



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL: SANEAMENTO**  
**AMBIENTAL**

**ANTONIO MATEUS PIRES DA SILVA**

**FOTOCATÁLISE E ADSORÇÃO COM  $\text{TiO}_2$  SUPORTADO EM ESFERAS  
PORAVÉR: ANÁLISE DA METODOLOGIA DE IMPREGNAÇÃO E APLICAÇÃO  
DO MODELO FAST EM SIMULAÇÕES DE REATOR DE LEITO FIXO PARA  
REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO**

**FORTALEZA**

**2025**

ANTONIO MATEUS PIRES DA SILVA

FOTOCATÁLISE E ADSORÇÃO COM  $\text{TiO}_2$  SUPORTADO EM ESFERAS PORAVER:  
ANÁLISE DA METODOLOGIA DE IMPREGNAÇÃO E APLICAÇÃO DO MODELO  
FAST EM SIMULAÇÕES DE REATOR DE LEITO FIXO PARA REMOÇÃO DE AZUL DE  
METILENO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil. Área de concentração: Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. José Capelo Neto.

FORTALEZA

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas

---

- D1f Da Silva, Antonio Mateus Pires.  
Fotocatálise e adsorção com TiO<sub>2</sub> suportado em esferas poraver : análise da metodologia de impregnação e aplicação do modelo fast em simulações de reator de leito fixo para remoção de azul de metileno / Antonio Mateus Pires da Silva. – 2025.  
99 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós- Graduação em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental, Fortaleza, 2025.  
Orientação: Prof. Dr. José Capelo Neto.
1. fotocatalise heterogênea. 2. dióxido de titânio. 3. esferas de vidro expandido. 4. FAST. 5. tratamento de águas . I. Título.

CDD 628

---

ANTONIO MATEUS PIRES DA SILVA

FOTOCATÁLISE E ADSORÇÃO COM  $\text{TiO}_2$  SUPORTADO EM ESFERAS PORAVER:  
ANÁLISE DA METODOLOGIA DE IMPREGNAÇÃO E APLICAÇÃO DO MODELO  
FAST EM SIMULAÇÕES DE REATOR DE LEITO FIXO PARA REMOÇÃO DE AZUL DE  
METILENO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil. Área de concentração: Saneamento Ambiental.

Aprovada em: 07/02/2025.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. José Capelo Neto(Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. José Carlos Alves Barroso Júnior  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Bruno César Barroso Salgado  
Instituto Federal do Ceará (IFCE)

A Deus.

Aos meus pais, Antônia e Marcos.

## AGRADECIMENTOS

À CNPq, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

Ao Prof. Dr. José Capelo Neto, pela excelente orientação.

Aos professores participantes da banca examinadora José Carlos Alves B. Júnior e Bruno César B. Salgado pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

Aos colegas de turma e laboratório, pelas reflexões, críticas e sugestões recebidas.

"Se você quiser fazer uma torta de maçã do nada, você precisa, primeiro, inventar o universo"  
(SAGAN, 1980).

SAGAN, Carl. *Cosmos*. Tradução de Donaldson M. Garschagen e Henrique C. de Araújo Filho. São Paulo: Companhia das Letras, 1983.

## RESUMO

O aumento da demanda por tecnologias sustentáveis e eficientes para o tratamento de águas residuais tem ressaltado a fotocatalise heterogênea como uma solução promissora, sendo o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) um dos principais fotocatalisadores. A fotocatalise heterogênea baseada no  $\text{TiO}_2$  tem emergido como uma abordagem promissora para a remoção de poluentes orgânicos em águas residuais, com o azul de metileno (AM) frequentemente utilizado como contaminante modelo. Modificações estruturais no  $\text{TiO}_2$ , incluindo dopagens e combinações com óxidos avançados, têm mostrado melhorias significativas na eficiência fotocatalítica, alcançando taxas de degradação superiores a 99%. A incorporação do  $\text{TiO}_2$  em suportes como argilas, zeólitas, resíduos naturais e esferas de vidro expandido (EGS – *Expanded Glass Spheres*) tem demonstrado potencial para aprimorar sua estabilidade estrutural e reusabilidade. Revisões sistemáticas indicam que a integração do  $\text{TiO}_2$  com diferentes suportes melhora a estabilidade estrutural do fotocatalisador e sua reusabilidade em sistemas fotocatalíticos, além de ressaltar a influência de fatores experimentais como a concentração inicial do corante e a dosagem do catalisador. O uso de fontes de luz sustentáveis, como a luz solar, também tem sido apontado como uma alternativa promissora para a eficiência do processo. Estudos experimentais avaliaram a impregnação do  $\text{TiO}_2$ -P25 em esferas de vidro expandido, investigando o impacto do aumento dos ciclos de impregnação. Observou-se que a remoção de AM (20 ppm) com iluminação LED-UV melhorou em 5% por ciclo, atingindo uma eficiência 50% maior no 10º ciclo em relação ao primeiro. No entanto, a deposição excessiva de  $\text{TiO}_2$  resultou na formação de aglomerados e no aumento do desprendimento do fotocatalisador, levando a uma queda de eficiência de 31% no 5º reuso após a saturação do material. Além disso, os testes adsorptivos com o material EGS@8x $\text{TiO}_2$  demonstraram ótima eficiência, atingindo um desempenho 60% superior ao da esfera limpa e alcançando 70% de remoção total de azul de metileno em 90 minutos. As simulações de adsorção realizadas com a ferramenta FAST foram validadas, exibindo excelente concordância com os dados laboratoriais. A otimização de parâmetros operacionais, como vazão, massa de adsorvente e concentração inicial do corante, revelou-se fundamental para maximizar o desempenho do sistema, destacando seu potencial para aplicações industriais.

**Palavras-chave:** revisão bibliográfica sistemática; fotocatalise heterogênea; dióxido de titânio; azul de metileno; FAST; esferas de vidro expandido; uv-led; tratamento de águas.

## ABSTRACT

The growing demand for sustainable and efficient technologies for wastewater treatment has highlighted heterogeneous photocatalysis as a promising solution, with titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) being one of the main photocatalysts.  $\text{TiO}_2$ -based heterogeneous photocatalysis has emerged as a promising approach for the removal of organic pollutants in wastewater, with methylene blue (MB) often used as a model contaminant. Structural modifications of  $\text{TiO}_2$ , including doping and combinations with advanced oxides, have shown significant improvements in photocatalytic efficiency, achieving degradation rates above 99%. The incorporation of  $\text{TiO}_2$  into supports such as clays, zeolites, natural residues, and expanded glass spheres (EGS) has demonstrated potential to enhance its structural stability and reusability. Systematic reviews indicate that the integration of  $\text{TiO}_2$  with different supports improves the structural stability of the photocatalyst and its reusability in photocatalytic systems, while also highlighting the influence of experimental factors such as the initial dye concentration and catalyst dosage. The use of sustainable light sources, such as sunlight, has also been pointed out as a promising alternative to improve process efficiency. Experimental studies evaluated the impregnation of  $\text{TiO}_2$ -P25 onto expanded glass spheres, investigating the impact of increasing impregnation cycles. It was observed that the removal of MB (20 ppm) under LED-UV illumination improved by 5% per cycle, achieving 50% higher efficiency in the 10th cycle compared to the first. However, excessive  $\text{TiO}_2$  deposition led to the formation of agglomerates and increased photocatalyst detachment, resulting in a 31% efficiency drop by the 5th reuse after material saturation. Additionally, the adsorption tests with the  $\text{EGS}@8\text{xTiO}_2$  material demonstrated excellent efficiency, achieving a performance 60% higher than that of the clean sphere and reaching 70% total methylene blue removal within 90 minutes. The adsorption simulations carried out using the FAST tool were validated, showing excellent agreement with laboratory data. The optimization of operational parameters, such as flow rate, adsorbent mass, and initial dye concentration, proved to be essential for maximizing system performance, highlighting its potential for industrial applications.

**Keywords:** systematic literature review; heterogeneous photocatalysis; titanium dioxide; methylene blue; FAST; expanded glass spheres; uv-led; water treatment.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Fluxograma utilizado na obtenção e refinamento dos artigos.....	11
Figura 2	– Ilustração do processo de impregnação úmida.....	32
Figura 3	– Etapas de refinamento das esferas. Esferas Brutas (a); Esferas após primeira etapa de separação (b); Esferas após separação por diâmetro (3,0-2,5 mm) (c); Resultado do refinamento, nos diâmetros 2.0-2.5, 2.6-3.0, 3.1-3.5, 3.6-4.0 e >4.0 mm.....	34
Figura 4	– MEV da esfera limpa (a), (b) e (c). Esferas impregnada em 3 ciclos (d), (e), (f). Em 8 ciclos (g), (h), (i). E esfera de 8 ciclos após 5 reutilizações (j), (k), (l). Em ampliações crescente por linha (5000x*,10000x e 30000x).....	37
Figura 5	– MEV das esferas exemplificando seus formatos. Esfericidade relativamente maior (a) e (c); Esfericidade média (d) e Esfericidade baixa (b).....	48
Figura 6	– Aparato de placas para separação por esfericidade.....	49
Figura 7	– Esquema fotoreator batelada, Adaptação ao homogeneizador AP22 (a); Partes impressas em 3D (b); 4/12 dos frascos totais e exemplo do uso das EGS; Sentido da rotação do reator (d).....	51
Figura 8	– Reator em batelada.....	57
Figura 9	– Reator contínuo de leito fixo. Reator vista externa (a), sem o recobrimento externo (b), e a coluna de vidro onde estará o leito adsorvente (c).....	58
Figura 10	– Cubeta de fluxo contínuo.....	59
Figura 11	– MEV das amostras EGS@8xTiO <sub>2</sub> e EGS@0xTiO <sub>2</sub> (esfera limpa).....	68
Figura 12	– Dinâmica inicial de preenchimento do reator.....	77

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1	– Distribuição da frequência de corantes em artigos por base de dados.....	15
Gráfico 2	– Distribuição da frequência de fotocatalisadores em artigos por base de dados.....	16
Gráfico 3	– Distribuição da frequência de suportes em artigos por base de dados.....	17
Gráfico 4	– Distribuição da frequência de caracterizações em artigos por base de dados.....	18
Gráfico 5	– Perfil das esferas após refinamento. Resultado da primeira separação por esfericidade (a); E segunda separação por diâmetro (b).....	35
Gráfico 6	– DRX das esferas limpas, impregnadas e do TiO <sub>2</sub> -25 puro.....	36
Gráfico 7	– Comparação da reflectância (a) e absorbância (b) em função do comprimento de onda para TiO <sub>2</sub> -P25, EGS limpas e EGS@8xTiO <sub>2</sub> .....	39
Gráfico 8	– Reuso dos ciclos de impregnação das esferas.....	41
Gráfico 9	– Média da eficiência de remoção e desvio padrão dos reusos*. (*) Desconsiderando o primeiro uso “0”.....	42
Gráfico 10	– Cinética dos ciclos das esferas.....	43
Gráfico 11	– Cinética de pseudo-primeira ordem dos ciclos.....	44
Gráfico 12	– DRX das esferas limpas, impregnadas e do TiO <sub>2</sub> -25 puro.....	67
Gráfico 13	– Comparação da reflectância (a) e absorbância (b) em função do comprimento de onda para TiO <sub>2</sub> -P25, EGS limpas e EGS@8xTiO <sub>2</sub> .....	69
Gráfico 14	– Isoterma de Langmuir e Freundlich da EGS@8xTiO <sub>2</sub> .....	71
Gráfico 15	– Cinética de adsorção da esfera limpa e impregnada.....	72
Gráfico 16	– <i>Fitting</i> das simulações com os dados experimentais de cinética e isoterma de Freundlich. Interação inicial (a) e final(b).....	73
Gráfico 17	– <i>Fitting</i> das simulações com os dados experimentais de cinética e isoterma de Langmuir. Interação inicial (a) e final(b).....	74
Gráfico 18	– Resumo dos parâmetros obtidos a partir do fitting com a cinética em batelada.....	75
Gráfico 19	– Simulações de Langmuir (L) e Freundlich (F) Comparadas aos Dados Experimentais – Ajustes de t <sub>di</sub> (I), Tempo de Contato Prolongado do Adsorvente (II) e Estabilização das Leituras (III).....	78

Gráfico 20 – Comparação entre Dados Experimentais e Simulações (HSDM Convencional, HSDM Otimizado, LDF) – Regiões IV (Dados Experimentais e simulações) e V (Simulações).....	80
Gráfico 21 – Simulação de diferentes vazões utilizando a capacidade máxima do reator.....	81
Gráfico 22 – Simulação de diferentes vazões utilizando a capacidade máxima do reator.....	82

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	–	Critérios de inclusão e exclusão.....	3
Tabela 2	–	Guia de uso de operadores booleanos.....	5
Tabela 3	–	Strings utilizadas para cada base.....	6
Tabela 4	–	Palavras-chave utilizadas para criação dos filtros específicos.....	7
Tabela 5	–	Primeira etapa de obtenção dos artigos.....	12
Tabela 6	–	Segunda etapa de obtenção dos artigos.....	13
Tabela 7	–	Terceira etapa de obtenção dos artigos.....	14
Tabela 8	–	Resumo dos artigos selecionados para revisão.....	23
Tabela 9	–	Constante de velocidade $k$ ( $\text{min}^{-1}$ ) e coleção das retas ( $R^2$ ).....	45
Tabela 10	–	Estrutura dos Parâmetros do modelo FAST 2.1.....	60
Tabela 11	–	Valores utilizados para cada parâmetro de simulação.....	76

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM	Azul de Metileno
EGS	Esfera de Vidro Expandido ( <i>Expanded Glass Spheres</i> )
HSDM	Modelo de Difusão Superficial Homogênea ( <i>Homogeneous Surface Diffusion Model</i> )
kL	Coefficiente de difusão no filme
LDF	Força Motriz Linear ( <i>Linear Driving Force</i> )
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
PLA	Poliácido Láctico
POAs	Processos de Oxidação Avançados
SD	ScienceDirect
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica
Ds	Coefficiente de difusão na superfície
WS	Web of Science

## SUMÁRIO

<b>I: FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TIO<sub>2</sub> SUPORTADO PARA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO: ANÁLISE SISTEMÁTICA DE MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS, MEIOS DE SUPORTE E EFICIÊNCIA FOTOCATALÍTICA</b> .....	1
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2 METODOLOGIA</b> .....	2
2.1 CRITÉRIOS DE INCLUSÃO E EXCLUSÃO.....	2
2.2 BASES DE DADOS CONSULTADAS.....	4
2.3 PALAVRAS-CHAVE E ESTRATÉGIA DE BUSCA.....	4
2.4 PROCESSO DE SELEÇÃO .....	9
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	12
3.1 REFINAMENTO DE ARTIGOS.....	12
3.2 ANÁLISE DE PALAVRAS-CHAVES NO RAYYAN.....	14
3.3 RESUMO DOS ARTIGOS SELECIONADOS .....	19
3.4 PRINCIPAIS PONTOS ANALISADOS .....	19
3.4.1 <i>Modificações do Fotocatalisador</i> .....	19
3.4.2 <i>Meio suporte</i> .....	20
3.4.3 <i>Eficiência na Degradação do Azul de Metileno</i> .....	21
<b>4 CONCLUSÕES</b> .....	22
<b>MATÉRIAL SUPLEMENTAR I</b> .....	23
<b>II. AVALIAÇÃO DO CICLO DE REVESTIMENTO DE ESFERAS PORAVER COM TIO<sub>2</sub> PARA APLICAÇÕES NA REMOÇÃO FOTOCATALÍTICA DE AZUL DE METILENO POR UV-LED.</b> .....	29
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	29
<b>2 EXPERIMENTAL</b> .....	30
2.1 MATERIAIS.....	30
2.2 PREPARAÇÃO DAS ESFERAS DE VIDRO EXPANDIDO.....	31
2.3 IMPREGNAÇÃO ÚMIDA COM TIO <sub>2</sub> -P25 .....	31
2.4 CARACTERIZAÇÃO.....	33
2.5 REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS.....	33
2.5.1 <i>Cinética</i> .....	33
2.5.2 <i>Reuso</i> .....	34
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	34

3.1 REFINAMENTO ESFERAS .....	34
3.2 CARACTERIZAÇÕES.....	36
3.3 REUSO DOS CICLOS .....	41
3.4 CINÉTICAS EGS@NXTiO <sub>2</sub> .....	43
4 CONCLUSÕES.....	46
MATERIAL SUPLEMENTAR II .....	47
<b>III. ESTUDO DA ADSORÇÃO DA EGS@8XTiO<sub>2</sub>: MODELAGEM CINÉTICA, SIMULAÇÃO EM FLUXO CONTÍNUO E AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL COM AZUL DE METILENO.....</b>	<b>52</b>
1 INTRODUÇÃO .....	52
2 EXPERIMENTAL .....	55
2.1 MATERIAIS.....	55
2.2 IMPREGNAÇÃO ÚMIDA COM TiO <sub>2</sub> -P25 .....	55
2.3 CARACTERIZAÇÃO.....	56
2.4 REATORES.....	56
2.4.1 <i>Batelada</i> .....	56
2.4.2 <i>Contínuo</i> .....	57
2.5 FAST – FIXED-BED ADSORPTION SIMULATION TOOL.....	59
2.5.1 <i>Modelos matemáticos utilizados pelo FAST</i> .....	61
2.5.2 <i>Obtenção de dados de equilíbrio e cinéticos em batelada</i> .....	64
2.5.3 <i>Obtenção do Coeficiente de difusão na superfície (Ds) e no filme (kL)</i> .....	65
2.6 CINÉTICA REATOR CONTÍNUO DE LEITO FIXO.....	66
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	67
3.1 CARACTERIZAÇÕES.....	67
3.2 ISOTERMAS E CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	70
3.3 OBTENÇÃO DOS DADOS CINÉTICOS PARA ALIMENTAR O MODELO FAST .....	73
3.4 SIMULAÇÃO DA ADSORÇÃO NO REATOR CONTÍNUO E VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL.....	76
3.5 SIMULAÇÃO COM A CAPACIDADE MÁXIMA DO REATOR EM COLUNA.....	81
4 CONCLUSÕES.....	82
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS .....	83

# **I: Fotocatálise Heterogênea com TiO<sub>2</sub> Suportado para Remoção de Azul de Metileno: Análise Sistemática de Modificações Estruturais, Meios de Suporte e Eficiência Fotocatalítica**

## **1 INTRODUÇÃO**

A demanda crescente por tecnologias sustentáveis e eficazes para o tratamento de águas residuais tem destacado a fotocatálise heterogênea como uma solução promissora, com o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) desempenhando um papel central como fotocatalisador. O TiO<sub>2</sub> é amplamente utilizado devido às suas propriedades excepcionais, como baixo custo, alta estabilidade química e baixa toxicidade (Al-Mamun et al., 2019). A degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos, como o corante azul de metileno (AM), é frequentemente utilizada como modelo para avaliar a eficiência desses processos, devido às suas características e capacidade do TiO<sub>2</sub> de degradar completamente os poluentes em produtos ambientalmente seguros (Chairungsri et al., 2022).

A fotocatálise heterogênea é uma tecnologia eficaz para a degradação de poluentes orgânicos, utilizando fotocatalisadores como o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>). O TiO<sub>2</sub> gera espécies reativas de oxigênio, como radicais hidroxila e superóxidos, que são capazes de oxidar compostos complexos em subprodutos menos nocivos (Paumo et al., 2021). Este processo é parte dos Processos Oxidativos Avançados (POAs), um conjunto de tecnologias versáteis que se destacam pela eficiência na remediação ambiental, especialmente no tratamento de poluentes orgânicos recalcitrantes que resistem a métodos convencionais (Gopinath et al., 2020).

Uma das principais limitações do TiO<sub>2</sub> puro é sua tendência à aglomeração em suspensão, o que dificulta a recuperação e reutilização (Li et al., 2010). Para mitigar esse problema, a imobilização de TiO<sub>2</sub> em meios suporte tem emergido como uma estratégia eficaz para otimizar o desempenho fotocatalítico, proporcionando maior estabilidade e eficiência operacional (Fernández-Ibáñez et al., 2003; Pestana et al., 2023; Subramonian; Wu; Chai, 2017). Além disso, esses suportes podem atuar como mediadores, reduzindo a recombinação de pares elétron-buraco, um dos principais fatores que limitam a eficiência do processo fotocatalítico (Cabezuelo et al., 2023; Saleh; Gupta, 2012). Essa abordagem não só melhora a estabilidade do TiO<sub>2</sub>, mas também facilita a separação e recuperação do catalisador após o uso (Naik et al., 2020).

Estratégias recentes incluem o uso de materiais porosos e nanocompósitos que não apenas estabilizam o  $\text{TiO}_2$ , mas também ampliam sua aplicação em sistemas de reatores contínuos, proporcionando maior eficiência na degradação de poluentes.

O azul de metileno (AM) é amplamente utilizado como composto modelo em estudos fotocatalíticos devido às suas propriedades físico-químicas e relevância ambiental. Trata-se de um corante orgânico sintético amplamente empregado em diversas indústrias, como têxtil e farmacêutica, o que contribui para sua presença em efluentes industriais e sua relevância como alvo em processos de tratamento de águas (Din et al., 2021). O AM é altamente solúvel em água, possui estrutura molecular bem definida e apresenta características espectroscópicas favoráveis para monitoramento, como uma absorção intensa em comprimentos de onda específicos, facilitando a análise de sua degradação (Shaikh et al., 2022). Sua estabilidade química e resistência a processos oxidativos convencionais tornam-no um desafio ideal para avaliar a eficiência de novos materiais fotocatalíticos (Kurniawan et al., 2020). Essa molécula permite uma comparação direta e confiável entre diferentes abordagens e modificações, tornando sua escolha altamente favorável para o desenvolvimento e validação de tecnologias avançadas de tratamento de águas residuais, especialmente aquelas baseadas em POAs, como a fotocatalise heterogênea (Cheng et al., 2018; Liu et al., 2020).

Esta revisão bibliográfica sistemática tem como objetivo examinar a literatura científica sobre a degradação fotocatalítica do azul de metileno utilizando  $\text{TiO}_2$  impregnado em materiais suporte. Ao abordar os avanços e desafios associados à impregnação, espera-se contribuir para o desenvolvimento de sistemas mais eficazes e sustentáveis para o tratamento de águas residuais.

## **2 METODOLOGIA**

### **2.1 Critérios de inclusão e exclusão**

Os critérios de inclusão e exclusão (Tabela 1) foram estabelecidos para garantir a relevância e adequação dos artigos selecionados em relação ao objetivo da revisão (Pérez et al., 2020). A escolha desses critérios foi fundamentada com base na necessidade de coletar dados experimentais rigorosos, que pudessem ser comparados e sumarizados com precisão (Connelly, 2020). Já os critérios de exclusão foram igualmente rigorosos, com o objetivo de eliminar estudos que não contribuíssem diretamente para a resposta da pergunta de pesquisa (Wang et

al., 2020b). Os critérios de inclusão e exclusão foram definidos para garantir a relevância e a qualidade dos estudos revisados.

Tabela 1 – Critérios de inclusão e exclusão

<i>Critérios de Inclusão</i>	<i>Critérios de Exclusão</i>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Tipo de Estudo:</b> Estudos experimentais ou estudos que combinem simulações com validação experimental, com dados de degradação fotocatalítica do corante azul de metileno utilizando TiO<sub>2</sub> suportado (em substratos como filmes, esferas, membranas, entre outros);</li> <li>• <b>Dados Experimentais:</b> Estudos que forneçam dados quantitativos relacionados à eficiência fotocatalítica, como taxa de degradação, cinética da reação, e características do fotocatalisador;</li> <li>• <b>Sistemas de Operação:</b> Trabalhos que investigam a fotocatalise em sistemas aquosos, utilizando reatores de batelada e/ou contínuos.</li> <li>• <b>Idioma:</b> Artigos publicados em inglês ou português.</li> <li>• <b>Período de Publicação:</b> Artigos publicados nos últimos 5 anos (2020-2025), de modo a incluir os avanços mais recentes na área.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Poluentes Diferentes:</b> Estudos que tratam da degradação de poluentes inorgânicos ou de outros corantes que não incluam o azul de metileno.</li> <li>• <b>Fotocatalisadores Sem Suporte:</b> Trabalhos que utilizam TiO<sub>2</sub> em suspensão, ou em conjunto com outros fotocatalisadores que não sejam suportados.</li> <li>• <b>Estudos Sem Validação Experimental:</b> Estudos puramente teóricos ou baseados em simulações sem validação experimental.</li> <li>• <b>Tipo de Documento:</b> Revisões, notas técnicas, opiniões, ou qualquer tipo de documento que não seja um artigo de pesquisa original.</li> </ul>

Fonte: Autor, 2025.

## 2.2 Bases de dados consultadas

Os artigos analisados nesta revisão foram obtidos por meio de uma busca sistemática conduzida nas bases de dados ScienceDirect (SD) e Web of Science (WS), ambas amplamente reconhecidas pela abrangência e relevância no meio científico. Essas plataformas fornecem acesso a uma vasta coleção de publicações revisadas por pares, cobrindo disciplinas essenciais como química, engenharia, materiais e ciências ambientais, diretamente relacionadas ao tema da pesquisa.

A ScienceDirect, operada pela Elsevier, destaca-se por disponibilizar mais de 16 milhões de artigos com foco em ciência, tecnologia, medicina e engenharia. Suas ferramentas avançadas de busca permitem a aplicação de filtros específicos que otimizam a seleção de estudos altamente relevantes. Por outro lado, a Web of Science, gerida pela Clarivate, é valorizada por sua inclusão de publicações de alto impacto e boas métricas, que ajudam a avaliar a qualidade dos artigos.

## 2.3 Palavras-chave e estratégia de busca

A escolha criteriosa de palavras-chave e a definição de uma estratégia de busca robusta são etapas essenciais em revisões bibliográficas sistemáticas. Esses elementos determinam a eficácia na identificação de estudos relevantes e na construção de *strings* de busca otimizadas para bases de dados acadêmicas (Harari et al., 2020). Com base nessa estratégia, o uso de operadores booleanos e ferramentas avançadas torna-se fundamental para organizar os termos de busca de maneira lógica e estratégica, garantindo maior precisão e abrangência nos resultados (Bramer et al., 2017).

A função principal dos operadores booleanos é estruturar a lógica das buscas em bases de dados acadêmicas, promovendo maior precisão e abrangência na identificação de estudos relevantes. Os operadores booleanos, como AND, OR e NOT, são fundamentais para refinar e controlar a recuperação de informações em revisões sistemáticas, garantindo que os documentos recuperados sejam relevantes e verificáveis (Alharbi; Stevenson, 2020). Além disso, a utilização de operadores booleanos pode reduzir o número total de documentos recuperados, ao mesmo tempo em que aumenta a quantidade de documentos relevantes identificados, o que representa uma economia significativa de esforço para os revisores. A capacidade de combinar termos de busca de forma lógica permite uma seleção mais precisa e

abrangente de estudos, essencial para a validade e poder explicativo das revisões (Gusenbauer; Haddaway, 2020).

Os operadores booleanos básicos (AND, OR, NOT) definem relações entre termos de busca, restringindo ou ampliando resultados, enquanto ferramentas como aspas, parênteses, truncagem (\*), operadores específicos e de intervalo ([ ]) refinam as buscas, permitindo maior precisão e abrangência. É importante ressaltar que nem todas as plataformas de busca oferecem suporte a todos os operadores, o que exige atenção do pesquisador para compreender as particularidades de cada base de dados. Logo abaixo, é apresentada a tabela 2 com o resumo dos operadores e suas funcionalidades, facilitando a consulta e o planejamento de strings de busca robustas e eficazes.

Tabela 2 - Guia de uso de operadores booleanos

<i>Operador</i>	<i>Descrição</i>	<i>Exemplo de Uso</i>	<i>Resultados Retornados</i>
AND	Recupera documentos que contenham todos os termos.	tratamento AND água	Documentos que mencionam ambos os termos: 'tratamento' e 'água'.
OR	Recupera documentos que contenham qualquer um dos termos.	filtração OR purificação	Documentos que contenham 'filtração' ou 'purificação' (ou ambos).
NOT	Exclui documentos que contenham o termo indesejado.	tratamento NOT esgoto	Documentos que mencionem 'tratamento', mas que não incluam 'esgoto'.
" "	Busca por uma frase exata.	"purificação da água"	Documentos que contenham exatamente a expressão 'purificação da água'.
()	Agrupar termos para combinar operadores de forma lógica.	(filtração OR purificação) AND (água OR resíduos)	Documentos que mencionem 'filtração' ou 'purificação' e também 'água' ou 'resíduos'.

*	Substitui qualquer número de caracteres no final de um termo (truncagem).	trat*	Documentos com variações como 'tratamento', 'tratar', 'tratado', entre outros.
SAME	Localiza termos dentro de uma mesma seção ou campo.	tratamento SAME água	Documentos onde 'tratamento' e 'água' aparecem na mesma seção (ex.: resumo, título, parágrafo).
[ ]	Define um intervalo de valores numéricos (ex.: anos).	YEAR:[2015 TO 2025]	Documentos publicados entre os anos 2015 e 2025.
TITLE()	Restringe a busca a um campo específico (ex.: título).	TITLE("tratamento de água")	Documentos cujo título contenha 'tratamento de água'.

Fonte: Adaptado, (Alharbi; Stevenson, 2020).

A busca pelos artigos foi conduzida em duas grandes bases de dados científicas, Science Direct e Web of Science. As seguintes *strings* de busca foram utilizadas para identificar os estudos relevantes (Tabela 3).

Tabela 3 – *Strings* utilizadas para cada base

<b>Base de dados</b>	<b>String</b>
Science Direct <sup>1</sup>	("photocatalysis" OR "photocatalytic") AND ("dye") AND ("titanium dioxide" OR "TiO <sub>2</sub> ") AND ("supported" OR "immobilized") NOT ("review")
Web of Science	("photocatalysis" OR "photocatalytic") AND ("water treatment") AND ("dye") AND ("titanium dioxide" OR "TiO <sub>2</sub> ") AND ("supported" OR "immobilized") NOT ("review")

Fonte: Autor, 2025.

<sup>1</sup> Limitada a no máximo 8 palavras-chave.

A busca foi limitada aos artigos publicados entre 2020 e 2025, utilizando filtros já provenientes das ferramentas de pesquisa para restringir os resultados às áreas de Ciência dos Materiais, Engenharias e Química (Science Direct).

Após a conclusão da primeira etapa da pesquisa, foi conduzida uma segunda fase de refinamento utilizando ferramentas especializadas em revisão bibliográfica. Entre essas ferramentas, destaca-se o RAYYAN, um software baseado em *machine learning* projetado para auxiliar na realização de revisões sistemáticas (Ouzzani et al., 2016). Essa plataforma facilita o processo de triagem e seleção de artigos, permitindo a identificação mais precisa e eficiente de estudos alinhados ao tema central da pesquisa.

Entre as principais funcionalidades do RAYYAN, destaca-se a criação de filtros personalizados com o uso de palavras-chave, que facilitam o processo de inclusão e exclusão de artigos. Além disso, a plataforma permite analisar a frequência dessas palavras nos resumos dos artigos selecionados, possibilitando a visualização detalhada de sua ocorrência em centenas de estudos. Essa abordagem otimiza a triagem e garante maior precisão na seleção dos materiais mais relevantes para a pesquisa.

Para o refinamento dos artigos na segunda etapa, foram selecionados os artigos que tinham, em seu resumo, as palavras-chave “*titanium dioxide*”, “ $\text{TiO}_2$ ”, “*methylene blue*”, “*supported*” ou “*fixed*”.

Para a análise dos artigos da primeira etapa, foram criados filtros específicos para verificar alguns termos comuns dos artigos associados às *strings* de pesquisa descritas anteriormente (Tabela 4).

Tabela 4 – Palavras-chave utilizadas para criação dos filtros específicos

<i>CLASSE</i>	<i>Termos</i>
CORANTES	<p><i>Methylene Blue (MB)</i> – Azul de Metileno</p> <p><i>Rhodamine B (RhB)</i> – Rodamina B</p> <p><i>Methyl Orange (MO)</i> – Alaranjado de Metila</p> <p><i>Congo Red (CR)</i> – Vermelho de Congo</p> <p><i>Crystal Violet (CV)</i> – Violeta de Cristal</p> <p><i>Malachite Green (MG)</i> – Verde de Malaquita</p> <p><i>Rhodamine 6G (R6G)</i> – Rodamina 6G</p> <p><i>Methyl Violet (MV)</i> – Violeta de Metila</p> <p><i>Methyl Green (MG)</i> – Verde de Metila</p>

	<p><i>Neutral Red (NR)</i> – Vermelho Neutro</p> <p><i>Alizarin Yellow (AY)</i> – Amarelo de Alizarina</p> <p><i>Reactive Yellow (RY)</i> – Amarelo Reativo</p> <p><i>Acid Yellow 36 (AY36)</i> – Amarelo Ácido 36</p> <p><i>Acid Red 1 (AR1)</i> – Vermelho Ácido 1</p> <p><i>Quinoline Yellow (QY)</i> – Amarelo de Quinolina</p>
TIPOS DE SUPORTE	<p><i>Beads</i> – Esferas</p> <p><i>Plates</i> – Placas</p> <p><i>Films</i> – Filmes</p> <p><i>Mesoporous Silica (MS)</i> – Sílica Mesoporosa</p> <p><i>Carbon Nanotubes (CNTs)</i> – Nanotubos de Carbono</p> <p><i>Zeolites</i> – Zeólitas</p> <p><i>Nanofibers (NFs)</i> – Nanofibras</p> <p><i>Fibers</i> – Fibras</p> <p><i>Activated Carbon (AC)</i> – Carvão Ativado</p>
TIPOS DE FOTOCATALISADORES EM CONJUNTO COM $\text{TIO}_2$	<p><i>Zinc Oxide (ZnO)</i> – Óxido de Zinco</p> <p><i>Graphitic Carbon Nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)</i> – Nitreto de Carbono Grafítico</p> <p><i>Bismuth Vanadate (BiVO<sub>4</sub>)</i> – Vanadato de Bismuto</p> <p><i>Cadmium Sulfide (CdS)</i> – Sulfeto de Cádmio</p> <p><i>Tungsten Trioxide (WO<sub>3</sub>)</i> – Trióxido de Tungstênio</p> <p><i>Hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</i> – Hematita (Óxido de Ferro III)</p>
CARACTERIZAÇÕES	<p><i>X-ray Diffraction (XRD)</i> – Difração de Raios X</p> <p><i>Scanning Electron Microscopy (SEM)</i> – Microscopia Eletrônica de Varredura</p> <p><i>Transmission Electron Microscopy (TEM)</i> – Microscopia Eletrônica de Transmissão</p> <p><i>Brunauer-Emmett-Teller (BET)</i> – Caracterização de Área Superficial Específica</p> <p><i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS ou EDX)</i> – Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia</p>

	<p><i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (<b>FTIR</b>) – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier</p> <p><i>Photoluminescence</i> (<b>PL</b>) – Fotoluminescência</p> <p><i>Energy Dispersive X-ray Analysis</i> (<b>EDS ou EDX</b>) – Análise de Raios X por Dispersão de Energia (<i>sinônimo de EDS</i>)</p> <p><i>Field Emission Scanning Electron Microscopy</i> (<b>FE-SEM</b>) – Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo</p> <p><i>Diffuse Reflectance Spectroscopy</i> (<b>DRS</b>) – Espectroscopia de Reflectância Difusa</p> <p><i>High-Resolution Transmission Electron Microscopy</i> (<b>HRTEM</b>) – Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução</p> <p><i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> (<b>XPS</b>) – Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X</p> <p><i>Raman Spectroscopy</i> (<b>Raman</b>) – Espectroscopia Raman</p> <p><i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> (<b>EIS</b>) – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica</p>
--	---

Fonte: Autor, 2025.

No RAYYAN, a possibilidade de obter a quantidade de ocorrências de palavras encontradas fornece informações relevantes sobre o estado da arte da pesquisa em foco. Por esse motivo, antes do refinamento, foi realizada a quantificação dessas palavras no conjunto total de artigos fornecidos pelas ferramentas de busca.

## 2.4 Processo de seleção

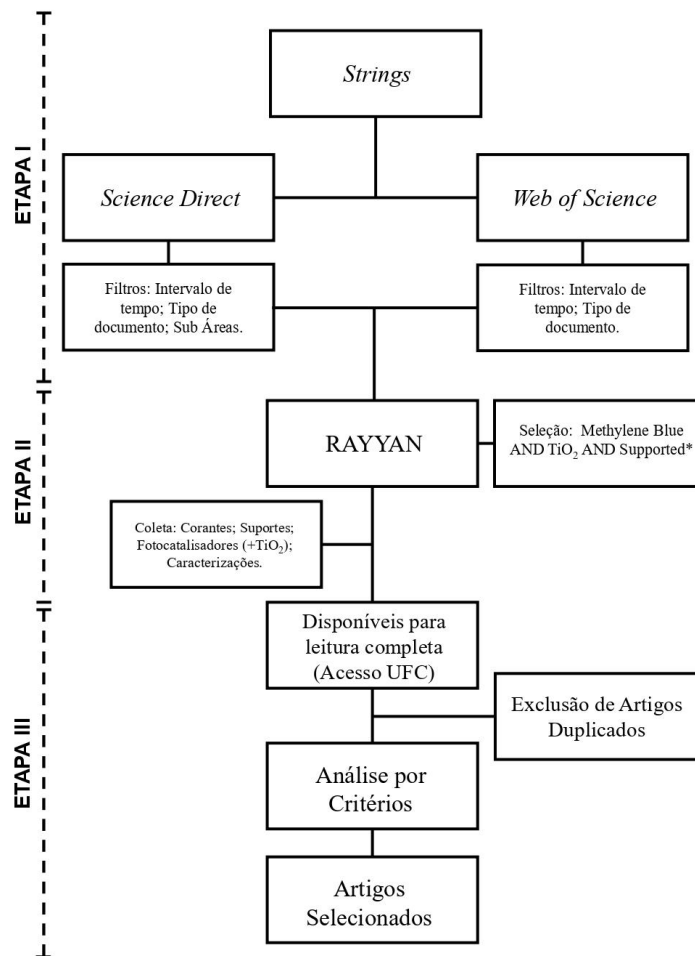
O processo de seleção dos artigos foi conduzido de forma estruturada para assegurar a identificação de estudos relevantes. Primeiramente, realizaram-se buscas nas bases de dados Science Direct e Web of Science, com a aplicação de filtros que incluíam intervalo de tempo,

tipo de documento (como revisão, pesquisa e livro) e subáreas específicas, no caso da Science Direct.

Para baixar, gerenciar e organizar as referências utilizadas na análise, foi adotado o formato .RIS, amplamente reconhecido no meio acadêmico como uma ferramenta eficiente para o intercâmbio de informações bibliográficas. Este formato permite a exportação e importação de dados bibliográficos entre diferentes bases de dados e softwares de gerenciamento, como Mendeley, Zotero e EndNote, garantindo maior praticidade e precisão no manejo das referências. Os arquivos .RIS apresentam uma estrutura simples baseada em etiquetas padronizadas que identificam informações como autores, título, ano de publicação, periódico, DOI e palavras-chave. Essa padronização facilitou o registro e a consulta das fontes, contribuindo para a organização sistemática das informações coletadas e para a rastreabilidade dos dados utilizados na revisão bibliográfica.

Após a etapa 1, os artigos foram importados para a plataforma RAYYAN, onde foi realizada uma filtragem detalhada com palavras-chave, como Azul de Metileno, Dióxido de Titânio, Suportes, e seus respectivos sinônimos. Os artigos filtrados foram aqueles que se verificou a regra AND para todos esses termos. Os documentos selecionados foram então avaliados quanto à disponibilidade para leitura completa, levando em consideração limitações de acesso às quais a universidade não possui acesso. Nesse ponto, também foram eliminadas as duplicatas identificadas entre os resultados. Ainda no RAYYAN, realizou-se a quantificação de artigos com foco em corantes, suportes, fotocatalisadores (associados ao  $\text{TiO}_2$ ) e caracterizações específicas, conforme os critérios estabelecidos na pesquisa. Por fim, os artigos que atenderam aos critérios de inclusão foram selecionados para leitura completa e análise detalhada, compondo o conjunto final de estudos utilizados no trabalho. Como detalhado no fluxograma abaixo (Figura 1).

Figura 1- Fluxograma utilizado na obtenção e refinamento dos artigos



Fonte: Autor, 2025.

## 2.5 Síntese dos dados

A análise dos artigos selecionados foi conduzida de forma individual, seguindo uma abordagem sistemática usual de revisões bibliográficas. Os dados relevantes de cada estudo foram extraídos e organizados em uma tabela abrangente, permitindo uma síntese clara e estruturada das informações. Os critérios analisados incluíram o tipo de fotocatalisador utilizado, os poluentes investigados, o tipo de reator empregado, a fonte e a potência da luz aplicada, as concentrações do fotocatalisador e do poluente, o fluxo do sistema (quando contínuo) e a eficiência de degradação do azul de metileno. Nos casos em que uma dessas informações não estava disponível no artigo, o símbolo "-" foi registrado na tabela para indicar a ausência do dado ou sua falta de clareza. Essa sistematização não apenas facilitou a

comparação entre os estudos, mas também permitiu identificar tendências, lacunas e padrões relevantes no campo de pesquisa.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 Refinamento de artigos

Os artigos foram baixados seguindo a metodologia previamente estabelecida. Durante o processo, observou-se diferenças relevantes entre as plataformas utilizadas. Na WS, o limite para termos em uma *string* de busca é de 15, enquanto na SD esse limite é reduzido para 8 termos, o que exige maior concisão na formulação das buscas. Por outro lado, a SD oferece filtros específicos para subáreas, uma funcionalidade que contribui para a seleção de artigos mais alinhados ao tema de interesse, aumentando a precisão dos resultados obtidos (Tabela 5).

Tabela 5 – Primeira etapa de obtenção dos artigos

<i>Etapa 1 (Science Direct) – 01/10/2024</i>	<i>Número de Artigos</i>
<i>Strings</i>	3180
2020-2025	1361
Artigos de Pesquisa	864
Subáreas	<b>765</b>

<i>Etapa 1 (Web of Science) – 01/10/2024</i>	<i>Número de Artigos</i>
Strings	5696
2020-2025	1845
Artigos de Pesquisa	<b>1839</b>

Fonte: Autor, 2025.

Outro ponto importante a considerar é o processo de exportação dos artigos encontrados. Na WS, há ferramentas que permitem a compilação de todos os artigos recuperados em uma única etapa, exportando-os diretamente no formato .RIS, o que facilita a organização e análise dos dados. Já na SD, a exportação é limitada a lotes de até 100 artigos

por vez, exigindo mais tempo e esforço do pesquisador para consolidar toda a amostra em casos de buscas extensas.

Além disso, a WS oferece a opção de salvar artigos em uma biblioteca individual dentro da própria plataforma. Essa funcionalidade é especialmente útil para pesquisas com múltiplos objetivos ou etapas, permitindo que o pesquisador organize os artigos de forma personalizada e otimizada para diferentes finalidades.

Após a obtenção dos artigos, eles foram exportados para a plataforma RAYYAN, onde foram criadas revisões sistemáticas separadas para cada base de dados utilizada. Essa organização visou facilitar a extração de dados e a comparação entre os resultados obtidos nas duas plataformas (Tabela 6).

Para otimizar o processo de análise, foram desenvolvidos filtros específicos que contemplavam variações terminológicas de termos-chave. Por exemplo, "TiO<sub>2</sub>" incluiu variações como "Titanium dioxide", enquanto "supported" abrangeu sinônimos como "impregnate" e outros relacionados. Da mesma forma, para azul de metileno, foram consideradas variações como "methylene blue", "MB" e termos associados.

Tabela 6 - Segunda etapa de obtenção dos artigos

<i>Etapa 2 (RAYYAN)</i>	<i>Número de Artigos</i>
Plataformas (SD + WS)	2604
Filtros específicos combinados (TiO <sub>2</sub> * AND Suporte* AND Azul de Metileno*) <sup>1</sup>	<b>71</b>

Fonte: Autor, 2025.

<sup>1</sup> Em inglês

Esses filtros específicos foram combinados com o operador booleano AND, garantindo que apenas os artigos que contivessem todos os três termos simultaneamente em seu título e/ou resumo fossem selecionados. Essa abordagem rigorosa assegurou que os artigos atendiam de forma precisa aos critérios de relevância estabelecidos para a revisão. A redução do total de artigos, de 2.604 para 71, pode ser justificada pela forma como as plataformas realizam as buscas, muitas vezes incluindo palavras presentes não apenas no título e resumo, mas também nas referências bibliográficas. Esse comportamento amplia consideravelmente o escopo inicial dos resultados, mas pode gerar um número significativo de artigos irrelevantes. Ao aplicar critérios mais específicos, como a presença simultânea de termos-chave no título

e/ou resumo, foi possível refinar os resultados e identificar apenas os estudos diretamente relacionados ao tema de interesse, garantindo maior precisão na seleção final.

Tabela 7 - Terceira etapa de obtenção dos artigos

<i>Etapa 3 (Final)</i>	<i>Número de Artigos</i>
Exclusão de artigos repetidos	67
Acesso pela universidade (UFC)	56
Analisados e aceito por critérios	37

Fonte: Autor, 2025.

Concluindo, a Etapa 3 corresponde à análise crítica dos artigos (Tabela 7), na qual é realizada uma leitura inicial para identificar possíveis desvios em relação aos critérios de inclusão previamente definidos. Durante essa etapa, os artigos selecionados em cada plataforma foram consolidados em um único conjunto. Nesse processo, identificaram-se repetições, que foram eliminadas, enquanto os demais artigos foram baixados conforme a disponibilidade de acesso fornecida pela universidade.

Após a análise final, o número total de artigos foi reduzido de 2.604 para 37. Revisões sistemáticas geralmente trabalham com um total de 40 a 150 artigos, dependendo da especificidade do tema e do estado da arte. Caso as informações disponíveis sejam insuficientes, recomenda-se retornar às etapas iniciais e incluir novos termos identificados nos artigos selecionados, ampliando o escopo da busca.

Para esta revisão, optou-se por analisar os 37 artigos selecionados em profundidade, identificando seus principais pontos e avaliando como suas contribuições podem orientar futuras pesquisas experimentais no campo.

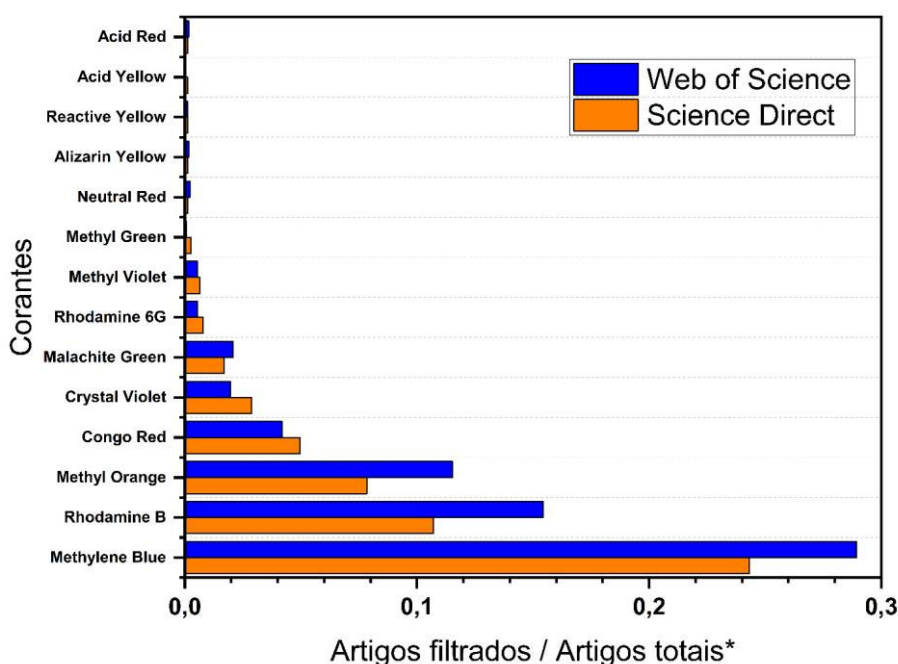
### **3.2 Análise de palavras-chaves no RAYYAN**

Uma maneira eficaz de identificar os principais termos relacionados aos presentes nas strings de busca é analisar a frequência com que esses termos aparecem nos títulos e resumos dos artigos. Por exemplo, para uma pesquisa que inclua o termo "dye" (corante), é possível identificar os corantes mais comuns ao adicionar filtros específicos com seus nomes, como Azul de Metileno, Alaranjado de Metila, Cristal Violeta, entre outros. A análise da frequência com que esses termos aparecem nos resultados fornece uma medida da popularidade e relevância desses corantes em estudos que atendem aos critérios estabelecidos pela *string* de

busca. Essa abordagem permite compreender melhor as tendências na área de pesquisa e refinar os termos utilizados para alcançar resultados mais específicos.

Foram analisados pontos-chave como os tipos de corantes e fotocatalisadores utilizados (relacionados ao  $\text{TiO}_2$ ). Para cada ponto-chave, foi criado um gráfico de frequência normalizada, calculado pela razão entre o número de artigos filtrados e o total de artigos disponíveis na plataforma de pesquisa. Esses gráficos identificaram os termos de maior frequência, evidenciando padrões relevantes na literatura.

Gráfico 1 – Distribuição da frequência de corantes em artigos por base de dados.

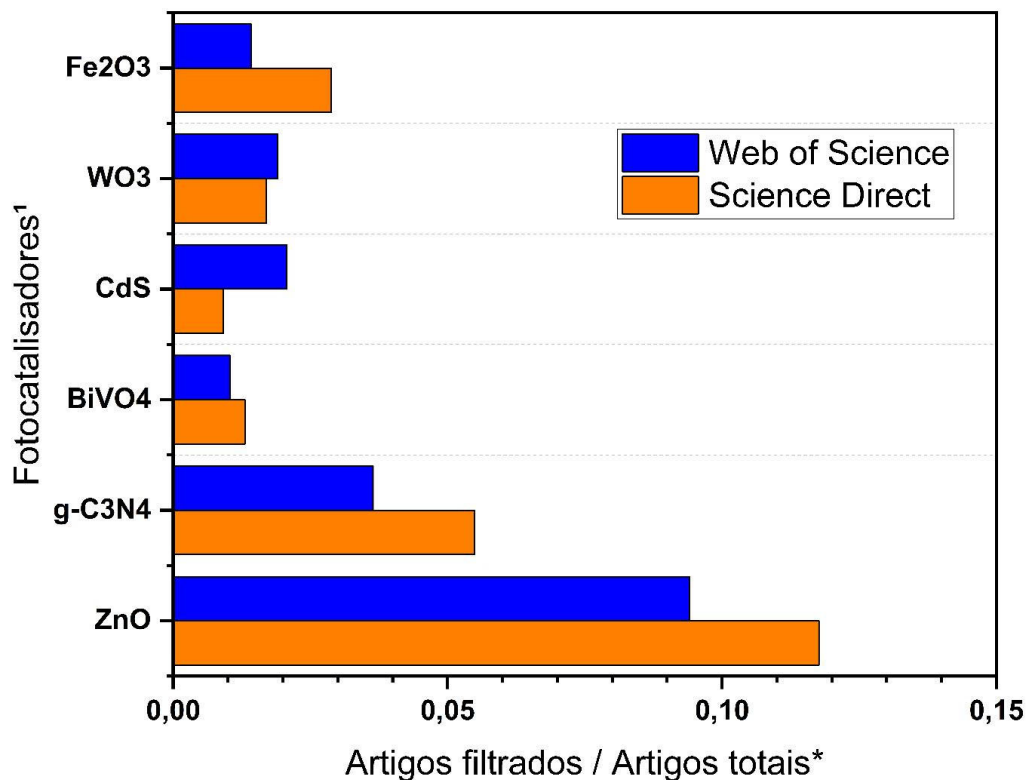


Fonte: Autor, 2025.

O gráfico 1 que apresenta os corantes destaca o Azul de Metileno como o mais utilizado em estudos de fotocatalise em ambas as bases de dados (Web of Science e Science Direct). Sua ampla adoção deve-se à estabilidade química, facilidade de detecção espectrofotométrica e capacidade de atuar como composto modelo em processos de degradação de poluentes. Outros corantes que também se destacam são a Rodamina B, o Alaranjado de Metila e o Vermelho de Congo, que frequentemente aparecem em estudos devido às suas propriedades químicas específicas, permitindo avaliar diferentes aspectos dos processos fotocatalíticos. Por outro lado, corantes como o Vermelho Ácido, Amarelo Ácido e Vermelho

Neutro apresentam frequência significativamente menor, o que pode indicar um interesse restrito ou baixa aplicabilidade para testes de fotocatalise.

Gráfico 2 – Distribuição da frequência de fotocatalisadores em artigos por base de dados.



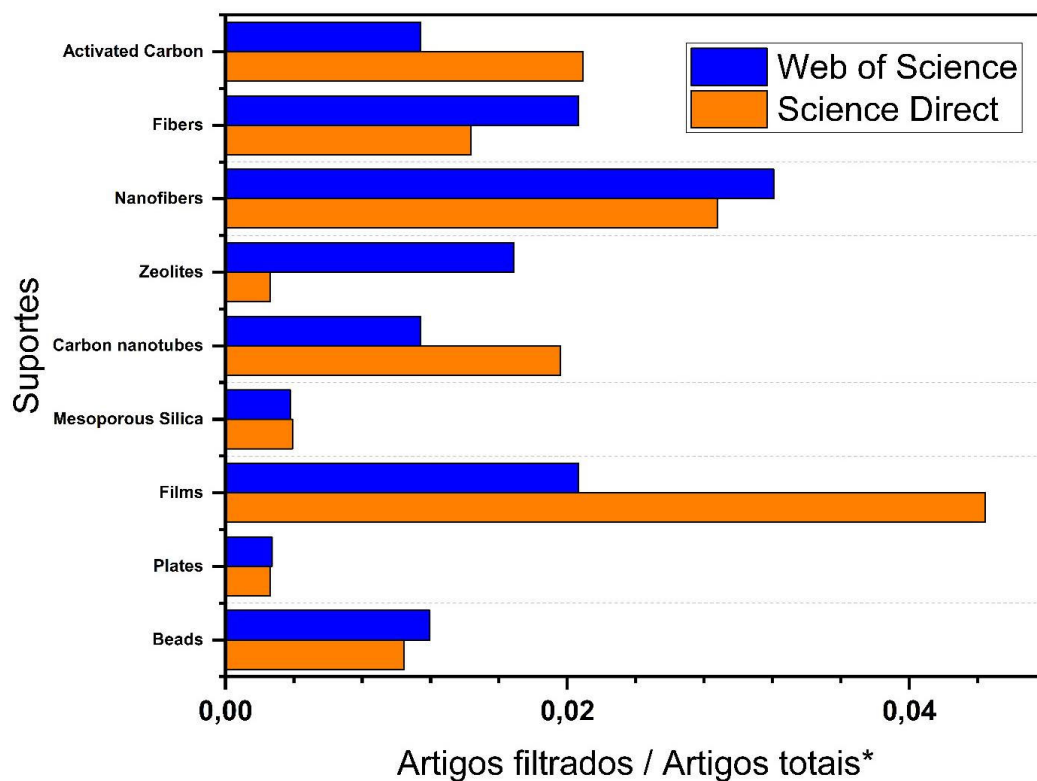
<sup>1</sup>Associados ao TiO<sub>2</sub>

Fonte: Autor, 2025.

O gráfico 2 sobre os fotocatalisadores destaca o Óxido de Zinco (ZnO) e o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Nitreto de Carbono Grafítico) como as alternativas mais exploradas em estudos de fotocatalise com TiO<sub>2</sub>. O ZnO é amplamente estudado devido à sua alta atividade fotocatalítica sob luz UV e ao seu potencial para aplicações em larga escala, sendo uma alternativa eficiente comparável ao TiO<sub>2</sub>, em função de suas propriedades eletrônicas, como os potenciais das bandas de valência e condução e a energia de *band-gap* (Nemiwal; Zhang; Kumar, 2021). Por outro lado, o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se destaca pela capacidade de ativação sob luz visível, atributo diretamente relacionado à sua estrutura eletrônica, tornando-se uma opção promissora para atender à crescente demanda por tecnologias energeticamente mais eficientes (Alaghmandfard; Ghandi, 2022).

Materiais como o Vanadato de Bismuto ( $\text{BiVO}_4$ ) e o Trióxido de Tungstênio ( $\text{WO}_3$ ) aparecem com frequência moderada, indicando seu uso em contextos específicos de fotocatalise devido a propriedades promissoras (Batoool et al., 2021). Por outro lado, fotocatalisadores como o Óxido de Ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e o Sulfeto de Cádmio ( $\text{CdS}$ ) são menos recorrentes, o que pode ser explicado por limitações como baixa estabilidade química ou alta taxa de recombinação de pares elétron-buraco (Wang et al., 2021).

Gráfico 3 - Distribuição da frequência de suportes em artigos por base de dados.



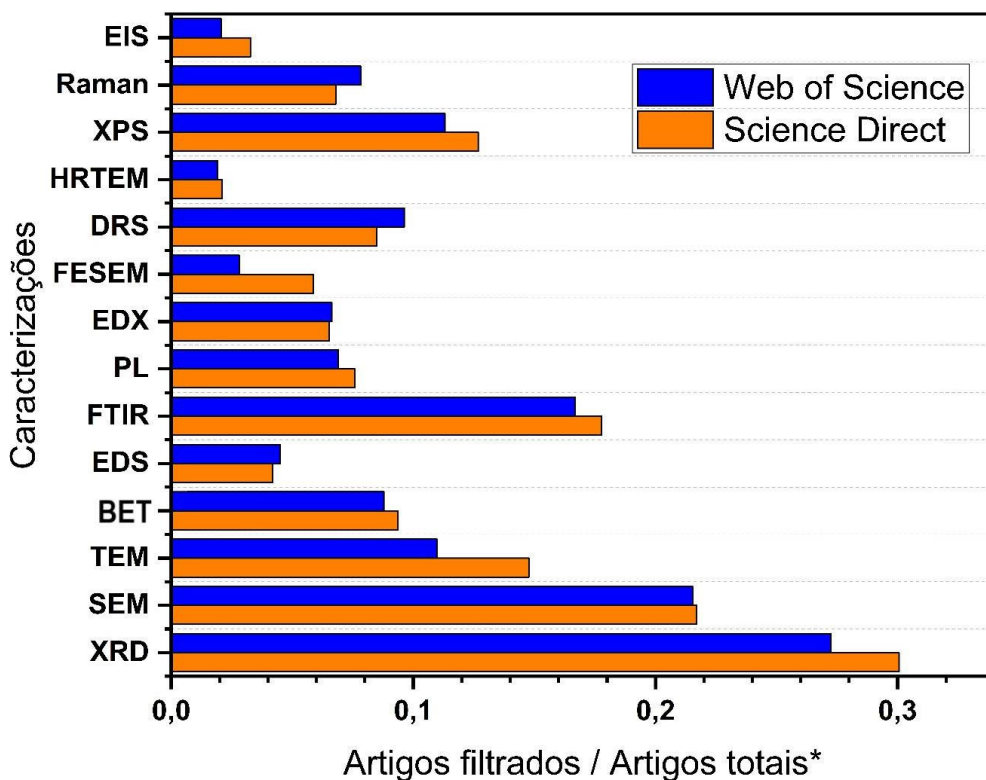
Fonte: Autor, 2025.

Palavras associadas a meios suportes, como "beads" (esferas) e "plate" (placa), também foram incluídas na análise. Além disso, as principais técnicas de caracterização mencionadas nos artigos foram verificadas e representadas graficamente, destacando aquelas mais utilizadas. Esse mapeamento é fundamental para o planejamento de estudos experimentais futuros, garantindo que as metodologias empregadas estejam alinhadas com o estado da arte e permitindo a obtenção de informações comparáveis e relevantes.

No gráfico 3 relacionado aos suportes, observa-se que os filmes se destacam como o formato mais utilizado. Isso indica que os filmes são amplamente preferidos para a

imobilização do  $\text{TiO}_2$  devido à sua facilidade de aplicação prática em sistemas fotocatalíticos. Outros tipos de suporte, como nanofibras, fibras e carbono ativado, também são bastante explorados, refletindo o interesse em materiais com alta área superficial, que podem melhorar o desempenho fotocatalítico. Suportes como zeólitas e nanotubos de carbono aparecem em menor proporção, sugerindo um uso mais específico.

Gráfico 4 – Distribuição da frequência de caracterizações em artigos por base de dados.



Fonte: Autor, 2025.

O gráfico 4 é referente às técnicas de caracterização, observa-se que a Difração de Raios X (*XRD*) e a Microscopia Eletrônica de Varredura (*SEM*) são as mais utilizadas, com proporções próximas a 0,3. Essas técnicas são amplamente empregadas para análise estrutural e morfológica do  $\text{TiO}_2$  suportado. Além disso, técnicas como *BET*, utilizada para determinar a área superficial específica e a porosidade dos materiais, e *FTIR*, empregada na identificação de grupos funcionais e interações químicas, também aparecem com alta frequência nos estudos de caracterização de fotocatalisadores. Métodos como Fotoluminescência (*PL*), Espectroscopia de Energia Dispersiva (*EDS*) e Espectroscopia Raman são utilizados de forma moderada, pois

fornecem informações específicas sobre defeitos, composição elementar e modos vibracionais, respectivamente. Por outro lado, técnicas mais especializadas, como a Microscopia de Transmissão de Alta Resolução (*HRTEM*) e a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (*EIS*), apresentam menor representatividade, o que sugere seu uso em estudos mais avançados ou focados.

### 3.3 Resumo dos artigos selecionados

A tabela 8 (Material suplementar I) é o resumo dos 37 artigos científicos sobre o uso de fotocatalise para degradação de poluentes orgânicos revelou avanços significativos na área. Esses estudos investigaram o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), da forma pura, em compósitos e materiais dopados, cada um com propriedades otimizadas para diferentes tipos de poluentes e condições experimentais. Além disso, foram examinadas variáveis críticas como o tipo de reator, a fonte de luz e a eficiência de degradação alcançada, permitindo uma compreensão detalhada das características que influenciam o desempenho dos processos fotocatalíticos.

Os artigos analisados destacaram a predominância dos reatores de batelada, que permitem controle rigoroso das variáveis experimentais e têm sido amplamente utilizados em pesquisas de laboratório. No entanto, os reatores de fluxo contínuo, embora menos frequentes, mostraram-se promissores por simular condições reais de operação. A escolha da fonte de luz também foi determinante: a luz UV foi amplamente empregada devido à sua capacidade de ativar fotocatalisadores ( $\text{TiO}_2$ ) de forma eficiente, enquanto a luz solar e solar simulada destacaram-se como alternativas sustentáveis para aplicações em larga escala.

### 3.4 Principais pontos analisados

#### 3.4.1 Modificações do Fotocatalisador

As modificações químicas e estruturais do  $\text{TiO}_2$  são uma abordagem central para aprimorar sua eficiência fotocatalítica, especialmente sob luz visível. A dopagem com metais ou não-metais é uma das estratégias mais comuns para esse fim, pois altera a estrutura eletrônica do material, modificando os potenciais das bandas de valência e condução. A incorporação de dopantes metálicos, como Fe, Cu e Ag, introduz estados eletrônicos intermediários dentro do *band-gap*, facilitando a absorção de comprimentos de onda mais longos e ampliando a resposta do material ao espectro solar (ABBAD et al., 2020; PAVA-GÓMEZ et al., 2021; SONMEZ;

BASER; GEL, 2022). Já a dopagem com não-metals, como N, C e S, provoca um deslocamento da banda de valência devido à sobreposição dos orbitais do dopante com os orbitais do oxigênio, resultando em um estreitamento do *band-gap* (JIN et al., 2023b).

Estudos como o de Sharma et al. (2023) mostram que a dopagem com prata (Ag) aumenta significativamente a eficiência do TiO<sub>2</sub>, resultando em 98% de degradação do azul de metileno em apenas 45 minutos sob luz visível. De forma similar, Jaramillo-Fierro et al. (2021) demonstraram que a dopagem com lantânio (La), em combinação com ZnTiO<sub>3</sub>, otimiza a fotoatividade do material sob luz solar, oferecendo uma solução sustentável para aplicações reais. Além disso, a dopagem com cobre, como descrito por Pava-Gómez et al. (2021), proporciona um aumento significativo na absorção de luz visível, particularmente em filmes finos suportados em substratos como LDPE.

Outra estratégia promissora é a formação de heterojunções entre semicondutores. Yusuff et al. (2022) combinaram ZnO e TiO<sub>2</sub> e Termita como suporte, criando um material com menor energia de band gap e maior eficiência fotocatalítica sob luz solar simulada. Jayasinghe et al. (2022) apresentaram avanços semelhantes ao combinarem TiO<sub>2</sub> com óxido de zircônio (ZrO<sub>2</sub>) e óxido de grafeno reduzido (rGO), o que melhorou a separação de cargas e a mobilidade eletrônica, ampliando sua eficiência fotocatalítica. Hasan et al. (2020) relataram que um compósito de TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> e grafeno gera uma sinergia que resulta em maior atividade fotocatalítica sob luz visível.

Por fim, materiais híbridos multifuncionais também têm recebido atenção devido ao seu potencial para integrar diferentes propriedades em um único sistema. Jin et al. (2023b) destacaram a combinação de TiO<sub>2</sub> dopado com carbono (C) e nitrogênio (N), utilizando borra de café como fonte de carbono, resultando em alta eficiência fotocatalítica e sustentabilidade. Já Jin et al. (2023a) desenvolveram uma superestrutura funcionalizada com polifenóis, que combina propriedades magnéticas para fácil recuperação com alta capacidade de adsorção e fotocatalise, demonstrando o potencial de aplicações práticas em larga escala.

### **3.4.2 Meio suporte**

Os suportes desempenham um papel fundamental na eficiência dos sistemas fotocatalíticos, influenciando diretamente a estabilidade estrutural, a área superficial e a capacidade de adsorção do TiO<sub>2</sub>. Esses suportes podem ser classificados em três categorias principais: naturais, porosos e híbridos, cada uma apresentando vantagens específicas.

Entre os suportes naturais, destacam-se as conchas marinhas, que além de promoverem a sustentabilidade, adicionam elementos benéficos como sódio e enxofre ao sistema, melhorando a absorção de luz e a eficiência fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  (Wang et al., 2020a). Jaramillo-Fierro et al. (2020) utilizaram argilas equatorianas e terra diatomácea, valorizando sua abundância, baixo custo e alta área superficial. De forma semelhante, Yusuff et al. (2022) empregaram termiteiros silicosos, aproveitando recursos locais sustentáveis.

Os suportes porosos e estruturados oferecem benefícios adicionais significativos. Materiais mesoporosos como SBA-15 têm se mostrado eficazes na dispersão do  $\text{TiO}_2$  e de dopantes metálicos, otimizando a adsorção de poluentes e reduzindo a recombinação de cargas (Göl; Akbay, 2023). Da mesma forma, zeólitas como Na-13X, destacadas por Odabaşı e Ceylan (2023), aumentam a adsorção de compostos como o azul de metileno, evidenciando o impacto da estrutura porosa na eficiência fotocatalítica.

Por fim, as membranas híbridas representam uma solução promissora para sistemas contínuos. Berger et al. (2020) utilizaram membranas cerâmicas revestidas com  $\text{TiO}_2$  por deposição de camadas atômicas (DCA), otimizando a uniformidade do material ativo e facilitando a recuperação do fotocatalisador. Tian et al. (2024) exploraram o crescimento *in situ* de  $\text{TiO}_2$  em filmes de PVDF, combinando alta estabilidade com eficiência na degradação de corantes. Já Shehab et al. (2022) desenvolveram nanofios de  $\text{TiO}_2$  em membranas híbridas autossustentadas, destacando sua aplicabilidade em sistemas avançados.

### ***3.4.3 Eficiência na Degradação do Azul de Metileno***

Estudos recentes mostram altas taxas de remoção do AM, que variam conforme o tipo de fotocatalisador, suporte e condições de iluminação. Por exemplo, Sharma et al. (2023) alcançaram 98% de remoção em 45 minutos sob luz visível, enquanto Wang et al. (2020a) reportaram 100% de degradação em 140 minutos utilizando  $\text{TiO}_2$  suportado em conchas marinhas sob luz solar. Moura et al. (2022) relataram 97% de remoção com  $\text{TiO}_2$  suportado em  $\text{Si@Fe}$  sob luz solar, destacando o uso de suportes magnéticos para facilitar a recuperação do fotocatalisador. Já Jin et al. (2023b) alcançaram 96,9% de remoção em 45 minutos utilizando um catalisador dopado com C e N, suportado em carbono derivado de borra de café.

O uso de luz solar ou visível como fonte primária de irradiação tem sido uma tendência crescente devido ao seu potencial de escalabilidade industrial. Hasan et al. (2020) e Wang et al. (2020a) destacaram níveis elevados de eficiência catalítica sob luz solar, reforçando sua viabilidade em aplicações sustentáveis.

Além disso, processos multifuncionais ampliam as possibilidades da fotocatalise. Saepurahman et al. (2023) combinaram a degradação do azul de metileno com a desinfecção de *Escherichia coli*, utilizando  $\text{TiO}_2$  dopado com tungstênio em fibra de vidro. Jiménez-Relinque et al. (2022) demonstraram um processo sinérgico que combina fotocatalise e adsorção, utilizando escória de aço inoxidável como suporte. Esses processos oferecem soluções inovadoras para a remoção de poluentes em sistemas avançados de tratamento.

#### 4 CONCLUSÕES

A revisão sistemática analisou artigos que investigam o uso de  $\text{TiO}_2$  em diferentes meios de suporte para a degradação de azul de metileno, com foco em avaliar a eficiência fotocatalítica e as condições experimentais. Os estudos destacaram que modificações no  $\text{TiO}_2$ , como dopagens e combinações com óxido de grafeno, resultaram em eficácias de degradação superiores a 96,9%, evidenciando o papel das modificações estruturais na otimização do desempenho. Meios de suporte, como argilas, zeólitas, membranas e resíduos naturais, foram amplamente explorados, demonstrando sua importância para a estabilidade e a dispersão do fotocatalisador.

Reatores de batelada foram os mais utilizados, oferecendo maior controle experimental e eficiência de até 100% em condições otimizadas. Reatores de fluxo contínuo, embora menos frequentes, mostraram potencial para aplicações industriais ao simular condições reais. A luz UV predominou como fonte de ativação do  $\text{TiO}_2$  devido à sua alta eficiência, enquanto a luz solar, com resultados próximos, destacou-se como uma alternativa sustentável.

Fatores experimentais, como a concentração inicial do azul de metileno e a dosagem de fotocatalisador, foram determinantes para o desempenho dos processos, com muitas configurações alcançando degradações superiores a 90%. Os resultados reforçam que o uso de suportes inovadores, como materiais reciclados e híbridos, contribui para maior sustentabilidade e viabilidade prática.

As técnicas de caracterização, como *XRD*, *SEM*, *BET* e *FTIR*, foram amplamente utilizadas para analisar as propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e químicas do  $\text{TiO}_2$  suportado, enquanto métodos como *PL*, *EDS* e *Raman* tiveram uma frequência moderada. Técnicas mais avançadas, como *HRTEM* e *EIS*, tiveram menor uso, sendo aplicadas em estudos específicos.

Entre os corantes investigados, foi constatado que o azul de metileno é amplamente utilizado, devido à sua estabilidade química, facilidade de detecção espectrofotométrica e relevância como composto modelo para estudos fotocatalíticos. Outros corantes, como Rodamina B, Alaranjado de Metila e Vermelho de Congo, também foram frequentes, enquanto compostos como Vermelho Ácido, Amarelo Ácido e Vermelho Neutro apresentaram menor representatividade.

Apesar dos progressos, desafios significativos permanecem. A estabilidade a longo prazo dos fotocatalisadores, a recuperação eficiente e a mitigação de subprodutos tóxicos continuam a demandar atenção. Além disso, a adaptação de sistemas contínuos e o escalonamento industrial são essenciais para viabilizar a aplicação prática em larga escala.

A integração de avanços em ciência de materiais, engenharia e sustentabilidade tem impulsionado a fotocatalise como uma ferramenta indispensável no combate à poluição hídrica. O desenvolvimento de novas estratégias integradas, focadas na superação das limitações existentes, promete consolidar essa tecnologia como uma solução inovadora, prática e sustentável para os desafios do século XXI.

## MATÉRIAL SUPLEMENTAR I

Tabela 8 – Resumo dos artigos selecionados para revisão

<i>Artigo Fonte</i>	<i>Fotocatalisador</i>	<i>Poluente(s)</i>	<i>Tipo de reator</i>	<i>Fonte de luz</i>	<i>Potência</i>	<i>[cat]</i>	<i>Fluxo*</i>	<i>C<sub>0</sub>(MB)</i>	<i>Degradação</i>
(Cabezuelo et al., 2023)	SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> composite	Methylene Blue (MB), Fenol	Luzchem photoreactor (contínuo)	UV 352 nm	8 W/3x8 mW cm <sup>-2</sup>	17,5 mg.mL <sup>-1</sup>	20 mL.min <sup>-1</sup>	1.5x10 <sup>-5</sup> M	MB: 80% em 30 min; 100% em 120 min
(Grao et al., 2020)	TiO <sub>2</sub> em malha de aço inoxidável	Methylene Blue, Methyl Orange, Rhodamine B	Reator com malha de aço inoxidável;	UV 365 nm	2x15 W/ 273W/m <sup>2</sup>	-	-	2 umol/L	MB: 18% ± 1.7% em 1 hora

MB: 94% em 24 horas	MB: 99% em 60 min	MB: 97% em 35 min (10% Ag)	MB: 98% em 120 min	MB: 82.6% em 2 horas	MB: 72.8% em 6 horas (vidro), 68.1% (LDPE)	MB: 99.25% em pH 12 após 110 min
30ppm	5mg.L <sup>-1</sup>	0,03 mg.L <sup>-1</sup>	10 ppm	3ppm	-	5 ppm
-	30 mL.min <sup>-1</sup>	-	-	-	20 mL.min <sup>-1</sup>	-
3%TiO <sub>2</sub> @Sup p	-	1g.L <sup>-1</sup>	1g.L <sup>-1</sup>	-	-	-
~580 W/m <sup>2</sup>	200 W	15 W	300 W	Não especificada	134.4 W/m <sup>2</sup> a 609.6 W/m <sup>2</sup>	30 W
Solar	UV-vis (Xe-Hg)	UV ( $\lambda = 365$ nm)	Xenônio	Solar	Solar	UV
Exposição ao sol em condições ao	Fotocatalítico em fluxo contínuo	Reator batelada	Reator batelada	Reator batelada	Fluxo superficial (semi-	Reator batelada
Methylene Blue (MB), Rhodamine B (RhB), Methyl	Methylene Blue, Serratina	Methylene Blue	Methylene Blue	Methylene Blue	Methylene Blue	Methylene Blue
TiO <sub>2</sub> incorporado em cimento de oxidlorato de magnésio	TiO <sub>2</sub> aerogel em nanocelulose bacteriana	TiO <sub>2</sub> dopado com prata em celulose (gel)	TiO <sub>2</sub> e ZnO em catalisador FCC	CQD/TiO <sub>2</sub> (Carbon Quantum Dots)	TiO <sub>2</sub> dopado com cobre em vidro	TiO <sub>2</sub> em Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Membranas)
(Rodríguez-Alfaro et al., 2024)	(Almeida da Silva et al., 2023)	(Abbad et al., 2020)	(Xu et al., 2021)	(Shilpa et al., 2023)	(Pava-Gómez et al., 2021)	(Phatapur, Hiremath, 2022)

MB: 98.3% em 120 min	MB: 95.4% em 480 min	MB: 99.9% após 90 min de irradiação	MB: 78.8% em pH 10 após 75 min	MB: 100% em 210 min	MB: 95% em 90 min	MB: 97.34% em 120 min
10 mg.L <sup>-1</sup>	10 mg.L <sup>-1</sup>	-	5 ppm	10ppm	200 mg.L <sup>-1</sup>	10 mg.L <sup>-1</sup>
-	-	-	-	-	-	-
0,4 g.L <sup>-1</sup>	4 cm <sup>2</sup>	0,5 g.L <sup>-1</sup>	0,2 g.L <sup>-1</sup>	0,2 mg.L <sup>-1</sup>	1 g.L <sup>-1</sup>	4 cm <sup>2</sup>
300-500 W	35 W	3 mW/cm <sup>2</sup>	125 W	-	150 W	35 W
Luz visível	UV ( $\lambda = 365$ nm)	UV-A	UV-vis (Vapor Mercúrio)	UV ( $\lambda = 365$ nm)	UV ( $\lambda = 365$ nm)	UV ( $\lambda = 365$ nm)
Fotoreator batelada	Fotoreator batelada	Fotoreator batelada	Reator batelada	Fotoreator batelada	Reator batelada	Reator batelada
Methylene Blue, Rhodamine B, Methyl Orange	Methylene Blue	Methylene Blue	Methylene Blue	Methylene Blue	Methylene Blue, Rhodamine B, Toluidine Blue	Methylene Blue
Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -GO/TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> NPs em membrana híbrida de PVDF	TiO <sub>2</sub> dopado com Sm <sup>3+</sup> e Eu <sup>3+</sup> em óxido de grafeno (GO)	CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> em grafeno	TiO <sub>2</sub> NPs de extrato de folhas de Erythrina variegata	TiO <sub>2</sub> funcionalizado com polifenóis e Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub> NPs em filmes de PVDF modificados
(Hasan et al., 2020)	(Tian et al., 2022b)	(Gohr et al., 2020)	(Barik et al., 2023)	(Selvi et al., 2022)	(Jin et al., 2023a)	(Tian et al., 2024)

MB: 82.2% em 230 min	MB: 100% em 150 min	MB: 96% após 150 min	MB: 68.8% em presença de Cd <sup>2+</sup>	MB: 96.03% em 331 min	MB: 98.12% em 120 min	MB: 96.89% em 75 min
-	25 mg.L <sup>-1</sup>	-	200 mg.L <sup>-1</sup>	-	10 ppm	10 ppm
-	-	-	-	6 L.h <sup>-1</sup>	-	-
-	0,1 g.L <sup>-1</sup>	-	-	2,38 g.L <sup>-1</sup>	0,5 mg.L <sup>-1</sup>	15% TiO <sub>2</sub>
75 W	50 Hz, 220 V	1500 W	-	-	400 W	Não especificada
Halógena (UV-A + UV-B)	UV-C (λ = 254 nm)	lâmpada de Xenônio	Luz fluorescente compacta	Solar natural	UV-vis (Xe)	Luz de LED
Reator batelada	Reator batelada	Reator batelada	Reator batelada	Fotorreator contínuo	Reator de batelada	Reator batelada
Methylene Blue	Methylene Blue	Methylene Blue	Methylene Blue, Cd <sup>2+</sup>	Methylene Blue	Methylene Blue	Methylene Blue
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO-TiO <sub>2</sub> em rGO	TiO <sub>2</sub> em Na-13X	ZnTiO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> dopado com La (Diatomaceas)	TiO <sub>2</sub> em zeólita	TiO <sub>2</sub> NPs em placas de vidro (GP-TiO <sub>2</sub> )	TiO <sub>2</sub> /Pd em zeólita Na-Y	TiO <sub>2</sub> em sílica magnetizada
(Sharma et al., 2024)	(Üstün Odabaşı; Ceylan, 2023)	(Jaramillo-Fierro; González; Medina, 2021)	(Saqib et al., 2021)	(Ait Atmane; Bourouna-Bacha, 2020)	(Bello et al., 2024)	(Popoola et al., 2024)

MB: 96% em 120 min (UV-C), 97% em 60 min (solar)	10mg.L <sup>-1</sup>	1 mg.L <sup>-1</sup>	MB: até 80% sob UV em fluxo contínuo	MB: 100% em 30 min	MB: até 90% em 60 min com TiO <sub>2</sub> @CuO	MB: 95% em 100 min com 20% ZrO <sub>2</sub>	MB: 99,5% (pH 6)	MB: 96,9% em 45 min
-	Variável (0,1; 0,5; 1; 2,5 mL.min <sup>-1</sup> )	-	-	-	-	-	-	-
0,15 g.L <sup>-1</sup>	Membrana	1g.L <sup>-1</sup>	-	-	0,5 g.L <sup>-1</sup>	1,2 g.L <sup>-1</sup>	1 g.L <sup>-1</sup>	
51 W (UV-C) e 1600 mW/cm <sup>2</sup>	<24 mW/cm <sup>2</sup>	Não especificada	300-500 W (UV-A)	Não especificada	300 W	300 W	300 W (xenônio)	
UV-C e solar	UV ( $\lambda$ = 365 nm)	UV-C e LED	UV	UV ( $\lambda$ = 254 nm)	Solar lamp	Solar lamp	Solar simulada (Xe)	
Fotoreator de bancada	Reator de membrana com fluxo	Reator batelada	Reator batelada	Reator batelada	Reator batelada	Reator batelada	Reator batelada	
Methylene Blue	Methylene Blue	Methylene Blue	Methylene Blue	Methylene Blue	Methylene Blue	Methylene Blue	Methylene Blue, Methyl Orange	
TiO <sub>2</sub> em núcleo magnético Si@Fe	TiO <sub>2</sub> em membranas AAO	TiO <sub>2</sub> em clinoptilolita zeolítica com Fe e Cd	TiO <sub>2</sub> nanofos (NW) com Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ou CuO (membrana)	TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> em rGO	ZnO-TiO <sub>2</sub> em solo de cupinzeiro	TiO <sub>2</sub> dopado com C e N em carbono de borras de café		
(De Moura et al., 2022)	(Berger et al., 2020)	(Somnez; Baser; Gel, 2022)	(Shehab et al., 2022)	(Jayasinghe et al., 2022)	(Yusuff et al., 2022)	(Jin et al., 2023b)		

	MB: 99% em 90 min	MB: 78,86% em 30 min (batelada)	MB: até 85% em 150 min (UV-C)	MB: 70% com Co-Ti-SBA-15 após 360 min	MB: 100% em 140 min Luz solar; 100% em 20 min	MB: 98,66% em 120 min	MB: 100% em 70 min para 50 mg/L de MB
	15 ppm	50 ppm	5 mg. L <sup>-1</sup>	20 mg.L <sup>-1</sup>	10 mg. L <sup>-1</sup>	10 <sup>-5</sup> M	50 mg.L <sup>-1</sup>
	-	-	-	-	-	-	-
	10 g.L <sup>-1</sup>	5 cm disc	0,25 g.L <sup>-1</sup>	0,5 g.L <sup>-1</sup>	1,0 g.L <sup>-1</sup>	0,12 g.L <sup>-1</sup>	0,5 g.L <sup>-1</sup>
	7.5 W/m <sup>2</sup>	15 W (lâmpada UV-C)	1500 W	4x8 W	Não especificada	150 W/m <sup>2</sup>	Halogênio de tungstênio
	UV ( $\lambda_{max} = 360$ nm)	UV-C	UV-C (Xe - 254 nm)	UV ( $\lambda = 364$ nm)	Solar, UV e visível (Xe)	Luz visível	Solar simulada
	Reator batelada	Reator batelada	Reator batelada	Reator batelada	Reator batelada	Reator batelada	Reator batelada
	Methylene Blue	Methylene Blue, Methyl Orange	Methylene Blue	Methylene Blue	Methylene Blue	Methylene Blue, Rhodamine B	Methylene Blue, Cefazolina
	TiO <sub>2</sub> em escória de aço inoxidável (SSS)	W-TiO <sub>2</sub> em fibra de vidro	TiO <sub>2</sub> -ZnTiO <sub>3</sub> em argila	TiO <sub>2</sub> com [Me]Tr em SBA-15	TiO <sub>2</sub> em conchas de abalone	Ag-TiO <sub>2</sub> em Fuller' s Earth	C-TiO <sub>2</sub> em zeólita Y
(Jimenez-Relinque et al., 2022)	(Saepurahman et al., 2023)	(Jaramillo-Fierro et al., 2020)	(Göl; Akbay, 2023)	(Wang et al., 2020a)	(Sharma et al., 2023)	(Rajan et al., 2023)	

Fonte: Autor, 2025.

## **II. Avaliação do Ciclo de Revestimento de Esferas Poraver com TiO<sub>2</sub> para Aplicações na Remoção Fotocatalítica de Azul de Metileno por UV-LED.**

### **1 INTRODUÇÃO**

A provisão de água potável e saneamento básico permanece um desafio crítico global, com muitas regiões lutando para atender à crescente demanda por água segura (Shehata et al., 2023). A escassez e a poluição da água afetam uma parte significativa da população mundial, que ainda carece de acesso a serviços confiáveis (Luh; Bartram, 2017). Esse problema é agravado por contaminantes químicos perigosos, como produtos farmacêuticos, pesticidas, biotoxinas, corantes e outros micropoluentes, que ameaçam a saúde pública e a sustentabilidade ambiental (Hrynko et al., 2023; Patel et al., 2019; Sohn et al., 2024). O desenvolvimento e a implementação de tecnologias avançadas de tratamento são essenciais para mitigar os riscos associados a esses poluentes, alinhando-se ao compromisso global de assegurar o acesso à água potável e saneamento para todos, conforme promovido pela ODS 6 (Objetivo de Desenvolvimento Sustentável 6), que visa garantir a disponibilidade e gestão sustentável da água e saneamento para todas as pessoas. (Wang et al., 2024).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são tecnologias eficientes e versáteis que têm ganhado destaque na remediação ambiental, principalmente para tratar poluentes orgânicos recalcitrantes em águas e efluentes (Vilar et al., 2017). Esses métodos são eficazes na degradação de contaminantes que resistem a tratamentos convencionais, como produtos químicos agrícolas e efluentes industriais (Cabezuelo et al., 2023). A fotocatalise heterogênea, uma técnica promissora, envolve a ativação de um fotocatalisador semiconductor com luz UV ou visível, gerando espécies reativas de oxigênio, como radicais hidroxila, que degradam poluentes complexos em compostos inofensivos, como água e dióxido de carbono (Pinto et al., 2023).

O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) é amplamente utilizado na fotocatalise devido à sua alta estabilidade, eficiência na geração de espécies reativas de oxigênio, e seu baixo custo, o que o torna viável para tratamento de água e purificação do ar em larga escala (Tsang et al., 2019). No entanto, o TiO<sub>2</sub> em pó tem limitações, como a dificuldade de recuperação e a elevação dos custos operacionais (Chairungsri et al., 2022). Para superar esses problemas, a imobilização do TiO<sub>2</sub> em suportes sólidos, como esferas de vidro, zeólitas e espumas metálicas, oferece uma

solução eficaz, melhorando a área de superfície para reações e facilitando a recuperação do material (Oliveira et al., 2023). Métodos de produção simples e econômicos, que controlam tamanho e morfologia, são essenciais para a aplicação em larga escala, e a imobilização do  $\text{TiO}_2$  proporciona vantagens como operação contínua, escalabilidade, e eficiente absorção de fótons para a geração de carga.

As esferas de vidro expandido Poraver® possuem alta porosidade, o que amplia a área útil para a adsorção de poluentes orgânicos e fotocatalisadores, sendo uma excelente opção de suporte (Pestana et al., 2022). Fabricadas com material reciclado, essas esferas também são uma escolha ambientalmente sustentável. No entanto, para estudos fotocatalíticos, a variação nos formatos e diâmetros, características das esferas proveniente da fábrica, pode prejudicar a replicabilidade e o desempenho em alguns tipos de reatores contínuos, como os de leito fixo ou empacotado (Claes; Gerven; Leblebici, 2020). Estudos prévios, como o de Pestana (Pestana et al., 2023), demonstraram a eficácia das esferas de vidro expandido como suporte para fotocatalisadores em processos de degradação de poluentes orgânicos, destacando sua viabilidade econômica e sua aplicabilidade em sistemas de tratamento em larga escala, como reservatórios. Pesquisas adicionais, como as de Cavero-Olguin (2021), exploraram a eficiência desse meio suporte na imobilização celular para bioprocessos, proporcionando alta densidade celular e estabilidade em condições adversas de fermentação, como baixos pH e altas concentrações de substratos. Já no estudo de Rubino (2023), essas esferas foram utilizadas como aditivo em cerâmicas leves para reduzir a densidade, melhorando a sustentabilidade e facilitando o manuseio durante a produção e o transporte. Essas esferas de vidro expandido se destacam por sua leveza, durabilidade e facilidade de fabricação em diferentes tamanhos e formatos, o que facilita sua adaptação em aplicações variadas, desde processos biotecnológicos até soluções de materiais sustentáveis.

Este estudo visa avaliar a metodologia de impregnação úmida de  $\text{TiO}_2$  sobre esferas de vidro Poraver®, com foco na avaliação de múltiplos ciclos de impregnação. O objetivo principal é identificar oportunidades de aprimoramento da técnica e padronização do método, considerando aspectos como a eficiência na imobilização do fotocatalisador e a eficácia na remoção de poluentes.

## **2 EXPERIMENTAL**

### **2.1 Materiais**

Foram utilizadas esferas de vidro expandidas (EGS – *Expanded Glass Spheres*) selecionadas (4,0-2,0 mm, Poraver®, Alemanha) como suporte para o fotocatalisador. O revestimento foi realizado por impregnação úmida utilizando dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>-P25 99,9%, Degussa Evonik, Alemanha) como espécie química fotocatalítica. As estruturas do fotoreator e as peneiras utilizadas no processo experimental foram fabricadas por impressão 3D, empregando uma impressora Ender 3 V2 (Creality®) e filamento de PLA (poliácido láctico) de 1,75 mm de diâmetro (3DLAB®, Brasil). Todos os materiais foram utilizados sem modificações adicionais, exceto onde especificado, e armazenados em condições adequadas para preservar suas propriedades. Para a avaliação dos parâmetros fotocatalíticos, utilizou-se o corante catiônico azul de metileno (AM).

## 2.2 Preparação das esferas de vidro expandido

O meio suporte foi composto por esferas de vidro expandido (diâmetro de 1–4 mm, Poraver®, Alemanha). As esferas foram selecionadas com base em suas características morfológicas. A seleção das esferas com maior grau de esfericidade, foi realizada com um separador de placas (material suplementar), e por diâmetro utilizando peneiras de malha 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 e 4,0 mm. As esferas retidas por essas peneiras foram coletadas, submetidas a uma lavagem com acetona, seguida por água deionizada em um banho ultrassônico, e, finalmente, secas em estufa a 80 °C. As esferas rejeitadas e selecionadas foram pesadas para obter o perfil do produto original. Foram selecionadas as esferas que estavam em maior quantidade dentre os diâmetros retidos.

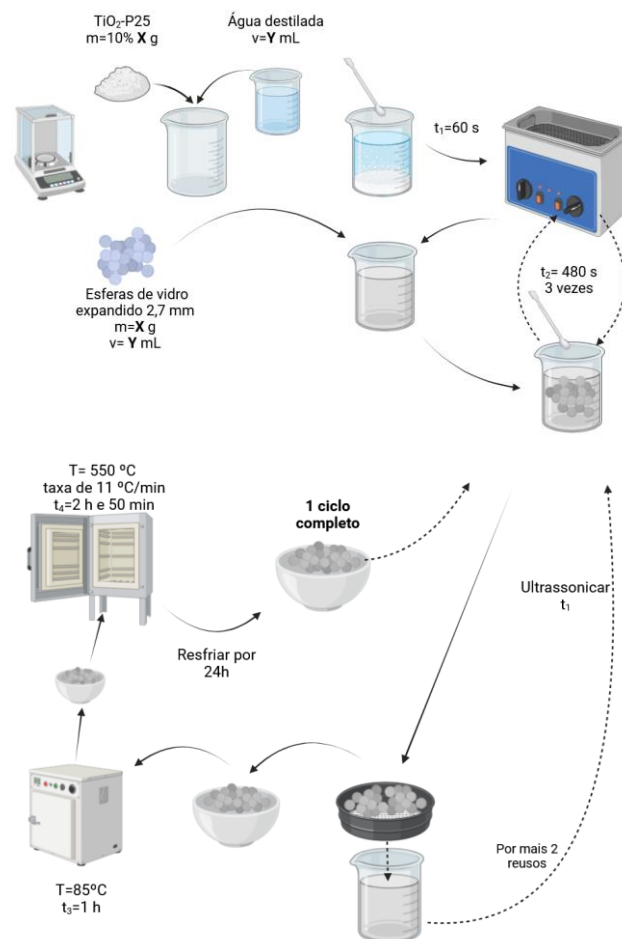
## 2.3 Impregnação úmida com TiO<sub>2</sub>-P25

O método de impregnação foi desenvolvido com base na metodologia descrita por Pestana (2020), com algumas modificações (Figura 2). De acordo com essa metodologia, foi adicionado um equivalente a 10% do peso das esferas a uma solução contendo o fotocatalisador, TiO<sub>2</sub> P25 e água destilada. Inicialmente, a mistura foi sonicada por 60 segundos para desagregar as partículas, utilizando um volume de água proporcional (1:1) ao das esferas.

As esferas então foram adicionadas a suspensão, misturadas com um bastão de vidro por aproximadamente 30 segundos e submetida a um banho ultrassônico por 480 segundos, repetindo esse processo mais duas vezes. Em seguida, as esferas foram separadas do líquido usando uma peneira, transferidas para um cadinho cerâmico, e a mistura de TiO<sub>2</sub>

resultante foi armazenada para uso posterior. As esferas foram então secas em uma estufa pré-aquecida a 85 °C por 1 hora para eliminar a umidade residual, transferidas para uma mufla e submetidas a uma temperatura de 550 °C, com uma taxa de aquecimento de 11 °C/min, durante 2 horas e 50 minutos, e resfriadas por 24h, completando um ciclo de impregnação (EGS@1xTiO<sub>2</sub>). Esse processo foi repetido mais nove vezes, entre ciclos, foram retiradas uma quantidade suficiente para os ensaios e caracterizações, e armazenadas em frascos fechados. A suspensão de TiO<sub>2</sub> foi refeita a cada 3 ciclos, a partir do peso e volume das esferas do ciclo anterior.

Figura 2 - Ilustração do processo de impregnação úmida



Fonte: Autor, 2025. (BioRender®)

## 2.4 Caracterização

As análises de Difração de Raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro PANalytical XPert Pro MPD, com medidas obtidas no intervalo angular de 10–90° (2θ) usando fonte de Cu Kα (40 kV e 45 mA). As medidas de MEV foram feitas em um equipamento FEG modelo Quanta 450, operando a 10 kV e 2,27 x 10<sup>-7</sup> Pa. O espectro de reflectância difusa dos materiais sintetizados foi obtido com um equipamento Thermo Evolution 300, com varredura espectral de 300 a 800 nm.

## 2.5 Reações fotocatalíticas

Para as reações foi utilizado um fotoreator de batelada adaptado a partir de um homogeneizador AP22 (Phoenix Luferco<sup>®</sup>, Brasil). A configuração original do homogeneizador foi ajustada, removendo-se metade das garras e girando as restantes em 90°, para melhorar a distribuição de luz e preservar a integridade das esferas utilizadas nos frascos (HACH<sup>®</sup>, Alemanha) de 19 mL com agitação de 60 RPM. A fonte de luz é proveniente de 6 fitas UV-LED (M3528, 12V, 14 W.m<sup>-1</sup>) de 27 cm cada, emitindo aproximadamente 1200 mW.cm<sup>2</sup> a cada 3 diodos, um maior detalhamento está presente no material suplementar.

As leituras das amostras foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Vis Genesys 10S (Thermo Fisher), operando no comprimento de onda de 664 nm. A degradação se deu pela seguinte equação (1):

$$\text{Remoção MB (\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

### 2.5.1 Cinética

A capacidade de remoção de adsorção dos fotocatalisador preparados foi examinada utilizando azul de metileno (AM) sob luz UV-LED, avaliando os processos de adsorção, fotólise e fotocatalise. Inicialmente, 0,27 g de fotocatalisador (EGS@nxTiO<sub>2</sub>) foi disperso em 15 mL da solução de AM (20 ppm). Antes da exposição à radiação, a solução foi agitada por 30 minutos na ausência de luz para permitir o equilíbrio e garantir condições de estabilidade de adsorção. Após esse período de equilíbrio no escuro, uma alíquota de 1 mL foi coletada para análise inicial, retornada ao frasco, e seguida de exposição à luz UV-LED por 90 minutos. Como as amostras

não apresentavam partículas de  $\text{TiO}_2$ , não foi realizada a centrifugação da amostra. Todos os pontos foram realizados em triplicata.

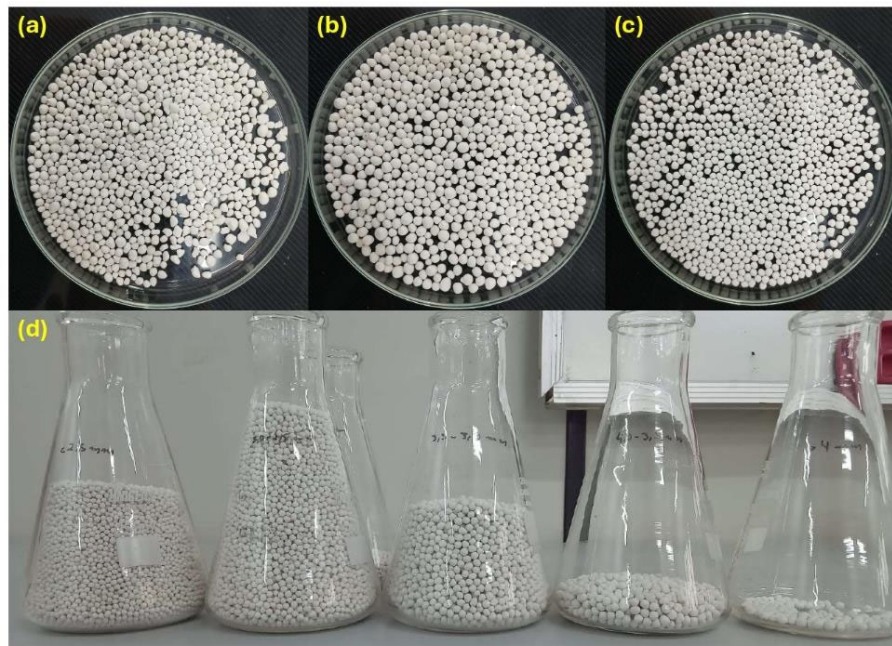
### 2.5.2 Reuso

As reações de reuso dos fotocatalisadores foram utilizadas concentrações de 0,27 g da  $\text{EGS}@n\text{xTiO}_2$  em 15 ml de solução AM (20 ppm), onde o ponto zero de reuso foi utilizada a esfera imaculada (0). Para as medições subsequentes (ciclos de reuso 1, 2, 3, 4 e 5), as esferas fotocatalíticas foram reutilizadas, seguindo o mesmo procedimento experimental: inicialmente, foram submetidas a um período de 30 minutos de adsorção no escuro. Após esse intervalo, a luz UV-LED foi ativada, e o processo de fotocatalise foi conduzido por 90 minutos e quantificado a concentração de AM residual. Nenhum tratamento foi realizado nas esferas entre seus reusos. Todos os pontos foram realizados em triplicatas.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1 Refinamento esferas

Figura 3 – Etapas de refinamento das esferas. Esferas Brutas (a); Esferas após primeira etapa de separação (b); Esferas após separação por diâmetro (3,0-2,5 mm) (c); Resultado do refinamento, nos diâmetros 2.0-2.5, 2.6-3.0, 3.1-3.5, 3.6-4.0 e >4.0 mm.

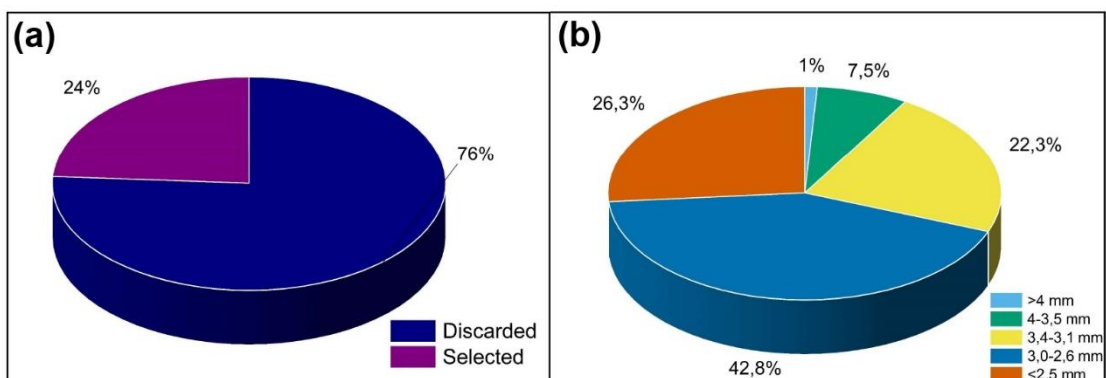


Fonte: Autor, 2025

Como mostrado na figura 3, as esferas foram selecionadas com base em sua esfericidade e diâmetro, utilizando uma separação dividida em duas partes. A primeira etapa envolveu a separação das esferas com maior grau de esfericidade. Isso foi alcançado por meio de um aparato, desenvolvido pelos autores, composto por duas placas de acrílico sobrepostas (material suplementar). Através de leves inclinações as esferas mais arredondadas se moviam em direção a placa inferior e as esferas irregulares permaneciam na superior.

Foram selecionadas as esferas com diâmetro entre 2,5 e 3,0 mm para os experimentos, devido à sua maior disponibilidade e ao fato de representarem um diâmetro intermediário em relação aos demais tamanhos avaliados (Gráfico 5).

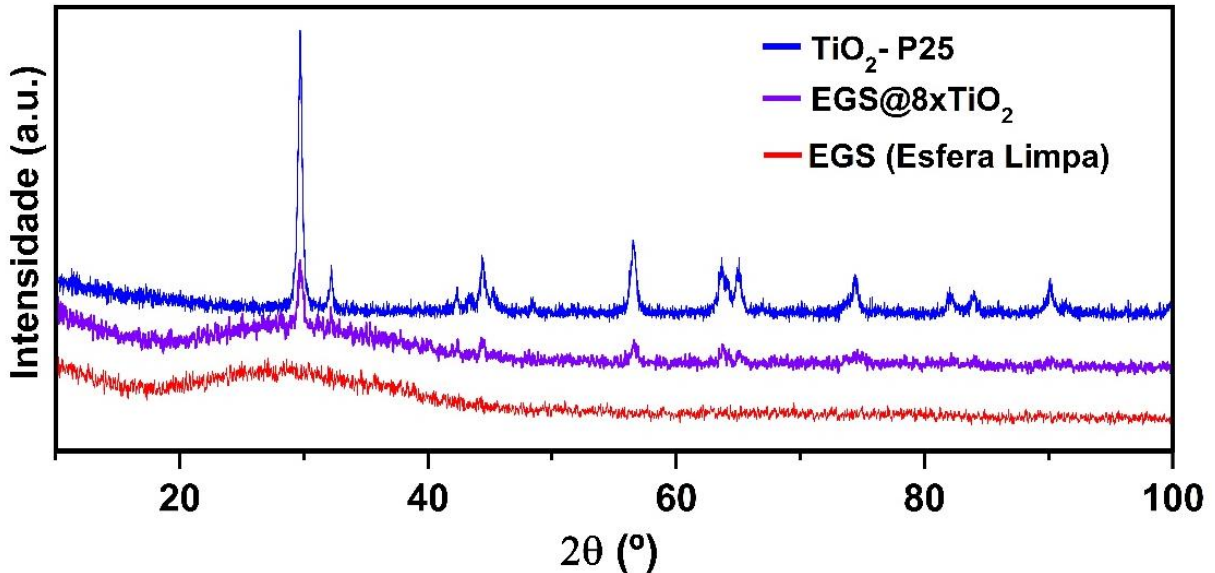
Gráfico 5 – Perfil das esferas após refinamento. Resultado da primeira separação por esfericidade (a); E segunda separação por diâmetro (b).



Fonte: Autor, 2025.

### 3.2 Caracterizações

Gráfico 6 – DRX das esferas limpas, impregnadas e do TiO<sub>2</sub>-25 puro.



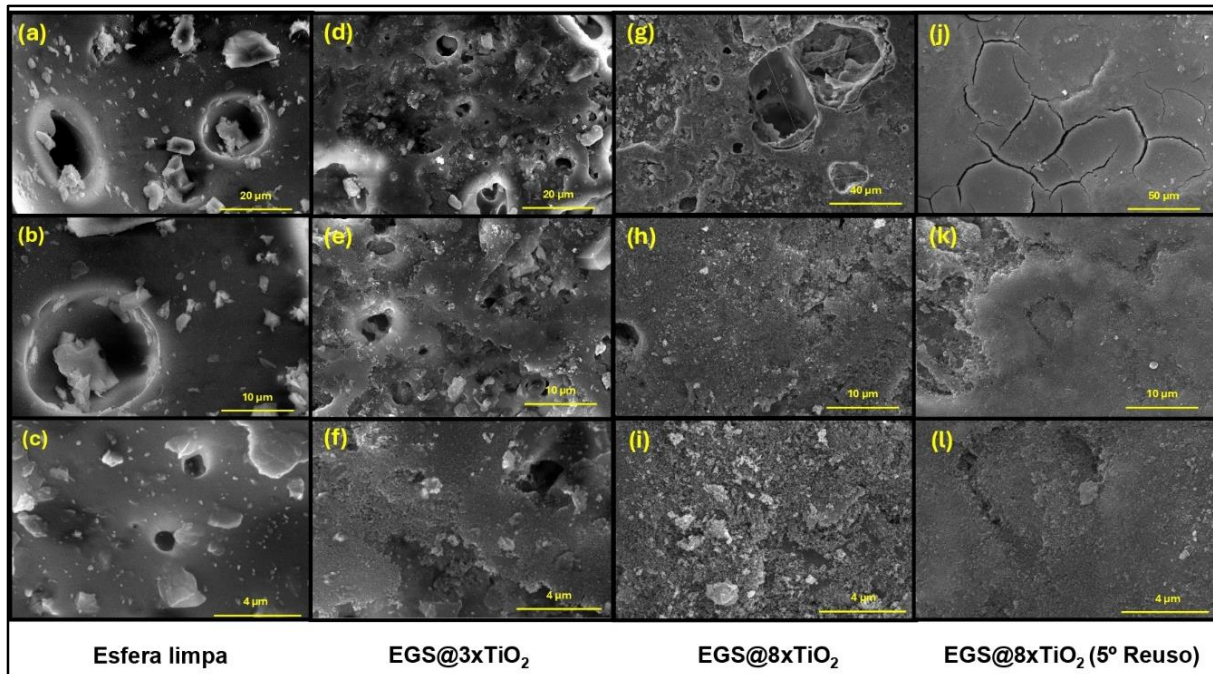
Fonte: Autor, 2025.

No difratograma de raios X apresentado no gráfico 6, foram analisadas três amostras: TiO<sub>2</sub> - P25, EGS@8xTiO<sub>2</sub> e esfera limpa (EGS), com o objetivo de caracterizar a presença e a cristalinidade do revestimento de TiO<sub>2</sub> nas esferas.

A amostra TiO<sub>2</sub> - P25 (linha azul) foi utilizada como referência padrão, apresentando picos característicos do TiO<sub>2</sub>, com um pico intenso em torno de 30° correspondente à fase anatase, além de picos secundários que indicam uma pequena proporção de fase rutilo (González-Burciaga et al., 2020). A amostra EGS@8xTiO<sub>2</sub> (linha roxa), composta por esferas revestidas com TiO<sub>2</sub>, também apresenta picos característicos do TiO<sub>2</sub>, embora com menor intensidade em comparação ao padrão P25. Já a esfera limpa (linha vermelha), referente à esfera sem revestimento, exibe um perfil amorfo, sem picos de difração significativos, indicando a ausência de estruturas cristalinas (Hui et al., 2021).

Esses resultados confirmam a presença de TiO<sub>2</sub> cristalino na amostra EGS@8xTiO<sub>2</sub> e sugerem que o processo de revestimento foi eficaz, indicando que as fases cristalinas do P25 foram mantidas. A esfera limpa serve como controle para assegurar que os picos observados na EGS@8xTiO<sub>2</sub> sejam exclusivamente atribuídos ao revestimento de P25.

Figura 4 – MEV da esfera limpa (a), (b) e (c). Esferas impregnada em 3 ciclos (d), (e), (f). Em 8 ciclos (g), (h), (i). E esfera de 8 ciclos após 5 reutilizações (j), (k), (l). Em ampliações crescente por linha (5000x\*,10000x e 30000x).



(\* ) Imagens (g) e (j) com ampliações de 3000x e 2000x, respectivamente.

Fonte: Autor, 2025.

A imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV), figura 4, apresenta micrografias de quatro tipos de amostras de esferas, em diferentes condições e ampliações. As amostras são identificadas como esfera limpa, EGS@3xTiO<sub>2</sub>, EGS@8xTiO<sub>2</sub> e EGS@8xTiO<sub>2</sub> (5º reuso), e cada uma mostra uma sequência de ampliações que permitem observar as características morfológicas e a cobertura das esferas.

As micrografias da amostra esfera limpa (imagens (a), (b) e (c)) revelam a morfologia de uma esfera não revestida, utilizada como controle. Observa-se uma superfície relativamente lisa, mas com algumas irregularidades e partículas depositadas. Pequenas cavidades são visíveis, especialmente na imagem (a), em 20 µm, sugerindo a presença de porosidade superficial. Esse perfil é característico de uma superfície sem revestimento, onde se observa menor uniformidade e uma porosidade característica do material (Pestana et al., 2020).

Nas amostras EGS@3xTiO<sub>2</sub> (imagens (d), (e) e (f)), as esferas foram revestidas com três ciclos. As micrografias mostram uma superfície parcialmente coberta, evidenciando que o TiO<sub>2</sub> foi depositado, embora ainda existam irregularidades e áreas com cobertura incompleta.

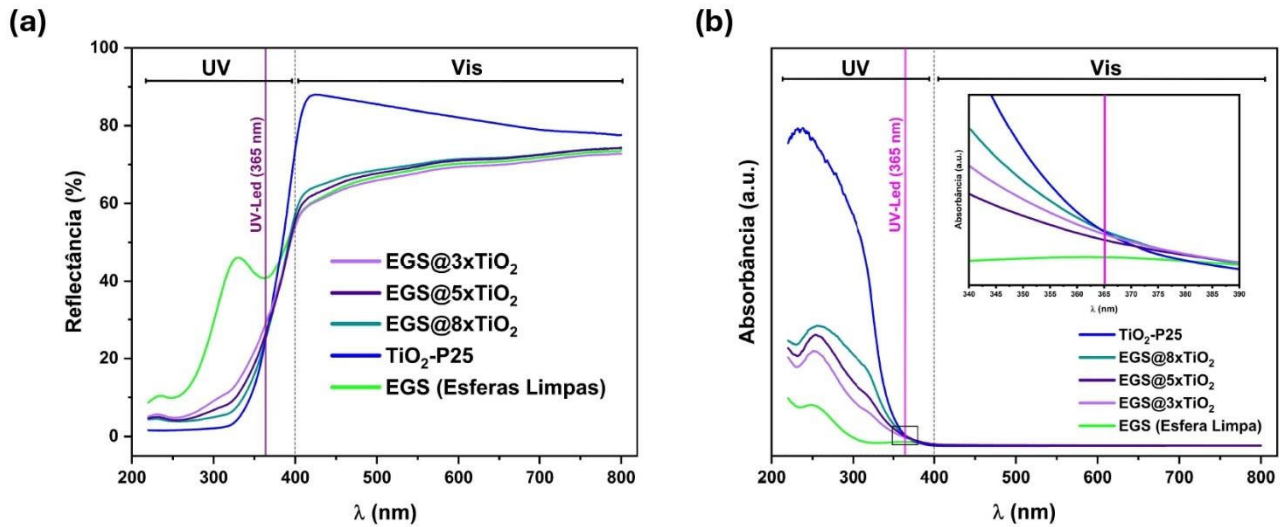
Na imagem com maior ampliação (f), observa-se que o revestimento possui uma morfologia granular, com aglomerados de partículas, o que sugere uma aderência parcial do  $\text{TiO}_2$  à superfície da esfera.

Nas amostras  $\text{EGS}@8\text{xTiO}_2$  (imagens (g), (h) e (i)), as esferas foram revestidas com oito ciclos, resultando em uma cobertura mais uniforme, especialmente visível nas imagens (h) e (i). Em comparação com o revestimento de três camadas, o  $\text{TiO}_2$  está bem distribuído e cobre mais eficazmente as irregularidades da superfície original da esfera. Observa-se uma cobertura densa, porém, com partículas de  $\text{TiO}_2$  depositadas umas sobre as outras, indicando uma possível saturação da superfície. Essa sobreposição de partículas pode levar à tendência de desprendimento do fotocatalisador do material suporte durante o uso, o que resultaria em uma perda significativa de  $\text{TiO}_2$  e, conseqüentemente, na diminuição da eficiência de remoção de poluentes.

Nas amostras  $\text{EGS}@8\text{xTiO}_2$  (5º reuso), imagens (j), (k) e (l), observa-se a morfologia das esferas revestidas com oito ciclos de  $\text{TiO}_2$  após seis ciclos de uso para remoção fotocatalítica de AM. A superfície apresenta fissuras e rachaduras, visíveis principalmente na imagem (j) em  $50\ \mu\text{m}$ , sugerindo que houve degradação ou desgaste do revestimento devido a interações físicas durante o uso. Embora a morfologia retenha a maioria das características do revestimento original, indicando que o  $\text{TiO}_2$  nas camadas primárias possui certa estabilidade, o desgaste é evidente, especialmente nas camadas externas.

Além disso, nota-se uma redução aparente da porosidade, possivelmente causada pelo deslocamento do material para os poros durante o uso. Esse preenchimento dos poros pode comprometer a capacidade de adsorção do material, afetando sua eficácia no processo de remoção de poluentes. Em resumo, embora o revestimento mantenha sua estrutura principal, a tendência de degradação nas camadas externas e a redução da porosidade podem resultar em uma diminuição gradual da eficiência fotocatalítica com o uso contínuo.

Gráfico 7 – Comparação da reflectância (a) e absorbância (b) em função do comprimento de onda para  $\text{TiO}_2$ -P25, EGS limpas e  $\text{EGS}@8\text{xTiO}_2$ .



Fonte: Autor, 2025.

O gráfico 7 apresenta a reflectância (a) e absorbância (b), em função do comprimento de onda (nm), abrangendo as regiões do ultravioleta (UV, 200–400 nm) e do visível (400–800 nm), comparando três amostras: EGS limpas, EGS revestidas com dióxido de titânio ( $\text{EGS}@3\text{xTiO}_2$ ,  $\text{EGS}@5\text{xTiO}_2$  e  $\text{EGS}@8\text{xTiO}_2$ ) e o dióxido de titânio comercial ( $\text{TiO}_2$ -P25).

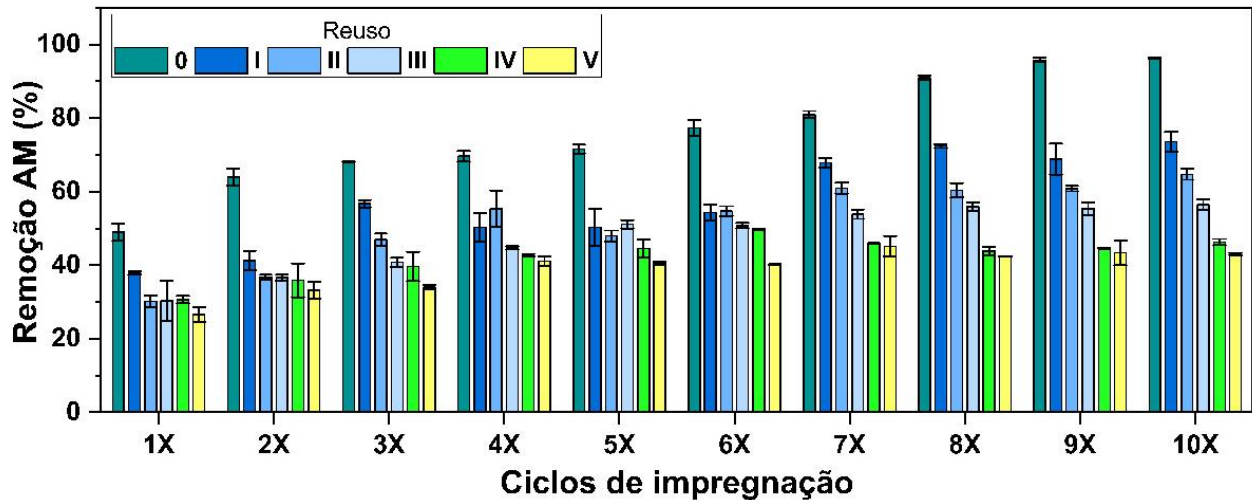
Observa-se uma redução gradual da reflectância ao longo dos ciclos, aproximando-se progressivamente dos valores do  $\text{TiO}_2$ -P25 à medida que o número de ciclos aumenta. Esse comportamento sugere que a impregnação ocorre de forma contínua e crescente. Contudo, as características das esferas ainda predominam em relação às do P25, especialmente em comprimentos de onda superiores a 400 nm, evidenciando a influência marcante do material base nessa faixa espectral. Na região do UV (200–400 nm), observa-se que as  $\text{EGS}@8\text{xTiO}_2$  apresentam um comportamento de reflectância semelhante ao do  $\text{TiO}_2$ -P25 puro, reforçando o sucesso do revestimento com dióxido de titânio e a absorção característica deste material nesta faixa (Liapun et al., 2023). Na região do visível (400–800 nm), as EGS revestidas apresentam uma reflectância semelhantes a esfera limpa, situando-se entre os valores ligeiramente mais altos. Isso sugere que o revestimento de dióxido de titânio não altera significativamente as propriedades ópticas das esferas nesta região, mantendo um comportamento predominantemente reflexivo.

Esses resultados destacam que, enquanto o  $\text{TiO}_2$  é eficaz na faixa UV, ele possui um impacto limitado na região visível, o que é esperado, dado sua lacuna de banda. No gráfico de absorvância, verifica-se que tanto o  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  quanto as  $\text{EGS@8xTiO}_2$  apresentam semelhante absorção na faixa UV, em 365 nm, comprimento de onda característico do UV-LED utilizado. As EGS limpas apresentam baixa absorção nesta faixa, evidenciando a importância do  $\text{TiO}_2$  para conferir propriedades fotocatalíticas ao material (Chandra et al., 2024; Miles et al., 2024).

A relação entre reflectância, transmitância e absorção é essencial para compreender o desempenho óptico dos materiais. Transmitância indica a fração de luz que passa pelo material, enquanto absorção mede a luz capturada (Allaham et al., 2024). Em aplicações fotocatalíticas, como tratamento de efluentes ou degradação de poluentes orgânicos, é desejável alta absorção e baixa transmitância na faixa UV. A baixa reflectância observada em 365 nm para as  $\text{EGS@8xTiO}_2$  e  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  comprova sua eficácia em absorver energia UV e destaca a adequação das esferas revestidas para uso com fontes de luz UV-LED de baixo consumo energético (Hirata; Vacha, 2016; Sonmez; Baser; Gel, 2022).

### 3.3 Reuso dos ciclos

Gráfico 8 – Reuso dos ciclos de impregnação das esferas.



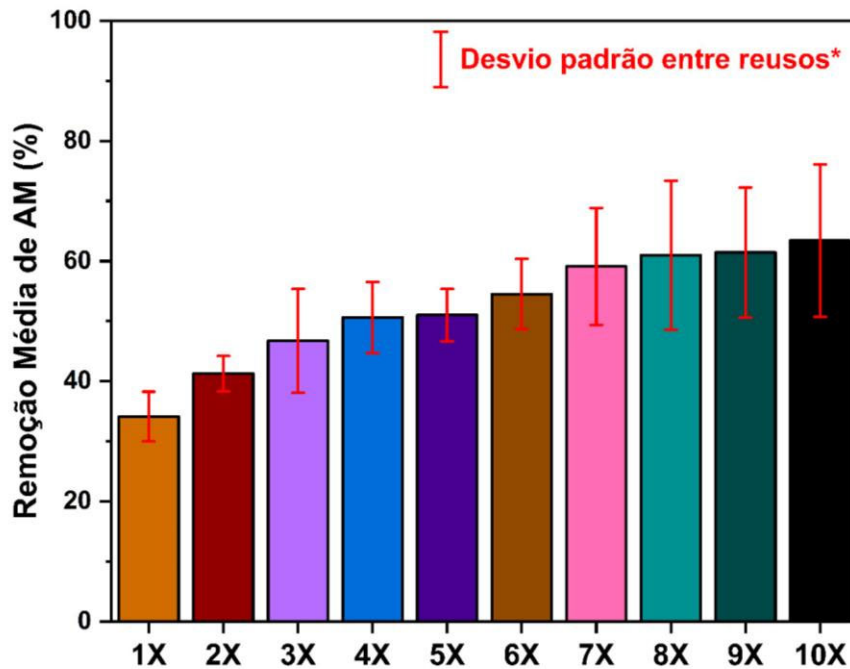
Fonte: Autor, 2025.

O gráfico 8 apresenta a eficiência de remoção de AM pelo material revestido com  $\text{TiO}_2$  em até 10 ciclos metodológicos, avaliando a estabilidade do material em seus reusos (indicadas por 0 (imaculada), I, II, III, IV e V). Na condição inicial, sem reuso (0), o material demonstra sua eficiência máxima de remoção de poluentes, com valores que se destacam especialmente nos primeiros ciclos, sugerindo que a superfície do  $\text{TiO}_2$  está plenamente funcional e exposta, facilitando a adsorção e a atividade fotocatalítica.

Conforme o material é reutilizado (condições I a V), observa-se uma queda gradual na eficiência de remoção ao longo dos ciclos. Os dados indicam que, à medida que o número de reutilizações aumenta, o desempenho do material decresce significativamente, especialmente nas últimas condições de reuso (IV e V). Esse comportamento sugere que o revestimento de  $\text{TiO}_2$  perde parcialmente sua capacidade de adsorção e sua eficácia fotocatalítica com o uso contínuo (Sarkar; Chakraborty; Bhattacharjee, 2015). Entretanto, a eficiência de remoção tende a estabilizar entre os valores de 35-40% com o reuso, indicando a estabilidade das camadas primárias de impregnação do  $\text{TiO}_2$  (Zhu; Zou, 2009).

A análise de MEV, junto aos dados do reuso, revela que o desgaste do revestimento ocorre provavelmente devido a fatores como a migração e compactação das partículas de  $\text{TiO}_2$  em áreas porosas, o que compromete a uniformidade da superfície ativa. Além disso, a presença de microfissuras na estrutura do material, podendo ser causadas por cargas dinâmicas sobre as esferas, conforme observado nas imagens de microscopia.

Gráfico 9 – Média da eficiência de remoção e desvio padrão dos reusos\*. (\*) Desconsiderando o primeiro uso “0”.



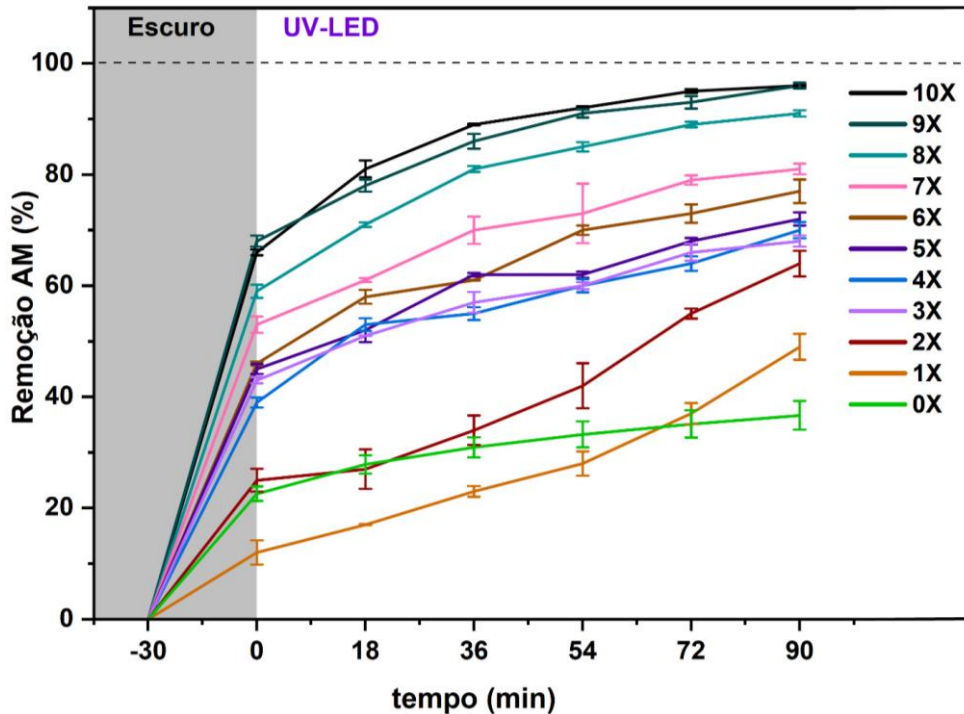
Fonte: Autor, 2025.

O gráfico 9 mostra a média da eficiência de remoção ao longo dos 10 ciclos de impregnação. Essa média aumenta conforme os ciclos, evidenciando um aumento da capacidade de adsorção e da reatividade fotocatalítica. Contudo, o desvio padrão desses valores indica essa perda de eficiência gradual que tende a aumentar com o aumento dos ciclos, reafirmando uma perda devido a uma baixa aderência de camadas mais externas de  $\text{TiO}_2$  na superfície da esfera.

Esse padrão de redução de eficiência indica limitações importantes para a aplicação contínua do material em processos de remoção de poluentes. A redução da capacidade de remoção pode estar associada tanto ao desgaste físico quanto às reações químicas entre o material e os poluentes (Dong et al., 2015). Em termos práticos, os resultados sugerem a necessidade de aprimoramento do revestimento para garantir uma maior durabilidade e eficiência em ciclos repetidos, o que é essencial para aplicações sustentáveis e economicamente viáveis (Chandrabose et al., 2021).

### 3.4 Cinéticas EGS@nxTiO<sub>2</sub>

Gráfico 10 – Cinética dos ciclos das esferas.



Fonte: Autor, 2025.

No gráfico 10 é apresentado a remoção relativa do AM (%) em função do tempo (min), observa-se que o número de ciclos de deposição influencia diretamente a eficiência adsorptiva e fotocatalítica das amostras. Durante a fase inicial, em condições de escuridão, nota-se um aumento significativo na adsorção a partir da amostra 3X, o que indica uma maior capacidade de retenção inicial do corante pela superfície revestida com TiO<sub>2</sub>. Esse comportamento sugere que, acima de três ciclos de deposição, a superfície das esferas adquire características favoráveis para a interação física ou química com o corante.

Com a ativação da luz UV-LED, ocorre um aumento considerável na eficiência de remoção fotocatalítica, sendo mais expressivo para as amostras com maior número de ciclos de deposição (8X, 9X e 10X). Entre elas, a amostra 10X apresenta a maior eficiência, alcançando uma remoção quase completa do corante ao final de 90 minutos de irradiação. Contudo, a diferença em relação à amostra 9X é mínima, indicando uma possível saturação máxima do fotocatalisador nas esferas devido à sobreposição excessiva de camadas de TiO<sub>2</sub> (Jallouli et al., 2018).

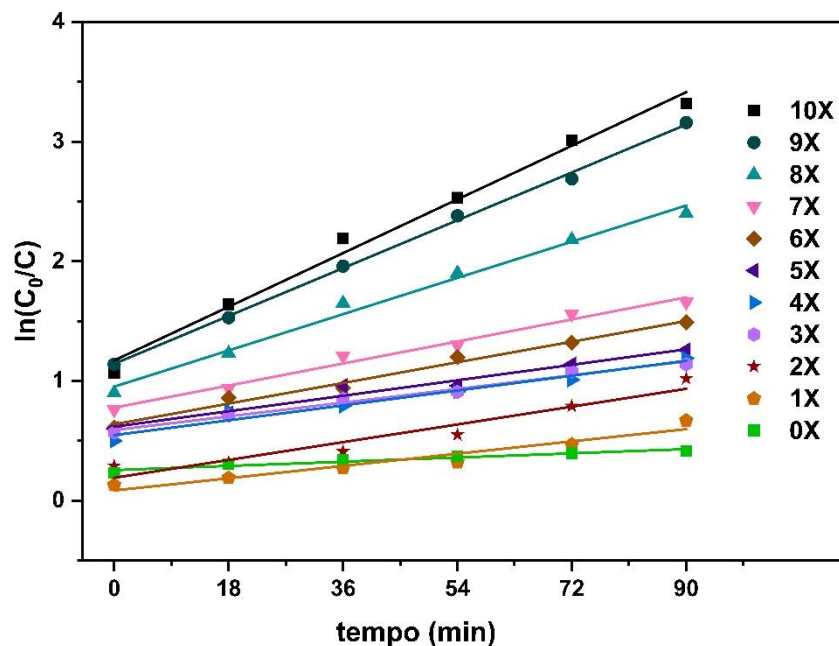
Os primeiros ciclos de deposição (1X e 2X) exibem uma eficiência inferior e similar em relação à esfera sem revestimento (0X) na fase inicial de adsorção. Essa limitação pode ser

explicada pela substituição dos sítios adsorptivos presentes na esfera limpa por partículas de  $\text{TiO}_2$ , que inicialmente reduzem a capacidade de adsorção, possivelmente devido a obstrução dos poros do material limpo (Gao et al., 2011). Contudo, com a ativação da luz, a eficiência fotocatalítica dessas amostras supera a capacidade adsorptiva da esfera limpa, com tempos de resposta diferenciados: 70 minutos para 1X e 20 minutos para 2X.

Entre as esferas com 3 e 6 ciclos de deposição, a eficiência fotocatalítica apresenta um leve crescimento gradual de aproximadamente 3% por ciclo, refletindo o aumento progressivo da densidade do revestimento de  $\text{TiO}_2$ . No entanto, a partir das amostras com 7 até 10 ciclos, observa-se que a eficiência alcança os maiores valores, mas tende a ficar mais instável com os reusos. Esse comportamento pode ser atribuído à sobreposição de camadas de  $\text{TiO}_2$ , que se acumulam sobre as esferas, mas podem se desprender facilmente com o uso, conforme identificado em análises anteriores, como as imagens de MEV e os testes de reuso (Sopha et al., 2017).

É plausível supor que a camada mais estável e aderente de  $\text{TiO}_2$  seja formada entre os ciclos 4X e 6X, enquanto as camadas depositadas posteriormente apresentam adesão mais fraca à superfície, tornando-se suscetíveis ao desprendimento durante os ciclos de uso. Essa interpretação ressalta a importância de otimizar o número de ciclos de deposição para equilibrar eficiência e estabilidade estrutural das esferas revestidas.

Gráfico 11 – Cinética de pseudo-primeira ordem dos ciclos.



Fonte: Autor, 2025.

O gráfico 11 mostra o ajuste dos dados experimentais ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem, representado por  $\ln(C_0/C)$  em função do tempo (min). Observa-se que todas as amostras apresentam uma boa aderência ao modelo, com coeficientes de correlação ( $R^2$ ) superiores a 0,92, indicando uma forte linearidade nos dados ajustados (Tran, 2023), como mostrado na tabela 9.

Tabela 9 - Constante de velocidade  $k$  ( $\text{min}^{-1}$ ) e coleção das retas ( $R^2$ ).

<b>Ciclos da metodologia</b>	<b><math>k</math> (<math>\text{min}^{-1}</math>)</b>	<b><math>R^2</math></b>
<b>10X</b>	0,0249	0,9897
<b>9X</b>	0,0222	0,9982
<b>8X</b>	0,0168	0,9888
<b>7X</b>	0,0103	0,9844
<b>6X</b>	0,0096	0,9863
<b>5X</b>	0,0072	0,9678
<b>4X</b>	0,0069	0,9637
<b>3X</b>	0,0064	0,9852
<b>2X</b>	0,0083	0,9252
<b>1X</b>	0,0057	0,9313
<b>0X</b>	0,0019	0,9421

Fonte: Autor, 2025.

As inclinações das retas obtidas no gráfico forneceram as constantes de velocidade aparente da reação ( $k$ ), que aumentaram progressivamente com o número de ciclos de deposição de  $\text{TiO}_2$ . A amostra do 10º ciclo de impregnação (10X) exibiu a maior constante cinética ( $k = 0,0249 \text{ min}^{-1}$ ), refletindo sua elevada eficiência fotocatalítica. Por outro lado, entre as amostras revestidas, a amostra 1X apresentou a menor constante cinética ( $k = 0,0057 \text{ min}^{-1}$ ), indicando uma atividade fotocatalítica inicial menos efetiva devido à menor densidade de  $\text{TiO}_2$  na superfície.

Já a amostra sem revestimento (0X) apresentou a menor constante cinética geral ( $k = 0,0019 \text{ min}^{-1}$ ), atribuído exclusivamente à sua atividade adsorptiva antes de alcançar o ponto de saturação, uma vez que a ausência de material fotocatalítico impede a degradação

fotoquímica do corante. Esses resultados evidenciam que o aumento do número de ciclos de deposição está diretamente associado ao incremento na velocidade de degradação, até atingir um limite de eficiência fotocatalítica próximo à saturação, como observado para as amostras com maior número de ciclos (8X, 9X e 10X).

O aumento cinético em função dos ciclos de impregnação é evidente ao se comparar os valores da constante de velocidade aparente ( $k$ ) obtidos para diferentes amostras. A amostra 10X levou a um aumento de aproximadamente 4,3 vezes na cinética reacional em relação ao 1º ciclo (1X), passando de  $0,0057 \text{ min}^{-1}$  para  $0,0249 \text{ min}^{-1}$ . Esse crescimento progressivo reflete a maior densidade de  $\text{TiO}_2$  depositada na superfície, o que melhora a eficiência fotocatalítica do material. No entanto, observa-se que, para amostras com elevado número de ciclos, a taxa de crescimento da constante cinética se reduz, sugerindo uma tendência à saturação da eficiência fotocatalítica.

#### 4 CONCLUSÕES

A separação inicial das esferas, baseada na esfericidade e no diâmetro, demonstrou ser uma etapa crucial para assegurar a uniformidade e a eficiência do material fotocatalítico. Os resultados indicaram que 76% das esferas brutas foram descartadas logo na primeira etapa, esse elevado índice de descarte inicial reflete a heterogeneidade do material de partida, o que destaca a necessidade de aprimorar a seleção e preparação do material bruto para estudos semelhantes.

Os resultados evidenciam que o número de ciclos de deposição de  $\text{TiO}_2$  influencia significativamente a eficiência fotocatalítica das esferas. As amostras com maior número de ciclos (8X, 9X e 10X) demonstraram eficiência superior, com remoção quase completa do corante metileno azul após 90 minutos de irradiação UV-LED. No entanto, uma possível saturação foi observada nas amostras com mais de 8 ciclos, provavelmente devido à sobreposição de camadas de  $\text{TiO}_2$  menos estáveis. Amostras com menor número de ciclos (1X e 2X) apresentaram desempenho inicial limitado, similar ao das esferas sem revestimento (0X), mas superaram sua capacidade adsorptiva ao longo do tempo, destacando o papel do revestimento na melhora da remoção do corante pela atividade fotocatalítica. A análise cinética ajustada ao modelo de pseudo-primeira ordem mostrou que as constantes cinéticas aumentaram proporcionalmente ao número de ciclos, atingindo o valor máximo de  $k=0,0249 \text{ min}^{-1}$  para a amostra 10X, enquanto a esfera com apenas um ciclo (1X) apresentou a menor constante ( $k=0,0057 \text{ min}^{-1}$ ), desconsiderando a esfera limpa.

Com base nos resultados, futuros estudos poderiam explorar a otimização do número de ciclos de deposição para maximizar a eficiência e a estabilidade do material fotocatalítico. Investigações mais aprofundadas sobre os mecanismos de aderência e desprendimento das camadas de  $\text{TiO}_2$ , possivelmente por meio de análises estruturais e morfológicas detalhadas, poderiam fornecer informações úteis para aumentar a durabilidade das esferas.

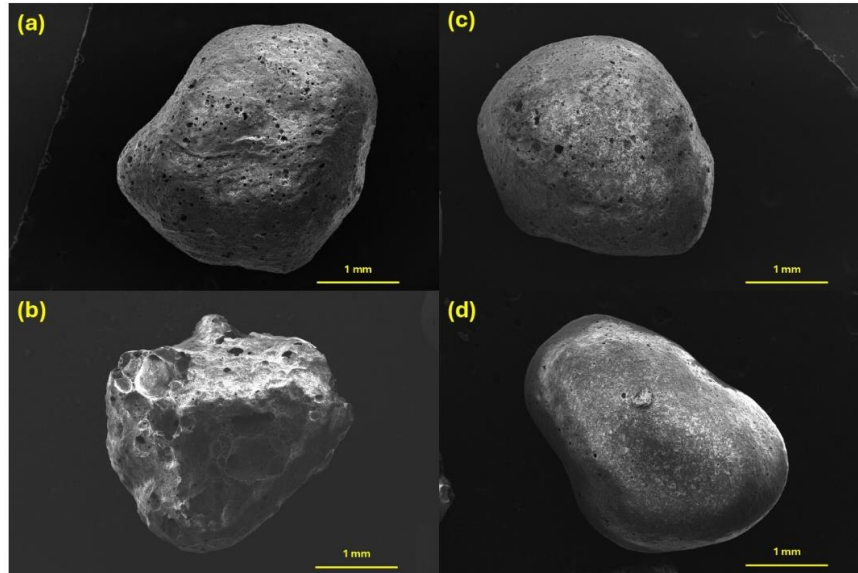
## **MATERIAL SUPLEMENTAR II**

### *Características das esferas*

As esferas exibem uma ampla variabilidade de formatos, desde as menos esféricas e assimétricas até as mais ovaladas e achatadas. Essa heterogeneidade pode impactar negativamente diversas aplicações que exigem uniformidade, como o uso em suportes fotocatalíticos. Entre os principais desafios estão a dificuldade em determinar com precisão a área superficial e a conseqüente variabilidade nos dados de eficiência na remoção de poluentes orgânicos, já que diferenças na área superficial podem levar a resultados inconsistentes, mesmo com massas equivalentes. Além disso, em sistemas contínuos, como reatores de leito fixo, esferas com baixa uniformidade podem gerar caminhos preferenciais para o fluxo do efluente, aumentando o risco de colmatação e perdas de carga, comprometendo o desempenho do sistema, especialmente em escalas maiores.

A figura 5 exemplifica a variabilidade nos formatos das esferas, evidenciando a importância do refinamento criterioso. Esse processo é essencial não apenas para melhorar a confiabilidade dos dados analíticos, mas também para garantir a eficiência e a operacionalidade em aplicações práticas, como sistemas fotocatalíticos em reatores contínuos.

Figura 5 – MEV das esferas exemplificando seus formatos. Esfericidade relativamente maior (a) e (c); Esfericidade média (d) e Esfericidade baixa (b).

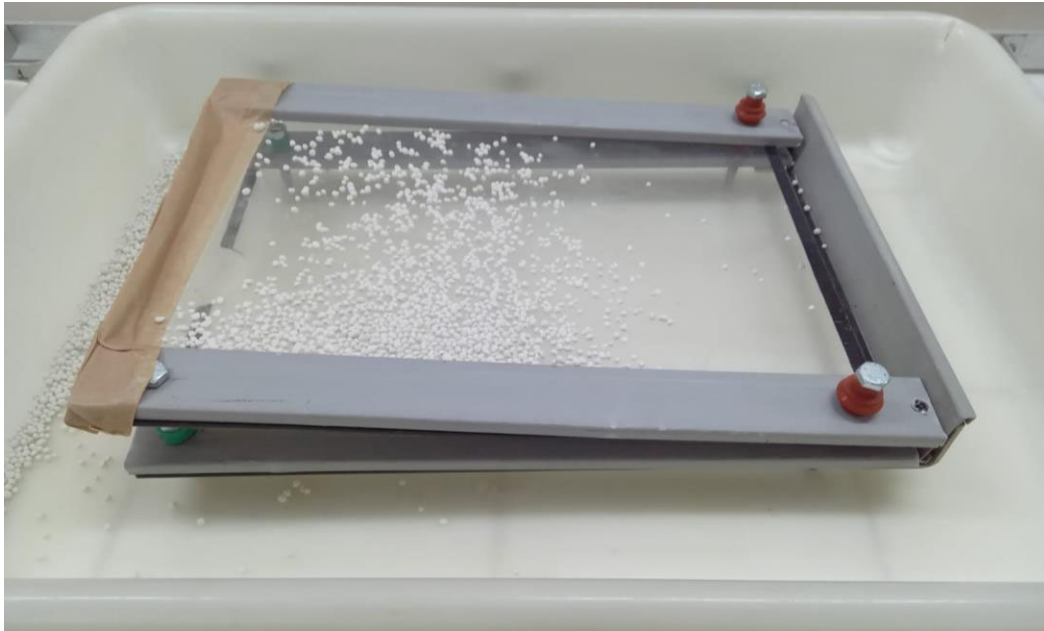


Fonte: Autor, 2025.

### **Separação por esfericidade e peneiras**

As esferas foram inicialmente separadas com base em sua esfericidade, utilizando um dispositivo desenvolvido pelos autores. O aparato consiste em duas placas de acrílico sobrepostas, com dimensões aproximadas de 300 x 150 mm, conforme ilustrado na imagem abaixo.

Figura 6 – Aparato de placas para separação por esfericidade.



Fonte: Autor, 2025.

No dispositivo de placas (figura 6), aproximadamente 10 mL de esferas foram distribuídos sobre a primeira placa. Com movimentos suaves e oblíquos, acompanhados de leves inclinações, as esferas com maior esfericidade deslizaram para a placa inferior, enquanto as de menor esfericidade permaneceram na placa superior devido ao seu formato mais achatado. As esferas retidas na placa superior foram classificadas como "descarte", enquanto aquelas que alcançaram a placa inferior seguiram para a etapa subsequente de separação por diâmetro.

Na segunda etapa, foram desenvolvidas placas com furos quadráticos com dimensões laterais conhecidas (2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0 mm), produzidas por impressão 3D. Essas placas foram fixadas no fundo de potes plásticos, criando um sistema de potes sobrepostos que permite a separação simultânea das esferas utilizando todas as peneiras. Uma pequena quantidade das esferas coletadas na etapa anterior foi dispersa na peneira de maior diâmetro, permitindo que caíssem progressivamente nas peneiras subsequentes, com diâmetros menores, até serem retidas em uma das peneiras ou no pote sem furos ( $d < 2,0$  mm). No entanto, não foram identificadas esferas com diâmetros inferiores a 2,0 mm. O sucesso desta etapa dependeu da

primeira separação, pois os grãos menos esféricos, com formas assimétricas variáveis, poderiam ter prejudicado a separação por diâmetro, mas foram previamente descartadas.

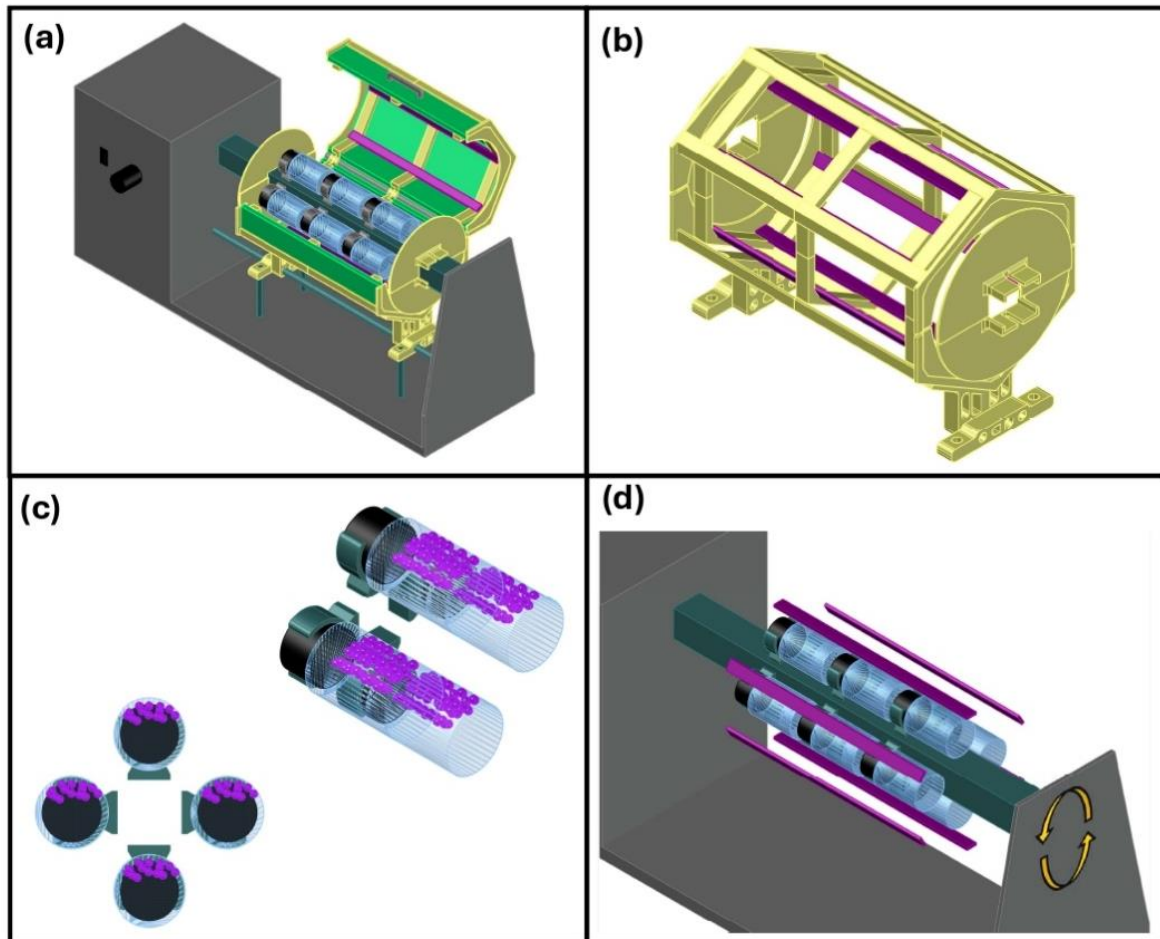
### **Fotoreator em batelada**

O fotoreator de batelada, figura 7, utilizado neste estudo é constituído partindo de um homogeneizador de soluções AP22 (Phoenix Luferco, Brasil). No entanto, para atender às necessidades específicas da pesquisa, foram realizadas algumas adaptações no equipamento original.

Uma das principais modificações consistiu no desenvolvimento de um compartimento para o homogeneizador. Esse compartimento possui um formato de um prisma hexagonal com uma superfície interna reflexiva. Nas arestas internas do prisma, foram adicionadas seis fitas de LEDs UV (365-405 nm, 12V, 14,4 W.m<sup>-1</sup>), cada uma com um comprimento de 27 cm e contendo 33 diodos, totalizando 198 diodos de luz, onde cada 3 diodos emitem em torno de 1.200 mW/cm<sup>2</sup>. As peças do compartimento e as peneiras para a seleção de esferas foram produzidas com impressão 3D, (Ender 3 V2 Creality®), e filamento PLA de 1,75 mm (3DLAB®, Brasil). Essa configuração visa garantir a máxima eficiência na distribuição da luz emitida pelos LEDs sobre o conteúdo interno dos frascos utilizados no experimento (frascos de 19 mL da marca HACH, Alemanha).

Além disso, foram realizadas modificações na configuração original do homogeneizador. Metade das garras foram removidas de forma intercalada e as restantes foram giradas em 90° no eixo do parafuso de fixação no equipamento. Essa alteração visa otimizar a distribuição da luz dentro dos frascos e melhorar a integridade das esferas utilizadas no estudo, uma vez que a dinâmica de agitação original não atendia às necessidades experimentais.

Figura 7 – Esquema fotoreator batelada, Adaptação ao homogeneizador AP22 (a); Partes impressas em 3D (b); 4/12 dos frascos totais e exemplo do uso das EGS; Sentido da rotação do reator (d).



Fonte: Autor, 2025.

### **III. Estudo Da Adsorção Da EGS@8xTiO<sub>2</sub>: Modelagem Cinética, Simulação Em Fluxo Contínuo E Avaliação Experimental Com Azul De Metileno.**

#### **1 INTRODUÇÃO**

A contaminação da água por compostos químicos perigosos, como pesticidas, resíduos farmacêuticos, metais pesados, corantes sintéticos e outros micropoluentes, representa um desafio significativo para a saúde humana e a sustentabilidade ambiental (Babuji et al., 2023; Hrynko et al., 2023; Tian et al., 2022a). Esse problema é agravado pela escassez de água potável e pela falta de infraestrutura de saneamento básico em diversas regiões do mundo, onde milhões de pessoas ainda enfrentam dificuldades para obter acesso seguro a esses recursos essenciais (Boelee et al., 2019; Shehata et al., 2023).

Diante do cenário atual, é essencial investir em tecnologias avançadas de tratamento de água e efluentes para remover contaminantes e minimizar os riscos associados à poluição hídrica. Tecnologias como o uso de biochar, que é um adsorvente de baixo custo e renovável, têm mostrado grande potencial na remoção de contaminantes químicos, biológicos e físicos da água, contribuindo para a sustentabilidade e saúde global (Gwenzi et al., 2017). A implementação de tecnologias inovadoras e sustentáveis para a purificação da água é fundamental para assegurar a disponibilidade e gestão sustentável da água e saneamento para todos (Van der Bruggen, 2021). Essas soluções tecnológicas desempenham um papel estratégico no cumprimento dos ODS, promovendo a sustentabilidade e a saúde global (Mojiri; Bashir, 2022).

A adsorção tem se destacado como um processo amplamente utilizado e altamente eficaz na purificação de efluentes, atraindo grande interesse de pesquisadores e profissionais da área (Burakov et al., 2018; Singh et al., 2018). Sua notável eficiência na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos deve-se à capacidade única de certos materiais, conhecidos como adsorventes, de atrair e reter moléculas-alvo em sua superfície ou dentro de poros estruturais (Aljerf, 2018; Machado et al., 2020).

Estudos recentes destacam o uso de materiais convencionais e nanomateriais, como carvões ativados, zeólitas, e nanocompósitos, que têm mostrado alta capacidade de adsorção para uma variedade de poluentes, incluindo metais pesados e corantes (Ba Mohammed et al., 2020; Lambert et al., 2021). Além disso, a adsorção é considerada uma técnica simples,

econômica e que não gera poluição secundária, o que a torna uma escolha preferida para o tratamento de águas residuais (Bai et al., 2023; Chiu et al., 2018).

No entanto, ainda existem desafios relacionados à escalabilidade e à sustentabilidade ambiental de alguns materiais e técnicas adsorventes (Rashid et al., 2021). O desenvolvimento de adsorventes que sejam econômicos e ecologicamente corretos é essencial para ampliar a aplicação prática dessa tecnologia (Gusain; Kumar; Ray, 2020). Além disso, a modificação de superfícies e a regeneração de adsorventes são áreas promissoras que podem melhorar significativamente a capacidade de adsorção e a viabilidade econômica (Azha et al., 2019).

Os reatores de leito fixo têm se destacado como uma estratégia eficiente e sustentável para o tratamento de efluentes, oferecendo vantagens significativas em termos de operação e custo. Esses sistemas permitem a passagem contínua da solução contaminada através de um leito estacionário de adsorventes, o que proporciona alta eficiência na remoção de poluentes devido ao contato prolongado entre o adsorvato e o adsorvente (Dictor et al., 1997; Sumino et al., 2007). Além disso, os reatores de leito fixo são conhecidos por sua fácil operação, baixo custo operacional e capacidade de regeneração dos materiais adsorventes, tornando-os uma alternativa promissora para aplicações em larga escala (Kurade et al., 2019; Ramaswami et al., 2019).

As esferas de vidro expandido (EGS – *Expanded Glass Sphere*) Poraver® destacam-se por sua alta porosidade, que amplia a área para adsorção de poluentes e oferece suporte eficiente para fotocatalisadores, além de serem ambientalmente sustentáveis por serem fabricadas com material reciclado (Pestana et al., 2022). No entanto, variações em formatos e tamanhos podem influenciar a replicabilidade e o desempenho em reatores contínuos, como os de leito fixo (Claes; Gerven; Leblebici, 2020). Estudos apontam sua eficácia na degradação de poluentes orgânicos, na imobilização celular em bioprocessos e como aditivo em cerâmicas leves, ressaltando sua versatilidade para tratamento de larga escala e aplicações em materiais sustentáveis (Cavero-Olguin et al., 2021; Pestana et al., 2023; Rubino; Trovalusci; Vesco, 2023).

Já o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é amplamente reconhecido por sua estabilidade, alta eficiência e baixo custo, mas seu uso na forma de pó apresenta desafios operacionais, como dificuldades de recuperação e custos elevados (Chairungsri et al., 2022; Tsang et al., 2019). Nesse contexto, a imobilização do  $\text{TiO}_2$  em suportes sólidos, como esferas de vidro ou zeólitas, surge como uma solução promissora, proporcionando melhor recuperação do material e

desempenho otimizado em processos contínuos e escaláveis (Oliveira et al., 2023). Dessa forma, a combinação de Poraver® e  $\text{TiO}_2$  oferece um sistema integrado e eficiente para o tratamento de efluentes, unindo adsorção e fotocatalise como estratégias complementares para a remoção de contaminantes.

Ferramentas computacionais, como modelagem molecular e simulações dinâmicas, têm se mostrado indispensáveis para otimizar processos em diversas áreas, incluindo a engenharia de processos e a termodinâmica (Gecht et al., 2020). Essas tecnologias auxiliam na previsão de propriedades dos materiais e no estudo da interação entre moléculas, além de simular condições reacionais, permitindo um desenvolvimento mais eficiente e econômico de novos adsorventes e configurações de processo (Hooft; Pérez de Alba Ortíz; Ensing, 2021). A integração dessas abordagens computacionais acelera a inovação e contribui para a implementação de soluções escaláveis e sustentáveis, especialmente com o uso de técnicas avançadas como redes neurais gráficas e otimizações de hardware (Allouche, 2011).

O FAST (Fixed-Bed Adsorption Simulation Tool - v2.1) é um modelo desenvolvido para simulações de cinética de adsorção utilizando o Modelo de Difusão Superficial Homogênea (HSDM - *Homogeneous Surface Diffusion Model*) (Sperlich et al., 2008). Esse modelo considera tanto o transporte de massa externo, que ocorre através do filme de solução ao redor da partícula adsorvente, quanto o transporte interno, que envolve a difusão do adsorvato na superfície interna do adsorvente. O FAST é amplamente empregado para ajustes precisos de dados experimentais e tem sido utilizado em estudos de adsorção em sistemas de coluna e reatores por batelada, como no caso da remoção de herbicidas por carvão ativado granular (Dabizha; Bahr; Kersten, 2020; Pastrana-Martínez et al., 2011; Rosales et al., 2016).

O método FAST apresenta uma série de vantagens e desvantagens que devem ser consideradas na análise de processos de adsorção e transporte de massa em materiais porosos. Entre as vantagens, destaca-se a sua capacidade de proporcionar um ajuste preciso dos dados experimentais, permitindo o cálculo de parâmetros como o coeficiente de difusão superficial ( $D_s$ ) e o coeficiente de difusão do filme ( $k_L$ ). Esses parâmetros são essenciais para compreender a eficiência e a velocidade de adsorção em diferentes condições experimentais, como descrito por Pastrana-Martínez et al. (2011). Além disso, o FAST possui a habilidade de integrar equações diferenciais e modelar múltiplos parâmetros relacionados ao transporte de massa. Essa característica permite a simulação de cenários complexos e realistas, tanto em reatores de batelada quanto em colunas, proporcionando uma análise detalhada dos processos de adsorção (Dabizha; Bahr; Kersten, 2020; Hilbrandt et al., 2019).

Este estudo tem como propósito investigar o uso de ferramentas computacionais para analisar, validar e prever os resultados de adsorção da EGS@8xTiO<sub>2</sub>, com ênfase na remoção de poluentes orgânicos, utilizando o azul de metileno (AM) como parâmetro para avaliar a eficiência adsortiva.

## 2 EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiais

Foram utilizadas esferas de vidro expandidas (EGS – *Expanded Glass Spheres*) selecionadas (3,0-2,5 mm, Poraver®, Alemanha) como suporte para o fotocatalisador. O revestimento foi realizado por impregnação úmida utilizando dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>-P25 99,9%, Degussa Evonik, Alemanha). As estruturas do fotoreator em batelada e as peneiras utilizadas no processo experimental foram fabricadas por impressão 3D, empregando uma impressora Ender 3 V2 (Creality®) e filamento de poliácido láctico (PLA) de 1,75 mm de diâmetro (3DLAB®, Brasil). Para a avaliação dos parâmetros fotocatalíticos, utilizou-se o corante catiônico azul de metileno (AM). As leituras das amostras foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Vis Genesys 10S (Thermo Fisher), operando no comprimento de onda de 664 nm. Para controlar a vazão do efluente no reator de fluxo contínuo, foi utilizada uma bomba dosadora peristáltica digital 1x3 mm (OFA Amb - Brasil).

### 2.2 Impregnação úmida com TiO<sub>2</sub>-P25

O método de impregnação foi desenvolvido com base na metodologia descrita por Pestana (2020), com algumas modificações. De acordo com essa metodologia, foi adicionado um equivalente a 10% do peso das esferas a uma solução contendo o fotocatalisador, TiO<sub>2</sub> P25 e água destilada. Inicialmente, a mistura foi sonicada por 60 segundos para desagregar as partículas, utilizando um volume de água proporcional (1:1) ao das esferas.

As esferas então foram adicionadas a suspensão, misturadas com um bastão de vidro por aproximadamente 30 segundos e submetida a um banho ultrassônico por 480 segundos, repetindo esse processo mais duas vezes. Em seguida, as esferas foram separadas do líquido usando uma peneira, transferidas para um cadinho cerâmico, e a mistura de TiO<sub>2</sub> resultante foi armazenada para uso posterior. As esferas foram então secas em uma estufa pré-

aquecida a 85 °C por 1 hora para eliminar a umidade residual, transferidas para uma mufla e submetidas a uma temperatura de 550 °C, com uma taxa de aquecimento de 11 °C/min, durante 2 horas e 50 minutos, e resfriadas por 24h, completando um ciclo de impregnação (EGS@1xTiO<sub>2</sub>). Esse processo foi repetido mais sete vezes, obtendo EGS@8xTiO<sub>2</sub>, e armazenadas em frascos fechados. A suspensão de TiO<sub>2</sub> foi refeita a cada 3 ciclos, a partir do peso e volume das esferas do ciclo anterior.

### **2.3 Caracterização**

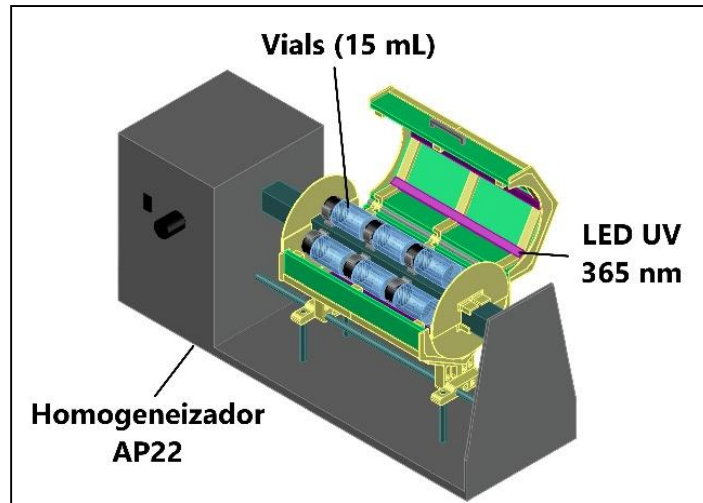
As análises de Difração de Raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro PANalytical XPert Pro MPD, com medidas obtidas no intervalo angular de 10–90° (2θ) usando fonte de Cu Kα (40 kV e 45 mA). As medidas de MEV foram feitas em um equipamento FEG modelo Quanta 450, operando a 10 kV e 2,27 x 10<sup>-7</sup> Pa. O espectro de reflectância difusa dos materiais sintetizados foi obtido com um equipamento Thermo Evolution 300, com varredura espectral de 210 a 800 nm.

### **2.4 Reatores**

#### **2.4.1 Batelada**

O fotoreator de batelada utilizado neste estudo, figura 8, foi adaptado a partir de um homogeneizador de soluções AP22 (Phoenix Luferco, Brasil), com diversas modificações para atender às demandas experimentais. Um acessório especial em formato de prisma hexagonal com superfície interna reflexiva foi desenvolvido, contendo seis fitas de LEDs UV (365 nm, 12V), cada uma com 27 cm e 33 diodos, totalizando 198 diodos (~400 mW/cm<sup>2</sup> por diodo). Essa configuração otimiza a distribuição de luz nos frascos (HACH, 15 mL, Alemanha) utilizados nos testes.

Figura 8 – Reator em batelada

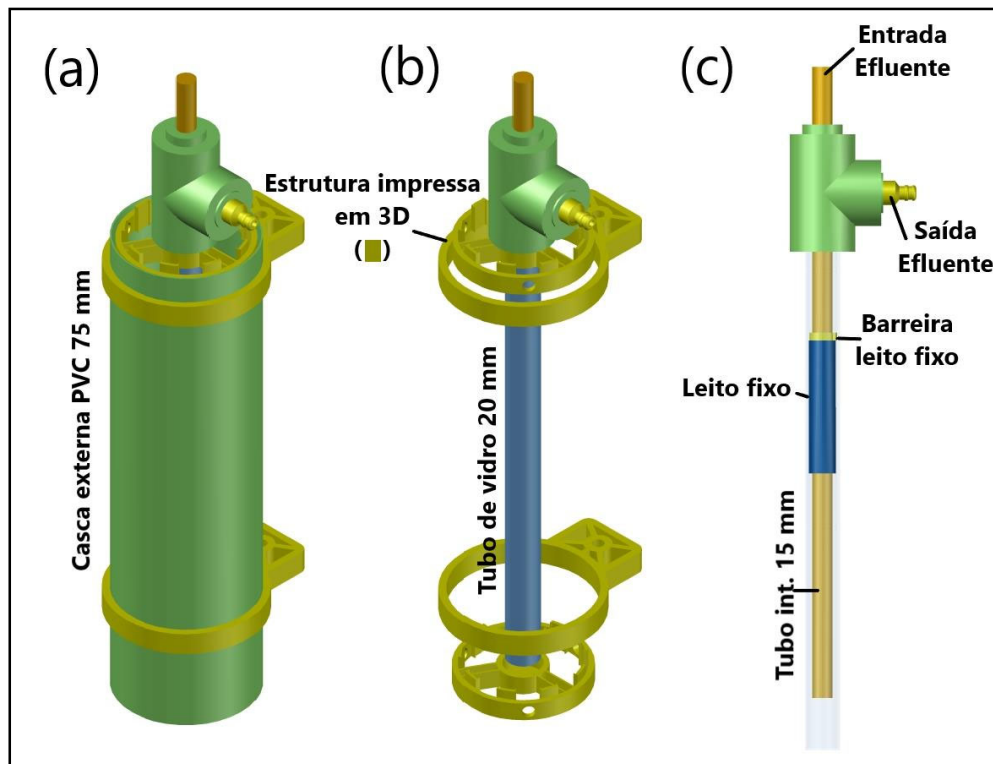


Fonte: Autor, 2025.

#### 2.4.2 Contínuo

O fotoreator contínuo (figura 9) foi projetado com uma série de componentes que atuam de maneira integrada para garantir sua eficiência. O sistema inicia com o reservatório inicial, que contém a solução do adsorvato na concentração inicial ( $C_0$ ), como corantes ou outros compostos poluentes. Após o processamento, o volume tratado é direcionado para o reservatório de descarte, que recebe a solução proveniente da cubeta conectada (figura 3) ao espectrofotômetro UV-Vis, para o caso de analitos passíveis de serem lidos pelo equipamento.

Figura 9 – Reator contínuo de leito fixo. Reator vista externa (a), sem o recobrimento externo (b), e a coluna de vidro onde estará o leito adsorvente (c).



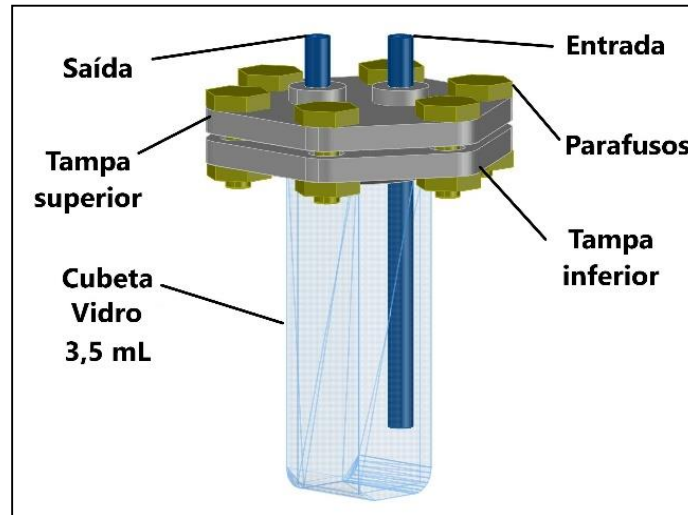
Fonte: Autor, 2025.

A solução entra no fotoreator por meio de uma entrada ascendente, projetada para assegurar uma distribuição uniforme do fluido, evitando choques hidráulicos que possam comprometer a uniformidade do fluxo. O reator é composto por um cano de PVC com 75 mm de diâmetro externo, no qual está inserido um cilindro de vidro com 18 mm de diâmetro interno, onde ocorre a reação. No interior desse tubo de vidro, encontra-se o leito fixo, disposto externamente a uma pipeta com aproximadamente 14 mm de diâmetro externo. Essa configuração em formato de casca cilíndrica otimiza a incidência de luz e evita zonas estagnadas, melhorando o desempenho do reator. As esferas foram cuidadosamente projetadas com esfericidade e diâmetro específicos para evitar compactação, além de facilitar o design e a operação do sistema, com características aprimoradas de acordo com metodologias previamente validadas.

Na saída do fotoreator, o sistema foi projetado com um diâmetro igual ou maior ao da entrada, prevenindo pressões excessivas que poderiam comprometer a estabilidade do fluxo. A solução segue para uma cubeta de fluxo contínuo (figura 10), equipada com uma tampa hexagonal que conecta os tubos de entrada e saída. Fluido este que se direciona ao descarte após

a passagem pela cubeta. Essa configuração permite a renovação completa da mistura entre leituras no espectrofotômetro UV-Vis, com intervalos ajustados para serem iguais ou superiores ao tempo de detenção hidráulica (TDH) da cubeta, conforme a vazão estabelecida.

Figura 10 – Cubeta de fluxo contínuo



Fonte: Autor, 2025.

Com essa estrutura, o fotoreator contínuo foi desenvolvido para garantir um desempenho otimizado, com controle preciso de variáveis operacionais e coleta de dados consistente, viabilizando a aplicação em processos avançados de tratamento de efluentes.

## 2.5 FAST – Fixed-bed adsorption simulation tool

O modelo FAST 2.1 é uma ferramenta de simulação utilizada para avaliar processos de adsorção em leitos fixos (Sperlich et al., 2008). Ele permite realizar cálculos relacionados a experimentos de ruptura de coluna e reatores em batelada, fornecendo resultados baseados em parâmetros de entrada fornecidos pelo usuário.

Uma das principais vantagens da ferramenta é a capacidade de simular a variação de parâmetros de escala, como vazão e massa de adsorvente, facilitando o escalonamento do processo de adsorção. Ao ajustar esses parâmetros, o software permite prever como o sistema responderá a diferentes condições operacionais em maior escala, o que é essencial para adaptar o processo de bancada para níveis industriais. A capacidade de testar virtualmente diferentes configurações de vazão e quantidade de adsorvente ajuda a otimizar a eficiência de remoção de

poluentes e a identificar o ponto de operação ideal, garantindo que o processo escalonado mantenha a eficácia observada em escala laboratorial.

Tabela 10 - Estrutura dos Parâmetros do modelo FAST 2.1

<b>Seção</b>	<b>Parâmetro</b>	<b>Descrição</b>
Parâmetros Operacionais	EBCT	Tempo de contato do leito vazio
	m	Massa do adsorvente
	eB	Porosidade do leito
	rho_B	Densidade do leito
	rho_P	Densidade das partículas
	dP	Diâmetro médio das partículas
	c0	Concentração inicial do influente
	Q	Vazão
	BV	Volume do leito
Equilíbrio e Cinética	n	Expoente de Freundlich
	K <sub>F</sub>	Constante de Freundlich
	q <sub>max</sub>	Saturação máxima Langmuir
	K <sub>L</sub>	Constante de Langmuir
	k <sub>L</sub>	Coefficiente de difusão no filme
	D <sub>s</sub>	Coefficiente de difusão na superfície
Tipo de Experimento	Column breakthrough	Ruptura de coluna
	Batch reactor	Reator em batelada
Parâmetros Adimensionais	D <sub>g</sub>	Parâmetro de distribuição do soluto
	n	Expoente de Freundlich
	Bi	Número de Biot
	St	Número de Stanton
Seleção do Modelo	HSDM	Modelo de Difusão de Sólido Heterogêneo

	HSDM (faster)	Versão otimizada do HSDM
	LDF	Modelo de Difusão Linear
	Freundlich isotherm	Isoterma de Freundlich
	Langmuir isotherm	Isoterma de Langmuir
Eixo X (X-axis)	tempo	Tempo de operação
	volumétrico	Volume tratado
	volume/massa	Volume tratado por massa do adsorvente
Obs.: As unidades são selecionadas na própria ferramenta, seguindo o S.I.		

Fonte: Autor, 2025.

### 2.5.1 Modelos matemáticos utilizados pelo FAST

#### *Modelo HSDM (Homogeneous Surface Diffusion Model)*

O Modelo de Difusão de Superfície Homogênea (HSDM) é amplamente reconhecido por sua capacidade de descrever detalhadamente os processos de transporte de massa em sistemas de adsorção em leito fixo. Este modelo considera simultaneamente o transporte no fluido e a difusão no interior das partículas adsorventes, utilizando equações diferenciais parciais para capturar a dinâmica dos fenômenos envolvidos.

O modelo HSDM baseia-se em algumas suposições fundamentais para descrever os processos de adsorção dinâmica com alta precisão. Primeiramente, assume-se que as partículas adsorventes são esféricas e que a difusão ocorre exclusivamente na superfície das partículas, ignorando a difusão volumétrica (Traegner; Suidan, 1989; Usman et al., 2020). Além disso, considera-se que o fluido no leito apresenta um fluxo em pistão, caracterizado pela ausência de mistura axial significativa (Zheng et al., 2019). Outro ponto importante é que a taxa de transferência de massa é diretamente proporcional ao gradiente de concentração na interface entre o sólido e o fluido (Lee et al., 2005). Essas suposições permitem que o modelo HSDM preveja com precisão as curvas de ruptura em sistemas de adsorção, como demonstrado em estudos de adsorção de compostos fenólicos e íons de lítio (Jiang; Yang; Yu, 2020; Richard; Delgado Núñez; Schweich, 2010)

Estudos recentes demonstram a eficácia do HSDM em prever curvas de ruptura em colunas de adsorção, como na recuperação de lítio de salmouras, onde o modelo mostrou boa concordância com dados experimentais, provando sua aplicabilidade em condições reais (Jiang; Yang; Yu, 2020). Além disso, o HSDM tem sido modificado para incorporar coeficientes de difusão dependentes da concentração, melhorando a precisão na previsão de curvas de ruptura em sistemas complexos (Zheng et al., 2016). A aplicação do HSDM em filtros de carvão ativado granular (GAC) para a remoção de micropoluentes orgânicos também foi validada, destacando sua utilidade em condições de escala real (Piazzoli; Antonelli, 2018). Esses avanços sublinham a importância do HSDM como uma ferramenta robusta para o design e otimização de processos de adsorção em leito fixo. Principais processos representados:

- Transporte no leito: O fluxo de massa ocorre pelo movimento do fluido através do leito fixo, considerando características de fluxo uniforme (plug-flow).
- Difusão intrapartícula: O transporte de massa dentro das partículas adsorventes é descrito como um processo de difusão homogênea na superfície.

Entretanto, essa precisão é acompanhada por um custo computacional elevado, decorrente da complexidade matemática envolvida na solução das equações diferenciais que descrevem o sistema. Essa característica pode restringir sua aplicação em estudos que exijam simulações rápidas ou em larga escala.

#### *Modelo HSDM (Fast)*

O HSDM (fast) é uma versão aprimorada do modelo HSDM convencional, projetada para otimizar o tempo de processamento computacional em simulações de longo prazo, mantendo níveis de precisão considerados aceitáveis. Seguem as principais diferenças em relação ao HSDM convencional:

- Implementação de métodos numéricos otimizados para resolver as equações diferenciais de forma mais eficiente.
- Pequena redução na precisão dos resultados, com uma diferença de aproximadamente 3% em comparação ao modelo convencional, dependendo das condições experimentais.

O HSDM (fast) é especialmente indicado para processos que exigem muitas simulações ou que apresentam longos períodos de operação, nos quais a economia de tempo computacional é um fator crítico para a viabilidade do estudo ou projeto.

#### *Modelo LDF (Linear Driving Force)*

O modelo de Força Motriz Linear (LDF) é uma simplificação do Modelo de Difusão de Superfície Homogênea (HSDM) que utiliza uma abordagem linear para descrever a taxa de difusão intrapartícula. Este modelo baseia-se na premissa de que a taxa de transferência de massa é proporcional à diferença entre a concentração na superfície da partícula e a concentração média dentro dela. A aplicação do modelo LDF é comum em simulações de operações de adsorção em leito fixo e cromatografia, especialmente sob condições de adsorção não linear com isotermas favoráveis (Carta, 1995). No entanto, a precisão do LDF pode ser limitada em situações onde a difusão intrapartícula é muito lenta, resultando em números de Biot elevados, como observado em estudos de adsorção de arsenato (Sperlich et al., 2008). Além disso, o modelo LDF pode ser estendido para incluir perfis de concentração cúbicos intrapartícula, permitindo uma solução exata para a taxa de difusão intrapartícula, válida tanto para tempos longos quanto curtos (Buzanowski; Yang, 1989). Essa extensão é particularmente útil em processos cíclicos de adsorção e dessorção, onde mudanças dinâmicas significativas ocorrem (Buzanowski; Yang, 1991).

O modelo simplificado para difusão intrapartícula assume que o processo de transporte de massa dentro da partícula pode ser aproximado como linear, o que facilita sua formulação matemática e reduz a complexidade computacional. Essa abordagem é mais precisa em sistemas nos quais a difusão intrapartícula não representa a principal limitação ao transporte de massa, sendo particularmente adequada para casos com difusão rápida. No entanto, é importante considerar que a formulação de Fick, frequentemente utilizada para descrever a difusão intrapartícula, pode ser inadequada, especialmente em sistemas complexos onde a difusão de superfície e a difusão de Knudsen desempenham papéis significativos (Krishna, 1993a). Modelos mais avançados, como o modelo de gás empoeirado de Maxwell-Stefan, oferecem uma descrição mais precisa dos fenômenos de difusão intrapartícula, considerando a interação entre diferentes mecanismos de difusão (Krishna, 1993b). Além disso, a difusão intrapartícula pode ser negligenciada em sistemas onde a reação de fase particulada é rápida, permitindo uma simplificação adicional do modelo (Liu; Cao, 2018).

Entre suas vantagens, destaca-se a menor demanda computacional em comparação ao modelo HSDM, o que o torna uma opção eficiente para análises preliminares ou sistemas simples. Além disso, o modelo oferece resultados razoavelmente precisos em situações em que os gradientes de concentração são pouco expressivos e a resistência interna à difusão é baixa, o que representa limitações em contextos em que a difusão intrapartícula é lenta ou os gradientes de concentração são mais acentuados, resultando em um desempenho inferior ao modelo HSDM nesses casos.

### ***2.5.2 Obtenção de dados de equilíbrio e cinéticos em batelada***

A determinação das constantes e parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich foi realizada por meio de experimentos de equilíbrio adsorptivo. A concentração do adsorvato foi variada, mantendo-se fixa a massa do adsorvente. As condições de temperatura e pressão foram mantidas em condições ambientais ( $23,5^{\circ}\text{C} \pm 1,5^{\circ}\text{C}$ , 1 atm). Para isso, 0,15 g do adsorvente (EGS@8xTiO<sub>2</sub>) foi disperso em 15 mL da solução de AM (2,5; 5; 7,5; 10; 12,5; ... ; 25 mg.L<sup>-1</sup>) e permaneceu por 60 minutos sob agitação constante no escuro.

A análise dos dados foi realizada no software Origin®, utilizando ajuste não linear para calcular as constantes dos modelos de Freundlich e Langmuir. O modelo de Freundlich, de caráter empírico, descreveu a adsorção em superfícies heterogêneas, onde a adsorção aumentou com a concentração de forma decrescente (Nascimento et al., 2014).

A equação (1) é expressa como:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1)$$

Onde:

**q<sub>e</sub>** = quantidade de adsorbato por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg.g<sup>-1</sup>);

**K<sub>F</sub>**= constante de capacidade de adsorção de Freundlich [(mg.g<sup>-1</sup>) · (L.mg<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>];

**C<sub>e</sub>**= concentração de equilíbrio do adsorbato (mg.L<sup>-1</sup>);

**n** = constante relacionada a heterogeneidade da superfície (adimensional).

A equação de Langmuir, por sua vez, é baseada no pressuposto de que a adsorção ocorre em uma superfície homogênea e que todas as moléculas adsorvidas ocupam sítios de igual energia, sem interação entre as moléculas adjacentes. A equação (2) é dada por:

$$q_e = \frac{Q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (2)$$

Onde:

$K_L$  = constante de Langmuir, relacionada à afinidade entre o adsorbato e o adsorvente ( $L \cdot mg^{-1}$ )

$Q_{max}$  = representa a capacidade máxima de adsorção ( $mg \cdot g^{-1}$ ).

A cinética de adsorção foi realizada utilizando 15 mL da solução de AM (20 mg.L<sup>-1</sup>), e 0,27 g de adsorbato (EGS@8xTiO<sub>2</sub>) distribuída em 12 vials organizados em 4 blocos de 3 vials. Em intervalos curtos (2 a 5 minutos), monitorou-se a concentração de equilíbrio do corante em cada tempo. À medida que a variação nos três últimos valores atingia 10%, o intervalo passou para 10 minutos e, com uma diferença de 5%, para 30 minutos, até que a diferença final fosse igual ou menor que 3%. Após cada leitura, a alíquota era devolvida ao frasco. Esse procedimento e organização minimizou a perda de volume em cada medição, garantindo concentrações consistentes e uma coleta de dados mais precisa.

### **2.5.3 Obtenção do Coeficiente de difusão na superfície (Ds) e no filme (kL)**

O coeficiente de difusão na superfície (Ds) e o coeficiente de difusão no filme (kL) são parâmetros cruciais para o transporte de massa em reatores de leito fixo. O Ds descreve o movimento dos reagentes dentro dos poros do sólido, sendo influenciado por fatores como o tamanho e a tortuosidade dos poros e as propriedades do fluido (Kavand et al., 2018). Por outro lado, o kL regula o transporte de massa através da camada limite fluida que envolve as partículas, sendo afetado pela velocidade do fluido, propriedades do fluido e geometria das partículas (Sonetaka et al., 2009). Limitações no Ds podem causar resistências intrapartículas, enquanto valores baixos de kL criam gradientes de concentração na interface fluido-sólido (Yao; Chen, 2015). Esses parâmetros são essenciais para o modelamento preditivo da dinâmica de sistemas como colunas de carvão ativado (Zhang et al., 2009). A determinação precisa desses

coeficientes é fundamental para o design e operação eficaz de reatores de leito fixo (Abdel-Aziz et al., 2014).

Com os dados obtidos das isotermas e da cinética de adsorção, é possível determinar os coeficientes de difusão no filme ( $k_L$ ) e na superfície ( $D_s$ ), que são fundamentais para a simulação do processo de adsorção.

De acordo com os desenvolvedores da ferramenta, existem duas abordagens para a obtenção do coeficiente  $k_L$ . A primeira é baseada em correlações empíricas, como as propostas por Wilson e Geankoplis (1966, *apud* (Sperlich et al., 2008)) ou Gnielinski (1978, *apud* (Sperlich et al., 2008)), que permitem estimar o coeficiente a partir do número de Sherwood. A segunda abordagem consiste em ajustar a simulação aos dados experimentais, utilizando a função de múltiplas execuções disponível no FAST. De maneira semelhante, o coeficiente  $D_s$  também pode ser determinado por meio do ajuste da simulação aos dados experimentais, utilizando a função de variação de parâmetros.

## 2.6 Cinética reator contínuo de leito fixo

Após a coleta de todos os dados cinéticos necessários para dar início às simulações no regime contínuo de leito fixo, é essencial determinar os parâmetros operacionais. Esses incluem a massa de adsorvente a ser utilizada, a densidade do leito, a densidade e o diâmetro das partículas, bem como outros parâmetros ajustáveis externamente, como a vazão e a concentração inicial do fluido.

O diâmetro médio das partículas é previamente conhecido com base na metodologia de preparo. Para determinar a densidade das partículas, foram separadas múltiplas amostras, cujas massas individuais foram medidas. A densidade foi calculada como a razão entre a massa média das partículas e o volume unitário. O volume das partículas foi estimado geometricamente, assumindo seu formato esférico e desconsiderando a porosidade interna, a partir do diâmetro médio previamente definido.

Quanto à densidade do leito, esta foi calculada dividindo-se a massa total das esferas pela soma dos volumes ocupados no leito do reator. Esse procedimento permite obter uma estimativa prática dos parâmetros operacionais necessários para as simulações no regime contínuo.

Parâmetros adicionais, como a massa do adsorvente, a vazão e a concentração inicial do adsorvato, são determinados com base nos limites operacionais do sistema. A vazão

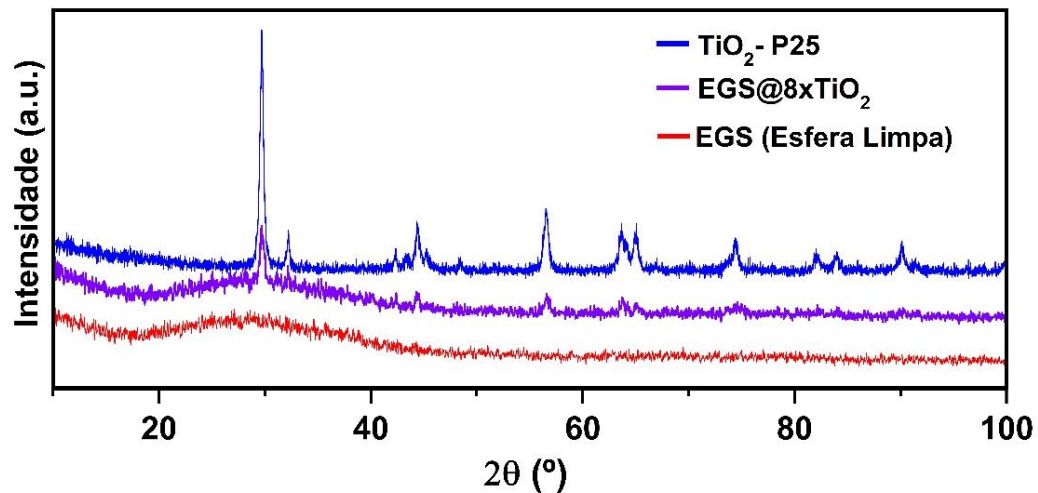
é controlada por uma bomba peristáltica, cuja faixa operacional varia entre  $6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e  $16 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , devido às especificações técnicas do equipamento e ao diâmetro do tubo utilizado. O reator suporta uma massa máxima de adsorvente de aproximadamente  $6,4 \text{ g}$ , e a concentração inicial do adsorvato será fixada em  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

A definição final desses parâmetros foi realizada por meio de simulações pré-experimentais. Durante essas simulações, foram avaliadas combinações de vazão e massa que assegurem o uso eficiente de materiais e que produzam curvas representativas e adequadas para a análise dos dados cinéticos e operacionais.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 Caracterizações

Gráfico 12 - DRX das esferas limpas, impregnadas e do  $\text{TiO}_2$ -25 puro.



Fonte: Autor, 2025.

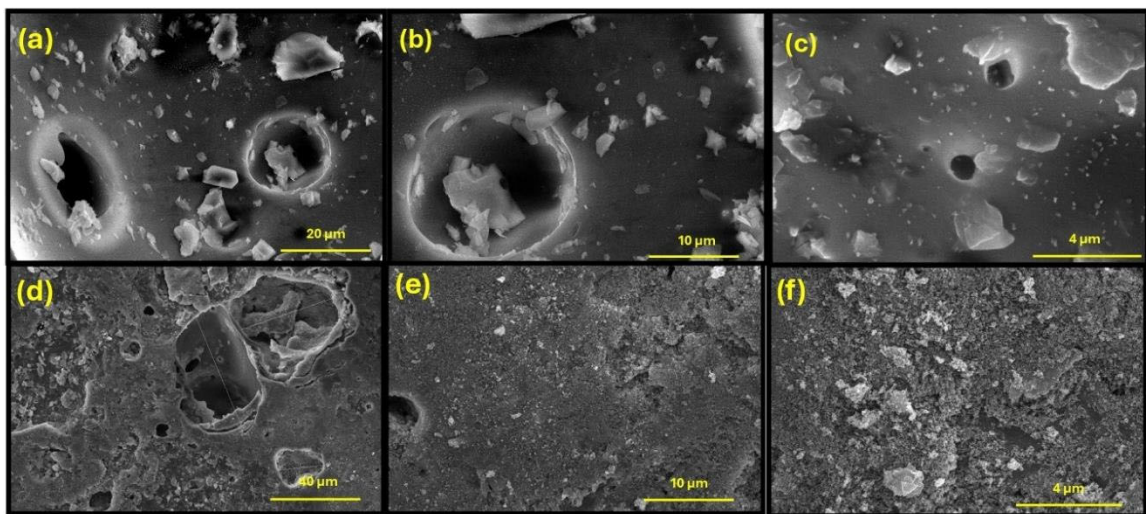
No difratograma de raios X apresentado no gráfico 12, foram analisadas três amostras:  $\text{TiO}_2$  - P25,  $\text{EGS@8xTiO}_2$  e esfera limpa (EGS), com o objetivo de caracterizar a presença e a cristalinidade do revestimento de  $\text{TiO}_2$  nas esferas.

A amostra  $\text{TiO}_2$  - P25 (linha azul) foi utilizada como referência padrão, apresentando picos característicos do  $\text{TiO}_2$ , com um pico intenso em torno de  $30^\circ$  correspondente à fase anatase, além de picos secundários que indicam uma pequena proporção de fase rutilo (González-Burciaga et al., 2020). A amostra  $\text{EGS@8xTiO}_2$  (linha roxa), composta por esferas revestidas com  $\text{TiO}_2$ , também apresenta picos característicos do  $\text{TiO}_2$ , embora com

menor intensidade em comparação ao padrão P25. Já a esfera limpa (linha vermelha), referente à esfera sem revestimento, exibe um perfil amorfo, sem picos de difração significativos, indicando a ausência de estruturas cristalinas (Hui et al., 2021).

Esses resultados confirmam a presença de  $\text{TiO}_2$  cristalino na amostra  $\text{EGS@8xTiO}_2$  e sugerem que o processo de revestimento foi eficaz, e sugere que as fases cristalinas do P25 foram mantidas. A esfera limpa serve como controle para assegurar que os picos observados na  $\text{EGS@8xTiO}_2$  sejam exclusivamente atribuídos ao revestimento de P25.

Figura 11 – MEV das amostras  $\text{EGS@8xTiO}_2$  e  $\text{EGS@0xTiO}_2$  (esfera limpa)



Fonte: Autor, 2025.

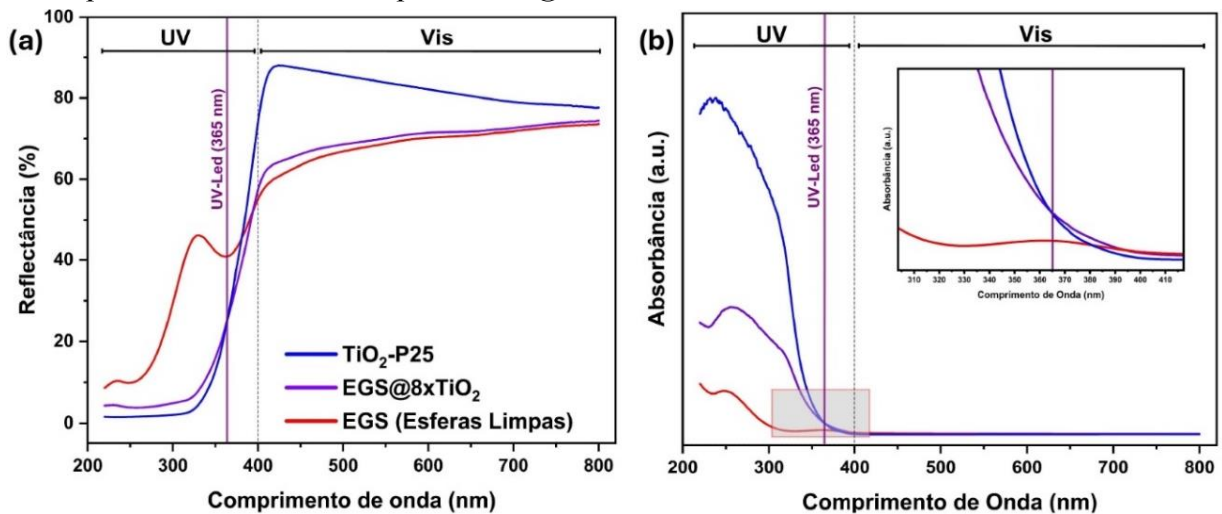
A imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV), apresentada na figura 11, exibe micrografias das amostras esfera limpa e  $\text{EGS@8xTiO}_2$ , analisadas em diferentes condições e ampliações, com o objetivo de investigar suas características morfológicas e a cobertura superficial.

As micrografias da amostra esfera limpa (imagens (a), (b) e (c)) revelam a morfologia de uma esfera não revestida, utilizada como controle. Observa-se uma superfície relativamente lisa, porém com algumas irregularidades e partículas depositadas. Pequenas cavidades, especialmente visíveis na imagem (a), em  $20\ \mu\text{m}$ , sugerem a presença de porosidade superficial. Esse perfil é característico de uma superfície sem revestimento, exibindo menor uniformidade e uma porosidade intrínseca ao material (Pestana et al., 2020).

Nas amostras  $\text{EGS@8xTiO}_2$  (imagens (d), (e) e (f)), as esferas foram revestidas com oito ciclos de  $\text{TiO}_2$ , resultando em uma cobertura mais uniforme em comparação às amostras

sem revestimento. Essa uniformidade é especialmente visível nas imagens (e) e (f). O revestimento demonstra uma distribuição densa do  $\text{TiO}_2$ , cobrindo de forma eficaz as irregularidades presentes na superfície original da esfera. Entretanto, observa-se que as partículas de  $\text{TiO}_2$  estão depositadas umas sobre as outras, sugerindo uma possível saturação da superfície.

Gráfico 13 - Comparação da reflectância (a) e absorbância (b) em função do comprimento de onda para  $\text{TiO}_2$ -P25, EGS limpas e  $\text{EGS@8xTiO}_2$ .



Fonte: Autor, 2025.

O gráfico 13 apresenta a reflectância (a) e absorbância (b), em função do comprimento de onda (nm), abrangendo as regiões do ultravioleta (UV, 200–400 nm) e do visível (400–800 nm), comparando três amostras: EGS limpas, EGS revestidas com dióxido de titânio ( $\text{EGS@8xTiO}_2$ ) e o dióxido de titânio comercial ( $\text{TiO}_2$ -P25).

Na região do UV (200–400 nm), observa-se que as  $\text{EGS@8xTiO}_2$  apresentam um comportamento de reflectância semelhante ao do  $\text{TiO}_2$ -P25 puro, reforçando o sucesso do revestimento com dióxido de titânio e a absorção característica deste material nesta faixa (Liapun et al., 2023). Na região do visível (400–800 nm), as EGS revestidas apresentam uma reflectância semelhantes a esfera limpa, situando-se entre os valores ligeiramente mais altos e os valores mais baixos do  $\text{TiO}_2$ -P25. Isso sugere que o revestimento de dióxido de titânio não altera significativamente as propriedades ópticas das esferas nesta região, mantendo um comportamento predominantemente reflexivo.

Esses resultados destacam que, enquanto o  $\text{TiO}_2$  é eficaz na faixa UV, ele possui um impacto limitado na região visível, o que é esperado, dado seu gap de banda. No gráfico de absorbância, verifica-se que tanto o  $\text{TiO}_2$ -P25 quanto as  $\text{EGS@8xTiO}_2$  apresentam semelhante

absorção na faixa UV, em 365 nm, comprimento de onda característico do UV-LED utilizado. As EGS limpas apresentam baixa absorção nesta faixa, evidenciando a importância do  $\text{TiO}_2$  para conferir propriedades fotocatalíticas ao material (Chandra et al., 2024; Miles et al., 2024).

A relação entre reflectância, transmitância e absorção é essencial para compreender o desempenho óptico dos materiais. Transmitância indica a fração de luz que passa pelo material, enquanto absorção mede a luz capturada (Allaham et al., 2024). Em aplicações fotocatalíticas, como tratamento de efluentes ou degradação de poluentes orgânicos, é desejável alta absorção e baixa transmitância na faixa UV. A baixa reflectância observada em 365 nm para as  $\text{EGS}@8\text{xTiO}_2$  e  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  comprova sua eficácia em absorver energia UV e destaca a adequação das esferas revestidas para uso com fontes de luz UV-LED de baixo consumo energético (Hirata; Vacha, 2016; Sonmez; Baser; Gel, 2022).

Esse padrão de redução de eficiência indica limitações importantes para a aplicação contínua do material em processos de remoção de poluentes. A redução da capacidade de remoção pode estar associada tanto ao desgaste físico quanto às reações químicas entre o material e os poluentes (Dong et al., 2015). Em termos práticos, os resultados sugerem a necessidade de aprimoramento do revestimento para garantir uma maior durabilidade e eficiência em ciclos repetidos, o que é essencial para aplicações sustentáveis e economicamente viáveis (Chandrabose et al., 2021).

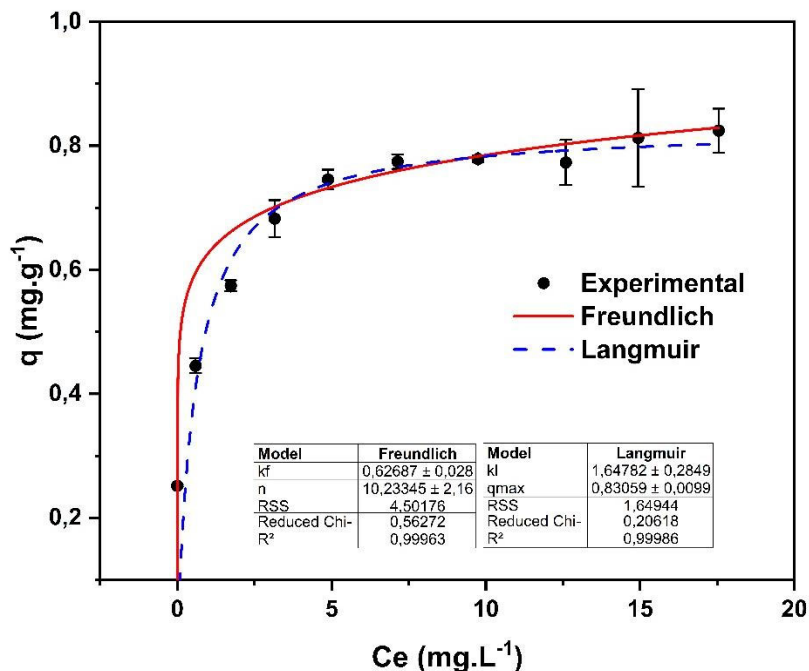
### 3.2 Isotermas e cinética de adsorção

As isotermas, apresentadas no gráfico 3, foram ajustadas utilizando os modelos de Langmuir e Freundlich, exibindo um perfil altamente favorável para a adsorção do azul de metileno. De acordo com Nascimento (2014), esse comportamento é considerado extremamente favorável, indicando que a quantidade de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é elevada, mesmo em baixas concentrações de equilíbrio do adsorvato na fase líquida.

Os resultados obtidos para o modelo de Langmuir indicaram um excelente ajuste aos dados experimentais, com erros:  $\text{RSS} = 1,64944$ ,  $\text{Reduced Chi} = 0,206$  e coeficiente de determinação ( $R^2$ ) = 0,99986. Os parâmetros calculados foram  $K_L = 1,64782 (\pm 0,2849)$  e  $q_{\text{max}} = 0,83059 (\pm 0,0099)$ , sugerindo uma adsorção em monocamada e uma superfície com cobertura uniforme.

Os resultados para o modelo de Freundlich também demonstraram um bom ajuste, embora seu desempenho tenha sido ligeiramente inferior ao observado para o modelo de Langmuir. Os valores de erro encontrados foram:  $RSS = 4,5176$ ,  $Reduced\ Chi^2 = 0,56272$  e  $R^2 = 0,99963$ , refletindo uma alta qualidade de ajuste. Os parâmetros calculados foram  $K_F = 0,62687 \pm 0,028$  e  $n = 10,23345 \pm 2,16$ , que pode sugerir a presença de superfícies heterogêneas com múltiplos sítios de adsorção.

Gráfico 14 - Isoterma de Langmuir e Freundlich da EGS@8xTiO<sub>2</sub>



Fonte: Autor, 2025

Embora ambos os modelos tenham mostrado alta capacidade preditiva e ajustes satisfatórios, o modelo de Langmuir apresentou menores valores de erro (Soma dos Quadrados dos Resíduos - RSS e Qui-quadrado Reduzido - Reduced Chi) e um coeficiente de determinação ligeiramente superior, sugerindo um comportamento predominante de adsorção em monocamada com cobertura uniforme.

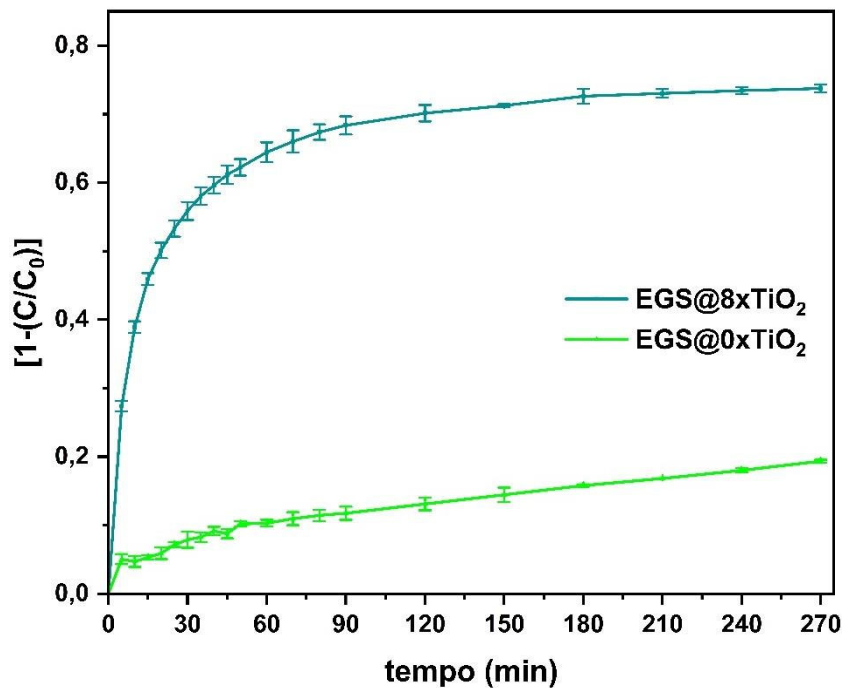
Portanto, o modelo de Langmuir mostrou-se mais apropriado para descrever a adsorção do azul de metileno nas condições experimentais anteriormente descritas, indicando que o processo ocorre, predominantemente, por adsorção química em sítios homogêneos.

Contudo, a análise pelo modelo de Freundlich também revela informações importantes sobre a complexidade da superfície do material, o que pode contribuir para entender possíveis variações no comportamento do adsorvente em diferentes condições operacionais. Sendo assim, optou-se por continuar a analisar ambos os modelos durante o estudo.

Após a obtenção das isotermas, realizou-se o estudo da cinética de adsorção (gráfico 15). Observou-se que a impregnação com  $\text{TiO}_2$ -P25 promoveu uma significativa modificação na superfície do adsorvente, resultando em um aumento de aproximadamente 60% na remoção total de AM no ponto de saturação da partícula em comparação a esfera limpa ( $\text{EGS}@0\text{xTiO}_2$ ).

Uma análise cinética prolongada, com coleta de dados em múltiplos pontos, foi crucial para o avanço do estudo. Isso se deve à necessidade de ajustar os dados experimentais em batelada às simulações realizadas pelo software FAST, a fim de obter parâmetros cinéticos precisos para o modelo.

Gráfico 15 - Cinética de adsorção da esfera limpa e impregnada.

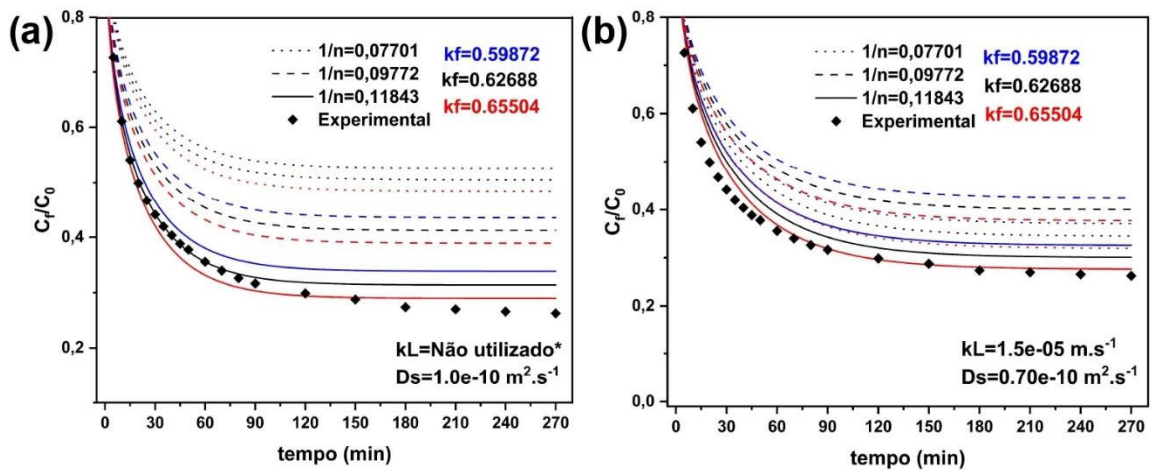


Fonte: Autor, 2025.

### 3.3 Obtenção dos dados cinéticos para alimentar o modelo FAST

Com base nos dados cinéticos e das isotermas, foram determinados os parâmetros  $D_s$  e  $k_L$ . Inicialmente, os valores de  $D_s$  foram selecionados a partir daqueles que resultavam nos menores tempos de processamento indicados pela ferramenta, sem a consideração inicial de  $k_L$ . O valor inicial de  $D_s$  adotado foi  $1,0 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (ou  $1,0\text{e-}10 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), possibilitando o início do ajuste das simulações aos dados cinéticos de adsorção.

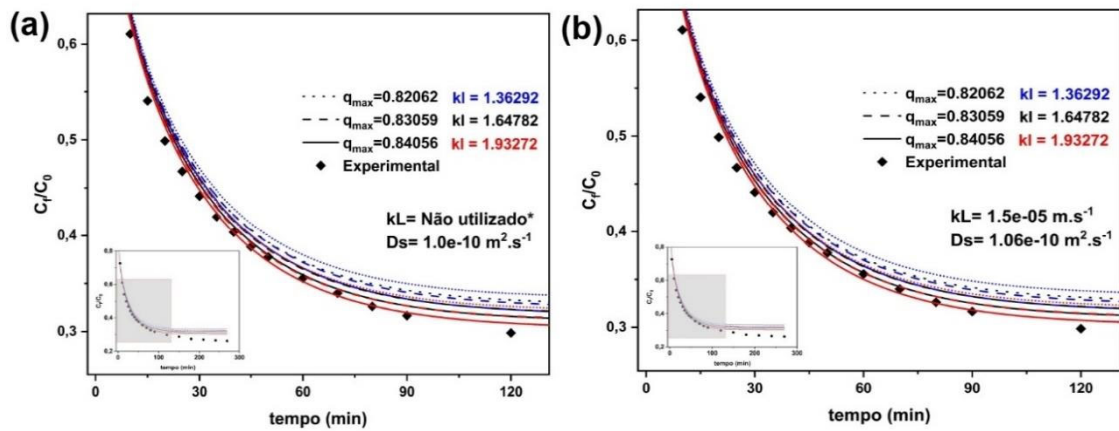
Gráfico 16 - *Fitting* das simulações com os dados experimentais de cinética e isoterma de Freundlich. Interação inicial (a) e final(b).



Fonte: Autor, 2025.

Com os dados obtidos a partir da isoterma de Freundlich, foram realizadas múltiplas execuções, variando os parâmetros  $n$  e  $K_F$  dentro dos limites de erro, fornecidos pelo ajuste não linear dos modelos obtidos no software Origin, conforme ilustrado no gráfico 16. O mesmo procedimento foi aplicado ao modelo de Langmuir, com variações nos parâmetros  $q_{\max}$  e  $K_L$  (gráfico 17).

Gráfico 17 - *Fitting* das simulações com os dados experimentais de cinética e isoterma de Langmuir. Interação inicial (a) e final(b).



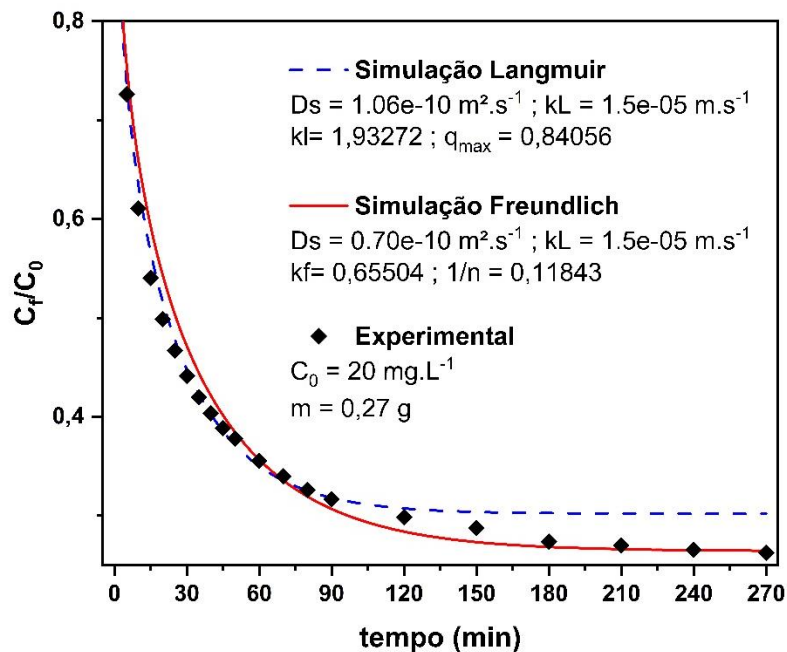
Fonte: Autor, 2025.

É importante destacar que o modelo adotado utiliza a versão europeia da variável  $n$  no modelo de Freundlich, enquanto no Origin trabalhou-se com o valor inverso ( $n^{-1}$ ). Essa diferença foi considerada no processo de ajuste para garantir o processamento correto pela ferramenta.

Em seguida, o processo foi repetido diversas vezes, com o auxílio da função multivariável da ferramenta. Inicialmente, o valor de  $Ds$  foi ajustado para  $0,75 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  e, mantendo este valor fixo,  $kL$  foi variado até atingir  $1,5 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Posteriormente, o valor de  $Ds$  foi reduzido para  $0,70 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , e mais uma vez foi feita a variação de  $kL$ . No entanto, essas alterações não resultaram em mudanças significativas nos resultados. Para Langmuir os valores foram aproximados para  $1,06 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  e o  $kL$  manteve-se em  $1,5 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ .

O ajuste (*fitting*) foi considerado satisfatório quando a variação dos parâmetros, dentro dos valores obtidos pelas isotermas, se aproximava ao máximo dos dados experimentais (gráfico 18). Além disso, foi observado que variações entre 1% e 10% nos valores dos parâmetros não apresentaram mudanças significativas nos resultados em torno dos dados experimentais.

Gráfico 18 - Resumo dos parâmetros obtidos a partir do *fitting* com a cinética em batelada.



Fonte: Autor, 2025.

Inicialmente, considerou-se trabalhar com um único modelo de isoterma, preferencialmente aquele que apresentasse o melhor ajuste aos dados (menor erro). No entanto, verificou-se que, após 100 minutos, os dados cinéticos se ajustaram melhor ao modelo de Freundlich, enquanto, antes desse período, os valores estavam mais alinhados com o modelo de Langmuir. Essa diferença pode ser explicada por alterações na superfície do material ao longo do tempo, possivelmente causadas pelo acúmulo de adsorvato, que pode modificar as cargas superficiais do adsorvente. Diante desse comportamento, continuou-se a analisar ambos os modelos nas etapas subsequentes, mantendo essa abordagem ao longo do estudo.

Com base nos parâmetros obtidos, iniciaram-se os testes em coluna sob regime contínuo (breakthrough). Optou-se por essa configuração para avaliar se a inclusão de variáveis, como densidade de leito e vazão, poderia gerar dados convergentes com os experimentais, considerando uma dinâmica de reação diferente. Além disso, esse regime de reator é mais adequado para aplicações em maior escala.

### 3.4 Simulação da adsorção no reator contínuo e validação experimental

Os parâmetros operacionais obtidos e escolhidos foram os apresentados na tabela 11 abaixo:

Tabela 11 - Valores utilizados para cada parâmetro de simulação

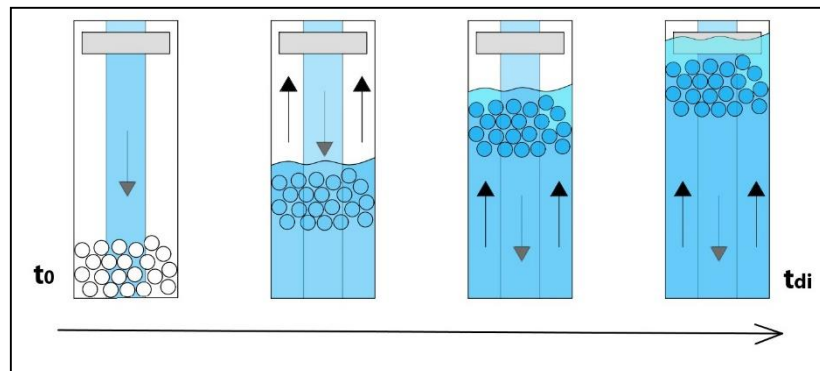
<b>Parâmetros Operacionais (independentes)</b>	<b>Valores</b>
Massa adsorvente (g)	1,5 (exp)
Densidade de leito (g.cm <sup>-3</sup> )	0,264
Densidade de partícula (g.cm <sup>-3</sup> )	0,412
Diâmetro de partícula (mm)	2,7
Concentração efluente (mg.L <sup>-1</sup> )	20,0 (exp)
Vazão (mL.min <sup>-1</sup> )	7,5 (exp)
<b>Parâmetros Operacionais e Adimensionais calculados pelo FAST (dependentes)</b>	<b>Valores</b>
Tempo de contato com leito fixo (min)	0,752
Porosidade do leito (ad)	0,358
Volume do leito (mL)	5,694
Parâmetro de distribuição do soluto (ad)	29,504
Número Biot (ad)	17,556
Número de Stanton (ad)	0,322
<b>Dados Isotermas (equilíbrio)</b>	<b>Valores</b>
$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	1,93272
$Q_{max}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	0,84056
$K_F$ [(mg.g <sup>-1</sup> ). (L.mg <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup> ]	0,65504
1/n (ad)	0,11843
<b>Parâmetros Cinéticos</b>	<b>Valores</b>
$D_s$ – Langmuir (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	1,06.10 <sup>-10</sup>
$k_L$ – Langmuir (m.s <sup>-1</sup> )	1,50.10 <sup>-5</sup>
$D_s$ – Freundlich (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	0,70.10 <sup>-10</sup>

$k_L$ – Freundlich ( $m.s^{-1}$ )	$1,50 \cdot 10^{-5}$
<b>Condições experimentais externas a</b>	
<b>ferramenta</b>	<b>Valores</b>
Temperatura ( $^{\circ}C$ )	$23,0 \pm 1,5$
Pressão (atm)	1,0
pH solução	$7,0 \pm 0,5$

Fonte: Autor, 2025.

Durante a obtenção dos dados experimentais para validação das simulações, foram observadas pequenas diferenças entre o procedimento real e o planejado hipoteticamente. Um aspecto relevante é o comportamento do reator nos minutos iniciais. Inicialmente, as partículas adsorventes, por serem menos densas que a água, flutuam até o topo do reator. Durante o tempo de preenchimento do sistema, essas partículas permanecem em contato prolongado com o fluido inicial que as envolve, resultando em uma maior eficiência de adsorção nos primeiros instantes do processo, como ilustrado na figura 5. No entanto, os valores apresentam uma tendência de estabilização ao longo do tempo, como pode ser observado pelo comportamento do desvio padrão no gráfico 12.

Figura 12 - Dinâmica inicial de preenchimento do reator.



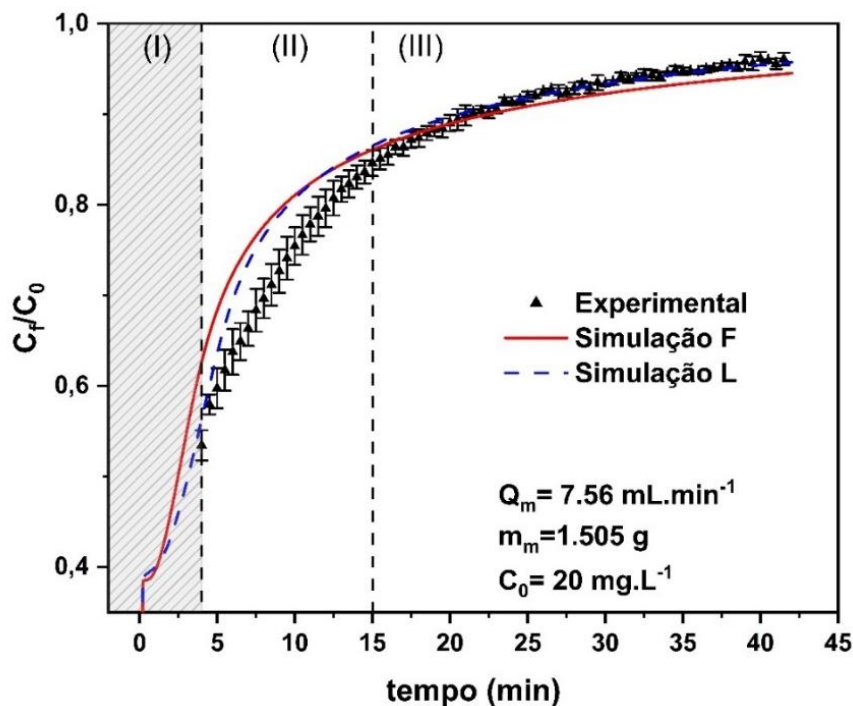
Fonte: Autor, 2025.

Outro ponto importante refere-se ao tempo de preenchimento do sistema e ao início da leitura pelo aparelho. Assim que a bomba é acionada e o líquido entra em contato com o adsorvente, o processo é considerado iniciado ( $t_0$ ). No entanto, devido à vazão do sistema, existe um intervalo de tempo necessário para que o líquido alcance a cubeta do detector, denominado tempo de detecção inicial ( $t_{di}$ ). Esse atraso, que neste experimento foi de aproximadamente 5 minutos, deve ser considerado na análise dos dados, pois influencia diretamente a sincronização

entre o início do processo de adsorção e a coleta dos dados experimentais. Essas especificações foram ajustadas de forma simples durante a análise dos dados, sempre considerando os tempos observados ao longo dos experimentos.

Após ajustar os parâmetros experimentais para 1,5 gramas de adsorvente e uma vazão de  $7,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , o experimento foi colocado em prática. A diferença entre  $t_{di}$  e  $t_0$  foi cronometrada para determinar o tempo necessário para que o líquido alcançasse o detector e iniciasse a leitura. No aparelho, as medições foram realizadas com intervalos definidos pelo Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) da cubeta de fluxo contínuo, garantindo que o volume de líquido dentro da cubeta fosse completamente renovado a cada leitura, em um intervalo aproximado de 30 segundos. Além disso, na saída da cubeta, no reservatório de descarte, a vazão foi monitorada no início, na metade e no final do experimento para verificar a constância de operação da bomba peristáltica ao longo do processo. Todo processo foi realizado em triplicata, obtendo assim o gráfico 19.

Gráfico 19 – Simulações de Langmuir (L) e Freundlich (F) Comparadas aos Dados Experimentais – Ajustes de  $t_{di}$  (I), Tempo de Contato Prolongado do Adsorvente (II) e Estabilização das Leituras (III)



Fonte: Autor, 2024.

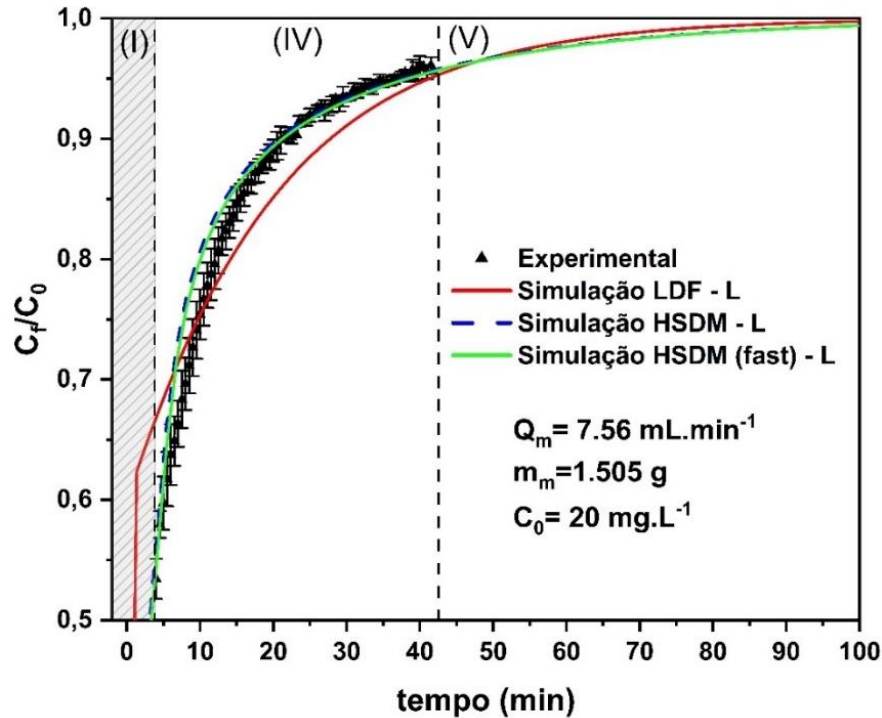
Os dados experimentais apresentaram um ajuste satisfatório (*fitting*), com maior precisão observada a partir do início da saturação do adsorvente. Entre os modelos avaliados, o modelo de Langmuir demonstrou ser o mais adequado para descrever o comportamento do sistema, especialmente no início do processo de adsorção. Este modelo pressupõe que a superfície do adsorvente é homogênea e que a adsorção ocorre em monocamada, com sítios de energia uniforme.

Adicionalmente, foi observado que o desvio padrão dos pontos experimentais é mais elevado nos momentos iniciais do experimento. Contudo, à medida que o processo avança, a dinâmica interna do reator tende a se estabilizar, resultando em menores desvios e maior consistência nos dados coletados.

Esses resultados reforçam a robustez do modelo de Langmuir para prever a adsorção em condições homogêneas e sugerem que, apesar das variações iniciais, o sistema é capaz de alcançar um estado estável que permite a obtenção de dados confiáveis para análise e modelagem. Isso destaca a importância de ajustar cuidadosamente os parâmetros operacionais para minimizar as variações no início do processo e maximizar a eficiência adsortiva ao longo do tempo.

Para avaliar outros modelos disponíveis na ferramenta, os dados experimentais foram analisados no gráfico 20, onde as simulações foram realizadas para tempos mais longos. Os modelos HSDM, LDF e HSDM (fast) foram considerados.

Gráfico 20 – Comparação entre Dados Experimentais e Simulações (HSDM Convencional, HSDM Otimizado, LDF) – Regiões IV (Dados Experimentais e simulações) e V (Simulações).



Fonte: Autor, 2025.

O gráfico ilustra a capacidade dos diferentes modelos em prever com precisão o comportamento do sistema de adsorção. O modelo HSDM (fast) exibe um desempenho comparável ao HSDM tradicional, porém com menor exigência computacional, o que o torna particularmente vantajoso para simulações extensas ou estudos que demandam alta eficiência. Por outro lado, o modelo LDF, apesar de sua formulação mais simplificada, pode ser apropriado para sistemas nos quais a difusão intrapartícula não representa uma limitação significativa. Entretanto, para descrever com maior exatidão curvas de ruptura complexas e capturar detalhes mais refinados do processo de adsorção, o modelo HSDM convencional continua sendo a opção mais representativa dos dados obtidos neste trabalho.

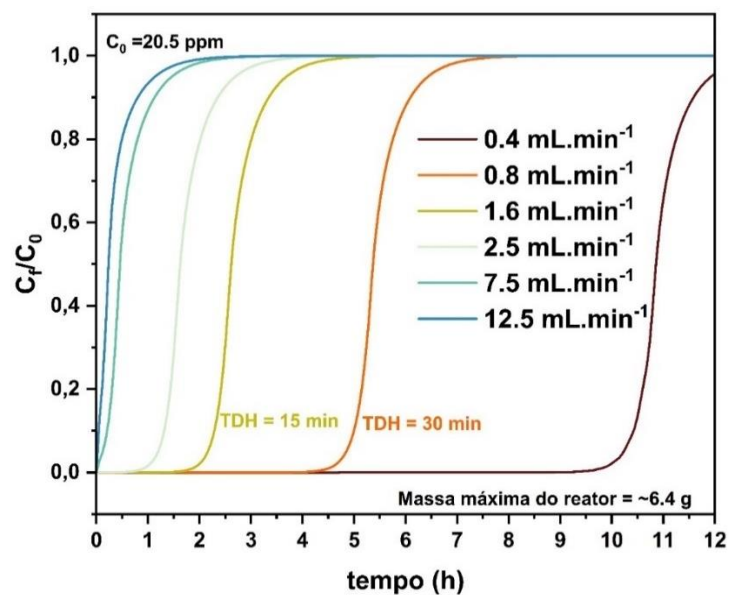
O fato de os dados experimentais se ajustarem melhor ao modelo HSDM pode significar que o processo de adsorção analisado é influenciado pela difusão dentro das partículas adsorventes. Isso sugere que a transferência de massa dentro das partículas é um fator importante no controle da velocidade do processo.

Como o HSDM considera essa difusão interna de forma mais detalhada, ele consegue descrever melhor o comportamento observado nos experimentos, especialmente quando há variações na concentração ao longo do tempo e dentro das partículas.

### 3.5 Simulação com a capacidade máxima do reator em coluna

O gráfico 21 ilustra como diferentes vazões afetam o desempenho de adsorção em um sistema de leito fixo. Vazões menores resultam em maior eficiência de remoção devido a um tempo de contato mais longo, enquanto vazões maiores levam à saturação mais rápida do sistema.

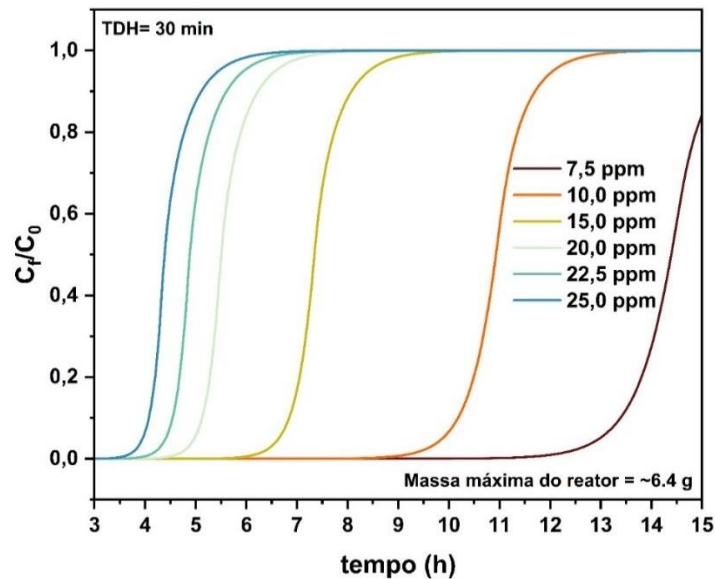
Gráfico 21 – Simulação de diferentes vazões utilizando a capacidade máxima do reator.



Fonte: Autor, 2025.

De acordo com Nascimento (2014), o TDH ideal para esses processos é em torno de 15 a 30 minutos. Levando em consideração todos os parâmetros utilizados, o de 30 min alcançaria o *break-point* em aproximadamente 4,5 horas enquanto o de 15 min em aproximadamente 2 horas.

Gráfico 22 – Simulação de diferentes vazões utilizando a capacidade máxima do reator.



Fonte: Autor, 2025.

O gráfico 22 mostra o desempenho do reator com um TDH de 30 minutos para diferentes concentrações de entrada de contaminantes, variando de 7,5 ppm a 25,0 ppm. Em concentrações mais baixas, como 7,5 ppm, o reator mantém sua eficiência por períodos mais prolongados, enquanto em concentrações mais elevadas, como 25,0 ppm, a saturação ocorre de forma mais rápida, comprometendo a eficácia do tratamento. Isso evidencia que o desempenho do reator é diretamente influenciado pela carga de contaminantes e que, dependendo do tempo de operação, é possível avaliar a carga de corantes e determinar a eficiência em TDHs específicos.

#### 4 CONCLUSÕES

Este estudo investigou o uso da ferramenta FAST combinada com experimentos em escala laboratorial para analisar, validar e prever o desempenho adsorptivo do material EGS@8xTiO<sub>2</sub>, para a adsorção de azul de metileno (AM) nas condições de temperatura ambiente, pressão 1 atm e pH 7. Os resultados experimentais confirmaram a capacidade do EGS@8xTiO<sub>2</sub> em adsorver AM, com boa adequação aos modelos de adsorção avaliados, demonstrando seu potencial como solução promissora para tratamento de águas contaminadas.

Os resultados evidenciaram que o FAST permite ajustes em parâmetros operacionais, como vazão, massa de adsorvente e concentração de adsorvato. Além disso, os

dados fornecidos pelo FAST permitiram comparações entre as condições experimentais e as simulações, evidenciando excelente concordância nas curvas de ruptura (*breakthrough curves*). Essas análises possibilitaram identificar os parâmetros ideais para maximizar a eficiência de adsorção, destacando o potencial do EGS@8xTiO<sub>2</sub> para aplicações práticas. A flexibilidade do FAST também torna o sistema altamente adaptável para diferentes configurações de reatores, viabilizando seu escalonamento para aplicações industriais e em maior escala. Além disso, a integração entre simulações e dados experimentais revelou-se uma ferramenta estratégica para prever e otimizar o desempenho do reator, fortalecendo o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis para o tratamento de efluentes.

Como proposta para estudos futuros, sugere-se integrar os dados adsorptivos fornecidos pelo FAST com processos fotocatalíticos para a regeneração do adsorvente EGS@8xTiO<sub>2</sub>, dado o uso do dióxido de titânio como impregnante. A aplicação de processos fotocatalíticos utilizando luz UV poderia ser planejada com base nas informações fornecidas pelo FAST, como os tempos ideais de saturação e as concentrações críticas. Esses dados poderiam orientar o desenvolvimento de ciclos eficientes de adsorção-regeneração, em que a fotocatalise seria usada para degradar os poluentes adsorvidos, restaurando a capacidade do material. Essa abordagem combinada não apenas otimizaria o uso do adsorvente, mas também reduziria custos e impactos ambientais, promovendo um sistema híbrido que une os benefícios da adsorção e da fotocatalise em uma solução sustentável e inovadora para o tratamento de águas contaminadas.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

ABBAD, S. et al. Effect of silver doping on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanopowders synthesized by the sol-gel route. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 3, p. 2213–3437, 1 jun. 2020.

ABDEL-AZIZ, M. H. et al. Wall to liquid mass transport and diffusion controlled corrosion in fixed bed reactors. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 2650–2656, set. 2014.

AIT ATMANE, A.; BOUROUINA-BACHA, S. Method for attachment of TiO<sub>2</sub> using design

of experiments: application to the photocatalysis of a model pollutant methylene blue dye.

**Water Science and Technology**, v. 82, n. 10, p. 2076–2084, 15 nov. 2020.

AL-MAMUN, M. R. et al. Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO<sub>2</sub> photocatalysis in textile wastewater treatment: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, p. 103248, 1 out. 2019.

ALAGHMANDFARD, A.; GHANDI, K. A Comprehensive Review of Graphitic Carbon Nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)–Metal Oxide-Based Nanocomposites: Potential for Photocatalysis and Sensing. **Nanomaterials**, v. 12, n. 2, p. 294, 17 jan. 2022.

ALHARBI, A.; STEVENSON, M. Refining Boolean queries to identify relevant studies for systematic review updates. **Journal of the American Medical Informatics Association**, v. 27, n. 11, p. 1658–1666, 1 nov. 2020.

ALJERF, L. High-efficiency extraction of bromocresol purple dye and heavy metals as chromium from industrial effluent by adsorption onto a modified surface of zeolite: Kinetics and equilibrium study. **Journal of Environmental Management**, v. 225, p. 120–132, 1 nov. 2018.

ALLAHAM, M. et al. Energy gap measurements based on enhanced absorption coefficient calculation from transmittance and reflectance raw data. **Physica Scripta**, v. 99, n. 2, p. 025952, 1 fev. 2024.

ALLOUCHE, A. R. Gabedita - A graphical user interface for computational chemistry softwares. **Journal of Computational Chemistry**, v. 32, n. 1, p. 174–182, 15 jan. 2011.

ALMEIDA DA SILVA, T. C. et al. Designing Highly Photoactive Hybrid Aerogels for In-Flow Photocatalytic Contaminant Removal Using Silica-Coated Bacterial Nanocellulose Supports. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 15, n. 19, p. 23146–23159, 17 maio 2023.

AZHA, S. F. et al. Iron-modified composite adsorbent coating for azo dye removal and its regeneration by photo-Fenton process: Synthesis, characterization and adsorption mechanism interpretation. **Chemical Engineering Journal**, v. 361, p. 31–40, 1 abr. 2019.

BA MOHAMMED, B. et al. Fe-ZSM-5 zeolite for efficient removal of basic Fuchsin dye from aqueous solutions: Synthesis, characterization and adsorption process optimization using BBD-RSM modeling. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104419, 1 out. 2020.

BABUJI, P. et al. Human Health Risks due to Exposure to Water Pollution: A Review. **Water (Switzerland)**, v. 15, n. 14, p. 2532, 10 jul. 2023.

BAI, B. et al. Adsorption mechanism of shell powders on heavy metal ions  $Pb^{2+}/Cd^{2+}$  and the purification efficiency for contaminated soils. **Frontiers in Earth Science**, v. 10, n. January, p. 1–13, 12 jan. 2023.

BARIK, M. et al. Graphene supported ceria-titania mixed oxide composite-An effective photo catalyst for methylene blue (MB) dye degradation. **Environmental Engineering Research**, v. 28, n. 6, p. 220586– 0, 25 fev. 2023.

BATOOL, M. et al. Bismuth-based heterojunction nanocomposites for photocatalysis and heavy metal detection applications. **Nano-Structures and Nano-Objects**, v. 27, p. 100762, 1 jul. 2021.

BELLO, M. O. et al. Na-Y zeolite supported  $TiO_2/Pd$  nanoparticles for enhanced photoredox catalytic properties and green hydrogen generation. **Catalysis Communications**, v. 186, p. 106817, 1 jan. 2024.

BERGER, T. E. et al. Photocatalytic degradation of organic dye via atomic layer deposited  $TiO_2$  on ceramic membranes in single-pass flow-through operation. **Journal of Membrane Science**, v. 604, p. 118015, 1 jun. 2020.

BOELEE, E. et al. Water and health: From environmental pressures to integrated responses. **Acta Tropica**, v. 193, p. 217–226, 1 maio 2019.

BRAMER, W. M. et al. Optimal database combinations for literature searches in systematic reviews: A prospective exploratory study. **Systematic Reviews**, v. 6, n. 1, p. 245, 6 dez. 2017.

BURAKOV, A. E. et al. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. **Ecotoxicology and Environmental**

**Safety**, v. 148, p. 702–712, 1 fev. 2018.

BUZANOWSKI, M. A.; YANG, R. T. Extended linear driving-force approximation for intraparticle diffusion rate including short times. **Chemical Engineering Science**, v. 44, n. 11, p. 2683–2689, 1 jan. 1989.

BUZANOWSKI, M. A.; YANG, R. T. Approximations for intraparticle diffusion rates in cyclic adsorption and desorption. **Chemical Engineering Science**, v. 46, n. 10, p. 2589–2598, 1 jan. 1991.

CABEZUELO, O. et al. A highly efficient supported TiO<sub>2</sub> photocatalyst for wastewater remediation in continuous flow. **Applied Materials Today**, v. 35, p. 101947, 1 dez. 2023.

CARTA, G. Linear driving force approximation for intraparticle diffusion and convection in permeable supports. **Chemical Engineering Science**, v. 50, n. 5, p. 887–889, 1 mar. 1995.

CAVERO-OLGUIN, V. H. et al. Propionic acid production from glycerol in immobilized cell bioreactor using an acid-tolerant strain of *Propionibacterium acidipropionici* obtained by adaptive evolution. **Process Biochemistry**, v. 110, n. January, p. 223–230, nov. 2021.

CHAIRUNGSRI, W. et al. Direct dye wastewater photocatalysis using immobilized titanium dioxide on fixed substrate. **Chemosphere**, v. 286, p. 131762, 1 jan. 2022.

CHANDRA, A. et al. TiO<sub>2</sub> nanorods decorated Si nanowire hierarchical structures for UV light activated photocatalytic application. **Chemosphere**, v. 352, p. 141249, 1 mar. 2024.

CHANDRABOSE, G. et al. Removal and degradation of mixed dye pollutants by integrated adsorption-photocatalysis technique using 2-D MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposite. **Chemosphere**, v. 279, p. 130467, 1 set. 2021.

CHENG, S. et al. Comparison of activated carbon and iron/cerium modified activated carbon to remove methylene blue from wastewater. **Journal of Environmental Sciences**, v. 65, p. 92–102, 1 mar. 2018.

CHIU, C. W. et al. Isothermal adsorption properties for the adsorption and removal of reactive Blue 221 dye from aqueous solutions by cross-linked  $\beta$ -chitosan glycan as acid-resistant adsorbent. **Polymers**, v. 10, n. 12, p. 1328, 30 nov. 2018.

CLAES, T.; GERVEN, T. VAN; LEBLEBICI, M. E. Design considerations for photocatalytic structured packed bed reactors. **Chemical Engineering Journal**, v. 403, p. 126355, 2020.

CONNELLY, L. M. Inclusion and exclusion criteria. *In*: TOD, D. (Ed.). **MEDSURG Nursing**. Cham: Springer International Publishing, 2020. v. 29p. 125.

DABIZHA, A.; BAHR, C.; KERSTEN, M. Predicting breakthrough of vanadium in fixed-bed absorbent columns with complex groundwater chemistries: A multi-component granular ferric hydroxide–vanadate–arsenate–phosphate–silicic acid system. **Water Research X**, v. 9, p. 100061, dez. 2020.

DE MOURA, S. G. et al. Photocatalytic degradation of methylene blue dye by TiO<sub>2</sub> supported on magnetic core shell (Si@Fe) surface. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 19, n. 3, p. 921–935, 1 mar. 2022.

DICTOR, M.-C. et al. Biological treatment of gold ore cyanidation wastewater in fixed bed reactors. **Environmental Pollution**, v. 97, n. 3, p. 287–294, 1 jan. 1997.

DIN, M. I. et al. Fundamentals and photocatalysis of methylene blue dye using various nanocatalytic assemblies- a critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 298, p. 126567, 20 maio 2021.

DONG, H. et al. An overview on limitations of TiO<sub>2</sub>-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. **Water Research**, v. 79, p. 128–146, 1 ago. 2015.

FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P. et al. Application of the colloidal stability of TiO<sub>2</sub> particles for recovery and reuse in solar photocatalysis. **Water Research**, v. 37, n. 13, p. 3180–3188, 1 jul. 2003.

GAO, B. et al. Adsorption–photocatalytic degradation of Acid Red 88 by supported TiO<sub>2</sub>: Effect of activated carbon support and aqueous anions. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 3, p. 1098–1107, 15 jul. 2011.

GECHT, M. et al. MDBenchmark: A toolkit to optimize the performance of molecular dynamics simulations. **Journal of Chemical Physics**, v. 153, n. 14, p. 1–16, 14 out. 2020.

GOHR, M. S. et al. Facile hydrothermal synthesis of Sm and Eu doped TiO<sub>2</sub>/graphene oxide nanocomposites for photocatalytic applications. **Egyptian Journal of Chemistry**, v. 63, n. 4, p. 1359–1382, 1 abr. 2020.

GÖL, S. C.; AKBAY, E. the Effect of Metal-Titania Interaction on Photodegradation in Sba-15-Supported Metal-Titania Photocatalysts. **Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly**, v. 29, n. 4, p. 281–289, 4 jun. 2023.

GONZÁLEZ-BURCIAGA, L. A. et al. Characterization and comparative performance of TiO<sub>2</sub> photocatalysts on 6-mercaptopurine degradation by solar heterogeneous photocatalysis. **Catalysts**, v. 10, n. 1, p. 118, 14 jan. 2020.

GOPINATH, K. P. et al. Present applications of titanium dioxide for the photocatalytic removal of pollutants from water: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 270, p. 110906, 15 set. 2020.

GRAO, M. et al. Crystalline TiO<sub>2</sub> supported on stainless steel mesh deposited in a one step process via pulsed DC magnetron sputtering for wastewater treatment applications. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 3, p. 5761–5773, maio 2020.

GUSAIN, R.; KUMAR, N.; RAY, S. S. Recent advances in carbon nanomaterial-based adsorbents for water purification. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 405, p. 213111, 15 fev. 2020.

GUSENBAUER, M.; HADDAWAY, N. R. Which academic search systems are suitable for systematic reviews or meta-analyses? Evaluating retrieval qualities of Google Scholar, PubMed, and 26 other resources. **Research Synthesis Methods**, v. 11, n. 2, p. 181–217, 28 mar. 2020.

GWENZI, W. et al. Biochar-based water treatment systems as a potential low-cost and sustainable technology for clean water provision. **Journal of Environmental Management**, v. 197, p. 732–749, 15 jul. 2017.

HARARI, M. B. et al. Literature searches in systematic reviews and meta-analyses: A review, evaluation, and recommendations. **Journal of Vocational Behavior**, v. 118, p. 103377, 1 abr. 2020.

- HASAN, J. et al. Fabrication of Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-GO-TiO<sub>2</sub> composite with high visible-light-driven photocatalytic activity on degradation of organic dyes. **Chemical Physics**, v. 539, 1 nov. 2020.
- HILBRANDT, I. et al. Competition in chromate adsorption onto micro-sized granular ferric hydroxide. **Chemosphere**, v. 218, p. 749–757, mar. 2019.
- HIRATA, S.; VACHA, M. Large Transmittance Change Induced by Exciton Accumulation under Weak Continuous Photoexcitation. **Advanced Optical Materials**, v. 4, n. 2, p. 297–305, 3 fev. 2016.
- HOOFT, F.; PÉREZ DE ALBA ORTÍZ, A.; ENSING, B. Discovering Collective Variables of Molecular Transitions via Genetic Algorithms and Neural Networks. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 17, n. 4, p. 2294–2306, 13 abr. 2021.
- HRYNKO, I. et al. Removal of triazole and pyrethroid pesticides from wheat grain by water treatment and ultrasound-supported processes. **Chemosphere**, v. 333, p. 138890, 1 ago. 2023.
- HUI, J. et al. Graphitic-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> coated floating glass beads for photocatalytic destruction of synthetic and natural organic compounds in water under UV light. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 405, p. 112935, 15 jan. 2021.
- JALLOULI, N. et al. Heterogeneous photocatalytic degradation of ibuprofen in ultrapure water, municipal and pharmaceutical industry wastewaters using a TiO<sub>2</sub>/UV-LED system. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 976–984, 15 fev. 2018.
- JARAMILLO-FIERRO, X. et al. Synthesis of the ZnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Supported in Ecuadorian Clays for the Adsorption and Photocatalytic Removal of Methylene Blue Dye. **Nanomaterials**, v. 10, n. 9, p. 1891, 21 set. 2020.
- JARAMILLO-FIERRO, X.; GONZÁLEZ, S.; MEDINA, F. La-Doped ZnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Supported on Ecuadorian Diatomaceous Earth as a Highly Efficient Photocatalyst Driven by Solar Light. **Molecules**, v. 26, n. 20, p. 6232, 15 out. 2021.
- JAYASINGHE, L. et al. Role of ZrO<sub>2</sub> in TiO<sub>2</sub> composites with rGO as an electron mediator to enhance the photocatalytic activity for the photodegradation of methylene blue. **Materials**

**Advances**, v. 3, n. 21, p. 7904–7917, 12 ago. 2022.

JIANG, H.; YANG, Y.; YU, J. Application of concentration-dependent HSDM to the lithium adsorption from brine in fixed bed columns. **Separation and Purification Technology**, v. 241, p. 116682, 15 jun. 2020.

JIMENEZ-RELINQUE, E. et al. Synergetic adsorption–photocatalysis process for water treatment using TiO<sub>2</sub> supported on waste stainless steel slag. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 26, p. 39712–39722, 2 jun. 2022.

JIN, X. et al. Hierarchical self-assembly of polyphenolic functionalized magnetic superstructure for enhanced removal of organic dyes. **Chemical Engineering Journal**, v. 457, p. 141142, 1 fev. 2023a.

JIN, Y. et al. Spent Coffee Grounds Derived Carbon Loading C, N Doped TiO<sub>2</sub> for Photocatalytic Degradation of Organic Dyes. **Materials**, v. 16, n. 14, p. 5137, 21 jul. 2023b.

KAVAND, M. et al. An improved film–pore–surface diffusion model in the fixed-bed column adsorption for heavy metal ions: Single and multi-component systems. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 113, p. 330–342, 1 jan. 2018.

KRISHNA, R. Problems and pitfalls in the use of the fick formulation for intraparticle diffusion. **Chemical Engineering Science**, v. 48, n. 5, p. 845–861, 1 jan. 1993a.

KRISHNA, R. A unified approach to the modelling of intraparticle diffusion in adsorption processes. **Gas Separation and Purification**, v. 7, n. 2, p. 91–104, 1 jan. 1993b.

KURADE, M. B. et al. Decolorization of textile industry effluent using immobilized consortium cells in upflow fixed bed reactor. **Journal of Cleaner Production**, v. 213, p. 884–891, 10 mar. 2019.

KURNIAWAN, T. A. et al. Functionalizing TiO<sub>2</sub> with graphene oxide for enhancing photocatalytic degradation of methylene blue (MB) in contaminated wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 270, p. 110871, 15 set. 2020.

LAMBERT, N. et al. Adsorption of phosphate on iron-coated sand granules as a robust end-of-pipe purification strategy in the horticulture sector. **Chemosphere**, v. 267, p. 129276, 1

mar. 2021.

LEE, V. K. C. et al. Application of solid-phase concentration-dependent HSDM to the acid dye adsorption system. **AIChE Journal**, v. 51, n. 1, p. 323–332, 16 jan. 2005.

LI, G. et al. Effect of the agglomeration of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on their photocatalytic performance in the aqueous phase. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 348, n. 2, p. 342–347, 15 ago. 2010.

LIAPUN, V. et al. Versatile application of BiVO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> S-scheme photocatalyst: Photocatalytic CO<sub>2</sub> and Cr(VI) reduction. **Chemosphere**, v. 337, p. 139397, 1 out. 2023.

LIU, C.; CAO, J. Potential role of intraparticle diffusion in dynamic partitioning of secondary organic aerosols. **Atmospheric Pollution Research**, v. 9, n. 6, p. 1131–1136, 1 nov. 2018.

LIU, L. et al. Comparative study on treatment of methylene blue dye wastewater by different internal electrolysis systems and COD removal kinetics, thermodynamics and mechanism. **Chemosphere**, v. 238, p. 124671, 1 jan. 2020.

LUH, J.; BARTRAM, J. CHALLENGES to Achieving the Sustainable Development Goals. *In: Chemistry and Water*. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 597–621.

MACHADO, L. M. M. et al. Treatment of effluents containing 2-chlorophenol by adsorption onto chemically and physically activated biochars. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 6, p. 104473, 1 dez. 2020.

MILES, S. M. et al. A multi-step approach: Coupling of biodegradation and UV photocatalytic oxidation TiO<sub>2</sub> for the treatment of naphthenic acid fraction compounds in oil sands process-affected water. **Chemosphere**, v. 361, p. 142502, 1 ago. 2024.

MOJIRI, A.; BASHIR, M. J. K. Wastewater Treatment: Current and Future Techniques. **Water**, v. 14, n. 3, p. 448, 1 fev. 2022.

NAIK, A. P. et al. Super porous TiO<sub>2</sub> photocatalyst: Tailoring the agglomerate porosity into robust structural mesoporosity with enhanced surface area for efficient remediation of azo dye polluted waste water. **Journal of Environmental Management**, v. 258, p. 110029, 15 mar. 2020.

NASCIMENTO, R. F. DO et al. **Adsorção : aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1. ed. Fortaleza: Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NEMIWAL, M.; ZHANG, T. C.; KUMAR, D. Recent progress in g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub> and ZnO based photocatalysts for dye degradation: Strategies to improve photocatalytic activity. **Science of The Total Environment**, v. 767, p. 144896, 1 maio 2021.

OLIVEIRA, M. M. R. DE et al. Construction of photocatalytic plates for hydrogen production from photoreforming of glycerol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 74, p. 28792–28802, 2023.

OUZZANI, M. et al. Rayyan—a web and mobile app for systematic reviews. **Systematic Reviews**, v. 5, n. 1, p. 210, 5 dez. 2016.

PASTRANA-MARTÍNEZ, L. M. et al. Adsorption Kinetics of Fluroxypyr Herbicide in Aqueous Solution onto Granular Activated Carbon. **Separation Science and Technology**, v. 46, n. 10, p. 1582–1590, jun. 2011.

PATEL, M. et al. Pharmaceuticals of emerging concern in aquatic systems: Chemistry, occurrence, effects, and removal methods. **Chemical Reviews**, v. 119, n. 6, p. 3510–3673, 2019.

PAUMO, H. K. et al. TiO<sub>2</sub> assisted photocatalysts for degradation of emerging organic pollutants in water and wastewater. **Journal of Molecular Liquids**, v. 331, p. 115458, 1 jun. 2021.

PAVA-GÓMEZ, B. et al. Evaluation of copper-doped TiO<sub>2</sub> film supported on glass and LDPE with the design of a pilot-scale solar photoreactor. **Solar Energy**, v. 220, p. 695–705, 15 maio 2021.

PÉREZ, J. et al. Systematic literature reviews in software engineering—enhancement of the study selection process using Cohen’s Kappa statistic. **Journal of Systems and Software**, v. 168, p. 110657, 1 out. 2020.

PESTANA, C. J. et al. Photocatalytic removal of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* PCC7813 and four microcystins by TiO<sub>2</sub> coated porous glass beads with UV-LED irradiation.

**Science of The Total Environment**, v. 745, p. 141154, nov. 2020.

PESTANA, C. J. et al. Suppressing cyanobacterial dominance by UV-LED TiO<sub>2</sub>-photocatalysis in a drinking water reservoir: A mesocosm study. **Water Research**, v. 226, p. 119299, 1 nov. 2022.

PESTANA, C. J. et al. Solar-driven semi-conductor photocatalytic water treatment (TiO<sub>2</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, and TiO<sub>2</sub>+g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) of cyanotoxins: Proof-of-concept study with microcystin-LR. **Chemosphere**, v. 310, p. 136828, 1 jan. 2023.

PHATTEPUR, H.; HIREMATH, P. G. Fabrication of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported TiO<sub>2</sub> membranes for photocatalytic applications. **Materials Today: Proceedings**, v. 65, p. 3694–3699, 30 jun. 2022.

PIAZZOLI, A.; ANTONELLI, M. Application of the Homogeneous Surface Diffusion Model for the prediction of the breakthrough in full-scale GAC filters fed on groundwater. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 117, p. 286–295, 1 jul. 2018.

PINTO, V. L. et al. Multivariate optimization of methylene blue dye degradation using electro-Fenton process with self-doped TiO<sub>2</sub> nanotube anode. **Chemosphere**, v. 344, p. 140336, 1 dez. 2023.

POPOOLA, L. T. et al. Photocatalytic degradation of methylene blue dye by magnetized TiO<sub>2</sub>-silica nanoparticles from rice husk. **Applied Water Science**, v. 14, n. 2, p. 25, 22 fev. 2024.

RAJAN, M. S. et al. Zeolite Y-supported carbon-doped TiO<sub>2</sub> nanocomposites: Efficient solar photocatalysts for the purification of medicinal wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, n. 21, p. 60638–60653, 10 abr. 2023.

RAMASWAMI, S. et al. High-rate nitrification of saline wastewaters using fixed-bed reactors. **Journal of Environmental Management**, v. 243, p. 444–452, 1 ago. 2019.

RASHID, R. et al. A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 8, p. 9050–9066, 23 fev. 2021.

RICHARD, D.; DELGADO NÚÑEZ, M. DE L.; SCHWEICH, D. Adsorption of complex phenolic compounds on active charcoal: Breakthrough curves. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, n. 2, p. 213–219, 1 abr. 2010.

RODRÍGUEZ-ALFARO, L. F. et al. Design and fabrication of photocatalytic magnesium oxychloride cement with improved moisture stability: A step towards sustainable construction. **Construction and Building Materials**, v. 414, p. 134804, 2 fev. 2024.

ROSALES, E. et al. Grapefruit peelings as a promising biosorbent for the removal of leather dyes and hexavalent chromium. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 101, p. 61–71, maio 2016.

RUBINO, G.; TROVALUSCI, F.; VESCO, S. Development and characterization of a sustainable process for the implementation of lightweight ceramics. **Ceramics International**, v. 49, n. 7, p. 11474–11484, 2023.

SAEPURAHMAN et al. Synergistic Removal of Methylene Blue and Disinfection of Escherichia coli by Photocatalytic Tungsten-Loaded Titanium Dioxide-Coated Fiberglass. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 234, n. 10, p. 662, 14 out. 2023.

SALEH, T. A.; GUPTA, V. K. Photo-catalyzed degradation of hazardous dye methyl orange by use of a composite catalyst consisting of multi-walled carbon nanotubes and titanium dioxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 371, n. 1, p. 101–106, 1 abr. 2012.

SAQIB, N. U. et al. Low-cost Zeolite/TiO<sub>2</sub> composite for the photocatalytically enhanced adsorption of Cd<sup>2+</sup> from aqueous solution. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 18, n. 8, p. 2165–2180, 1 ago. 2021.

SARKAR, S.; CHAKRABORTY, S.; BHATTACHARJEE, C. Photocatalytic degradation of pharmaceutical wastes by alginate supported TiO<sub>2</sub> nanoparticles in packed bed photo reactor (PBPR). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 121, p. 263–270, 1 nov. 2015.

SELVI, J. M. et al. Green synthesis, characterization and applications of TiO<sub>2</sub> nanoparticles using aqueous extract of Erythrina variegata leaves. **Current Science**, v. 123, n. 1, p. 59–66, 10 jul. 2022.

SHAIKH, B. et al. Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnO Hybrid Material: An Excellent Photocatalyst for the Degradation of Synthetic Dyes including Methylene Blue, Methyl Orange and Malachite Green. **Nanomaterials**, v. 12, n. 21, p. 3754, 26 out. 2022.

SHARMA, R. et al. Innovative Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-TiO<sub>2</sub>@rGO nanocomposites: A versatile approach for advanced water purification, biomedical devices, and environmental remediation. **Diamond and Related Materials**, v. 145, p. 111081, 1 maio 2024.

SHARMA, S. et al. Visible light photocatalytic degradation of methylene blue and rhodamine B over silver-doped titanium dioxide nanocomposites supported on Fuller's earth. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 195, n. 11, p. 1362, 24 nov. 2023.

SHEHAB, M. A. et al. Preparation and Photocatalytic Performance of TiO<sub>2</sub> Nanowire-Based Self-Supported Hybrid Membranes. **Molecules**, v. 27, n. 9, p. 2951, 5 maio 2022.

SHEHATA, N. et al. Membrane-based water and wastewater treatment technologies: Issues, current trends, challenges, and role in achieving sustainable development goals, and circular economy. **Chemosphere**, v. 320, p. 137993, 1 abr. 2023.

SHILPA, G. et al. Enhanced photocatalytic activity of orientationally grown CQD/TiO<sub>2</sub> thin film on FTO substrate. **Ceramics International**, v. 49, n. 11, p. 19083–19090, 1 jun. 2023.

SINGH, N. B. et al. Water purification by using Adsorbents: A Review. **Environmental Technology & Innovation**, v. 11, p. 187–240, 1 ago. 2018.

SOHN, S. et al. Removal characteristics of 53 micropollutants during ozonation, chlorination, and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes used in drinking water treatment plant. **Chemosphere**, v. 352, p. 141360, 1 mar. 2024.

SONETAKA, N. et al. Characterization of adsorption uptake curves for both intraparticle diffusion and liquid film mass transfer controlling systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, n. 1–3, p. 232–239, 15 jun. 2009.

SONMEZ, B.; BASER, E.; GEL, O. Y. Photodecolourization of methylene blue by Fe- and Cd-incorporated titania-supported zeolite clinoptilolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 340, p. 112001, 1 jul. 2022.

- SOPHA, H. et al. Highly efficient photoelectrochemical and photocatalytic anodic TiO<sub>2</sub> nanotube layers with additional TiO<sub>2</sub> coating. **Applied Materials Today**, v. 9, p. 104–110, 1 dez. 2017.
- SPERLICH, A. et al. Predicting anion breakthrough in granular ferric hydroxide (GFH) adsorption filters. **Water Research**, v. 42, n. 8–9, p. 2073–2082, abr. 2008.
- SUBRAMONIAN, W.; WU, T. Y.; CHAI, S. P. Photocatalytic degradation of industrial pulp and paper mill effluent using synthesized magnetic Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>: Treatment efficiency and characterizations of reused photocatalyst. **Journal of Environmental Management**, v. 187, p. 298–310, 1 fev. 2017.
- SUMINO, H. et al. Feasibility study of a pilot-scale sewage treatment system combining an up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) and an aerated fixed bed (AFB) reactor at ambient temperature. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 1, p. 177–182, 1 jan. 2007.
- TIAN, Z. et al. Fabrication of polymer@TiO<sub>2</sub> NPs hybrid membrane based on covalent bonding and coordination and its mechanism of enhancing photocatalytic performance. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 910, n. 2, p. 164887, 24 jul. 2022a.
- TIAN, Z. et al. Fabrication of polymer@TiO<sub>2</sub> NPs hybrid membrane based on covalent bonding and coordination and its mechanism of enhancing photocatalytic performance. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 910, p. 164887, 25 jul. 2022b.
- TIAN, Z. et al. In situ growth of TiO<sub>2</sub> and its immobilization on PVDF films for the adsorption and photocatalytic degradation of dye. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 51, p. 837–847, 2 jan. 2024.
- TRAEGNER, U. K.; SUIDAN, M. T. Evaluation of surface and film diffusion coefficients for carbon adsorption. **Water Research**, v. 23, n. 3, p. 267–273, 1 mar. 1989.
- TRAN, H. N. Applying Linear Forms of Pseudo-Second-Order Kinetic Model for Feasibly Identifying Errors in the Initial Periods of Time-Dependent Adsorption Datasets. **Water**, v. 15, n. 6, p. 1231, 21 mar. 2023.
- TSANG, C. H. A. et al. Titanium oxide based photocatalytic materials development and their

role of in the air pollutants degradation: Overview and forecast. **Environment International**, v. 125, p. 200–228, 2019.

USMAN, M. et al. Mathematical modeling of arsenic(V) adsorption onto iron oxyhydroxides in an adsorption-submerged membrane hybrid system. **Journal of Hazardous Materials**, v. 400, p. 123221, 5 dez. 2020.

ÜSTÜN ODABAŞI, S.; CEYLAN, S. Investigation of photocatalytic degradation of toxic dye in aqueous solution in the presence of Na-13X-supported TiO<sub>2</sub> composite. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 20, n. 10, p. 2569–2578, 14 out. 2023.

VAN DER BRUGGEN, B. Sustainable implementation of innovative technologies for water purification. **Nature Reviews Chemistry**, v. 5, n. 4, p. 217–218, 22 mar. 2021.

VILAR, V. J. P. et al. AOPs: recent advances to overcome barriers in the treatment of water, wastewater and air. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 7, p. 5987–5990, 2017.

WANG, G. et al. Water resource management and policy evaluation in Middle Eastern countries: Achieving sustainable development goal 6. **Desalination and Water Treatment**, v. 320, n. July, p. 100829, 2024.

WANG, W. et al. The role of seashell wastes in TiO<sub>2</sub>/Seashell composites: Photocatalytic degradation of methylene blue dye under sunlight. **Environmental Research**, v. 188, p. 109831, 1 set. 2020a.

WANG, Z. et al. Error rates of human reviewers during abstract screening in systematic reviews. **PLoS ONE**, v. 15, n. 1, p. e0227742, 14 jan. 2020b.

WANG, Z. et al. Construction of a PCN/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CdS double Z-type heterojunction photocatalyst and its application in the oxidative coupling reaction of benzylamine. **Dalton Transactions**, v. 50, n. 27, p. 9623–9636, 2021.

XU, J. et al. Efficient photocatalysis and sustainable degradation of methylene blue by titanium dioxide and zinc oxide supported on spent FCC catalyst. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 32, n. 17, p. 21869–21879, 17 set. 2021.

YAO, C.; CHEN, T. A new simplified method for estimating film mass transfer and surface diffusion coefficients from batch adsorption kinetic data. **Chemical Engineering Journal**, v. 265, p. 93–99, 1 abr. 2015.

YUSUFF, A. S. et al. Siliceous termite hill supported ZnO-TiO<sub>2</sub> as a solar light responsive photocatalyst: Synthesis, characterization and performance in degradation of methylene blue dye. **Surfaces and Interfaces**, v. 34, p. 102360, 1 nov. 2022.

ZHANG, Q. et al. User-oriented batch reactor solutions to the homogeneous surface diffusion model for different activated carbon dosages. **Water Research**, v. 43, n. 7, p. 1859–1866, abr. 2009.

ZHENG, M. et al. A modified homogeneous surface diffusion model for the fixed-bed adsorption of 4,6-DMDBT on Ag-CeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. **RSC Advances**, v. 6, n. 114, p. 112899–112907, 2016.

ZHENG, M. et al. Adsorption desulfurization performance and adsorption-diffusion study of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified Ag-CeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. **Journal of Hazardous Materials**, v. 362, p. 424–435, 15 jan. 2019.

ZHU, B.; ZOU, L. Trapping and decomposing of color compounds from recycled water by TiO<sub>2</sub> coated activated carbon. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 11, p. 3217–3225, 1 ago. 2009.