renováveis, possuem baixo custo e podem possuir implicações sociais benéficas (ao se imaginar uma possível utilização em larga escala).

Concluiu-se que, dadas as condições utilizadas, inicialmente a estrutura cerâmica de  $\text{TiO}_2$  sem recobrimentos tinha atividade fotocatalítica reduzida frente ao BPA. Entretanto, discutiu-se que estas condições poderiam não ser as mais adequadas para tal, sendo proposta o recobrimento com outros materiais fotocatalíticos, a fim de criar uma interação com o molde e aumentar a atividade fotocatalítica observada.

Observou-se, inicialmente, que os recobrimentos de  $\text{WO}_3$  e  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  eram capazes sim de aumentar consideravelmente a atividade fotocatalítica do suporte cerâmico. Sendo assim, otimizou-se operacionalmente seu recobrimento e concluiu-se que tanto a quantidade dos componentes, quanto o número de recobrimentos é estatisticamente significativo para a resposta

analítica. Ao final da otimização, foi possível passar de uma situação na qual em 4 h de irradiação removia-se menos de 3% do BPA (cerâmicas nuas) para outra onde removia-se cerca de 65% deste em 2 h.

Ao se avaliar a repetibilidade, entretanto, observou-se que os recobrimentos de  $WO_3$  estavam sujeitos ao fenômeno de fotocromismo, que por sua vez reduzia a atividade fotocatalítica no decorrer dos ensaios. Sendo assim, após busca na literatura, propôs-se com sucesso a incorporação de peróxido de hidrogênio ao meio reacional, que poderia tanto auxiliar na redução do fotocromismo, quanto promover reações benéficas no sentido da degradação do BPA. Neste caso, obteve-se um significativo aumento na atividade fotocatalítica, sendo que aproximadamente 55% do BPA podia ser removido em 30 min.

Na otimização da operação de um reator em batelada com reciclo, concluiu-se que a vazão do fluido e a concentração de peróxido de hidrogênio no meio eram estatisticamente significativas para a remoção do BPA. Ao final desta otimização, aproximadamente 65% do BPA podia ser removido em 15 min sob luz ultravioleta. Pelos ensaios cinéticos, concluiu-se que ambas os moldes (sintético e natural) geram suportes capazes de promover uma grande degradação do BPA. Concluiu-se, também, que tanto a irradiação ultravioleta quanto a visível são capazes de promover uma degradação quase completa do BPA, sendo apenas os tempos de irradiação distintos. De fato, com a radiação ultravioleta e a esponja natural, removeram-se mais de 95% do BPA em 45 min, enquanto com a radiação visível, resultados similares foram alcançados com 90 min.

A partir de informações diretas e indiretas, foi possível a proposição de mecanismos de reação para a fotocatalise nas condições otimizadas. Neste sentido, propôs-se que há a formação em taxas consideráveis de radicais hidroxila no meio reacional, a partir tanto das lacunas fotogeradas, quando da decomposição do peróxido de hidrogênio. O peróxido de hidrogênio, por sua vez, parece ser regenerado *in situ*, atuando, portanto, como um tipo de catalisador da reação. Os compostos observados por espectrometria de massas são condizentes com esse mecanismo, sendo que a rota majoritária proposta passa pelo ataque de radicais hidroxilas aos centros aromáticos, com posterior abertura de anel e quebra em cadeias de carbono menores.

Os produtos de degradação formados foram menos ecotóxicos, uma vez que, no decorrer da rota proposta, observaram-se aumentos nos *endpoints*  $LC_{50}$ ,  $EC_{50}$  e ChV. Além disso, eles

também possuem menor tendência de biomagnificação, uma vez que as respectivas lipofilicidades diminuem no decorrer da rota de degradação proposta.

Por fim, concluiu-se que, de maneira geral, o processo foi bem sucedido, considerando-se o objetivo proposto. As réplicas cerâmicas foram capazes de não só remover o BPA em tempos razoáveis, quanto também os produtos de degradação gerados são, a princípio, menos ecotóxicos e menos lipofílicos do que o BPA. Sendo assim, em uma possível aplicação complementar às técnicas clássicas de tratamentos de efluentes, o processo proposto poderia ajudar a gerar efluentes biologicamente mais seguros e aumentar a qualidade do efluente pós-tratamento.



## 7 PERSPECTIVAS FUTURAS

O sucesso deste trabalho propõe diversos outros novos desafios que são de grande interesse para um entendimento mais aprofundado da teoria e da operação da metodologia apresentada.

Em termos de precursores cerâmicos, o estudo de uma gama maior de faixas de diâmetros poderia render misturas mais próximas ao ideal para o empacotamento e sinterização. Uma alternativa seria a síntese também destes materiais, com técnicas capazes de promover o controle de seu tamanho.

Há a possibilidade da utilização de outros materiais fotocatalíticos que sinterizam (como o caso dos óxidos de zinco e de nióbio) e talvez obter estrutura cerâmica que possa ter atividade fotocatalítica sem recobrimentos. Por outro lado, a utilização de suportes inertes recobertos pelos filmes propostos neste trabalho poderia render informações empíricas adicionais sobre a interação entre o suporte e os demais semicondutores.

Uma avaliação mais completa das réplicas cerâmicas é necessária. A avaliação da área das réplicas originada de cada um dos moldes é de grande importância para uma melhor comparação e avaliação da qualidade do fotocatalisador. Parâmetros de resistência mecânica também são interessantes de se avaliar, em face da perspectiva de uma futura aplicação em escala maior.

Em termos de escalabilidade da fotocatalise, há a expectativa de que os materiais aqui descritos tenham a capacidade de operação em reatores em fluxo contínuo. Por outro lado, o reator em batelada com reciclo é uma maneira simples de se estudar a degradação de outros contaminantes.

Em termos de segurança biológica e ecotoxicidade, ensaios como a avaliação da atividade antimicrobiana, atividade estrogênica e fitotoxicidade poderiam complementar os dados teóricos aqui apresentados. Deste modo, haveria a possibilidade de uma melhor compreensão da redução do risco biológico a partir da degradação do BPA.

## REFERÊNCIAS

- ABDULHAMEED, A.; LIM, V.; BAHARI, H.; KHOO, B. Y.; ABDULLAH, M. N.; TAN, J. J.; YONG, Y. K. Adverse effects of bisphenol A on the liver and its underlying mechanisms: evidence from in vivo and in vitro studies. **BioMed Research International**, London, v. 2022, p. 8227314, Ago. 2022.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução da Diretoria Colegiada - RDC nº 105, de 19 de Maio de 1999. Brasil, 1999, 100 p.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução da Diretoria Colegiada - RDC nº 41, de 16 de Setembro de 2011. Brasil, 2011, 1 p.
- ALIANNEZHADI, M.; ABBASPOOR, M.; TEHRANI, F. S.; JAMALI, M. High photocatalytic WO<sub>3</sub> nanoparticles synthesized using sol-gel method at different stirring times. **Optical and Quantum Electronics**, London, v. 55, n. 3, p. 250, Jan. 2023.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C20**: Standard test methods for apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity, and bulk density of burned refractory brick and shapes by boiling water. Washington, 2015.
- AMOR, C.; MARCHÃO, L.; LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Application of advanced oxidation processes for the treatment of recalcitrant agro-industrial wastewater: a review. **Water**, Basel, v. 11, n. 2, p. 205, Jan. 2019.
- ANBARASU, S.; ILANGOVAN, S.; USHARANI, K.; PRABHAVATHI, A.; SUGANYA, M.; BALAMURUGAN, S.; KAYATHIRI, C.; KARTHIKA, M.; NAGARETHINAM, V. S.; BALU, A. R. Visible light mediated photocatalytic activity of Ni-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. **Surfaces and Interfaces**, Amsterdam, v. 18, p. 100416, Mar. 2020.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. **Informações técnicas definição e classificação**. Disponível em: <https://abceram.org.br/definicao-e-classificacao/>. Acesso em: 10 jul. 2023.
- BARRENHA, P. I. I. **Aprimoramento do processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pelo uso das micro-ondas em um novo conceito de reator**. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2020.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.; BRUNS, R. **Como fazer experimentos**: aplicações na ciência e na indústria. 3 ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 2007. 414 p.
- BAUER, L. A. F. **Materiais de construção**. 5. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1997. 563 p.
- BEZERRA, M. A. SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA, L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, Amsterdam, v. 76, n. 5, p. 965–977, Set. 2008.
- BRIENZA, M.; KATSOYIANNIS, I. Sulfate radical technologies as tertiary treatment for the removal of emerging contaminants from wastewater. **Sustainability**, Basel, v. 9, n. 9, p. 1604, Set. 2017.

BROCKMEYER, J.; AUBREY, L.; DORE, J. **Ceramic foam filter and process for preparing same**. US n. 4.885.263. Depósito: 5 dez. 1989.

BROWN, S.; TAULER, R.; WALCZAK, B. **Comprehensive chemometrics: chemical and biochemical data analysis**. Amsterdam: Elsevier, 2009. 691 p.

CADAN, F. M.; RIBEIRO, C.; AZEVEDO, E. B. Improving g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:WO<sub>3</sub> Z-scheme photocatalytic performance under visible light by multivariate optimization of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> synthesis. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 537, p. 147904, Jan. 2021.

CALOW, J. T.; DEASLEY, P. J.; OWEN, S. J. T.; WEBB, P. W. A review of semiconductor heterojunctions. **Journal of Materials Science**, London, v. 2, n. 1, p. 88–96, 1967.

CHANG, F.; ZHAO, S.; LEI, Y.; PENG, S.; LIU, D.; KONG, Y. Ball-milling fabrication of n-p heterojunctions Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>/α-MnS with strengthened photocatalytic removal of bisphenol A in a Z-Scheme model. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 304, p. 122324, Jan. 2023.

CHAO, S.; PETROVSKY, V.; DOGAN, F. Effects of sintering temperature on the microstructure and dielectric properties of titanium dioxide ceramics. **Journal of Materials Science**, Berlin, v. 45, n. 24, p. 6685–6693, Jul. 2010.

CHAWLA, H.; SAHA, M.; UPADHYAY, S.; ROHILLA, J.; INGOLE, P. P.; SAPI, A.; SZENTI, I.; YADAV, M.; LEBEDEV, V.; CHANDRA, A.; GARG, S. Enhanced photocatalytic activity and easy recovery of visible light active MoSe<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub> heterojunction immobilized on *Luffa cylindrica* – experimental and DFT study. **Environmental Science: nano**, London, v. 8, n. 10, p. 3028-3041, Ago. 2021.

CHEMAXON. **Chemicalize**. Disponível em: <https://chemicalize.com/welcome>. Acesso em: 19 Jul. 2023.

CHEN, X.; CHEN, C.; ZANG, J. Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> nanoflower-like microsphere photocatalyst modified by boron doped carbon quantum dots: Improving the photocatalytic degradation performance of BPA in all directions. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 962, p. 171167, Nov. 2023.

CHENG, Y.; HE, L.; XIA, G.; REN, C.; WANG, Z. Nanostructured g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/AgI composites assembled by AgI nanoparticles-decorated g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets for effective and mild photooxidation reaction. **New Journal of Chemistry**, London, v. 43, n. 37, p. 14841–14852, Ago 2019.

CHRUŚCIEL, A.; KIEDIK, M.; HRECZUCH, W. New method of running the bisphenol A synthesis process using the set of two-zone reactors. **Chemical Engineering Research and Design**, Rugby, v. 141, p. 187–197, Jan. 2019.

COELHO, L. L. **Development of photocatalytic ceramic membranes with antifouling properties applied to effluent treatment**. 2022. Tese de Doutorado (Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2022.

CORRALES, J.; KRISTOFKO, L. A.; STEELE, W. B.; YATES, B. S.; BREED, C. S.; WILLIAMS, E. S.; BROOKS, B. W. Global assessment of bisphenol A in the environment: review and analysis of its occurrence and bioaccumulation. **Dose-Response**, Amherst, v. 13, n. 3, Jul. 2015.

d'ALMEIDA, A.; CALADO, V.; BARRETO, D.; d'ALMEIDA, J. Acetylation of loofah fiber (*Luffa cylindrica*). **Polímeros**, São Carlos, v. 15, n. 1, p. 59-62, Mar. 2005.

DANFÁ, S.; MARTINS, R. I.; QUINA, M. J.; GOMES, J. Supported TiO<sub>2</sub> in ceramic materials for the photocatalytic degradation of contaminants of emerging concern in liquid effluents: a review. **Molecules**, Basel, v. 26, n. 17, p. 5363, Set. 2021.

DARABDHARA G.; DAS M.R. Dual responsive magnetic Au@Ni nanostructures loaded reduced graphene oxide sheets for colorimetric detection and photocatalytic degradation of toxic phenolic compounds. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 368, p. 365–377, Abr. 2019.

DE PASQUALE, I.; LO PORTO, C.; DELL'EDERA, M.; PETRONELLA, F.; AGOSTIANO, A.; CURRI, M. L.; COMPARELLI, R. Photocatalytic TiO<sub>2</sub>-based nanostructured materials for microbial inactivation. **Catalysts**, Basel, v. 10, n. 12, p. 1382, Nov. 2020.

DONG, J.; ZHANG, Y.; HUSSAIN, M. I.; ZHOU, W.; CHEN, Y.; WANG, L. N. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: Properties, pore modifications, and photocatalytic applications. **Nanomaterials**, London, v. 12, n. 1, p. 121, Jan. 2022.

ESFAHANI, K.; PÉREZ-MOYA, M.; GRAELLS, M. A hybrid model coupling advanced oxidation processes (AOP) and conventional bio-processes for the removal of recalcitrant contaminants in wastewaters. **Computer Aided Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 50, p. 883–889, Jan. 2021.

FARIA, F.; RUELLAS, T.; ROVERI, C.; MALAFATTI, J.; PARIS, E.; GIRALDI, T.; MAESTRELLI, S. Obtaining porous zinc oxide ceramics using replica technique: application in photocatalysis. **Materials Research**, São Carlos, v. 25, Nov. 2022.

FIUME, E.; CIAVATTINI, S.; VERNÉ, E.; BAINO, F. Foam replica method in the manufacturing of bioactive glass scaffolds: out-of-date technology or still underexploited potential? **Materials (Basel)**, Basel, v. 14, p. 2795, Mai. 2021.

FÓNAGY, O.; SZABÓ-BÁRDOS, E.; HORVÁTH, O. 1,4-Benzoquinone and 1,4-hydroquinone based determination of electron and superoxide radical formed in heterogeneous photocatalytic systems. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry**, Amsterdam, v. 407, p. 113057, Fev. 2021.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. **Bisphenol A (BPA)**: use in food contact application. Disponível em: <https://www.fda.gov/food/food-additives-petitions/bisphenol-bpa-use-food-contact-application>. Acesso em: 15 Jul. 2023.

FRENKEL-PINTER, M.; RAJAEI, V.; GLASS, J. B.; HUD, N. V.; WILLIAMS, L. D. Water and life: the medium is the message. **Journal of Molecular Evolution**, Amsterdam, v. 89, n. 1-2, p. 2–11, Jan. 2021.

FUNK, J.; DINGER, D. **Predictive process control of crowded particulate suspensions applied to ceramic manufacturing**. 1<sup>a</sup> ed. London: Kluwer Academic Publishers, 1994, 823 p.

GERMAN, R. M. Sintering trajectories: description on how density, surface area, and grain size change. **JOM**, Pittsburgh, v. 68, n. 3, p. 878–884, Jan. 2016.

GONSIOROSKI, A.; MOURIKES, V. E.; AND FLAWS, J. A. Endocrine disruptors in water and their effects on the reproductive system. **International Journal of Molecular Sciences**, Basel, v. 21, n. 6, p.1929, Mar. 2020.

GOROBTSOV, P.; SIMONENKO, T. L.; SIMONENKO, N. P.; SIMONENKO, E. P.; SEVASTYANOV, V. G.; KUZNETSOV, N. T. Synthesis of nanoscale  $\text{WO}_3$  by chemical precipitation using oxalic acid. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, New York, v. 66, n. 12, p. 1811–1816, Dez. 2021.

GUERRA-RODRÍGUEZ, S.; RODRÍGUEZ, E.; SINGH, D.; RODRÍGUEZ-CHUECA, J. Assessment of sulfate radical-based advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: a review. **Water**, Basel, v. 10, n. 12, p. 1828, Dez. 2018.

HAN, X.; YAO, B.; LI, K.; ZHU, W.; ZHANG, X. Preparation and Photocatalytic Performances of  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  Composite Nanofibers. **Journal of Chemistry**, London, v. 2020, Ago. 2020.

HOSMANE, R. S.; ROSSMAN, M. A.; LEONARD, N. J. Synthesis and structure of tri-s-triazine. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 104, n. 20, p. 5497–5499, Jun. 1982.

HUANG, Z. F.; SONG, J.; PAN, L.; ZHANG, X.; WANG, L.; ZOU, J. Tungsten oxides for photocatalysis, electrochemistry, and phototherapy. **Advanced Materials**, Hoboken, v. 27, n. 36, p. 5309–5327, Ago. 2015.

IBRAHIM, Y. O.; GONDAL, M. A. Visible-light-driven photocatalytic performance of a Z-scheme based  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  ternary heterojunctions. **Molecular Catalysis**, Amsterdam, v. 505, p. 111494, Abr.2021.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **Compendium of Chemical Terminology**. 2<sup>a</sup> Ed. Oxford, 1997. Disponível em: <http://gold-book.iupac.org/I03275.htm>. Acesso em: 20 Jul. 2023.

ISARI A. A.; HAYATI, F.; KAKAVANDI, B.; ROSTAMI, M.; MOTEVASSEL, M.; DEHGHANIFARD E. N, Cu co-doped  $\text{TiO}_2$ @functionalized SWCNT photocatalyst coupled with ultrasound and visible-light: An effective sono-photocatalysis process for pharmaceutical wastewaters treatment. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 392, Jul. 2020.

ISMAEL, M.; WU, Y. A mini-review on the synthesis and structural modification of  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -based materials, and their applications in solar energy conversion and environmental remediation. **Sustainable Energy & Fuels**, London, v. 3, n. 11, p. 2907–2925, Ago. 2019.

ISOPENCU, G. O.; MOCANU, A; DELEANU, I. M. A brief review of photocatalytic reactors used for persistent pesticides degradation. **ChemEngineering**, Basel, v. 6, n. 6, p. 89, Nov. 2022.

KADI M. W.; MOHAMED R. M.; ISMAIL A. A.; BAHNEMANN D. W. Performance of mesoporous  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  heterojunction for photoreduction of  $\text{Hg(II)}$  under visible light illumination. **Ceramics International**. Amsterdam, v. 46, n. 14, p. 23098–23106, Out. 2020.

KAN, L.; MU, W.; CHANG, C.; LIAN, F. Dual S-scheme graphitic carbon-doped  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{-I}$  ternary heterojunction photocatalyst for the degradation of bisphenol A. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 312, p. 123388, Mai. 2023.

KE, J.; ZHOU, H.; LIU, J.; DUAN, X.; SUN, H.; LIU, S.; WANG, S. Crystal transformation of 2D tungstic acid  $\text{H}_2\text{WO}_4$  to  $\text{WO}_3$  for enhanced photocatalytic water oxidation. **Journal of Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 514, p. 576–583, Mar. 2018.

KHAN, N. G.; CORREIA, J.; ADIGA, D.; RAI, P. S.; DSOUZA, H. S.; CHAKRABARTY, S.; KABEKKODU, S. P. A comprehensive review on the carcinogenic potential of bisphenol A: clues and evidence. **Environmental Science and Pollution Research**, London, v. 28, n. 16, p. 19643–19663, Mar. 2021.

KÖLLNER, D.; BIGGERMANN, J.; SIMON, S.; HOFFMANN, P.; KAKIMOTO, K.; FEY, T. Additive manufactured replica foams. **Open Ceramics**, Amsterdam, v. 10, p. 100258, Jun. 2022.

KONDRAKOV, A. O.; IGNATEV, A. N.; FRIMMEL, F. H.; BRÄSE, S.; HORN, H.; REVELSKY, A. I. Formation of genotoxic quinones during bisphenol A degradation by  $\text{TiO}_2$  photocatalysis and UV photolysis: a comparative study. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 160-161, p. 106–114, Nov. 2014.

KOWALKIŃSKA, M.; BORZYSZKOWSKA, A.; GRZEGÓRSKA, A.; KARCZEWSKI, J.; GLUCHOWSKI, P.; ŁAPIŃSKI, M.; SAWCZAK, M.; ZIELIŃSKA-JUREK, A. Pilot-scale studies of  $\text{WO}_3/\text{S}$ -Doped  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  heterojunction toward photocatalytic  $\text{NO}_x$  removal. **Materials**, Basel, v. 15, n. 2, p. 633, Jan. 2022.

KRISHNAKUMAR, S.; SINGH, D. S.; GODSON, P. S.; THANGA, S. G. Emerging pollutants: impact on environment, management, and challenges. **Environmental Science and Pollution Research**, Berlin, v. 29, n. 48, p. 72309–72311, Mai. 2021.

KRISHNAN, R. Y.; MANIKANDAN, S.; SUBBAIYA, R.; BIRUNTHA, M.; GOVARTHANAN, M.; KARMEGAM, N. Removal of emerging micropollutants originating from pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water and wastewater by advanced oxidation processes: a review. **Environmental Technology & Innovation**, Amsterdam, v. 23, p.101757, Ago. 2021.

KUMAR, M.; SRIDHARAN, S.; SAWARKAR, A. D.; SHAKEEL, A.; ANERAO, P.; MANNINA, G.; SHARMA, P.; PANDEY, A. Current research trends on emerging contaminants pharmaceutical and personal care products (PPCPs): a comprehensive review. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 859, p. 160031, Fev. 2023.

KURWADKAR, S.; DANE, J.; KANEL, S. R.; NADAGOUDA, M. N.; CAWDREY, R. W.; AMBADE, B.; STRUCKHOFF, G. C.; WILKIN, R. Per- and polyfluoroalkyl substances in water and wastewater: A critical review of their global occurrence and distribution. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 809, p.151003, Fev. 2022.

KWONG, W. L.; SAVVIDES, N.; SORRELL, C. C. Electrodeposited nanostructured  $\text{WO}_3$  thin films for photoelectrochemical applications. **Electrochimica Acta**, Amsterdam, v. 75, p. 371–380, Jul. 2012.

LABRIOLA, V. F. **LEDs-UV como fontes luminosas alternativas para processos oxidativos avançados: inativação de nitrofurantoína pelo processo foto-Fenton**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2017.

LEFTHERIOTIS, G.; PAPAETHIMIOU, S.; YIANOULIS, P.; SIOKOU, A. Effect of the tungsten oxidation states in the thermal coloration and bleaching of amorphous WO<sub>3</sub> films. **Thin Solid Films**, Amsterdam, v. 384, n. 2, p. 298–306, Mar. 2001.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, Washington, v. 93, n. 2, p. 671–698, Mar. 1993.

LI, F.; LIN, M. Synthesis of biochar-supported k-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst for enhancing the polycyclic aromatic hydrocarbon degradation activity. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, Basel, v. 17, n. 6, p. 2065, Mar. 2020.

LI, X.; WANG, Z.; ZHANG, B.; RYKOV, A. I.; AHMED, M. A.; WANG, S. Fe Co<sub>3</sub>-O<sub>4</sub> nanocages derived from nanoscale metal-organic frameworks for removal of bisphenol A by activation of peroxydisulfate. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 181, p. 788–799, Feb. 2016.

LIMA, C. J. **Potencial de produção de néctar de *Luffa cylindrica* em cultivo convencional na cidade de Sousa-PB**. 2014. Dissertação de Mestrado (Sistemas Agroindustriais), Universidade Federal de Campina Grande, Pombal, 2014.

LIQIANG, J.; YICHUN, Q.; BAIQI, W.; SHUDAN, L.; BAOJIANG, J.; LIBIN, Y.; WEI, F.; HONGGANG, F.; JIAZHONG, S. Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Amsterdam, v. 90, n. 12, p. 1773–1787, Jul. 2006.

LIU, J.; MA, N.; WU, W.; HE, Q. Recent progress on photocatalytic heterostructures with full solar spectral responses. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 393, p. 124719–124719, Mar. 2020.

LIU, J.; ZHANG, L.; LU, G.; JIANG, R.; YAN, Z.; LI, Y. Occurrence, toxicity and ecological risk of bisphenol A analogues in aquatic environment – a review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Cambridge, v. 208, p. 111481, Jan. 2021.

LIU, Y.; WU, S.; LIU, J.; XIE, S.; LIU, Y. Synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> nanostructures for enhanced photocatalytic reduction of U(VI) in water. **RSC Advances**, London, v. 11, n. 8, p. 4810-4817, Jan. 2021.

LUTTRELL, T.; HALPEGAMANE, S.; TAO, J.; KRAMER, A.; SUTTER, E.; BATZILL, M. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? – model studies on epitaxial TiO<sub>2</sub> films. **Scientific Reports**, London, v. 4, p. 1-8, Feb. 2014.

MA, Y.; LIU, H.; WU, J.; YUAN, L.; WANG, Y.; DU, X.; WANG, R.; MARWA, P. W.; PETLULU, P.; CHEN, X.; ZHANG, H. The adverse health effects of bisphenol A and related toxicity mechanisms. **Environmental Research**, Amsterdam, v. 176, p. 108575, Set. 2019.

MACEDO, O. B.; OLIVEIRA, A. L.; SANTOS, I. M. Zinc tungstate: a review on its application as heterogeneous photocatalyst. **Cerâmica**, São Paulo, v. 68, n. 387, p. 294–315, Set. 2022.

MATUSZCZAK, E.; KOMAROWSKA, M. D.; DEBEK, W.; HERMANOWICZ, A. The impact of bisphenol A on fertility, reproductive system, and development: a review of the literature. **International Journal of Endocrinology**, London, v. 2019, p.1–8, Abr. 2019.

MAZALI, I.; ALVES, O. Morphosynthesis: high fidelity inorganic replica of the fibrous network of loofa sponge (*Luffa cylindrica*). **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, Rio de Janeiro, v. 77, n. 1, p. 25-31, Mar. 2005.

McGEARY, R. Mechanical packing of spherical particles. **Journal of the American Ceramic Society**, Ohio, v. 44, n. 10, p. 513-522, Out. 1961.

MERRILL, M. A.; VANDENBERG, L. N.; SMITH, M. T.; GOODSON, W.; BROWNE, P.; PATISAUL, H. B.; GUYTON, K. Z.; KORTENKAMP, A.; COGLIANO, V. J.; WOODRUFF, T. J.; RIESWIJK, L.; SONE, H.; KORACH, K. S.; GORE, A. C.; ZEISE, L.; ZOLLER, R. T. Consensus on the key characteristics of endocrine-disrupting chemicals as a basis for hazard identification. **Nature Reviews Endocrinology**, Nova York, v. 16, n. 1, p. 45-57, Jan. 2020.

MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Statistics and chemometrics for analytical chemistry**. 5<sup>a</sup> Ed. Harlow: Pearson Education Limited, 2005. 268 p.

MIR-TUTUSAUS, J. A.; JAÉN-GIL, A.; BARCELÓ, D.; BUTTIGLIERI, G.; GONZALEZ-OLMOS, R.; RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; CAMINAL, G.; SARRÀ, M. Prospects on coupling UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with activated sludge or a fungal treatment for the removal of pharmaceutically active compounds in real hospital wastewater. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 773, p. 145374, Jun 2021.

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

MOURA, M.; NASCIMENTO, G.; SALES, D.; RODRÍGUEZ-DÍAZ, J.; ROCHA, O.; DUARTE, M. Development of recirculating photocatalytic reactor with TiO<sub>2</sub> supported on post-consumption polystyrene film: evaluation of hazardous food colorants degradation. **Water Air Soil Pollution**, Heidelberg, v. 2022, p. 233-513, Ago. 2022.

MOUSAVI, M.; HABIBI-YANGJEH, A.; ABITORABI, M. Fabrication of novel magnetically separable nanocomposites using graphitic carbon nitride, silver phosphate and silver chloride and their applications in photocatalytic removal of different pollutants using visible-light irradiation. **Journal of Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 480, p. 218-231, Out. 2016.

MUKHERJEE, A.; SENGUPTA, S.; STEEVES, D. M.; SOARES, J. W.; WHITTEN, J. E. Mechanism of thiol-induced color change of tungsten oxide nanoparticles. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 752, p. 137568-137568, Ago 2020.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. O.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, Amsterdam, v. 66, n. 1, p. 86-91, Mar. 2005.

OLIVEIRA, I.; STUDART, A.; PILEGGI, R.; PANDOLFELLI, V. **Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico**. 1<sup>a</sup> ed. São Paulo: Fazendo Arte, 2000. 195 p.



PAN, J.; DOU, H.; XIONG, Z.; XU, C.; MA, J.; ZHAO, X. Porous photocatalysts for advanced water purifications. **Journal of Materials Chemistry**, London, v. 20, n. 22, p. 4512-4528, Abr. 2010.

PAPAILIAS, I.; GIANNAKOPOULOU, T.; TODOROVA, N.; DEMOTIKALI, D.; VAIMAKIS, T.; TRAPALIS, C. Effect of processing temperature on structure and photocatalytic properties of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 358, p. 278–286, Dez. 2015.

POERSCHMANN, J.; TROMMLER, U.; GÓRECKI, T. Aromatic intermediate formation during oxidative degradation of bisphenol A by homogeneous substoichiometric Fenton reaction. **Chemosphere**, Amsterdam, v. 79, n. 10, p. 975-986, Mai. 2010.

PRIYADARSHINI, M.; DAS, I.; GHANGREKAR, M. M.; BLANEY, L. Advanced oxidation processes: performance, advantages, and scale-up of emerging technologies. **Journal of Environmental Management**, Amsterdam, v. 316, p. 115295, Ago. 2022.

RANGKOOY, H.; GHAEDI, H.; JAHANI, F. Removal of xylene vapor pollutant from the air using new hybrid substrates of TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> nanoparticles immobilized on the ZSM-5 zeolite under uv radiation at ambient temperature: Experimental towards modeling. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 7, n. 4, p. 103247, Ago. 2019.

REN, G.; HAN, H.; WANG, Y.; LIU, S.; ZHAO, J.; MENG, X.; LI, Z. Recent advances of photocatalytic application in water treatment: a review. **Nanomaterials (Basel)**, Basel, v. 11, p. 1804, Jul. 2021.

RENZ, C. Photo-reactions of the oxides of titanium, cerium and the earth-acids. **Helvetica Chimica Acta**, Hoboken, v. 4, p. 961-968, 1921.

SAID E. A.; EL-WAHAB, M. M.; EL-AAL, M. A. The role of acid sites in the catalytic performance of tungsten oxide during the dehydration of isopropyl and methyl alcohols. **Chemical and Materials Engineering**, San Jose, v. 4, n. 2, p. 17–25, Mai. 2016.

SALAZAR, V.; CARASCHI, J.; LEÃO, A. Avaliação dos produtos de emissão a partir da pirólise de assentos automotivos feitos de fibra de coco e de espuma de poliuretano. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 10, n. 2, Jun. 2005.

SALVINI, V. R. **Processamento e avaliação das propriedades fluidodinâmicas e termomecânicas de filtros cerâmicos no sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC**. 2001. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2001.

SALVINI, V. R.; LUCHINI, B.; ANEZIRIS, C. G.; PANDOLFELLI, V. C. Innovation in ceramic foam filters manufacturing process. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, Hoboken, v. 16, n. 1, p. 378–388, Jul. 2018.

SANTOS, O., NASCIMENTO, M.; CARVALHO, D.; FREITAS, A.; HAUSER-DAVIS, R. A.; CUNHA, D. L.; FONSECA, E.; BILA, D. M.; NETO, J. Presence and quantification of the microplastics and bisphenol-A in sediments along the Guanabara Bay, Brazil. **Geochimica Brasiliensis**, Rio de Janeiro, v. 37, p. e-23001, Jun. 2023.

SATYANARAYANA, K. G; GUIMARAES, J. L; WYPYCH, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: source, production, morphologic, properties and applications composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Amsterdam, v. 38, n. 7, p. 1694-1709, Jul. 2007.

SCHARNBERG, A.; LORETO, A.; WERMUTH, T.; ALVEZ, A.; ARCARO, S.; SANTOS, P.; RODRIGUEZ, A. Porous ceramic supported TiO<sub>2</sub> nanoparticles: enhanced photocatalytic activity for Rhodamine B degradation. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, Madrid, v. 59, p. 230-238, Dez. 2020.

SHARMA, J.; MISHRA, I. M.; KUMAR, V. Mechanistic study of photo-oxidation of bisphenol-A (BPA) with hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) and sodium persulfate (SPS). **Journal of Environmental Management**, Amsterdam, v. 166, n.1, p. 12-22, Jan. 2016.

SHI, R.; LIU, Z.; LIU, T. The antagonistic effect of bisphenol A and nonylphenol on liver and kidney injury in rats. **Immunopharmacology and Immunotoxicology**, Abingdon, v. 43, n. 5, p. 527–535, Jul. 2021.

SHU, X.; TANG, S.; PENG, C.; GAO, R.; YANG, S.; LUO, T.; CHENG, Q.; WANG, Y.; WANG, Z.; ZHEN, Q.; HU, J.; LI, Q. Bisphenol A is not associated with a 5-year incidence of type 2 diabetes: a prospective nested case–control study. **Acta Diabetologica**, London, v. 55, p. 369-375, Abr. 2018.

SOBARZO, P.; RESENDE, W.; KAZIMOTO, T. Efeitos das distribuições granulométricas de máxima densidade nas características de concretos refratários. **Cerâmica**, São Paulo, v. 31, n. 185, p. 89-98, Jun. 1985.

STOJANOVIC, S.; RAC, V.; MOJSILOVIC, K.; VASILIC, R.; MARKOVIC, S.; DAMJANOVIC -VASILIC, L. Photocatalytic degradation of bisphenol A in aqueous solution using TiO<sub>2</sub>/clinoptilolite hybrid photocatalyst. **Environmental Science and Pollution Research**, London, v. 30, p. 84046-84060, Jun. 2023.

TANOBE, V.; FLORES-SAHAGUN, T.; AMICO, S.; MUNIZ, G.; SATYANARAYANA, K. Sponge gourd (*Luffa Cylindrica*) reinforced polyester composites: preparation and properties. **Defence Science Journal**, Nova Delhi, v. 64, n. 3, p. 273-280, Mai. 2014.

TIAN, J.; B., TUO; WANG, J.; TANG, Y.; G., NIE. Preparation of different crystal types TiO<sub>2</sub> materials and its photodegradation performance in Congo Red wastewater. **Phase Transitions**, Abingdon, v. 95, n.10, p.707–725, Ago. 2022.

TONG, H.; ZHAN, X.; TIAN, X.; LI, J.; QIAN, D.; WU, D; Understanding the energy level matching relationships between semiconductor photocatalysts and organic pollutants for effective photocatalytic degradations. **Journal of Colloid and Interface Science**, Cambridge, v. 526, p. 384–391, Set. 2018.

TROJANOWICZ, M.; BOJANOWSKA-CZAJKA, A.; BARTOSIEWICZ, I.; KULISA, K. Advanced oxidation/reduction processes treatment for aqueous perfluorooctanoate (PFOA) and perfluorooctanesulfonate (PFOS) – A review of recent advances. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 336, n. 1, p. 170-199, Mar. 2018.

ÜCKER, C. L.; RODRIGUES, F. S.; CANTONEIRO, R. G.; GOETZKE, V.; MOREIRA, E. C.; FERRER, M. M.; RAUBACH, C. W.; CAVA, S. The superior photocatalytic performance

of loofah sponges impregnated with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry**, Amsterdam, v. 441, p. 114694, Jul. 2023.

UDDIN, A.; RAUF, A.; LUO, H.; BASHARAT, M.; IKRAM, M.; ZEB, S.; IMRAN, M.; HASSAN, Q.; GAO, Y. Regulatable construction of 3D/2D cubic In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/copper doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction with boost photocatalytic degradation of BPA. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 631, p. 157531, Set. 2023.

UNESCO. **International initiative on water quality (IIWQ)**. Disponível em: <https://en.unesco.org/waterquality-iiwq/wq-challenge>. Acesso em: 05 Jul. 2023.

UNITED NATIONS ECONOMIC COMMISSION FOR EUROPE. **GHS – Annex 13** (Guidance on Hazards of the Aquatic Environment). Disponível em: [https://unece.org/DAM/trans/danger/publi/ghs/ghs\\_rev01/English/13e\\_annex9.pdf](https://unece.org/DAM/trans/danger/publi/ghs/ghs_rev01/English/13e_annex9.pdf). Acesso em: 18 Jul. 2023.

VEMBULI, T., THIRIPURANTHAGAN, S., SURESHKUMAR, T., ERUSAPPAN, E., KUMARAVEL, S., KASINATHAN, M., NATESAN, B. AND SIVAKUMAR, A. Degradation of harmful organics using visible light driven N-TiO<sub>2</sub>/rGO nanocomposite. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Valencia, v. 21, n. 5, p. 3081–3091, Mai. 2021.

VULIC, T. D.; CAREVIC, M. V.; ABAZOVIC, N. D., NOVAKOVIC, T. B.; MOJOVIC, Z. D.; COMOR, M. I. Application of zirconia/alumina composite oxide ceramics as photocatalysts for removal of 2,4,6-trichlorophenol from water. **Photochem**, Basel, v. 2, n. 4, p. 905-917, Nov. 2022.

WANG, H.; LIU, Z.; TANG, Z.; ZHANG, J.; YIN, H.; DANG, Z.; WU, P.; LIU, Y. Bisphenol analogues in chinese bottled water: quantification and potential risk analysis. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 713, p. 136583, Abr. 2020.

WANG, H.; ZHANG, L.; CHEN, Z.; HU, J.; LI, S.; WANG, Z.; LIU, J.; WANG, X. Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances. **Chemical Society Reviews**, London, v. 43, n. 15, p. 5234–44, Mai. 2014.

WANG, Q.; EDALATI, K.; KOGANEMARU, Y.; NAKAMURA, S.; WATANABE, M.; ISHIHARA, T.; HORITA, Z. Photocatalytic hydrogen generation on low-bandgap black zirconia (ZrO<sub>2</sub>) produced by high-pressure torsion. **Journal of Materials Chemistry A**, London, v. 8, n. 7, p. 3643-3650, Jan. 2020.

WANG, S., FAN, W., LIU, Z., YU, A. AND JIANG, X. Advances on tungsten oxide based photochromic materials: strategies to improve their photochromic properties. **Journal of Materials Chemistry C**, London, v. 6 n. 2, p. 191–212, Jan. 2018.

WEI, J.; JIAO, X.; WANG, T.; CHEN, D. The fast and reversible intrinsic photochromic response of hydrated tungsten oxide nanosheets. **Journal of Materials Chemistry C**, London, v. 3, n. 29, p.7597–7603, Jun 2015.

WESTALL, F.; BRACK, A. The importance of water for life. **Space Science Reviews**, Berlin, v. 214, n. 2, p. 1-11, Mai. 2021.

XUE, X. ; SU, Y. ; SU, H. ; FAN, D. ; JIA, H. ; CHU, X. ; SONG, X. ; LIU, Y. ; LI, F.; XUE, J. ; LIU, W.. Occurrence of phthalates in bottled drinks in the chinese market and its implications for dietary exposure. **Molecules**, Basel, v. 26, n. 19, p. 6054, Out. 2021.

YAN, R.; LUO, D.; FU, C.; TIAN, W.; WU, P.; WANG, Y.; ZHANG, H.; JIANG, W. Simultaneous removal of Cu(II) and Cr(VI) ions from wastewater by photoreduction with TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. **Journal of Water Process Engineering**, Amsterdam, v. 33, Fev. 2020.

YANG, H. A short review on heterojunction photocatalysts: Carrier transfer behavior and photocatalytic mechanisms. **Materials Research Bulletin**, Amsterdam, v. 142, p. 111406, Mai. 2021.

YAO, Y.; SANG, D.; ZOU, L.; WANG, W.; LIU, C. A review on the properties and applications of WO<sub>3</sub> nanostructure-based optical and electronic devices. **Nanomaterials**, Basel, v. 11, n. 8, p. 2136, Ago. 2021.

YEETSORN, R.; TUNGKAMANI, S.; MAIKET, S. Fabrication of a ceramic foam catalyst using polymer foam scrap via the replica technique for dry reforming. **ACS Omega**, Washington, v. 7, n. 5, p. 4202–4213, Jan. 2022.

YOUNG, T.; GENG, M. LIN. L.; THAGARD, S. M. Oxidative degradation of bisphenol A: a comparison between Fenton reagent, UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and ultrasound. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, Berlin, v. 16, n. 1, p. 89-101, Jan. 2013.

YOUNIS, S. A.; KIM, K. Heterogeneous photocatalysis scalability for environmental remediation: opportunities and challenges. **Catalysts**, Basel, v. 10, n. 10, p. 1109, Set. 2020.