

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**ALINE IGNÊS DEBOLÊTO LEITE**

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITO POLIMÉRICO DE POLIESTIRENO,  $TiO_2$  E  
CINZAS DE CALDEIRA PARA PROCESSOS DE FOTODEGRADAÇÃO.**

**TOLEDO**

**2023**

**ALINE IGNÊS DEBOLÊTO LEITE**

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITO POLIMÉRICO DE POLIESTIRENO, TiO<sub>2</sub> E  
CINZAS DE CALDEIRA PARA PROCESSOS DE FOTODEGRADAÇÃO.**

**Development of polymeric composite of polystyrene, TiO<sub>2</sub> and boiler ash in  
photocatalytic processes.**

Trabalho de Dissertação apresentada como requisito final para obtenção do título de Mestre em Processos Químicos e Biotecnológicos- PPGQB- da Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR- Campus Toledo-PR.

Orientadora: Dra. Kelen Menezes Flores Rossi de Aguiar.

**TOLEDO**

**2023**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos.

Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Campus Toledo



ALINE IGNES DEBOLETO LEITE

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITO POLIMÉRICO DE POLIESTIRENO,  $\text{TiO}_2$  E CINZAS DE CALDEIRA PARA PROCESSOS DE FOTODEGRADAÇÃO.**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre em Processos Químicos E Biotecnológicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).  
Área de concentração: Processos Químicos E Biotecnológicos.

Data de aprovação: 30 de Maio de 2023

Dra. Kelen Menezes Flores Rossi De Aguiar, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Gilberto Da Cunha Goncalves, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Osvaldo Valarini Junior, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná (Utfpr)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 30/05/2023.

**TOLEDO**

**2023**

*Para Fernando, com amor, da mamãe Aline.*

... A noite fria me ensinou a amar mais o meu dia  
E pela dor eu descobri, o poder da alegria  
E a certeza de que tenho coisas novas  
Coisas novas “pra” dizer...

***Fotografia 3x4 Belchior***

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço ao meu filho amado, Fernando, que esteve ao meu lado em cada momento, me incentivando, me dando forças e me inspirando com sua presença amorosa e incondicional. Agradeço ao meu marido, Artur, por sua paciência, compreensão e afeto em cada momento de dificuldade e de superação. Aos meus pais, Sirlei e Israel, agradeço pelo dom da vida e pela educação que recebi, que me permitiu chegar até aqui. Aos meus irmãos, Bruno, João e Pedro, e às minhas cunhadas, em especial à Francielly, agradeço o apoio nesta reta final.

À minha orientadora, Kelen, pela paciência, orientação e atenção em toda essa caminhada, que foram fundamentais para a conclusão deste trabalho. Agradeço aos professores da banca, professor Gilberto e Osvaldo, pelas contribuições e pela presença nesta etapa. Ao professor Ricardo Schneider pelo auxílio na realização no Laboratório Multiusuário da Central Analítica da UTFPR- Campus Toledo, à professora Maria Carolina (UTFPR- *Campus Apucarana*) pela realização das análises BET, aos professores Clayton e Osvaldo pelas análises estatísticas.

Agradeço ao IFMT, ao professor João Vicente, ao técnico Éder e toda a equipe pela cedência do laboratório, equipamentos e toda a infraestrutura necessária nesta caminhada. Agradeço à UNEMAT pelo apoio para a realização dos experimentos em Barra do Bugres, em especial à professora Raquel pela disponibilidade e toda a dedicação.

À FS pela doação das cinzas à EVONIK Brasil pela doação do  $\text{TiO}_2$  para a realização dos experimentos. Agradeço ao Mauro da Reciclagem Fortaleza, pela cedência de material inicial para as análises preliminares de viabilidade de fabricação dos compósitos.

Aos colegas, amigos e em especial ao Maviael pelas sugestões ao trabalho. Agradeço aos alunos que me incentivam e me alegram todos os dias na caminhada como docente. E a todos que porventura, não citei, mas que guardo em meu coração, com os mais sinceros agradecimentos, pois sem vocês, nada faria sentido.

Mais uma vez, obrigada por tudo e que essa jornada seja apenas o início de muitas outras realizações e conquistas juntos.

## RESUMO

O desenvolvimento e aprimoramento de materiais têm sido cada vez mais importantes para resolver problemas industriais, como o tratamento de efluentes e a otimização dos processos produtivos. Nesse contexto, o presente trabalho propõe o uso de compósitos à base de materiais residuais, como cinzas industriais e poliestireno expandido (EPS), associados ao dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), visando melhorar a eficiência no tratamento de efluentes industriais contendo corantes, por meio da avaliação da diminuição da concentração dos corantes em solução. Foram realizadas análises de variância (ANOVA) em diferentes experimentos. No experimento sem irradiação ultravioleta, os resultados mostraram que a concentração de dióxido de titânio teve um valor significativo na remoção do corante CV, porém a combinação entre cinzas e dióxido de titânio otimizou o processo de remoção dos corantes das soluções.

**Palavras-chave:** compósitos; fotodegradação; cinzas industriais; poliestireno expandido.

## **ABSTRACT**

The development and improvement of materials have been increasingly important to solve industrial problems, such as effluent treatment and the optimization of production processes. In this context, the present work proposes the use of composites based on residual materials, such as industrial ash and expanded polystyrene (EPS), associated with titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ), aiming to improve the efficiency in the treatment of industrial effluents containing dyes, through the evaluation of the decrease in the concentration of dyes in solution. Analyzes of variance (ANOVA) were performed in different experiments. In the experiment without ultraviolet irradiation, the results showed that the concentration of titanium dioxide had a significant value in removing the CV dye, but the combination of ash and titanium dioxide optimized the process of removing dyes from the solutions.

**Keywords:** composites; photodegradation; industrial ash; expanded polystyrene.



## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	13
2.1 Objetivo Geral	13
2.2 Objetivos Específicos	13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 Descartes de efluentes e contaminantes emergentes	14
3.2 Demanda industrial e tratamento de efluentes	16
3.3 Processos de Fotodegradação e seu uso em tratamento de resíduos	20
3.4 Cinzas e aplicações em tratamento de resíduos e efluentes	23
3.5 O Óxido de titânio (TiO <sub>2</sub> ) em processos industriais	25
3.6 O Poliestireno Expandido e suas aplicações	29
3.7 Compósitos a partir de cinzas e óxido de titânio	31
4. MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1 Materiais	39
4.2 Métodos	39
4.2.4. Planejamento experimental	39
4.2. Preparo dos compósitos	40
3 Avaliação da fotodegradação dos corantes	41
4.4 Análises para caracterização do compósito	42
4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).	42
4.4.2 Espectrofotometria no infravermelho (FTIR).	42
4.4.3 Difração de raios-x (DRX)	43
4.4.4 Análise de porosidade por BET	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
5.1. Desenvolvimento do compósito	44
5.2 Caracterização da matéria-prima	46
5.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	46
5.3.3 Análise Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	51
5.3.4 Difração de Raios-X	52
5.3.5 Análise Brunauer-Emmett-Teller (BET)	54

5.4 Fotodegradação da Rodamina B na ausência e presença de TiO <sub>2</sub>	55
5.5 Planejamento Experimental e cálculo de eficiência dos compósitos de Rodamina B	56
5.6 Fotodegradação do Cristal Violeta, na ausência e na presença de dióxido de titânio	59
5.8 Perspectiva para trabalhos futuros na pesquisa de desenvolvimento de compósitos de EPS-TiO <sub>2</sub> -Cinzas de caldeiras.	64
6. CONCLUSÃO	66
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68
8. ANEXOS	83

## LISTA DE ABREVIações

ATR: Reflectância Total Atenuada.

BC: Banda de Condução.

BV: Banda de Valência.

BET: Análise Brunauer-Emmett-Teller.

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente.

CV: Cristal Violeta.

DFT: Teoria do Funcional da Densidade.

DQO: Demanda química de oxigênio.

DRX: Difração de Raio X.

DT: Dióxido de titânio.

ECO-92: Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento.

EDS: Espectroscopia de raios X por energia dispersiva.

EDX: Espectroscopia de raios X por energia dispersiva.

EPS: Poliestireno.

ETA: Estação de Tratamento de Água.

ETE: Estação de Tratamento de Esgoto.

FTIR: Infravermelho por Transformada de Fourier.

IFMT: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso.

ISO: Organização Internacional de Normalização.

LANAC: Laboratório de Análises Cromatográficas.

LAMAP: Laboratório Multiusuário de Apoio à Pesquisa do *Campus Apucarana*.

LMPPB: Laboratório de Matérias-Primas para Produção de Biodiesel.

MEV: Microscópio Eletrônico de Varredura.

MT: Mato Grosso.

pH: Potencial Hidrogeniônico.

POA: Processos Oxidativos Avançados.

PA: Para análise.

PS: Poliestireno.

PR: Paraná.

RB: Rodamina B.

TiO<sub>2</sub>: Dióxido de titânio.

UNEMAT: Universidade do Estado de Mato Grosso.

UV: Radiação Ultravioleta.

UVA: Radiação Ultravioleta Anging.

UTFPR: Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

VG: Violeta de Genciana.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura molecular da VG (A) do corante Rodamina B (B).....	15
Figura 2: A representação esquemática dos mecanismos fundamentais da produção de hidrogênio fotocatalítico e purificação fotocatalítica de corantes em água.....	20
Figura 3: Composição química das cinzas investigadas como óxidos (% em peso).	24
Figura 4: Propriedades da anatase, rutila e brookita.....	26
Figura 5: Micrografia do dióxido de titânio Aeroxide®.....	27
Figura 6: Métodos empregados para obtenção de compósitos.....	34
Figura 7: Compósitos utilizados nos ensaios.....	44
Figura 8: Representação proposta, elucidando a disposição dos constituintes inseridos no substrato polimérico. Ilustração fora de escala. ....	45
Figura 9: Micrografias eletrônicas da amostra de cinza (A) e (B), (C)TiO <sub>2</sub> utilizado com ampliação de 64.5kx. ....	46
Figura 10: Imagens obtidas por MEV do compósito formado por cinzas e óxido de titânio(A) e (B). ....	47
Figura 11: Mapeamento para TiO <sub>2</sub> e cinzas. As cores na imagem correspondem ao elemento químico detectado.....	48
Figura 12: EDS da amostra 4 do compósito.....	49
Figura 13: Mapeamento do compósito de composição 4. ....	50
Figura 14: FTIR do compósito.....	52

Figura 15: Difratoograma do TiO <sub>2</sub> Aeroxide®.....	53
Figura 16: Isotermas de adsorção e dessorção obtidas para o compósito . .....	54
Figura 17: Espectros eletrônicos na região de 400 a 700 nm das soluções após 24h de contato com os compósitos preparados.....	56
Figura 18: Ensaio do planejamento experimental, em Cristal Violeta.....	61

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais características de vários efluentes industriais.....	182
Tabela 2: Planejamento experimental empregado na elaboração dos compósitos a base de EPS-cinza-TiO <sub>2</sub> , com as respostas expressas em termos de concentração de corante Rodamina B, nos ensaios de fotodegradação sem e sob luz UV .....	404
Tabela 3: Apresentação da eficiência dos compósitos a base de EPS-cinzas-dióxido de titânio, com as respostas expressas em termos de concentração de corante Rodamina B, nos ensaios de fotodegradação sem e sob luz UV.....	58
Tabela 4: Apresentação da eficiência dos compósitos a base de EPS-cinzas-dióxido de titânio, com as respostas expressas em termos de concentração de corante Cristal Violeta, nos ensaios de fotodegradação sem e sob luz UV .....	62

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento e aprimoramento de materiais têm se expandido, sendo uma alternativa às problemáticas industriais como o tratamento de efluentes, bem como o aproveitamento de materiais a fim de otimizar os processos produtivos. Frente à geração de resíduos industriais, o emprego de partículas capazes de aumentar a eficiência dos processos já estabelecidos, torna-se relevante e de interesse tecnológico (SHI, 2021).

Considerando as informações apresentadas, é possível explorar o potencial de desenvolvimento de compósitos utilizando resíduos industriais para obter propriedades filtrantes, como membranas seletivas e propriedades fotocatalíticas. Esses compósitos poderiam ser aplicados em processos industriais e no tratamento de efluentes, superando desafios ambientais ao lidar tanto com o descarte de resíduos industriais quanto com o tratamento adequado de efluentes (Ge, 2019). Essa abordagem contribuiria de maneira significativa para a resolução da problemática ambiental, abordando simultaneamente a questão do descarte de resíduos e o tratamento de efluentes industriais.

As cinzas oriundas do processo industrial são pouco exploradas economicamente e produzidas em grande quantidade, possuindo baixo valor agregado e sendo considerado um resíduo ao processo produtivo. Como forma de aproveitamento e destinação destas cinzas, elas podem ser associadas à formação de compostos filtrantes ou que auxiliem no processo de tratamento de resíduos.

Outro ponto que pode ser levantado, referente ao tratamento de efluentes por processos de fotodegradação é a utilização de partículas fotoativas, como o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ). As propriedades fotocatalíticas do óxido de titânio são conhecidas e comumente associadas à compósitos a fim de auxiliar no tratamento de resíduos, onde as propriedades deste material permitem a descoloração e fotodegradação de efluentes contendo corantes ou moléculas orgânicas com o auxílio da radiação ultravioleta, facilitando o processo de tratamento de contaminantes em corpos aquáticos.



Outro resíduo industrial e doméstico produzido em larga escala é o poliestireno expandido. Devido ao seu baixo valor agregado não é amplamente utilizado em processos industriais, sendo essencialmente encaminhado à reciclagem, apesar de seu potencial devido à sua baixa densidade e estabilidade.

Neste trabalho visa-se associar as propriedades do óxido de titânio, cinzas industriais e poliestireno para propor um compósito com propriedade de fotodegradação e adsorção a fim de contribuir com o processo de tratamento de efluentes industriais que contenham corantes e contaminantes emergentes.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Desenvolver um compósito polimérico utilizando poliestireno expandido com adição de partículas de  $\text{TiO}_2$  e cinzas de caldeira, remanescentes de processos industriais.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- a) Avaliar os compósitos quanto a sua capacidade de remoção de corantes em solução aquosa.
- b) Realizar análises morfológicas do compósito
- c) Quantificar a remoção de contaminantes em efluentes industriais.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 Descartes de efluentes e contaminantes emergentes**

De acordo com Vieira (2017) define-se como contaminantes emergentes substâncias químicas, de ocorrência natural ou antrópica, ou qualquer microrganismo que não é normalmente controlado no ambiente, que possa ter potencial para entrar no ambiente e causar alterações conhecidas ou suspeitas.

Podem ser incluídos compostos farmacêuticos, pesticidas e produtos de higiene pessoal, encontrados em diversas matrizes ambientais como água potável, água superficial, efluente e solo. A principal fonte dessa classe de compostos no ambiente provém de efluentes domésticos, onde muitas substâncias não são degradadas integralmente em estações de tratamento de efluentes (MONTAGNER, 2017).

O descarte de corantes e pigmentos deve ser antecedido do tratamento prévio destes efluentes, preferencialmente, devem ser aplicadas metodologias com a utilização de materiais adsorventes baratos que não requeiram tratamento prévio adicional para serem utilizados (GE, 2018).

Poluentes orgânicos são substâncias químicas sintéticas, resistentes à degradação e com elevada estabilidade, além de serem persistentes ao meio ambiente. Apresentam elevada toxicidade, e capacidade de bioacumulação em organismos vivos (GUBIANI, 2019).

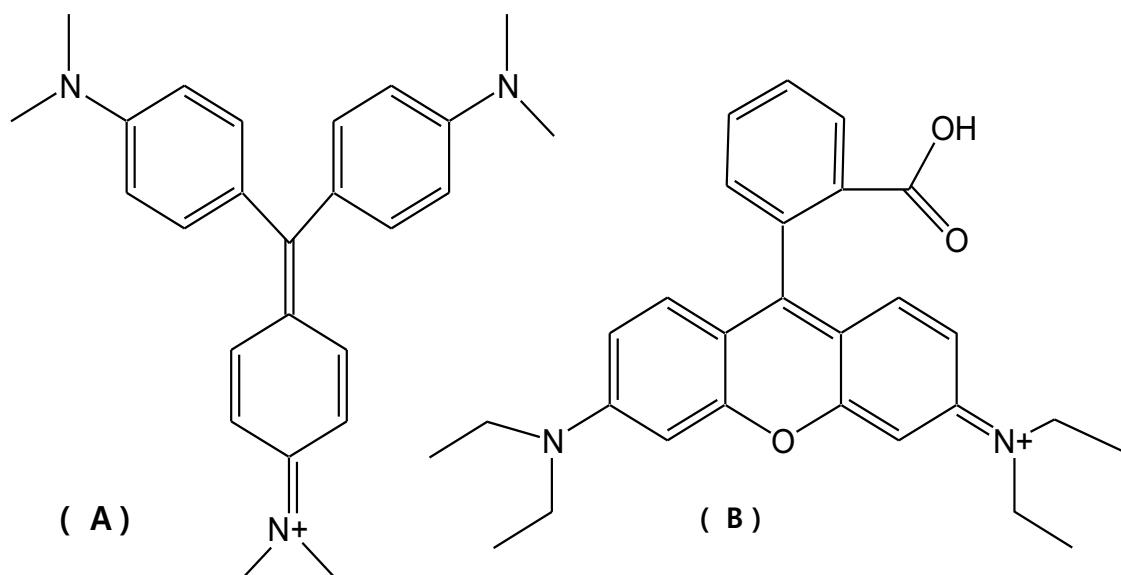
Os corantes sintéticos podem ser enquadrados na categoria de contaminantes, que são definidos como qualquer substância que não incluía em programas de monitoramento, nem em legislação pertinente a qualidade ambiental, mas são introduzidas no meio ambiente por atividades antrópicas (RAMÍREZ-MALULE, 2020).

A rodamina B ou cloreto de 9- (2- carboxifenil -6- dietilamino -3- xantenilideno – dietilamônio) ou (RB), é altamente solúvel em água com aplicações têxteis, de alimentos para animais, produtos para impressora jato de tinta, onde sua toxina está associada à irritações em animais e seres humanos, principalmente à pele e aos

olhos, além de possuir carcinogenicidade e neurotoxicidade, conforme estudos (ALCANTARA, 2015).

O uso prolongado de RB na alimentação leva a disfunção hepática ou câncer, e quando exposta em elevadas quantidades à curto prazo, resulta em intoxicação aguda, causando inclusive, náuseas, vômitos, diarreia, câncer, doenças cardiovasculares, doenças renais, disfunções hepáticas, parto prematuro, diminuição da imunidade, desequilíbrio hormonal, distúrbios do sistema nervoso, dificuldades de aprendizado e problemas de saúde mental (MOHIUDDIN, 2019). Na figura 1, pode-se verificar estrutura molecular da violeta de Genciana (A) e do corante Rodamina B (B).

**Figura 1:** Estrutura molecular da violeta de genciana (A) do corante Rodamina B (B).



Fonte: A autora, 2022.

Os procedimentos para a remoção da Rodamina B apresentam baixa eficiência, além de elevado custo, sendo que as técnicas de descoloração e tratamento mais eficientes se baseiam em métodos de adsorção e troca iônica, com a utilização de compósitos à base de cinzas de carvão (ALCANTARA, 2015).

A Violeta de Genciana (VG) (hexametil pararosanilina), também conhecida como cristal violeta, (CV) ou violeta de metila é um corante trifenilmetano com propriedades antibacterianas, antifúngicas, anti-helmínticas, antitripanossômicas, antifúngicas, e antitumorais, sendo utilizada como corante apenas para biólogos inicialmente. Hans Gram, em 1884 observou a fixação irreversível por bactérias Gram-

positivas, que se tornou base para a coloração de Gram para categorizar bactérias (MALEY, 2013).

Para a remoção da violeta de genciana de efluentes, os tratamentos ainda são ineficientes, porém estudos cinéticos indicaram a adsorção e fotodegradação em adsorventes a partir de cinzas de carvão convertidas, devido ao elevado teor de silício e alumínio, devido à sua elevada superfície específica de troca catiônica, baixo custo e resistência mecânica (POPA, 2021).

Haja visto que os contaminantes eminentes são encontrados em ambientes aquáticos em ordem de  $\mu\text{gL}^{-1}$  a  $\text{ngL}^{-1}$ , torna-se relevante o desenvolvimento de metodologias de controle e quantificação dessas substâncias a fim de traçar metas e controle de fontes poluidoras e manejo de recursos naturais (CHATURVEDI, 2021).

Dentre os poluentes orgânicos podem ser apontados os hidrocarbonetos aromáticos, policiclos, bifenilas policloradas, presentes em plásticos, solventes orgânicos, pesticidas e corantes, podendo causar doenças em humanos, caso haja contato prolongado, exposição ou consumo (EUZEBIO, 2020).

A fim de mitigar os prejuízos destes contaminantes, as estações de tratamento de esgoto (ETE) e estações de tratamento de água (ETA) têm como objetivos a remoção de poluentes, micronutrientes, patógenos e contaminantes emergentes, como corantes, aditivos químicos, produtos agrícolas e fármacos (EUZEBIO, 2020).

### **3.2 Demanda industrial e tratamento de efluentes**

A demanda industrial atualmente requer a adoção de materiais sustentáveis. Neste contexto, a substituição de agregados não renováveis ou poluentes tem se mostrado relevante, visando a redução de poluentes, ou processos que visam agregar valor aos rejeitos industriais. Os processos de separação com compósitos são utilizados em diversos processos industriais, e é considerado tecnicamente importante desde 1970 (GE, 2018).

Neste aspecto, o aprimoramento e desenvolvimento de materiais compósitos, agregado ao desenvolvimento de materiais para tratamentos industriais, tornam-se necessários, fundamentado em parcerias industriais que busquem por alternativas à substituição dos meios convencionais (BASILE, 2015).

Compósitos são utilizados visando a remoção de poluentes da água. São técnicas econômicas e de fácil execução, onde as partículas de superfície seletiva interagem com as substâncias que se deseja remover do meio, propiciando uma remoção de contaminantes seletiva, aumentando seu desempenho.

De acordo com as propriedades físicas, químicas e biológicas de cada efluente, destina-se uma metodologia de tratamento, onde o processo ideal é indicado de acordo com a carga poluidora e presença de contaminantes. Dependendo da natureza do efluente, o processo de tratamento pode perdurar, e incluir etapas mais complexas. Na tabela 1, as principais características dos efluentes industriais.

Tabela 1: Principais características de vários efluentes industriais

<b>Águas residuais</b>	<b>Principais características</b>
Curtume	Elevadas cargas orgânicas, elevadas concentrações de NaCl (80 g/L).
Celulose e fábrica de papel	Elevada carga de corantes, compostos clorofenólicos.
Petrolífera e refinaria	Baixa degradabilidade, incluem óleos, hidrocarbonetos, metais/metaloídes, compostos fenólicos e sais.
Têxtil	Corantes residuais nocivos e altamente coloridos, muitas vezes, alcalinos.
Destilaria	Elevada carga orgânica.
Vinicultura	Fluxos e cargas variáveis, alto teor de matéria orgânica, sólidos suspensos e ácidos.
Processamento de frutos do mar	Elevadas concentrações de matéria orgânica, nitrogênio e sólidos em suspensão.
Processamento de café	Elevadas concentrações de nutrientes e matéria orgânica, ácidos e compostos fenólicos resultantes.
Matadouro	DQO é principalmente na forma coloidal, alto teor de matéria grosseira suspensa.

Fonte: Gajewska (2020). Traduzido e adaptado (a autora, 2022).

O desempenho ambiental das indústrias deve ser monitorado, e submetido a rigorosos padrões estabelecidos por meio de certificações, como a ISO 14000, lei Federal nº 9433/97 e Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) 430/2011, onde empresas deverão cumprir as prerrogativas de desenvolvimento, implementação e manutenção de sistemas de gerenciamento ambiental e qualidade dos efluentes lançados (FAJARDO, 2014).

A ISO 14000 é uma série de normas desenvolvidas, que visa estabelecer diretrizes acerca da gestão ambiental, para oferecer ferramentas a empresas permitindo o controle o impacto ambiental, visando o constante melhoramento do desempenho ambiental relacionado às atividades industriais (DAL FORNO, 2017).

A série ISO 14000 surge após a ECO-92, no intuito de estabelecer uma norma internacional a fim de padronizar protocolos ambientais mundialmente. Dentre as premissas da ISO 14000, a certificação assegura a constante busca pelo aprimoramento e proteção ambiental das empresas, mitigando problemas provenientes da cadeia de produção (FERREIRA, 2015).

Já a Resolução do CONAMA 430/2011, dispõe acerca dos padrões e diretrizes dos lançamentos de efluentes em corpos de água, alterando parcialmente e complementando a Resolução nº 357/2005 (NASCIMENTO, 2019).

Os efluentes industriais comumente possuem uma carga orgânica residual, que pode ser removido por meio de sistemas biológicos, como sistemas de lodo ativado, no entanto, ao que tange resíduos de tingimento e corantes esses sistemas não apresentam tratamento. Estima-se que 20% da carga de corantes é perdida nos resíduos de tingimento, conferindo um grande problema ambiental, relacionado ao setor têxtil (SOUZA,2005). Todavia os corantes sintéticos se enquadram na categoria de contaminantes emergentes (CE), isto é, são compostos que possuem potenciais variados, que podem causar danos tanto ao meio ambiente, quanto à saúde dos seres humanos. Dentro dessa classe de compostos ainda são elencados pesticidas, fármacos, produtos de beleza, fragrâncias, plastificantes, hormônios, partículas e toxinas de algas (CUNHA, 2018).

Neste viés, a busca por novas tecnologias de tratamento de efluentes faz-se relevante, buscando matrizes não poluidoras, como alternativa para redução de insumos, reciclagem ou tratamento de resíduos.



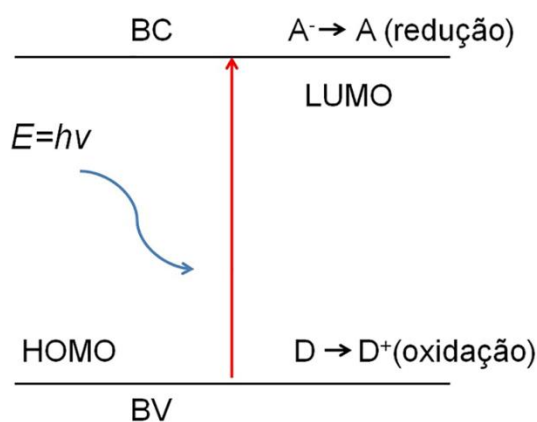
### 3.3 Processos de Fotodegradação e seu uso em tratamento de resíduos

Processos de fotodegradação envolvem a degradação de moléculas pela absorção de fótons, especialmente aqueles provenientes da luz solar, tais como radiação infravermelha, luz visível e ultravioleta. A fotodegradação inclui fotodissociação, a quebra de moléculas em fragmentos menores, pelos fótons. Nesse processo, também pode ocorrer a mudança da configuração de uma molécula a fim de torná-la alterada (YOUSIF, 2013).

As reações de redução e oxidação são os mecanismos fundamentais da produção de hidrogênio fotocatalítico e purificação fotocatalítica água/ar, respectivamente. Corantes em presença de compostos formulados a partir de óxido de titânio apresentam reações de fotodegradação. De acordo com Sauer, 2002, observou-se uma taxa de descoloração da água com a adição do compósito de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  em 58% em uma suspensão aquosa, sob irradiação da luz UV.

A representação esquemática de um processo de degradação é mostrada na figura 2. Esses elétrons e lacunas (buracos) fotogerados podem se agrupar no seio (bulk) ou na superfície do titânio em um tempo muito curto, liberando energia na forma de calor ou fótons (KANG, 2019).

**Figura 2:** A representação esquemática dos mecanismos fundamentais da produção de hidrogênio fotocatalítico e purificação fotocatalítica de corantes em água.



Fonte: A autora (2022).

A estrutura eletrônica de um metal de transição, (vários são atualmente usados como foto catalisador dentre estes o  $\text{TiO}_2$ ) desempenham um importante papel na fotocatalise. No titânio existe uma banda de valência (BV) e uma banda de condução (BC), a diferença de energia entre esses dois níveis é chamada de *gap* de banda. Tanto os elétrons quanto as lacunas estão na banda de valência sem excitação.

Assim sendo, tratamentos alternativos estão sendo bastante estudados, como por exemplo, os processos oxidativos avançados (POA), que se baseiam na geração de radicais hidroxilas ( $\text{HO}\cdot$ ) que fazem oxidação química (KONDO et al., 2010).

Na fotocatalise heterogênea é um tipo de POA que vem apresentando resultados satisfatórios na oxidação de substâncias químicas, principalmente se tratando de fármacos. O funcionamento deste processo começa através da ativação de um semicondutor, com destaque para o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), utilizando radiação ultravioleta (UV), em que ocorre a formação de uma lacuna ( $h^+$ ), devido à excitação de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), resultando na formação de radicais hidroxilas ( $\text{HO}\cdot$ ) (TERRA, 2020).

Quando a superfície do óxido de titânio é exposta à luz, ao absorver um determinado comprimento de onda, os elétrons são transferidos da BV para a BC, deixando para uma lacuna ou buraco ( $h^+$ ) na banda de valência e, assim, formam pares elétrons-lacunas (buracos). Elétrons e buracos migram para a superfície do semicondutor e podem reduzir e oxidar os reagentes que são adsorvidos pelo semicondutor. O potencial de redução e oxidação desses elétrons e lacunas fotoinduzidos é muito maior do que o do hidrogênio e do ozônio, respectivamente (FUJISHIMA, 2008).

Portanto, esses pares elétrons-lacunas atuam como um par redox. Os buracos foto produzidos geram radicais hidroxila pela oxidação dos íons  $\text{OH}^-$  e  $\text{H}_2\text{O}$  que são absorvidas nas superfícies de  $\text{TiO}_2$ . Simultaneamente, os elétrons na banda de condução (BC) podem facilitar a redução de moléculas de  $\text{O}_2$  que existem no ar absorvido nas superfícies de  $\text{TiO}_2$  e formam radicais peroxila. Esses radicais hidroxila e peroxila foto produzidos, por sua vez, oxidam e degradam materiais orgânicos/inorgânicos (MIRANDA, 2021).

Aplica-se a filtração e fotodegradação como metodologias para tratamento de efluentes industriais. Determinadas técnicas usuais aplicadas demandam por espaço,

tempo e ação de microrganismo o que torna o processo oneroso e lento, como a remoção de metais pesados de água e corantes em efluentes.

Os compósitos industriais são utilizados em processos industriais de tratamento de águas, aplicadas na filtração do lodo, tratamentos bioquímicos e separação de sólidos em biorreatores, por serem uma alternativa viável, econômica e de fácil aplicação em tratamento de efluentes (GE, 2019).

Dentre as metodologias de degradação de corantes, a aplicação de micro-organismos ocorre a partir da biodegradação, oriunda da clivagem de nitro-ligações, geralmente por meio de enzimas como a nitroredutase e um doador de elétrons. Nesse processo, formam-se aminas aromáticas, passivelmente degradadas por hidroxilases ou oxigenases, entretanto, esses processos industriais demandam por grandes áreas de tratamento, ajuste de pH na faixa ótima da atividade enzimática, bem como o controle da concentração meio-substrato (JU, 2010).

A indústria têxtil consome elevada quantidade de água ao longo de seu processo industrial e que seus resíduos podem ser potencialmente poluidores. Nesse contexto o conhecimento das reações de fotodegradação de corantes e óxido de titânio são relevantes ao passo de mitigar seus impactos, a partir do estudo cinético dessas substâncias.

De acordo com Sauer, 2002 os processos de fotodegradação podem ser descritos de acordo com o modelo cinético de Langmuir e Hishellwood, onde o catalisador e o pH, intensidade luminosa de UV e concentração de  $H_2O_2$  influenciam no processo de fotodegradação do corante.

De acordo com Tang et. al (1997), a cinética de degradação dos corantes nitro corantes que carregam consigo o grupo funcional  $R-N=N-R'$  são significativamente influenciadas pela natureza elétrica, número de ligações presentes nas estruturas da molécula do corante, sendo os corantes mononitro mais facilmente degradáveis, quando comparados aos corantes dinitro e trinitro.

O pH apresentou relevante influência acerca dos processos cinéticos que envolvem a foto oxidação dos corantes, devido às reatividades intrínsecas, seja de corantes de caráter ácido, neutro, ácidos, ionizados, devido à presença ou ausência de radicais hidroxilas em suas estruturas (VERMA, 2012).

Estima-se que para colorir um quilo de algodão são necessários 0,6 a 0,8 kg de cloreto de sódio, 30-60 g de corante e de 70- 150 L de água, sendo que entre 20-

30% dos corantes utilizados não se fixam às fibras e são descartados em águas de lavagens, gerando resíduos na ordem de 200 ppm, além de resíduos remanescentes do processo industrial como o cloreto de sódio (CARMEN, 2012).

Os tratamentos realizados nas estações de tratamento de água (ETA) e nas estações de tratamento de esgoto (ETE) visa a remoção da carga orgânica, sendo deficitários, por exemplo, na remoção de contaminantes emergentes, como fármacos e corantes.

### **3.4 Cinzas e aplicações em tratamento de resíduos e efluentes**

A utilização de compósitos obtidos a partir de cinzas de caldeiras se intensificou nos últimos 15 anos, uma vez que também permite sua aplicação em áreas como a construção civil, química, aplicações na engenharia (Ge, 2018), alimentos, biotecnologia (Saini, 2019) e tratamento de águas residuais.

Essencialmente, as cinzas de combustão de biomassa possuem característica mais alcalis devido à presença de óxido de alumínio, íons sódio e potássio em sua composição. Todavia a composição das cinzas pode variar devido a quantidade de material inorgânico remanescente dos processos de combustão, dependendo da origem da matéria prima ou fonte lenhosa, herbácea ou recurso utilizado (TERRA, 2020).

A partir da queima da biomassa obtém-se as cinzas, que são resíduos industriais de baixo valor agregado e utilização limitada. Na literatura, encontram-se composições diferenciadas de cinzas, devido à queima de carvão mineral, cuja composição se diferencia, conseqüentemente, de suas cinzas à queima de biomassa.

Já a composição química apresenta comportamento distinto de outras biomassas, sendo constituída essencialmente de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{CaO}$ , e demais óxidos de Na, Mg, Al, K, P. Na figura 3, composição dos principais óxidos encontrados em cinzas de biomassa.

**Figura 3:** Composição química das cinzas investigadas como óxidos (% em peso).

Cinzas de Biomassa	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	Cl
Palha de milho (CS)	0	4,93	2,17	25,32	4,36	5,35	33,76	9,61	1,48	2,58	10,44
Palha de arroz (RS)	1,36	5,51	1,12	38,66	1,49	6,88	25,95	8,09	0,69	0	10,23
Palha de trigo (WS)	0,3	1,86	0,85	41,14	0,7	11,61	24,72	6,87	0,39	0	11,55
Casca de amendoim (PS)	1,26	7,91	6,05	22,17	4,77	9,53	23,64	21,38	2,93	0	0,37
Casca de arroz (RH)	0,25	4,59	0,92	63,54	14,55	2,61	10,68	2,04	0,51	0	0,32
Serragem (SD)	2,06	2,02	9,01	33,23	0,45	5,23	4,58	37,47	5,72	0	0,22

Fonte: Ma. K. (2016). Traduzido e adaptado (a autora, 2022)

Fatores como a temperatura de combustão, clima, estação do ano também poderão influenciar a composição final das cinzas e conseqüentemente, à sua capacidade de adsorção quando utilizadas em tratamento de resíduos de efluentes, além dos fatores físico-químicos, como a composição, teor de cinzas, análise elementar, área de superfície, porosidade e estrutura de poros (MOAYEDI, 2019).

Muitos tipos de cinzas de biomassa possuem propriedades pozolânicas, ou seja: quando finamente divididos, reagem com o hidróxido de cálcio em presença de água e na temperatura ambiente, dando origem a compostos com propriedades aglomerantes, comumente utilizadas em cimentos ou argamassas, tornando essas substâncias particularmente adequados, minimizando intemperismos, como fissura e maior resistência à corrosão (CORDEIRO, 2009).

Cinzas de carvão, como as cinzas obtidas a partir da casca de arroz, (LV *et al.*, 2013) madeira, palha de trigo e palha de cana-de-açúcar, foram utilizadas como aditivos minerais na indústria de concreto (TERRA, 2020; TEIXEIRA, 2019).

A cinza superior (*fly ash*) é obtida após a queima da matéria volátil e do carbono produzindo juntamente com impurezas como o xisto, quartzo, argilas feldspato, que permanece em suspensão, formando partículas esféricas, que são agregadas por meio de precipitações eletrostáticas (TERRA, 2020).

Por outro lado, as cinzas inferiores (*bottom ash*) são produzidas a partir da combustão na faixa de baixa temperatura, onde as partículas formadas se agregam ao fundo da fornalha. (TERRA, 2020)

Aplica-se as cinzas obtidas de materiais industriais devido a sua abundância, e pela sua característica de suportar foto catalisadores.

Esse material obtido a partir da calcinação a 800°C ou mais geram subprodutos porosos, adequados à sinterização de produtos adsorventes, para a produção de novos compostos agregando TiO<sub>2</sub> em sua composição (KIM, 2019). Dentre os empregos das cinzas podemos citar a utilização desta na fabricação e desenvolvimento de cimentos e argamassas visando o aproveitamento deste material para a produção de compósitos (XU, 2018).

O desempenho e composição das cinzas, de carvão ou madeira dependem da composição do material, tamanho da partícula influencia a qualidade do material produzido. A moagem pode melhorar as propriedades mecânicas, a morfologia e a taxa de absorção do material (IKUMAPAYI, 2019).

Dentre as razões para a utilização das cinzas em processos industriais pode-se destacar a diminuição de custos para descarte, diminuição das áreas reservadas à armazenagem e estocagem do material remanescente dos fornos e caldeiras e a diminuição dos requisitos e autorizações de descartes (MAKUL, 2021).

Além de propiciar retorno financeiro à venda de produtos destinados ao tratamento de efluentes, com a compensação dos custos de processamentos e descartes, além da possibilidade da substituição como alternativa a outros recursos ou processos industriais que envolvam o tratamento de resíduos (CHEREMISINOFF, 2003).

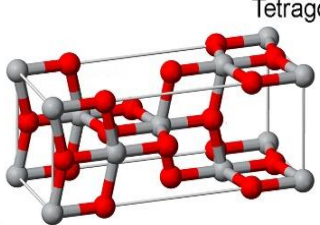
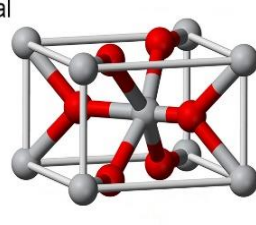
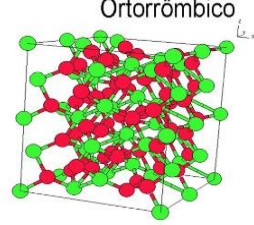
As cinzas obtidas a partir de processos industriais podem ser utilizadas no tratamento de águas residuais, uma vez que sua composição química possui dentre os componentes alumina, óxido férrico, óxido de magnésio, óxido de cálcio, cujas características físicas, como a porosidade, área de superfície e tamanho da partícula podem maximizar os processos de adsorção, contribuindo para a remoção, por exemplo de metais pesados, corantes e outras substâncias de águas residuais (TERRA, 2020).

### **3.5 O Óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) em processos industriais**

O titânio pertence ao grupo IVA, sendo capaz de formar diversos óxidos com configurações diferentes. O dióxido de titânio (IV) se organiza em três cristais comuns: o rutila, anatase e brookita, sendo a rutila mais estável termodinamicamente. Nas três

configurações os átomos de titânio ( $Ti^{4+}$ ) estão coordenados por seis átomos de oxigênio ( $O^{2-}$ ). Anatase e rutilo possuem geometria tetraédrica, diferentemente da brookita, que possui conformação geométrica ortorrômbica (CASTANHEIRA, 2020). Na figura 4, são apresentadas as propriedades do óxido de titânio.

**Figura 4:** Propriedades da anatase, rutila e brookita

Propriedades	Anatase	Rutila	Brookita
Estrutura cristalina	 Tetragonal		 Ortorrômbico
Átomos por célula unitária	4	2	8
Tamanho do cristal(nm)	<11	>35	11-35
Pâmetro de rede	a=b=0,3785 c=0,2959	a=b=0,4594 c=0,2959	a=c b=0,9166
Densidade(g/cm <sup>3</sup> )	3,83	4,24	4,17
Volume da célula unitária(nm <sup>3</sup> )	0,1363	0,0624	-
Banda de condução(eV)	3,26	3,05	-
Dureza (Mohs)	5,5-6,0	6,0-6,5	5,5-6,0

Fonte: Oi. (2016). Traduzido e adaptado (a autora, 2022).

Na rutila, o octaedro é ligeiramente distorcido, cercado por dez octaedros próximos, já na anatase essa conformação é fortemente distorcida, cercado por oito octaedros vizinhos. Na anatase as distâncias Ti-Ti são mais longas e as distâncias Ti-O, mais próximas. Devido à essas diferenças estruturais, os arranjos cristalinos possuem diferentes densidades e bandas eletrônicas distintas. A fase anatase pode ter aplicações relevantes para a área de semicondutores do tipo n (CASTANHEIRA, 2020).

Os três polimorfos de óxido de titânio possuem um índice de refração elevado, sendo também compostos duros e densos. Cada composto possui aspectos físicos e propriedades específicas, sendo a rutila a fase mais estável em condições ambientes, enquanto a anatase e brookita são metaestáveis em todas as temperaturas, transformando-se em rutila quando aquecidas (OI, 2016).

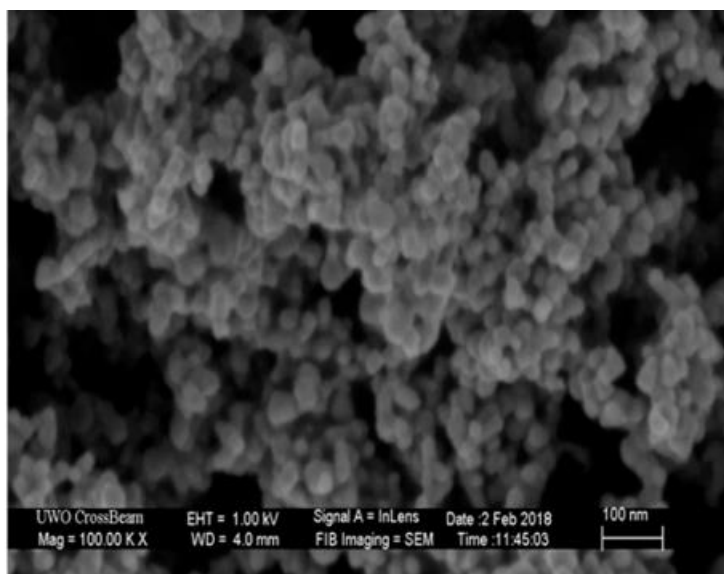
A anatase é a fase termodinâmica mais estável, caso as partículas possuam tamanhos menores que 11 nm. Entretanto, em partículas com tamanho superior a 35 nm, a rutila é considerada a fase mais estável, e a brookita é a fase mais estável entre o intervalo de 11 a 35 nm (OI, 2016).

De acordo com a Organização das Nações Unidas (ONU) o  $\text{TiO}_2$  é classificado como não perigoso, sendo que o contato deste composto com a pele, olhos ou ingestão não ocasionam significativos prejuízos à saúde, entretanto a inalação do pó do óxido de titânio, pode ocasionar inflamações pulmonares (DAVIS, 1982).

Considera-se como limite de exposição ocupacional segura 15 mg de pó diário de acordo com a OSHA (Administração da Saúde e Segurança Ocupacional), órgão responsável pela saúde ocupacional. Ao contrário de outras substâncias particuladas, o  $\text{TiO}_2$  não ocasiona cicatrizes por não ser quimicamente irritante aos pulmões (OI, 2016).

O óxido de titânio tem sido utilizado em fotocatalise, fotoeletroquímica, redução do dióxido de carbono, no entanto ainda existem limitadas aplicações deste material como suporte ou catalisador em processos de degradação de poluentes orgânicos, porém possuem um elevado potencial à essa aplicação (OI, 2016). Na figura 5, é apresentada uma micrografia do dióxido de titânio Aeroxide<sup>®</sup>.

**Figura 5:** Micrografia do dióxido de titânio Aeroxide<sup>®</sup>



Fonte: GHOSH (2020).



O  $\text{TiO}_2$  pode ser obtido comercialmente como Aeroxide® P25, sendo esse um sistema de partículas mistas de aproximadamente 75-80% de anatase e 25-20% de rutila, com área superficial de  $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , sendo sintetizado pelo processo Aerosil (pirólise da chama). A anatase possui atividade fotocatalítica mais elevada do que a rutila (WOAN, 2009).

Dentre os fatores que contribuem para essa característica destaca-se que a anatase possui um potencial redox mais elevado, mas também a anatase possui uma densidade de hidroxilas de superfície maior capazes de retardar a recombinação dos pares de elétrons fotogerados (WOAN, 2009).

Essas características do óxido de titânio permite a utilização dessa substância no desenvolvimento de materiais alternativos para o tratamento de águas residuais, removendo poluentes como corantes e fármacos de efluentes.

O óxido de titânio vem sendo utilizado e investigado devido à sua não toxicidade, inércia química, elevada atividade fotocatalítica e baixo custo, sendo considerado um promissor fotocatalisador na limpeza ambiental. Apresenta significativa ação fotocatalisadora em produtos orgânicos e inorgânicos poluentes (LV, 2013).

Esse composto apresenta um potencial particular para processos que envolvem oxidação fotocatalítica de elevado grau de seletividade, como corantes aniônicos. Além desta particularidade, as interações dos compósitos produzidos podem ser trocadas para corantes catiônicos com um tratamento em solução de amônia, permitindo que o  $\text{TiO}_2$  possua seletividade bidirecional no processo de fotodegradação do corante (LI, 2014).

De acordo com Li 2014, a seletividade do óxido de titânio está relacionada à seletividade de adsorção, oriunda da carga superficial da preparação dos filmes fotocatalisadores, onde aponta que os compósitos preparados a partir do  $\text{TiO}_2$  exercem propriedades de degradação otimizadas, agindo seletivamente sobre a luz visível.

Estudos envolvendo a aplicação de óxido de titânio em filmes observaram que o óxido de titânio apresentou elevada atividade fotocatalítica sobre o índigo carmin e preto reativo 5, mesmo com a incidência de radiação UVA de baixa intensidade, observando-se a descoloração do corante no processo fotocatalítico (ROJVIROON, 2016).

A partir dos estudos de Kuo 2006, observou-se que após 6 horas de irradiação solar, houve a degradação do azul de metileno superior a 93,6%. De acordo com os autores, o sistema de imobilização fotocatalítico com o óxido de titânio elevou a taxa de eficiência de remoção da cor nas soluções dos corantes em solução, o processo cinético que ocorre ao longo da fotodegradação do corante azul de metileno pode ser definido como uma reação de pseudo-primeira ordem. Ao longo do processo fotocatalítico utilizou-se a luz solar, apresentando viabilidade em sua aplicação em processos de descoloração de águas residuais.

### **3.6 O Poliestireno Expandido e suas aplicações**

O Poliestireno Expandido (EPS) chegou ao Brasil em meados de 1960 e registrou-se como uma marca em 1988 pela multinacional Knauf Isopor, empresa de processamento de peças de EPS. Esse material é fabricado a partir de grânulos obtidos à base de monômeros de estireno a partir do petróleo (ALVES-NETO, 2004).

Estima-se que no Brasil são produzidas mais de 100.000 toneladas de EPS/ano, destinado principalmente ao setor da construção civil, em telhas, sancas, molduras, revestimentos e aplicações em rodovias, estradas, concreto leve e contrapiso, devido às suas propriedades isolantes e baixa densidade (MORAES, 2015).

Além da aplicação na construção civil, o EPS adequa-se às demandas da indústria alimentícia, uma vez que o material é atóxico, isolante térmico, não higroscópico, resistente à água, vapor, umidade e resistente a microrganismos e bactérias exteriores. Enquadram-se características relevantes à produção de embalagens e isolantes aplicáveis à essa indústria (FARIA, 2014).

No que tange o segmento de embalagens por ser essencialmente leve, onde cerca de 98% de sua composição consiste em ar, oferece proteção contra impactos, desgastes mecânicos, onde suas propriedades são aplicadas ao setor logístico, prevenindo avarias e danos (NG, 2020).

Relacionado ao setor automobilístico, devido às suas propriedades como de absorção de impacto, leveza, baixa absorção de água, o EPS pode ser aplicado em

capacetes para ciclistas e motociclistas e EPI's, além de peças automobilísticas (SOLAH, 2019).

Todavia o EPS não é biodegradável, entretanto é 100% reciclável. O Brasil recicla 34% do EPS produzido, porém menos de 20% dos municípios brasileiros contam com coleta seletiva do material. No Brasil conta-se com o Comitê do EPS, que se objetiva à promoção do uso sustentável e gerenciamento pós-consumo do material (CARVALHO, 2017).

Existem dois processos distintos de reciclagem: o mecânico e o químico. No processo mecânico, o EPS é agregado em misturas sem modificação de suas propriedades mecânicas. Já no processo químico a reciclagem ocorre em reatores, substituindo cerca de 20% do estireno virgem aos pós uso, assegurando as propriedades do material (ROJVIROON, 2016).

Comumente encontra-se a aplicação do isopor remanescente de processos industriais ou oriundos de reciclagem agregados em compósitos cimentícios, tijolos ecológicos, sem função estrutural, tornando o material mais leve e sustentável (DA CUNHA, 2020).

A utilização do EPS em compósitos e na síntese de materiais para diversas aplicações demonstra sua versatilidade e potencial de uso em diferentes setores industriais. No entanto, é importante considerar os desafios associados à sua reciclagem e ao gerenciamento pós-consumo. Aumentar a taxa de reciclagem do EPS, ampliar a infraestrutura de coleta seletiva e incentivar práticas sustentáveis são medidas importantes para mitigar os impactos ambientais e promover a economia circular desse material (POPA, 2021).

O Poliestireno Expandido (EPS) tem se destacado como um material de ampla aplicação, desde a construção civil até a indústria alimentícia e automotiva. Seus atributos de isolamento térmico, leveza e resistência a impactos o tornam uma escolha atraente para diversas finalidades. No entanto, é fundamental conscientizar-se sobre a importância da reciclagem e adoção de práticas sustentáveis para maximizar o uso eficiente desse material e minimizar seus impactos ambientais.

### 3.7 Compósitos a partir de cinzas e óxido de titânio

O desenvolvimento de compósitos tem se expandido devido às vantagens e dinamicidade dos materiais produzidos. Membranas têm sido elaboradas a partir de poliuretana sendo amplamente utilizadas na filtração de ar/água em efluentes têxteis (KIM, 2019).

A busca por materiais obtidos a partir de cinzas de caldeira e  $\text{TiO}_2$  já obteve resultados para tratamento de águas de tratamento de efluentes em processos têxteis, que levou ao aumento da superfície e capacidade de adsorção, comparado ao óxido de titânio puro (BAHADUR, 2020).

As cinzas oriundas das queimas em caldeiras podem conter propriedades adsorventes, podendo ser substitutas do carvão ativado granulado. As cinzas poderão ser incorporadas juntamente ao óxido de titânio por meio de polímeros reutilizáveis, aumentando a relação da superfície de contato ao longo dos processos de transferência de massa do tratamento de águas (KIM, 2014).

Neste aspecto, o dióxido de titânio tem sido utilizado na fabricação de compostos, agregados aos resíduos industriais. Compósitos constituídos por esse composto são comumente desenvolvidas e podem ser uma alternativa simples e poderosa ao tratamento de resíduos industriais (GOPINATH, 2020).

Devido ao avanço dos processos de tratamentos de resíduos envolvendo a catálise heterogênea, as cinzas oriundas da queima da biomassa são substratos abundantes e viáveis, como uma alternativa no desenvolvimento de compósitos degradantes de poluentes recalcitrantes.

As cinzas têm sido utilizadas agregadas à óxidos com propriedades fotocatalíticas, originando compósitos em nano- folhas, onde o  $\text{TiO}_2$  é imobilizado em substratos, permitindo a recuperação dos catalisadores no processo pós tratamento fotocatalisado (CHEN, 2018).

Outra técnica empregada na elaboração de compósitos consiste nos compósitos em formatos de cenosferas, essencialmente oriundas de sílicas ou óxidos de alumínio advindos das reações de combustão em usinas termelétricas. Esse material apresentou propriedades fotocatalisadoras superiores ao DT, no processo de degradação de compostos orgânicos poluentes em água (WANG, 2012).

Materiais obtidos por meio da eletrofiliação, seguida de calcinação também são estudados, agregando o óxido de titânio, apresentando adsorção e atividade antibacteriana, devido às propriedades fotocatalíticas associadas do titânio, indicando que as nanofibras possuem potencial nos processos de purificação de água (SAUD, 2015).

Esferas de geopolímeros obtidas a partir de metacaulim, constituído de alumina e sílica em suas fases amorfas, agregando cinzas de casca de arroz, revestido com  $TiO_2$ , têm apresentado bons resultados nos processos de degradação fotocatalítica de corantes têxteis em águas residuais (CAMPIOL, 2020).

Filmes a base de carboximetil celulose e gelatina modificada mostraram propriedades fotocatalisadora viáveis à aplicação em escala laboratorial, sendo capazes de decompor facilmente o etanol, amônia e benzeno em soluções aquosas (FARSHCHI, 2019).

É tido que as zeólitas de cinzas de arroz encapsuladas com prata e óxido de titânio foram estudadas em aplicações dos processos de degradação fotocatalítica, apontaram eficiente remoção de íons cianeto, por meio de fotocatalise, por meio da incidência de luz visível sobre a amostra (ROJVIROON, 2016).

As cinzas de caldeiras têm aplicações potenciais em cimentos, fabricação de tijolos e concretos, entretanto expande-se suas aplicações à área das zeólitas, devido às estruturas cristalinas, compostas por oxigênio, alumínio e silício. Tais zeólitas têm sido utilizadas em processos de craqueamento petroquímico e tratamento de águas (IKUMAPAYI, 2019).

Dentre outras aplicações para cinzas pode-se destacar a remoção e drenagem de substâncias ácidas em minas, utilização na agricultura em processos de correção em solos pobres em minerais, e as cinzas são capazes de aumentar a resistividade em produtos de borracha de silicone (IKUMAPAYI, 2019).

Compósitos obtidos a partir de grafeno e DT, dopado com boro com deficiência de elétrons, apresentaram rápida degradação de corantes como a RB e o azul de metileno, a partir da irradiação da luz ultravioleta em soluções contendo os corantes (GOPINATH, 2020).

Dentre os métodos empregados para a obtenção de compósitos, destacam-se alguns que são amplamente utilizados e reconhecidos pela indústria e pela comunidade acadêmica. Esses métodos variam de acordo com o tipo de compósito

desejado, a natureza dos materiais envolvidos e as propriedades finais almeçadas (GARCIA, 2016).

Um dos métodos mais comuns é o método de dispersão, no qual os materiais de reforço são dispersos em uma matriz por meio de técnicas como mistura mecânica, agitação ou ultrassom. Esse método é amplamente utilizado quando se busca uma distribuição uniforme dos materiais de reforço na matriz, resultando em um compósito com propriedades aprimoradas.

Outro método amplamente utilizado é o método de impregnação, que envolve a impregnação da matriz com o material de reforço. Esse processo pode ser realizado por imersão, prensagem a vácuo ou infusão a vácuo, dependendo do tipo de compósito e das propriedades desejadas. A impregnação adequada assegura uma boa adesão entre a matriz e o material de reforço, resultando em um compósito de alta qualidade.

Além disso, o método de deposição é utilizado quando se deseja depositar camadas de material de reforço sobre a matriz. Essa técnica pode envolver processos como laminação manual, laminação contínua, filamento contínuo ou deposição por robô. A deposição controlada das camadas de reforço permite a obtenção de compósitos com uma arquitetura específica, conferindo-lhes propriedades mecânicas superiores. Na figura 6, apresentam-se as principais técnicas para obtenção de análogos com propriedades semelhantes.

**Figura 6: Métodos empregados para obtenção de compósitos**

Método empregado	Descrição do Método	Referências
Tearing (Rasgo controlado)	Rasgo ou alongamento controlado de material polimérico. Criação de poros em uma ou duas dimensões.	B. S. Lalia, V. Kochkodan, R. Hashaikeh, N. Hilal, <i>Desalination</i> 2013, 326, 77. R. W. Baker, in <i>Membrane Technology and Applications</i> , John Wiley & Sons, Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, United Kingdom 2012, p. 97.
Foaming (Espumação)	Gases inertes são adicionados sob pressão (CO <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> comumente). Assim que expandidos, espumam o polímero.	R. W. Baker, in <i>Membrane Technology and Applications</i> , John Wiley & Sons, Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, United Kingdom 2012, p. 97. P. S. Liu, G. F. Chen, in <i>Porous Mater Processing and Applications</i> , Butterworth-Heinemann, Boston 2014, 345.
Phases Separation Separação de Fases	A resina polimérica dissolvida é imersa em um não solvente, dissolvendo o solvente do polímero. Precipita-se a membrana polimérica. É possível formar uma ampla gama de porosidades.	S. C. Hess, A. X. Kohll, R. A. Raso, C. M. Schumacher, R. N. Grass, W. J. Stark, <i>ACS Appl. Mater. Interfaces</i> 2015, 7, 611. W.-Y. Chuang, T.-H. Young, W.-Y. Chiu, C.-Y. Lin, <i>Polymer</i> 2000, 41, 5633.
Self-Assembling Templates (Modelos de Auto-montagem)	O material é polimerizado em torno de ligantes de moléculas individualizadas. Mostra seletividade ao material de partida, que é de grande benefício para aplicativos de separação. São conhecidos por se automontar a partir de peças menores. Sua estabilidade e formas são ajustáveis, o que os torna interessantes como modelo de poro.	F. M. Menger, T. Emory, U. Tsuno, <i>J. Am. Chem. Soc. USA</i> 1990, 112, <a href="https://doi.org/10.1021/ja00159a066">https://doi.org/10.1021/ja00159a066</a> . I. Pulko, P. Krajnc, <i>Macromol. Rapid Commun.</i> 2012, 33, 1731.
Track Edge (Borda da Trilha)	Dispara seletivamente os poros em uma camada polimérica. Com bombardeio direcionado por íons pesados energéticos, resinas poliméricas podem ser destruídas. Como os íons são produzidos em um acelerador, a segmentação específica é possível.	D. He, H. Susanto, M. Ulbricht, <i>Prog. Polym. Sci.</i> 2009, 34, 62. K. Han, W. Xu, A. Ruiz, P. Ruchhoeft, S. Chellam, <i>J. Membr. Sci.</i> 2005, 249, 193.
Weaving (Tecelagem)	Introduz tecidos não tecidos como peças de fabricação. Os tecidos não tecidos atingem poros inferiores tamanhos, como camadas mais espessas de fibras empilhadas aleatoriamente resultam em diâmetros aparentes dos poros. Isso ocorre frequentemente ao custo de filtração profunda, pois o filtrado se infiltra nas fibras empilhadas.	F. E. Ahmed, B. S. Lalia, R. Hashaikeh, <i>Desalination</i> 2015, 356, 15. J. D. Schiffman, C. L. Schauer, <i>Polym. Rev.</i> 2008, 48, 317.

Fonte: A autora (2022).

A partir da obtenção de compósitos requer uma cuidadosa seleção e aplicação dos métodos adequados. Cada método oferece vantagens distintas, permitindo a obtenção de compósitos com propriedades personalizadas para atender às demandas específicas de diferentes aplicações. O conhecimento dos métodos disponíveis e a seleção apropriada são fundamentais para o sucesso na elaboração de compósitos de alta qualidade e desempenho (DIAS, 2017).

A técnica de *tearing* (rasgo controlado) envolve a separação controlada de materiais em camadas ou fibras finas para a obtenção de reforços. Essa técnica pode ser usada para criar reforços com alta resistência e orientação preferencial. Vantagens da técnica de rasgo controlado incluem a capacidade de produzir fibras de alta resistência com propriedades direcionais desejadas. No entanto, uma desvantagem pode ser a complexidade do processo, que pode exigir equipamentos especializados e resultar em um rendimento menor (NETO, 2016).

Já a técnica de *foaming* (espumação) é usada para produzir compósitos com uma estrutura celular ou porosa. Isso é alcançado por meio da introdução de um agente de expansão na matriz, que forma bolhas durante o processo de cura ou polimerização. Vantagens da técnica de foaming incluem a redução de peso do compósito, melhor isolamento térmico e aumento da absorção de energia. No entanto, desvantagens podem incluir uma diminuição da resistência mecânica e a necessidade de controle preciso do processo para obter uma distribuição uniforme das células (SILVA, 2022).

Entretanto, a técnica de *phase separation* (separação de fases) envolve a separação controlada da matriz e do material de reforço em duas fases distintas durante o processo de fabricação. Isso pode resultar em uma arquitetura única do compósito, com propriedades melhoradas. Vantagens da técnica de phase separation incluem a capacidade de criar compósitos com propriedades mecânicas aprimoradas, como alta resistência e tenacidade. No entanto, a desvantagem pode ser a complexidade do controle da separação de fases e a necessidade de evitar a formação de regiões indesejadas (JOSE, 2012).

Também a *self-assembling templates* (modelos de auto-organização) envolve a utilização de estruturas pré-existentes como modelos para a organização dos materiais na fabricação de compósitos. Essa técnica permite a obtenção de uma arquitetura precisa e altamente ordenada. Vantagens dessa técnica incluem a



capacidade de controlar a estrutura e a organização dos materiais, resultando em propriedades específicas do compósito. No entanto, desvantagens podem incluir a complexidade da fabricação dos modelos de auto-organização e a necessidade de materiais compatíveis com o processo (NGUYEN, 2018).

Todavia, a *track edge* envolve a deposição de material de reforço ao longo das bordas de trilhas em uma matriz, resultando em uma distribuição controlada dos reforços. Vantagens dessa técnica incluem a melhoria das propriedades mecânicas e a capacidade de controle orientação e alinhamento dos reforços ao longo das trilhas. Isso pode resultar em compósitos com maior resistência e rigidez direcional. No entanto, a desvantagem dessa técnica pode ser a dificuldade de controle preciso da deposição ao longo das trilhas, o que pode afetar a uniformidade e a qualidade dos reforços (ZHANG, 2022).

A técnica de *weaving* (tecelagem) envolve a entrelaçamento de fios ou fibras de reforço para formar uma estrutura tridimensional. Essa técnica é comumente utilizada na fabricação de compósitos de matriz polimérica. As vantagens da tecelagem incluem a obtenção de compósitos com alta resistência, estabilidade dimensional e propriedades mecânicas superiores. Além disso, a tecelagem permite controlar a orientação das fibras e criar padrões específicos de reforço. No entanto, uma desvantagem pode ser a complexidade do processo de tecelagem e a dificuldade de produção em escala industrial (ULLAH, 2017).

Por meio da identificação dos elementos constituintes e da detecção de elementos indesejados ou contaminantes, é possível garantir a integridade dos materiais utilizados na síntese dos compósitos. Isso é especialmente importante quando se considera a influência dos contaminantes na estrutura e nas propriedades dos materiais, podendo afetar negativamente o desempenho do compósito final (NIKWOADA, 2023).

As cinzas de biomassa geralmente são produzidas a partir da queima de resíduos de biomassa, como madeira, bagaço de cana-de-açúcar, casca de arroz, entre outros. Elas contêm vários componentes inorgânicos, como silicatos, carbonatos e óxidos de metais, que podem ter propriedades interessantes, como alta resistência mecânica e térmica, alta capacidade de adsorção de metais pesados e boa capacidade de isolamento elétrico (BELVISO, 2018).

A utilização de compósitos baseados em EPS pode contribuir para a redução do consumo de materiais tradicionais, como plásticos convencionais, promovendo uma abordagem mais sustentável e *eco-friendly*. Além disso, a incorporação de TiO<sub>2</sub> nos compósitos pode potencialmente melhorar a eficiência energética dos materiais, bem como a degradação de poluentes em ambientes fotocatalíticos (FEDIUK, 2021).

No contexto da indústria do EPS, é importante ressaltar a necessidade de uma gestão adequada do pós-consumo desse material. A reciclagem é uma prática essencial para mitigar os impactos ambientais, e os compósitos à base de EPS podem ser uma alternativa interessante para o reaproveitamento desse resíduo. Os processos de reciclagem mecânica e química oferecem oportunidades para a produção de novos materiais a partir do EPS, preservando suas propriedades e agregando valor (MONTALVO-ROMERO, 2022).

É fundamental destacar a importância de investimentos em pesquisa e desenvolvimento nessa área, visando aprimorar as propriedades dos compósitos, otimizar os processos de produção e ampliar suas aplicações industriais. Além disso, é necessário promover iniciativas que incentivem a coleta seletiva e a reciclagem do EPS em todo o país, visando reduzir o impacto ambiental e promover uma economia circular mais sustentável (ASYRAF, 2022).

Para CHAUDHARY (2020), o dióxido de titânio é um material inorgânico amplamente utilizado em várias aplicações, incluindo a fabricação de compósitos. Ele é conhecido por suas propriedades, como alta resistência mecânica, alta resistência à corrosão e excelente capacidade de dispersão de luz.

Conforme Surgiarto (2022), quando combinados em um compósito à base de poliestireno, as cinzas de biomassa e o dióxido de titânio podem atuar em conjunto para melhorar as propriedades do material resultante. Por exemplo, as cinzas de biomassa podem servir como carga para aumentar a resistência mecânica e térmica do compósito, enquanto o dióxido de titânio pode melhorar a capacidade de dispersão de luz e a resistência à corrosão.

Além disso, algumas pesquisas têm mostrado que o uso de cinzas de biomassa em conjunto com dióxido de titânio pode resultar em uma sinergia positiva, levando a um compósito com propriedades ainda melhores do que quando cada material é utilizado separadamente. Demonstrou-se que a adição de cinzas de biomassa juntamente com dióxido de titânio em um compósito de poliestireno resultou em um

aumento significativo da resistência à tração e à flexão, além de uma maior capacidade de adsorção de metais pesados (SHARMA, 2019).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

Para a realização da parte experimental deste trabalho foram utilizados os seguintes materiais e reagentes:

- Cinzas fornecidas pela FS Bioenergia, previamente peneiradas em uma peneira granulométrica 3X2” em inox ASTM 270 abertura de tela de 53 µm. As cinzas doadas pela FS Bioenergia foram secas em estufa por uma hora em 105°C. Posteriormente foram peneiradas e armazenadas em frasco de vidro. As cinzas foram secas naquela temperatura a fim de remover a umidade, assegurando a solubilidade em solventes orgânicos.

- Poliestireno expandido comercial (Kingspam Isoeste). O EPS foi solubilizado em diferentes solventes orgânicos (clorofórmio, acetona ou tolueno) a fim de encontrar a melhor solubilização. Mediu-se 100 mL de cada um dos solventes individualmente, e em cada solução adicionou-se 10 g do poliestireno expandido, conforme o planejamento experimental. Dentre os solventes testados, o ciclohexano apresentou melhor dissolução do PS, sendo este usado para preparar a solução polimérica e nela adicionar concentrações distintas de partículas de cinzas e óxido de titânio.

- Dióxido de titânio TiO<sub>2</sub> P25 (Evonik Aeroxide® CAS- no. 13463-67-7).
- Solução de Rodamina B 1%(m/v) (Sigma Aldrich).
- Solução de violeta de genciana 1% (m/v) (Uniphar).
- Solventes orgânicos: Ciclohexano P.A. (Dinâmica), Tolueno P.A. (Dinâmica), Clorofórmio P.A (Dinâmica).

### 4.2 Métodos

#### 4.2.4. Planejamento experimental

Utilizou-se um planejamento experimental com três fatores: concentração de TiO<sub>2</sub>, cinzas e EPS. Testou-se cada estado em três níveis, variando de 0 a 20 para o TiO<sub>2</sub>, de 0 a 50 para as cinzas e de 0 a 60 para o EPS. Foram realizados 15 ensaios em triplicata, na presença e ausência de luz UV totalizando noventa experimentos para cada corante, correspondentes a todas as combinações possíveis dos níveis dos três fatores.

#### 4.2. Preparo dos compósitos

O isopor comercial foi solubilizado em ciclohexano e levado ao ultrassom por cinco minutos no intuito de desaerar a solução. Agregou-se as cinzas e TiO<sub>2</sub> em diferentes massas ao EPS solubilizado e desaerado. As misturas foram homogeneizadas novamente em ultrassom durante cinco minutos.

A fim de investigar a relevância da concentração de TiO<sub>2</sub>, cinzas e EPS nos compósitos, utilizou-se um planejamento experimental baseado em três fatores. Cada fator foi testado em três níveis distintos, variando de 0 a 20 para o TiO<sub>2</sub>, de 0 a 50 para as cinzas e de 0 a 60 para o EPS (FRIEDRICH, 2021).

Para cada experimento, a concentração dos componentes foi ajustada de acordo com o planejamento experimental e o material compósito preparado seguindo as condições pré-estabelecidas. A composição de cada experimento é expressa na tabela 2.

**Tabela 2:** Planejamento experimental empregado na elaboração dos compósitos a base de EPS-cinza-TiO<sub>2</sub>, com as respostas expressas em termos de concentração de corante Rodamina B, nos ensaios de fotodegradação sem e sob luz UV.

Ensaio	TiO <sub>2</sub> /Solvente %(m/m)	Cinzas/Solvente %(m/m)	EPS/Solvente %(m/m)
1	-1 (0)	-1(0)	0 (30)
2	1 (20)	-1(0)	0 (30)
3	-1 (0)	1 (50)	0 (30)
4	1 (20)	1 (50)	0 (30)
5	-1 (0)	0 (25)	-1 (0)
6	1 (20)	0 (25)	-1 (0)
7	-1 (0)	0 (25)	1 (60)
8	1 (20)	0 (25)	1 (60)

9	0 (10)	-1(0)	-1 (0)
10	0 (10)	1 (50)	-1 (0)
11	0 (10)	-1(0)	1 (60)
12	0 (10)	1 (50)	1 (60)
13	0 (10)	0 (25)	0 (30)
14	0 (10)	0 (25)	0 (30)
15	0 (10)	0 (25)	0 (30)

Fonte: A autora, 2023

As soluções contendo PS-cinza-TiO<sub>2</sub> foram então depositadas em placas de Petri de vidro de 90 mm, recobrimo-se a superfície interna e deixados em repouso em temperatura ambiente até a secagem completa.

### 3 Avaliação da fotodegradação dos corantes

As soluções dos corantes foram inseridas nas placas de Petri recobertas com o compósito, e deixados em repouso por aproximadamente 30 minutos para a adsorção inicial do corante. Após este período os frascos foram levados à uma capela de fluxo laminar e expostos por vinte e quatro horas à radiação UV de uma lâmpada de 30 W. Para comparação, executou-se o mesmo procedimento, porém, armazenou-se as amostras envoltas em papel alumínio, e em ambiente isento de luz. A realização do experimento ocorreu em triplicata.

As curvas de calibração das soluções foram feitas a partir da solução estoque com concentração de  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mmol.L<sup>-1</sup> de cada corante. Preparou-se cada curva padrão com dez diluições da solução estoque. A equação de regressão linear inerente à cada corante permitiu quantificar as concentrações de corantes nas amostras, por UV-vis. O espectro da solução de corante, RB ou CV, obteve-se previamente a fim de verificar o comprimento de onda de maior absorbância em cada solução, sendo 553 nm para Rodamina B e 584 nm para o Cristal Violeta, onde  $y=a+b \cdot x$ , sendo  $a= -0,08246$  e  $b=67214,66132$ ; e  $R^2 = 0,98264$  para a Rodamina B e  $a=-0,13709$  e  $b=91212,49384$ ; e  $R^2=0,98866$  para o Cristal Violeta).

Após as soluções de corante permanecerem em contato com os compósitos pelo período de vinte e quatro horas, tanto na ausência como na presença da radiação UV, estas foram avaliadas no laboratório LANAC, no *Campus* da Unemat, em Barra

do Bugres-MT, utilizando o espectrofotômetro da marca CARY 5000 UV-Vis Agilen localizado no Laboratório de Matérias-primas para Elaboração de Biodiesel UNEMAT, Barra do Bugres. Os espectros de absorção UV-Vis foram obtidos numa faixa de  $190 \text{ nm} \leq \lambda \leq 840 \text{ nm}$ .

Todos os experimentos foram conduzidos com cubetas de quartzo com 1 cm de caminho ótico. Para a preparação de todas as soluções de trabalho, empregou-se uma balança analítica da marca Shimadzu PSC AUW220.

Previamente à realização das análises de fotodegradação, mediu-se o pH das soluções em pHmetro Mylabor PA 210. Antes da utilização do pHmetro, o eletrodo combinado de vidro, previamente calibrado com as soluções fornecidas pelo fabricante.

#### **4.4 Análises para caracterização do compósito**

##### 4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Para análise de MEV as amostras secas foram previamente metalizadas com Au-Pd por 95 segundos em uma metalizadora SC7620 (QUORUM) e sua morfologia avaliada em um microscópio VEGA 3 TESCAN, localizado no laboratório do Grupo de Pesquisa em Polímeros e Nanoestruturas (GPAN), UTFPR, Campus Toledo. A distribuição elementar foi avaliada por um detector ULTIMAX 40 da Oxford Instruments.

##### 4.4.2 Espectrofotometria no infravermelho (FTIR).

Para obtenção dos espectros para elucidação estrutural, utilizou-se um espectrômetro Perkin Elmer FTIR Spectrum 65 localizado na Central Analítica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Toledo, (faixa de  $4000 - 250 \text{ cm}^{-1}$ , resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e 16 scans) em modo refletância total atenuada (ATR) ou transmissão.

#### 4.4.3 Difração de raios-x (DRX)

A difração de raios-x das amostras em pó ocorreu em um difratômetro SmartLab (Rigaku, Japão). As condições de análise foram radiação Cu- $\alpha$ ,  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, entre 20-80°, com passo de 0.05°.

Após a coleta dos dados de difração, os padrões obtidos foram analisados utilizando técnicas adequadas de processamento e interpretação. Essas etapas incluem a correção de fundo, a indexação dos picos de difração, a determinação das posições e intensidades dos picos, e a identificação das fases cristalinas presentes nas amostras.

#### 4.4.4 Análise de porosidade por BET

O experimento de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>, foi conduzido a 77 K utilizando um analisador comercial de área de superfície e tamanho de poros (Quantachrome Instruments – Modelo Novatouch LX2) situado no Laboratório Multiusuário de Apoio à Pesquisa do Campus Apucarana (LAMAP). O material previamente degaseificado a 200°C por três horas. A área de superfície obtida usando o modelo BET (Brunauer-Emmett-Teller) e a distribuição de tamanho de poros pelo método DFT (Density Functional Theory).

A determinação da área de superfície específica foi realizada utilizando o modelo BET (Brunauer-Emmett-Teller). Esse modelo é amplamente aceito e utilizado para a análise de dados de adsorção de gases em sólidos porosos, permitindo a obtenção da área superficial através da análise das isotermas de adsorção.



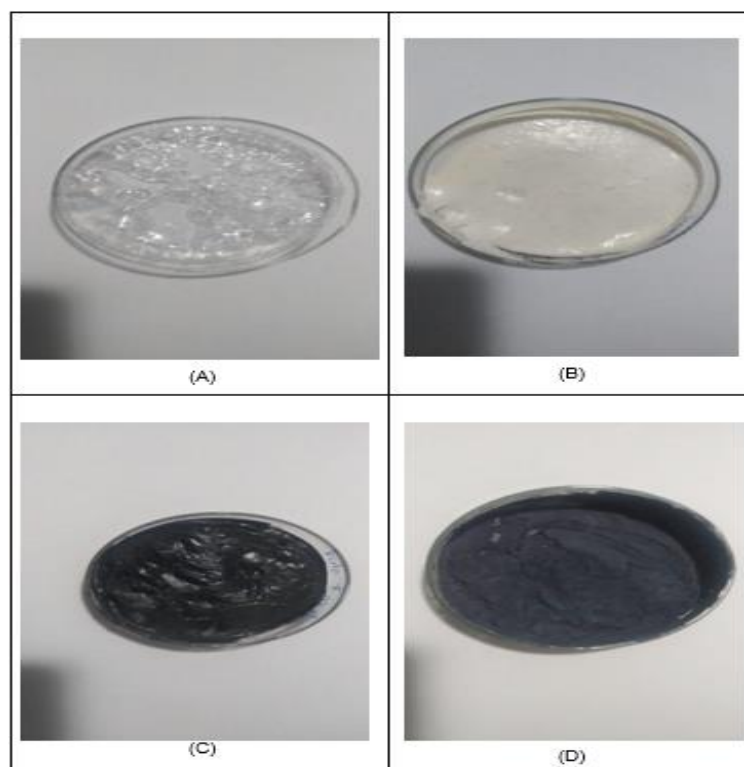
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Desenvolvimento do compósito

O material compósito proposto neste trabalho é composto de cinzas e partículas de dióxido de titânio dispersas em uma matriz polimérica de EPS. Neste caso, optou-se por não realizar nenhum tratamento superficial nos compostos inorgânicos, mantendo sua forma e estrutura originais. Essa configuração visa explorar as interações entre os componentes e aproveitar as propriedades intrínsecas de cada um deles (KRISHNA, 2021).

Na figura 7, alguns compósitos utilizados nos ensaios. Na figura 7A, compósito obtido com a dissolução de poliestireno em ciclohexano, na figura 7B, compósito obtido pela dissolução de poliestireno em ciclohexano com adição de dióxido de titânio, na figura 7C compósito EPS+ cinzas, em dissolução de ciclohexano e na figura 7D, compósito de dissolução entre ciclohexano+ EPS+cinzas+dióxido de titânio.

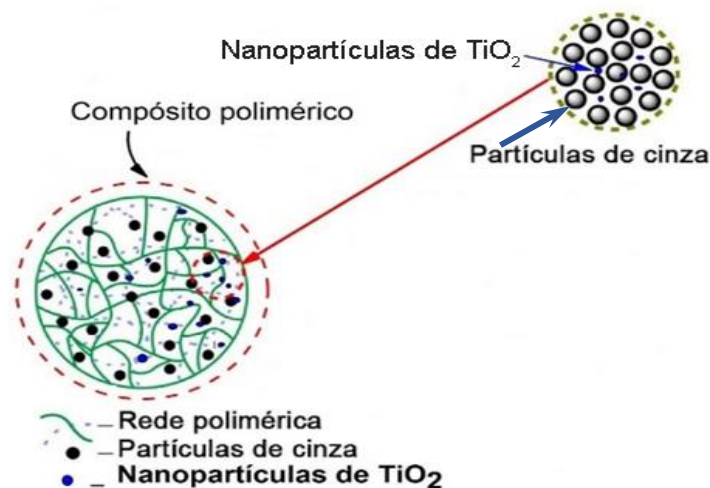
**Figura 7:** Compósitos utilizados nos ensaios



Fonte: A autora, 2023.

De acordo com Tiwari (2020) a combinação desses componentes, cinzas e dióxido de titânio, com a matriz polimérica de EPS permite explorar as sinergias entre os materiais, resultando em um compósito com propriedades combinadas e aprimoradas. A presença das cinzas pode promover a dispersão uniforme das partículas de dióxido de titânio na matriz polimérica, favorecendo a interação entre os componentes e maximizando os resultados almejados. Dado que nenhum tratamento superficial realizado nos compostos inorgânicos, propõem-se a seguinte configuração para o compósito formado na Figura 8.

**Figura 8:** Representação proposta, elucidando a disposição dos constituintes inseridos no substrato polimérico. Ilustração fora de escala.



Fonte: A autora (2022).

De acordo com Rojviroon (2016), a interação entre os componentes do compósito é de extrema importância para as propriedades e funcionalidades do material final. No caso do compósito formado por cinzas, PS e TiO<sub>2</sub>, a interação eletrostática entre o dióxido de titânio e as cinzas pode favorecer a aglomeração desses componentes e posterior dispersão no PS. Isso ocorre porque a presença de cargas elétricas na superfície do TiO<sub>2</sub> e das cinzas pode promover a formação de aglomerados, que se estabilizam por interações eletrostáticas.

Para Li (2014), além da interação eletrostática, outras interações entre os componentes do compósito podem ocorrer, como interações de van der Waals,

ligações de hidrogênio e interações iônicas. Essas interações podem influenciar a formação da estrutura do material final e, conseqüentemente, suas propriedades. A adição de DT pode aumentar a atividade fotocatalítica do material e, conseqüentemente, aumentar a eficiência na degradação de compostos orgânicos.

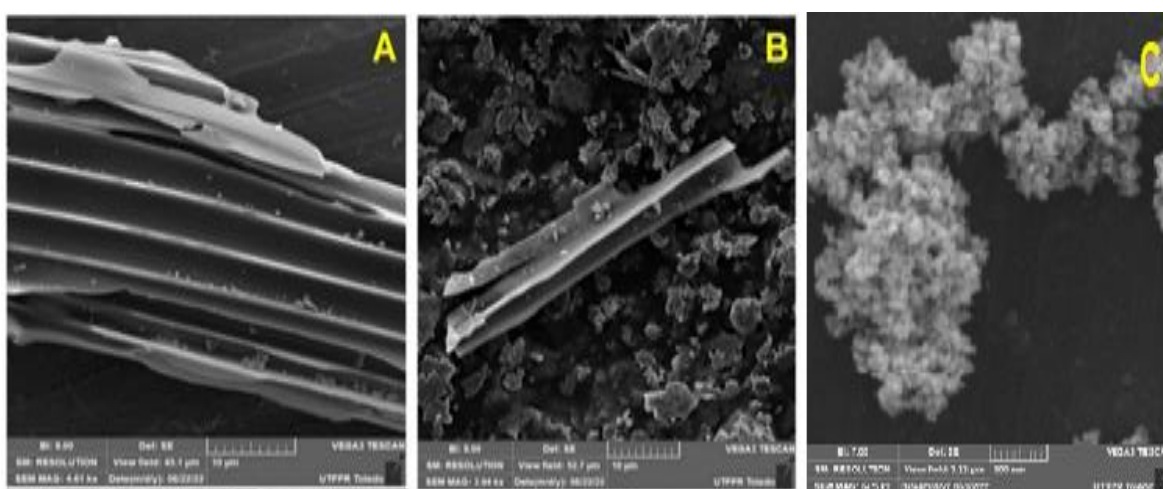
A presença de cinzas e PS também pode influenciar as propriedades do compósito, como a estabilidade térmica, a resistência mecânica e a capacidade de adsorção de compostos orgânicos.

## 5.2 Caracterização da matéria-prima

### 5.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 9 são mostradas as imagens de microscopia eletrônica de varredura para a amostra de cinzas e do dióxido de titânio Aeroxide<sup>®</sup>, utilizados neste trabalho. Em (A) e (B) verifica-se partículas de cinzas em formato de microfolhas, com espaço interlamelar entre 4-5  $\mu\text{m}$ . Essas partículas formam aglomerados de diferentes tamanhos e formatos (RAJCA, 2020)

**Figura 9:** Micrografias eletrônicas da amostra de cinza (A) e (B), (C)TiO<sub>2</sub> utilizado com ampliação de 64.5kx.

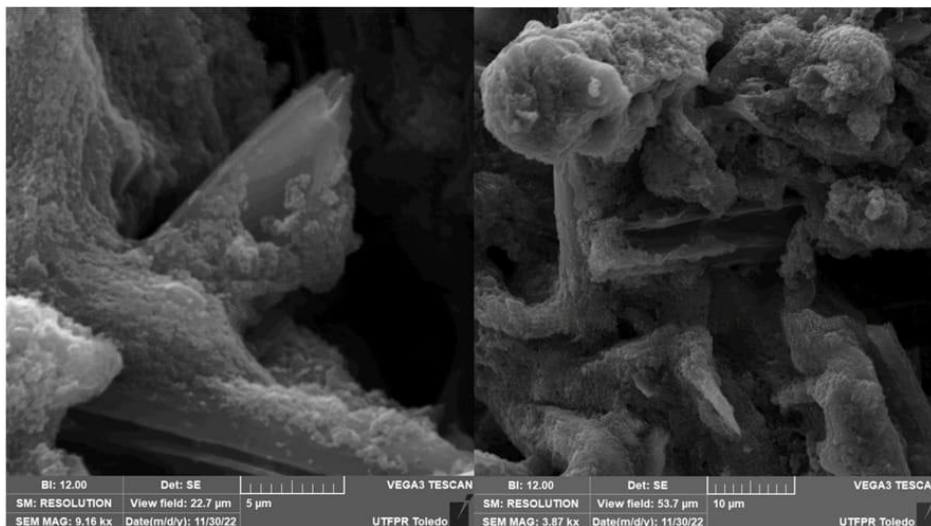


Fonte: A autora 2023.

O MEV pode ser combinada com técnicas de análise química, como Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), para investigar a composição elementar do material. Isso permite determinar a presença de impurezas, bem como a homogeneidade da distribuição dos elementos constituintes (MOSLEH-SHIRAZI, 2023).

Além da determinação da composição química, a análise EDS também desempenha um papel crucial na avaliação da qualidade e pureza dos componentes presentes nos compósitos de poliestireno, cinzas e partículas de dióxido de titânio. Na figura 10, micrografia do compósito do ensaio 4.

**Figura 10:** Imagens obtidas por MEV do compósito formado por cinzas e óxido de titânio(A) e (B).

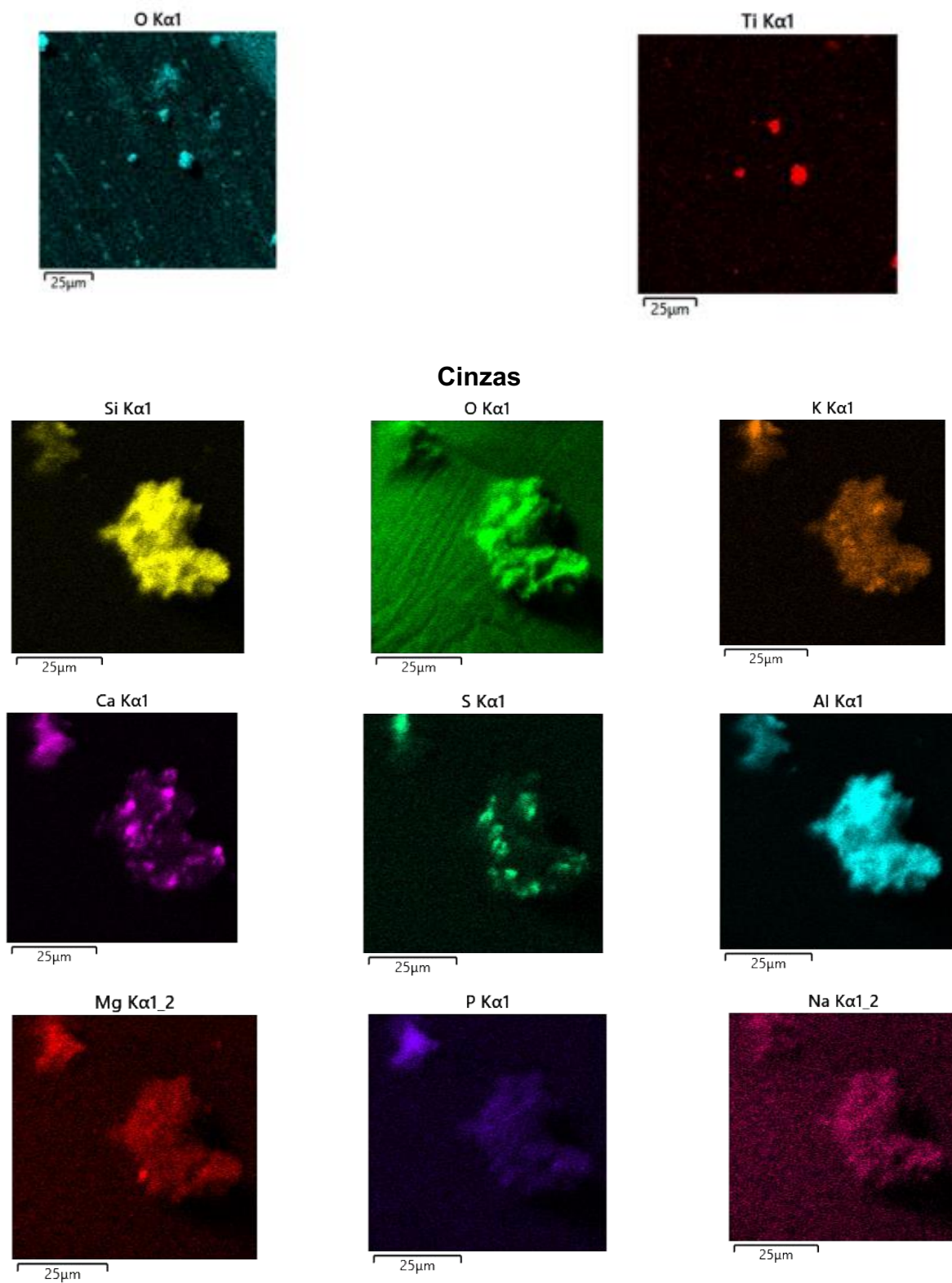


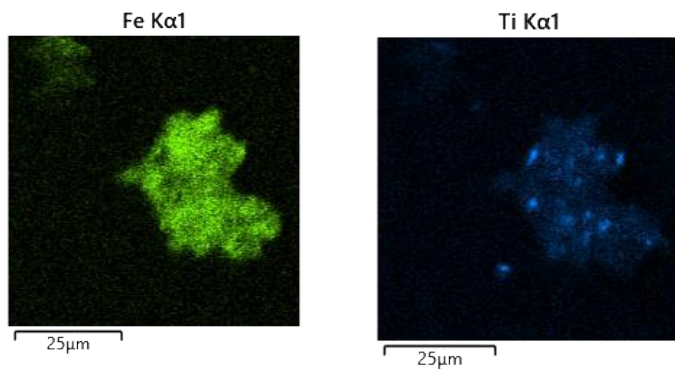
Fonte: A autora, 2023

A imagem apresenta uma estrutura mista com a presença de aglomerados de partículas esféricas (KUMAR, 2021) dispersas na matriz polimérica de EPS. Também é possível verificar a presença de microfolhas de cinzas envolvidas pela matriz polimérica e pelo DT.

A análise estrutural também revela algumas interações entre as partículas de óxido de titânio e as cinzas. Algumas partículas esféricas parecem estar incorporadas na matriz de cinzas, enquanto outras estão localizadas sobre superfície da matriz polimérica revelando uma estrutura heterogênea (MELATI, 2019).

**Figura 11:** Mapeamento para  $\text{TiO}_2$  e cinzas. As cores na imagem correspondem ao elemento químico detectado



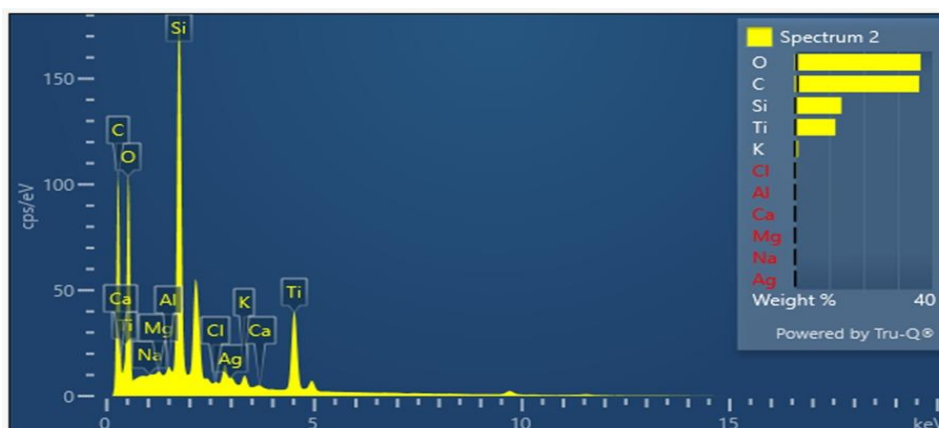


Fonte: A autora, 2023.

Para o DT, as imagens de mapeamento revelaram a predominância de titânio (Ti) e oxigênio (O) no aglomerado avaliado confirmando a composição química de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ). Já para as cinzas, vários elementos foram identificados, como Fe, Al, Ca, Si, O, Mg, além de carbono (C), oxigênio (O) e potássio (K). Esses resultados foram importantes para compreender a influência das diferentes fontes de cinzas nas propriedades dos compósitos.

A fim de ilustrar a superfície do compósito, foi estudada a superfície do compósito. Foi avaliada em cinco regiões diferentes, contudo, para ilustração, apresentamos o espectro de emissão de Raio-X da região 2 (Figura 12). Pelos picos de emissão específicos foram detectados os diversos elementos químicos indicados no próprio espectro. Majoritariamente foram detectados Si, C, O, Ti e K.

**Figura 12:** EDS de uma amostra do compósito obtido.

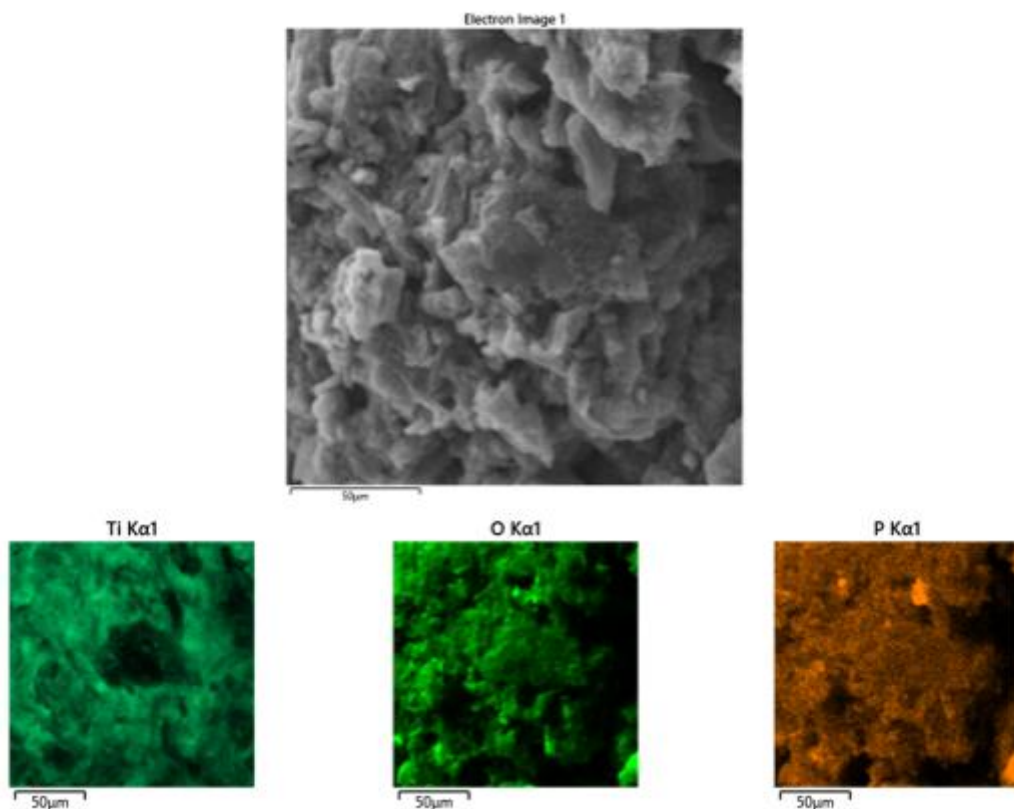


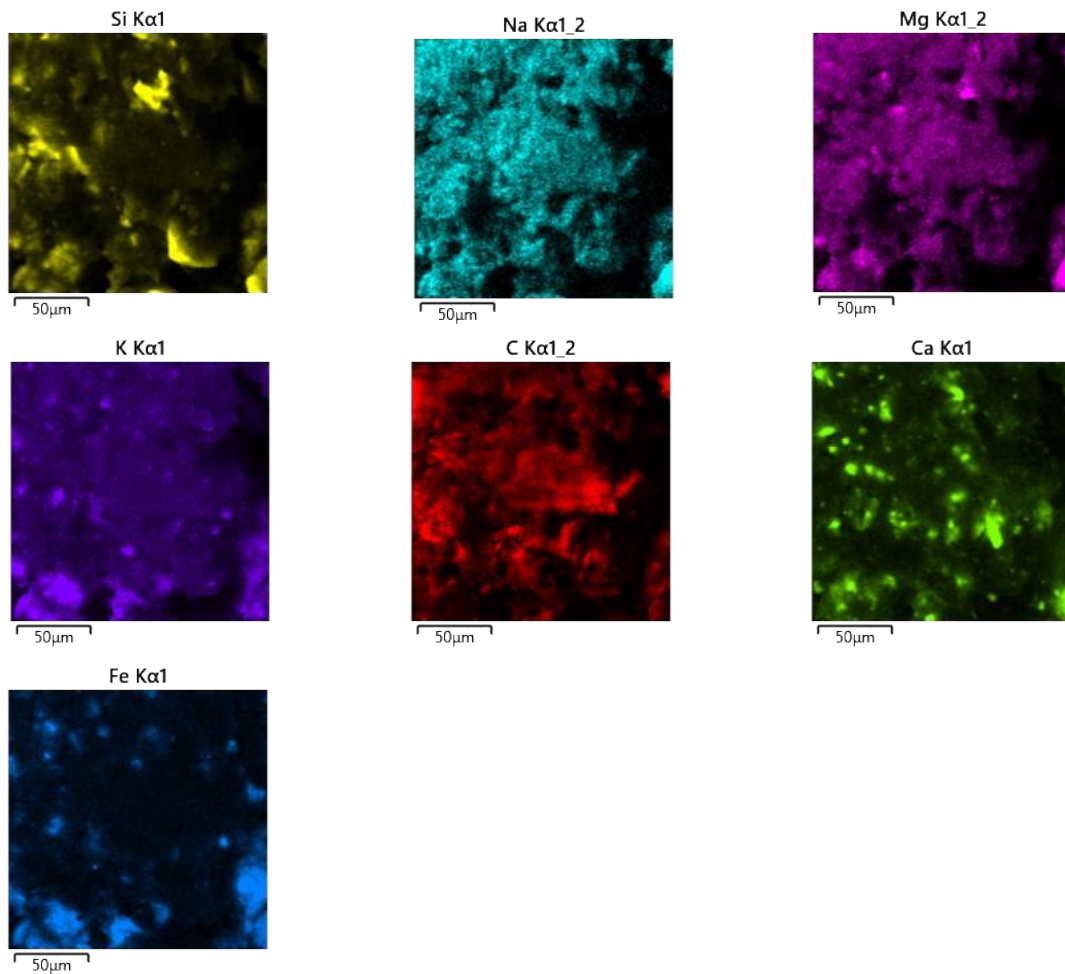
Fonte: A autora, 2023

Um estudo realizado por Silva et al. (2019) investigou a influência da adição de cinzas de biomassa na matriz de poliestireno contendo dióxido de titânio Evonik. Pela análise por EDS, os pesquisadores puderam identificar a presença dos elementos constituintes, como carbono (C) do poliestireno, titânio (Ti) do dióxido de titânio e elementos provenientes das cinzas de biomassa, como potássio (K), cálcio (Ca) e silício (Si). A quantificação desses elementos revelou a proporção dos componentes no composto, auxiliando na compreensão da influência das cinzas na composição final do material.

Para o compósito de composição 4 também foi feito o mapeamento para identificar os elementos presentes Figura 13.

**Figura 13:** Mapeamento do compósito de composição 4.





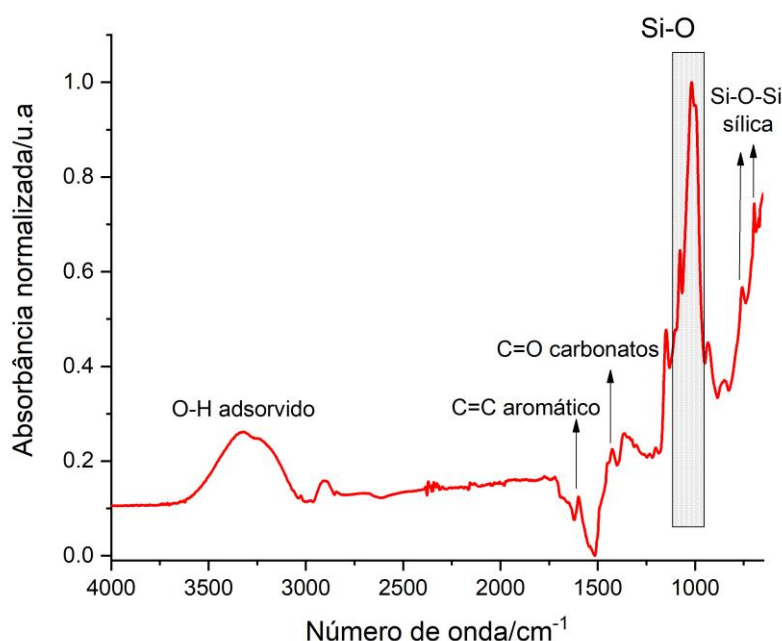
Fonte: A autora, 2023.

### 5.3.3 Análise Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A transformada de Fourier na região do infravermelho é utilizada para indicar e analisar compostos químicos dos materiais, direcionando a radiação infravermelha à amostra, que é absorvida e outra parte transmitida. A Figura 14 apresenta a análise de FTIR realizada no compósito quatro.



**Figura 14:** FTIR do compósito obtido.



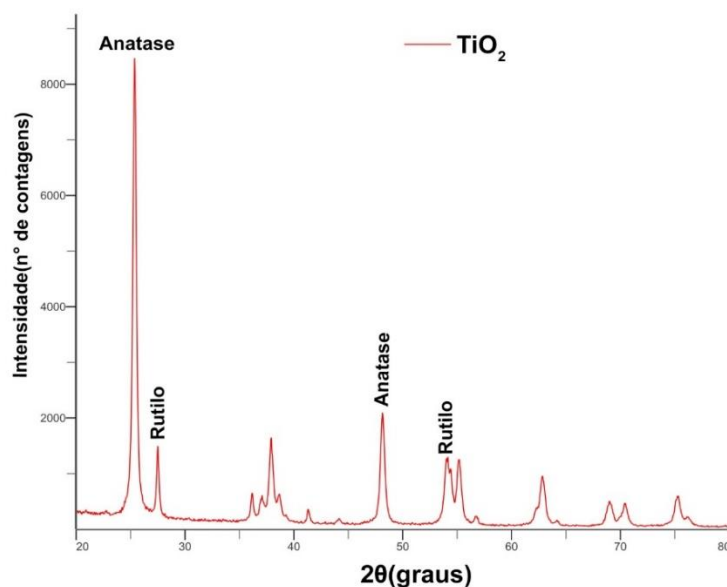
Fonte: A autora, (2022)

Observou-se que existe uma banda larga de estiramento O-H entre 3300-3000  $\text{cm}^{-1}$ ; entre 900-860  $\text{cm}^{-1}$  sinal de anel aromático, em 1650  $\text{cm}^{-1}$  bandas de deformação de anel aromático, as bandas em 1594 e 1645  $\text{cm}^{-1}$  são referentes às vibrações do estiramento da carbonila C=O, estiramento assimétrico alongado de Si-O em 1100 e 1044  $\text{cm}^{-1}$ , ponte simétrica Si-O-Si em 796  $\text{cm}^{-1}$  e vibração de alongamento e vibrações de flexão Si-O-Si em 467  $\text{cm}^{-1}$  (KALEMBKIEWICZ, 2018) corroborando para os resultados obtidos, semelhantes aos observados na literatura (SMITH, 2021).

#### 5.3.4 Difração de Raios-X

A difração de raios-X foi utilizada para identificar a presença das fases cristalinas do dióxido de titânio Aeroxide®. A difração de raios X (DRX) foi usada para caracterização das amostras. Na figura 15, o difratograma do dióxido de titânio utilizado.

**Figura 15:** Difratoograma do TiO<sub>2</sub> Aeroxide®



Fonte: A autora, 2023.

Os padrões de DR-X determinam os tamanhos e fases de materiais cristalinos, permitindo identificar as fases existentes no pó de partículas de dióxido de titânio. Picos de difração de raios x em  $2\theta = 25,25$  e  $2\theta = 48,00$  indicaram a presença da fase anatase enquanto picos em  $2\theta = 27,42$  e  $2\theta = 54,50$  demonstram a ocorrência da fase rutilo.

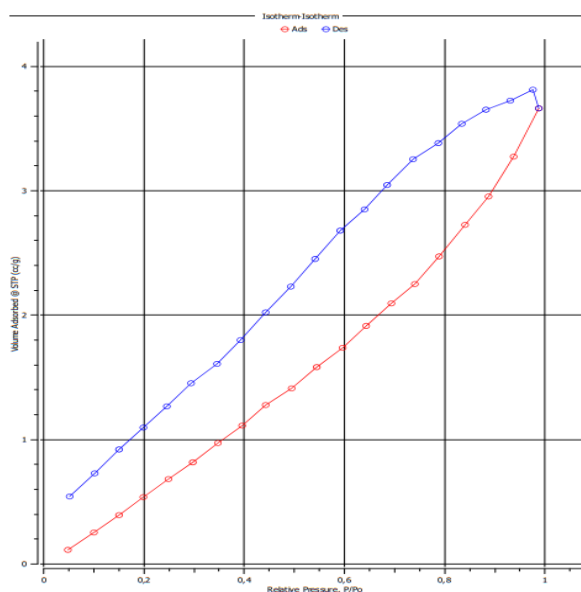
O dióxido de titânio contém várias fases cristalinas; como rutilo, anatase com estrutura tetragonal. A estrutura cristalina de cada fase depende do modo de ligação dos blocos octaédricos de TiO<sub>2</sub><sup>-6</sup> na rede cristalina. Cada fase tem suas próprias propriedades. O dióxido de titânio apresenta atividade catalítica considerável provavelmente devido à predominância da fase anatase, conseqüentemente mais estável. O tamanho de cristalito, em torno de 268 Å ou seja: aproximadamente 27 nm, pode favorecer o caminho de difusão para os portadores de carga do bulk para a superfície, o que efetivamente aumenta o processo redox (ELIAS, 2019).

### 5.3.5 Análise Brunauer-Emmett-Teller (BET)

A análise BET é uma técnica amplamente utilizada na caracterização de materiais porosos, como polímeros e materiais adsorventes. Ela permite a determinação da área superficial, do volume e do tamanho dos poros do material.

O compósito em questão apresentou uma área superficial de  $6,833 \text{ m}^2/\text{g}$ , segundo os resultados obtidos pela análise BET. Além disso, o compósito possui um elevado volume total de poros de  $6,5154 \cdot 10^{-3} \text{ cc/g}$ , com uma média de tamanho de raio de poro de  $1,9070 \text{ nm}$ . Essas características indicam que o material pode ser utilizado em diversas aplicações, como em adsorção de poluentes e catálise heterogênea. Na figura 16, são apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção para o compósito obtido.

**Figura 16:** Isotermas de adsorção e dessorção obtidas para o compósito.



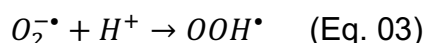
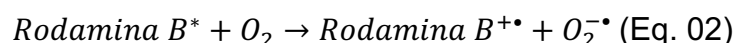
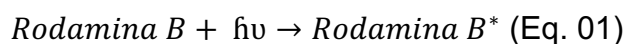
Fonte: A autora, 2023

De acordo com Kondo (2010), um compósito de poliestireno possui uma área superficial específica de  $3,153 \text{ m}^2/\text{g}$  e um volume total de poros de  $1,3456 \cdot 10^{-2} \text{ cc/g}$ , indicando uma alta capacidade de adsorção. Já em um estudo de OTA (2018), um compósito de dióxido de titânio e carbono apresentou uma área superficial específica

de 128,84 m<sup>2</sup>/g e um volume total de poros de 4,6582.10<sup>-3</sup> cc/g, indicando uma capacidade moderada de adsorção para o composto obtido.

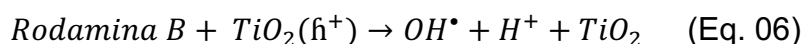
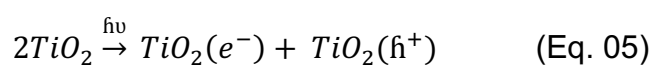
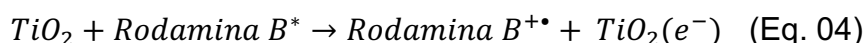
#### 5.4 Fotodegradação da Rodamina B na ausência e presença de TiO<sub>2</sub>

De acordo com os experimentos realizados, ocorreu a diminuição da concentração de RB em solução. De acordo com QU (1998), esse fator deve-se à reação dos hidrocarbonetos aromáticos como produto, com o aumento da absorvância, característico de compostos aromáticos.



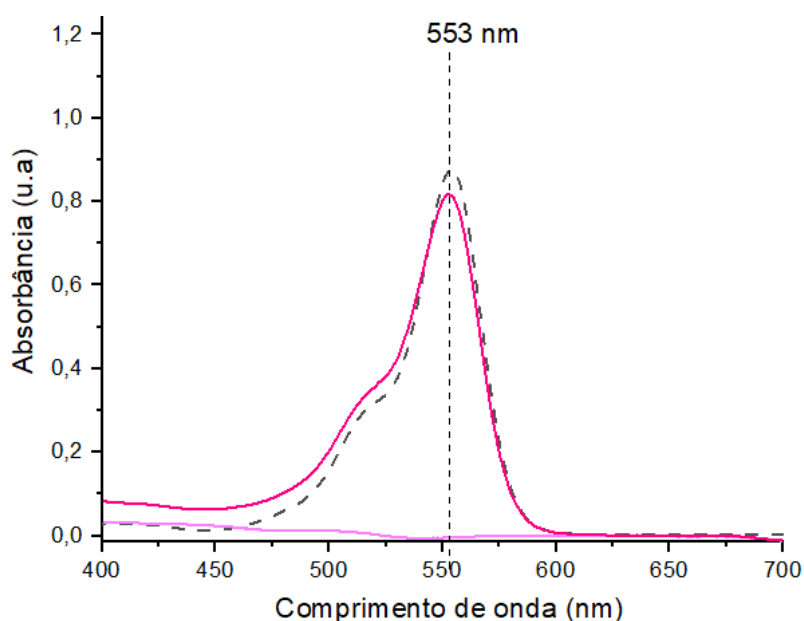
A excitação da RB com a luz UV é seguida pela redução do O<sub>2</sub> para O<sub>2</sub><sup>-•</sup> por Rodamina B\*, conforme equação 02. O O<sub>2</sub><sup>-•</sup> reage com um próton (da autoprotólise da água, contida no solvente da solução), conforme equação 03. A seguir, o radical catiônico do corante é degradado em dióxido de carbono, água e minerais ácidos para OOH<sup>•</sup>.

De acordo com Qu (1998) , o OOH<sup>•</sup> e OH<sup>•</sup> são necessários para a N-desacetilação da Rodamina B, para que aconteça a degradação completa do corante em solução. Qu (1998) afirma que a equação 02 é uma reação lenta em comparação à reação que ocorre na presença do dióxido de titânio excitado, conforme equação 04.



Em compósitos contendo dióxido de titânio, a fotodegradação é considerada mais rápida e a concentração decai, obtendo-se soluções de menor concentração de corante, quando comparada às soluções iniciais (SINGH, 2015). Na figura 17, são demonstrados os valores de absorbância para os 15 ensaios da Rodamina B com e sem UV.

**Figura 17:** Espectros eletrônicos na região de 400 a 700 nm das soluções após 24h de contato com os compósitos preparados.



Fonte: A autora, 2023

Para Dong (2015), a compreensão dos mecanismos quânticos envolvidos na fotodegradação de compostos orgânicos em presença de dióxido de titânio é de grande importância para otimizar o processo e desenvolver materiais compostos mais eficientes na degradação de poluentes orgânicos. Esses conhecimentos podem ser aplicados na concepção e fabricação de materiais com propriedades fotocatalíticas melhoradas, visando à remediação ambiental e ao tratamento de águas contaminadas por compostos orgânicos.

## 5.5 Planejamento Experimental e cálculo de eficiência dos compósitos de Rodamina B

Os dados experimentais fornecem informações valiosas sobre a influência das concentrações de dióxido de titânio, cinzas e EPS na fotodegradação do corante CV. Ao analisar os resultados, podemos observar uma tendência geral: o aumento da concentração de dióxido de titânio está associado a uma maior eficiência na fotodegradação do corante, tanto na presença quanto na ausência de luz UV. Isso sugere que o dióxido de titânio desempenha um papel crucial na reação de degradação do corante.

O resultado do modelo experimental apresenta um ajuste razoável aos dados experimentais, indicando os principais fatores, tanto lineares como quadráticos, foram significativos ( $p < 0,05$ ). A extrapolação linear do % de cinzas não foi significativo ( $p > 0,05$ ).

Um estudo semelhante foi realizado por Ledwoch (2021), onde as interação entre os fatores %  $\text{TiO}_2$  e % de EPS, bem como %  $\text{TiO}_2$  e % de cinzas, foram significativos ( $p < 0,05$ ), o que indica que a influência de um fator na resposta depende do nível do outro fator. Esses resultados sugerem que a combinação de diferentes níveis dos fatores influencia significativamente a resposta e que a relação entre os fatores não é simplesmente aditiva.

O modelo apresentou um ajuste razoável aos dados experimentais, com as interações principais tanto lineares como quadráticos sendo significativos ( $p < 0,05$ ). A comparação dos valores experimentais lineares relacionado a % de cinzas não foi significativo ( $p > 0,05$ ). As interação entre os fatores % cinzas, % de EPS e % dióxido de titânio e % de cinzas também foram significativos ( $p < 0,05$ ).

De acordo com Li et al. (2019), a utilização de modelos experimentais é uma ferramenta importante para a otimização de processos de remoção de corantes em água. Esses modelos permitem identificar quais fatores têm um valor significativo na resposta, bem como como eles interagem entre si. Isso pode ser utilizado para identificar as melhores condições experimentais para a obtenção de uma resposta desejada.

Além disso, de acordo com Duta (2015), a utilização de materiais como o  $\text{TiO}_2$  para a remoção de corantes em água tem sido objeto de diversos estudos. Esses materiais apresentam propriedades fotocatalíticas, que permitem a degradação dos corantes através da formação de radicais livres. A eficiência da remoção depende de

diversos fatores, como a concentração do corante, o pH da solução, a intensidade de luz e o tempo de exposição.

Nesse sentido, os resultados apresentados no modelo experimental descrito sugerem que a combinação de diferentes níveis dos fatores influencia significativamente a resposta e que a relação entre os fatores não é simplesmente aditiva. Isso está de acordo com estudos como o de Wang et al. (2012), que investigou a utilização de TiO<sub>2</sub> e carvão ativado na remoção de corantes em água. Os autores observaram que a interação entre os materiais pode ser utilizada para otimizar o processo de remoção.

Entretanto, para Khataee (2010), essas informações são importantes para a otimização do processo, pois indicam quais fatores têm um valor significativo na resposta e como eles interagem entre si. Isso pode ser utilizado para identificar as melhores condições experimentais para a obtenção de uma resposta desejada, além de fornecer informações importantes sobre o mecanismo de remoção de corantes em água com a utilização desses materiais. Na tabela 3, a concentração do corante após os ensaios com UV, sem UV e a porcentagem de remoção de RB obtida em cada experimento.

**Tabela 3:** Concentração de Rodamina B no equilíbrio ( $C_e$ ) e eficiência de remoção dos compósitos a base de EPS-cinzas-TiO<sub>2</sub>, nos ensaios de fotodegradação sem e sob luz UV.

Experimento	Sem UV		Com UV	
	$C_e$ (mmol.L <sup>-1</sup> )	Eficiência (%) <sup>1</sup>	$C_e$ (mmol.L <sup>-1</sup> )	Eficiência (%) <sup>1</sup>
1	0,0086±0,0050	91,40	0,0111± 0,0033	88,90
2	0,0127±0,0012	87,30	0,0011±0,0011	98,90
3	0,0075±0,0019	92,50	0,0053±0,0030	94,70
4	0,0018±0,0013	98,20	0,0012±0,0012	98,80
<b>5</b>	<b>0,0012±0,0011</b>	<b>98,80</b>	<b>0,0011±0,0011</b>	<b>98,90</b>
6	0,0011±0,0011	98,90	0,0014±0,0015	98,60
7	0,0127±0,0014	87,30	0,0087±0,0017	91,30
8	0,0126±0,0014	87,40	0,0012±0,0012	98,80
9	0,0031±0,0021	96,90	0,0019±0,0021	98,10
10	0,0013±0,0012	98,70	0,0011±0,0011	98,90
11	0,0137±0,0017	86,30	0,0020±0,0013	98,00
12	0,0119±0,0015	88,10	0,0019±0,0011	98,10
13	0,0124±0,0017	87,60	0,0020±0,0013	98,00
14	0,0119±0,0014	88,10	0,0019±0,0011	98,10

15	0,0121±0,0020	87,90	0,0018±0,0011	98,20
----	---------------	-------	---------------	-------

Fonte: A autora, 2023.

<sup>1</sup> Equação utilizada:  $((C_e - C_o)/C_o) * 100$

Um aspecto importante é o experimento 5, que, embora tenha apresentado uma melhor remoção em comparação com o experimento 4, causou turvação na solução contendo o corante. Isso exigiria a adição de uma etapa de filtração nas soluções, o que inviabiliza sua aplicação industrial direta, pois aumentaria os custos e tornaria o processo menos viável do ponto de vista industrial.

Aspectos como a viabilidade industrial, a praticidade da aplicação, a repetibilidade dos resultados e a possibilidade de otimização dos materiais devem ser avaliados antes de conclusões definitivas.

De acordo com Casarin (2019), pode-se observar que a presença do dióxido de titânio e cinzas teve pouco efeito na concentração de Rodamina B na solução sem exposição à luz UV. No entanto, quando exposta à luz UV, a presença de TiO<sub>2</sub> e cinzas resultou em uma redução significativa na concentração de RB na solução.

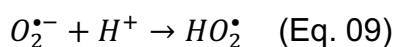
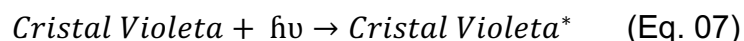
## 5.6 Fotodegradação do Cristal Violeta, na ausência e na presença de dióxido de titânio

O corante CV em solução aquosa compete com as moléculas de água pelo oxigênio dissolvido pelo preenchimento dos sítios ativos contidos na superfície do TiO<sub>2</sub>, por meio de interações entre a superfície do catalisador O<sup>2-</sup> e a fração catiônica do corante, até que o equilíbrio químico entre a adsorção e dessorção seja estabelecido (SHEORAN, 2022).

Ao longo do processo, os elétrons da banda de valência do dióxido de titânio são excitados por meio da radiação UV, ocasionando buracos na banda de valência para a banda de condução. A seguir, nas bandas de valência, oxida-se o OH<sup>-</sup> em água, que será quimissorvido induzindo as reações fotocatalíticas, que podem decompor o VG.

A degradação do CV pode ser iniciada pela excitação do corante com luz UV, formando o estado excitado do VG, seguido da reação com o O<sub>2</sub> para formar o radical Cristal Violeta catiônico e o ânion superóxido (O<sub>2</sub><sup>-</sup>), conforme equação 07.





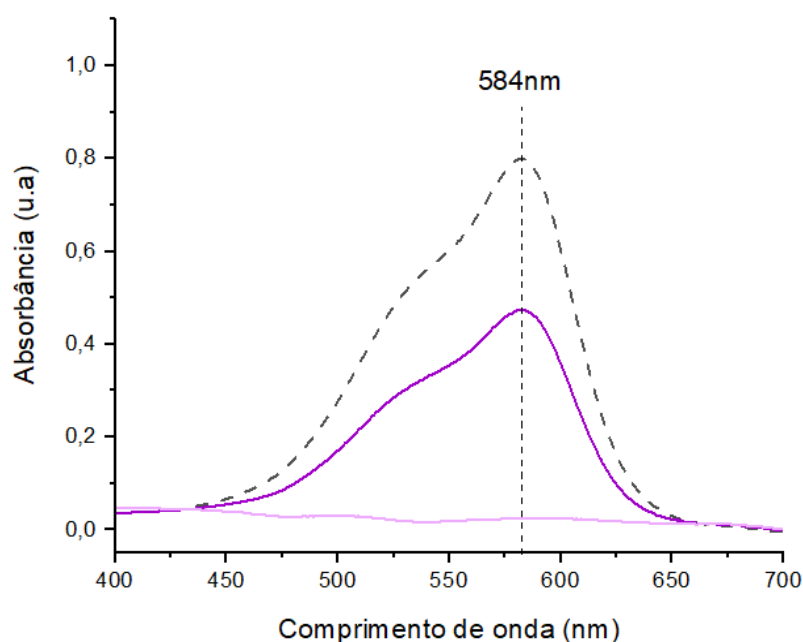
De acordo com Chen (2004), o radical superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) pode reagir com um próton para formar o radical peróxido ( $\text{HO}_2^{\bullet}$ ) através da equação 09. O radical catiônico do corante pode sofrer desestilação e outras reações de degradação com o  $\text{HO}_2^{\bullet}$ ,  $\text{OH}^{\bullet}$  e  $\text{OOH}^{\bullet}$ , levando à completa degradação do corante em dióxido de carbono, água e minerais ácidos.

Para Gulcin (2020), o ânion superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ), de acordo com a equação 09, pode reagir com um próton ( $\text{H}^+$ ) para formar o radical peróxido ( $\text{HO}_2^{\bullet}$ ). Essa reação é importante, pois o radical peróxido pode desempenhar um papel significativo na degradação do corante. O radical catiônico do corante, juntamente com o radical peróxido ( $\text{HO}_2^{\bullet}$ ), o radical hidroxila ( $\text{OH}^{\bullet}$ ) e o radical hidroperóxido ( $\text{OOH}^{\bullet}$ ), pode passar por desestilação e outras reações de degradação.

Essas reações de degradação podem resultar na quebra das ligações químicas presentes no corante, levando à sua completa degradação em dióxido de carbono, água e minerais ácidos. O processo de degradação do corante é essencialmente uma transformação química que ocorre devido à interação do corante com a luz UV e as espécies reativas de oxigênio presentes no meio ambiente.

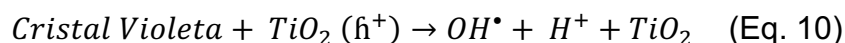
De acordo com Gulcin (2020), é importante ressaltar que essas equações e mecanismos de degradação específicos podem variar dependendo das condições experimentais, como a concentração do corante, pH, temperatura e presença de outros compostos químicos. Portanto, a compreensão detalhada da degradação de corantes como o CV é crucial para o desenvolvimento de estratégias de remediação ambiental e para o projeto de materiais compostos que possam ser mais resistentes à degradação causada por fatores como luz UV e espécies reativas de oxigênio. Na figura 18, espectros UV-VIS de 400 a 700 nm do Cristal Violeta sem e com UV.

**Figura 18:** Ensaios do planejamento experimental, em Cristal Violeta.



Fonte: A autora, 2023

Assim como na degradação da RB, a presença de dióxido de titânio pode acelerar a fotodegradação do CV. A excitação do dióxido de titânio com luz UV gera elétrons e lacunas de carga positiva ( $h^+$ ), conforme equação 05. O  $h^+$  pode reagir com o CV para formar o radical hidroxila ( $OH^\bullet$ ), conforme a equação 06.



O radical hidroxila ( $OH^\bullet$ ) pode reagir com o VG catiônico levá-lo à completa degradação, conforme descrito acima. A fotodegradação do CV ocorreu por meio de reações radicalares, que são reações químicas que envolvem a formação de radicais livres.

Esses radicais são átomos ou moléculas com um elétron não pareado em sua camada de valência e são altamente reativos. Na fotodegradação desses corantes, a excitação com luz UV gera espécies altamente reativas, como o VG catiônico e o ânion superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ) para o CV e o radical catiônico e o ânion superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ) para a Rodamina B.

De acordo com Reza (2017), essas espécies reativas podem sofrer diversas reações, como a reação com prótons para formar radicais hidroxila ( $OH^\bullet$ ) e peróxido ( $HO_2^\bullet$ ), que são altamente reativos e podem levar à completa degradação dos corantes em dióxido de carbono, água e minerais ácidos.

Para Olusegun (2023), a presença de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) acelerou a fotodegradação desses corantes porque o TiO<sub>2</sub> pode ser excitado com luz UV e gerar elétrons e lacunas de carga positiva h<sup>+</sup>. Esses elétrons e lacunas são altamente reativos e podem reagir com os corantes para formar radicais hidroxila (OH<sup>\*</sup>), que são altamente reativos e podem levar à completa degradação dos corantes.

De acordo com Rafiq (2021), a viabilidade da fotodegradação em escala industrial depende de diversos fatores, como a eficiência do processo, o custo dos reagentes, a disponibilidade de luz UV e a natureza da matriz a ser tratada. Em geral, a fotodegradação é um processo promissor para a degradação de corantes em solução, mas a sua aplicação em escala industrial deve ser avaliada caso a caso.

Além disso, a fotodegradação pode gerar subprodutos indesejados, como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP's), que podem ser tóxicos e carcinogênicos. Portanto, é importante avaliar a formação de subprodutos e a toxicidade do efluente tratado para garantir a eficácia e a segurança do processo em escala industrial.

Na tabela 4, apresentação dos dados experimentais frente aos ensaios realizados com a presença do Cristal Violeta.

**Tabela 4:** Concentração de CV no equilíbrio e eficiência de remoção dos compósitos a base de EPS-cinzas-TiO<sub>2</sub>, nos ensaios de fotodegradação sem e sob luz UV.

Experimento	Sem UV		Com UV	
	C <sub>e</sub> (mmol.L <sup>-1</sup> )	Eficiência (%) <sup>1</sup>	C <sub>e</sub> (mmol.L <sup>-1</sup> )	Eficiência (%) <sup>1</sup>
1	0,0053±0,0021	94,70	0,0023±0,0017	97,70
2	0,0065±0,0017	93,50	0,0014±0,00122	98,60
3	0,0039±0,0014	96,10	0,0017±0,0015	98,30
4	0,0019±0,0013	98,10	0,0015±0,0013	98,50
5	0,0019±0,0014	98,80	0,0014±0,0012	98,60
6	0,0015±0,0012	98,50	0,0014±0,0012	98,60
7	0,0015±0,0012	98,50	0,0014±0,0012	98,60
8	0,0034±0,0028	96,60	0,0014±0,0012	98,60
9	0,0018±0,0013	98,20	0,0015±0,0013	98,50
10	0,0016±0,0012	98,40	0,0014±0,0013	98,60
11	0,0046±0,0016	95,40	0,0016±0,0015	98,40
12	0,0042±0,0020	95,80	0,0014±0,0012	98,60
13	0,0049±0,0015	95,10	0,0015±0,0013	98,50

14	0,0041±0,0013	95,90	0,0020±0,0019	98,00
15	0,0033±0,0015	96,70	0,0015±0,00122	98,50

Fonte: A autora, 2023

<sup>1</sup> Equação utilizada:  $((C_e - C_o)/C_o) * 100$

A análise dos dados revelou que alguns experimentos, especificamente os de número 6, 7, 9 e 10, apresentaram valores superiores de remoção do corante em comparação ao experimento 4. Entretanto, um aspecto preocupante surgiu nesses casos, pois esses experimentos resultaram em lixiviação da carga das cinzas e do dióxido de titânio na amostra. Esse efeito indesejado tornaria inviável a aplicação desses compósitos em uma escala industrial, já que exigiria a inclusão de uma etapa adicional no processo de tratamento de efluentes, contendo VG (Glicose Vegetal), conforme mencionado por GOPINATH em 2020. Esse comportamento também se assemelhou aos resultados observados na análise da RB.

Por outro lado, o experimento 2 apresentou a menor concentração de Cristal Violeta após a fotodegradação sob luz UV, indicando que esse compósito específico à base de EPS-cinzas-dióxido de titânio apresentou maior eficiência na remoção do corante em relação aos demais experimentos.

Além dos resultados obtidos, outros fatores como tempo de reação, custo dos reagentes e reprodutibilidade também devem ser considerados na escolha do melhor compósito para a remoção de corantes. Os dados obtidos demonstraram que a concentração dos componentes (TiO<sub>2</sub>, cinza e EPS) exerceu uma influência significativa na fotodegradação do corante, tanto na presença quanto na ausência de luz UV.

Em geral, os resultados indicam que maiores concentrações de TiO<sub>2</sub> resultam em maior eficiência na fotodegradação, enquanto concentrações mais elevadas de cinza e EPS levam a menores eficiências, requerem otimização das concentrações dos componentes e consideração de outros fatores importantes para viabilizar sua aplicação em escala industrial como um método de tratamento de efluentes contendo corantes. Ainda assim, os resultados obtidos fornecem informações valiosas para futuras pesquisas e desenvolvimento de novos materiais com maior eficiência nesse processo de adsorção.

## **5.8 Perspectiva para trabalhos futuros na pesquisa de desenvolvimento de compósitos de EPS-TiO<sub>2</sub>-Cinzas de caldeiras.**

Com base nos resultados e análises apresentados no estudo sobre a eficiência dos compósitos de Rodamina B e Cristal Violeta, é possível identificar algumas perspectivas para trabalhos futuros no campo do desenvolvimento de compósitos e remoção de corantes em água.

Inicialmente os resultados indicam que o dióxido de titânio desempenha um papel crucial na fotodegradação do corante, tanto na presença quanto na ausência de luz UV. Portanto, seria relevante investigar a influência de diferentes formas de dióxido de titânio, como nanopartículas ou filmes finos, na eficiência da remoção de corantes.

Além disso, explorar outras propriedades fotocatalíticas de materiais semelhantes ao dióxido de titânio poderia ampliar as opções de compósitos para a remoção de corantes.

Outro aspecto importante a ser considerado é a interação entre os diferentes fatores, como a concentração de dióxido de titânio, cinzas e EPS. Os resultados indicaram que a combinação de diferentes níveis desses fatores influencia significativamente a resposta, sugerindo que a relação entre eles não é simplesmente aditiva. Portanto, seria interessante realizar estudos mais aprofundados para entender melhor as interações entre os diferentes componentes dos compósitos e sua influência na eficiência de remoção de corantes.

Segundo estudos de Sharma (2019), considerando que a concentração final de RB no ensaio 4 foi significativamente reduzida em comparação com os outros ensaios, seria relevante investigar as condições específicas que levaram a essa maior eficiência de remoção. A otimização dos parâmetros experimentais, como concentração dos componentes do compósito, tempo de exposição à luz UV e pH da solução, poderia ajudar a obter uma melhor compreensão dos fatores que influenciam a eficiência de remoção.

Será relevante explorar outras técnicas de caracterização para avaliar as propriedades dos compósitos, como microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de espectroscopia. Essas técnicas podem fornecer informações detalhadas sobre a estrutura dos compósitos, a distribuição das partículas e a interação entre os

componentes, contribuindo para uma melhor compreensão dos mecanismos envolvidos na remoção de corantes (MANIMARAN, 2018).

Considerando a importância da replicabilidade e confiabilidade dos resultados, é recomendado que futuros estudos utilizem triplicatas ou mais replicatas para aumentar a robustez dos dados obtidos. Além disso, a comparação e validação dos resultados com outros métodos de análise de concentração de corantes, além da espectrofotometria, também poderiam fortalecer os resultados e fornecer uma avaliação mais abrangente da eficiência dos compósitos.

## 6. CONCLUSÃO

Com base nas técnicas de caracterização MEV, EDS, DRX, FTIR, BET e planejamento experimental com 15 ensaios, foi observado que diversos experimentos obteve-se remoção acima dos 90% de remoção dos corantes Rodamina B e Cristal Violeta em solução aquosa. Essa conclusão é resultado da análise dos dados obtidos, considerando parâmetros como a porcentagem de remoção dos corantes e a viabilidade.

No entanto, é importante destacar que outros compósitos apresentaram maior eficiência na remoção dos corantes. Porém, ao avaliar o processo de forma mais abrangente, constatou-se que seria necessário acrescentar um processo de filtração ao tratamento do efluente para remover partículas sólidas e evitar o turvamento das soluções. Essa adição de etapas tornaria inviável o processo como um todo, devido à complexidade e aos custos associados à filtração em larga escala.

Diante desse cenário, a utilização do compósito contendo poliestireno (EPS), cinzas de caldeiras e dióxido de titânio se destaca como uma excelente alternativa aos processos industriais convencionais. O reaproveitamento das cinzas de caldeiras e do poliestireno não só traz benefícios ao meio ambiente, reduzindo o descarte desses resíduos, como também contribui para a sustentabilidade do processo. Além disso, o dióxido de titânio, presente no compósito, possui um custo viável para a aplicação industrial, o que o torna economicamente atrativo.

Dessa forma, o compósito desenvolvido apresenta um equilíbrio entre eficiência na remoção dos corantes e sustentabilidade ambiental. A combinação dos materiais utilizados e a estrutura do compósito permitem a adsorção eficaz dos corantes, enquanto o poliestireno e as cinzas de caldeiras contribuem para a estabilidade e a retenção do compósito. Essa solução demonstra um grande potencial para aplicação em processos industriais de tratamento de efluentes contendo corantes, oferecendo uma alternativa mais sustentável.

No entanto, vale ressaltar a necessidade de estudos futuros para a otimização do processo de síntese do compósito e a avaliação de sua eficiência em escala piloto. Ainda são necessárias investigações adicionais para a compreensão dos mecanismos de adsorção dos corantes pelo compósito e a determinação dos parâmetros ideais de operação. A realização de ensaios em condições mais próximas das industriais e a

análise da influência de outros componentes presentes nos efluentes são etapas importantes para consolidar a aplicabilidade do composto no tratamento de efluentes.



## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-FATAH, Mona A. Nanofiltration systems and applications in wastewater treatment. *Ain Shams Engineering Journal*, v. 9, n. 4, p. 3077-3092, 2018.

AJAY K. Photocatalytic activity of Aeroxide TiO<sub>2</sub> sensitized by natural dye extracted from mangosteen peel. *Catalysts*, v. 10, n. 8, p. 917, 2012.

AHMARUZZAMAN, M. A review on the utilization of fly ash. *Progress in energy and combustion science*, v. 36, n. 3, p. 327-363, 2010.

ALCANTARA, R. R. et al. Adsorção do corante Rodamina B de solução aquosa sobre zeólita de cinzas pesadas de carvão modificada por surfactante. 2015.

ALVES NETTO, José Augusto. *Arte, história e memória: as representações plásticas e as paisagens de Dario" Primo" Araújo-Irati-PR (1920-1930)*. 2004.

ASYRAF, Muhammad Rizal Muhammad et al. Product development of natural fibre-composites for various applications: Design for sustainability. *Polymers*, v. 14, n. 5, p. 920, 2022.

ARNAL, Cristina et al. Characterization of soot. *Cleaner Combustion: Developing Detailed Chemical Kinetic Models*, p. 333-362, 2013.

BABITHA, S.; KORRAPATI, Purna Sai. Biosynthesis of titanium dioxide nanoparticles using a probiotic from coal fly ash effluent. *Materials Research Bulletin*, v. 48, n. 11, p. 4738-4742, 2013.

BAHADUR, Nupur; DAS, Paromita; BHARGAVA, Nipun. Improving energy efficiency and economic feasibility of photocatalytic treatment of synthetic and real textile wastewater using bagasse fly ash modified TiO<sub>2</sub>. *Chemical Engineering Journal Advances*, v. 2, p. 100012, 2020.

BASILE, Angelo; FIGOLI, Alberto; KHAYET, Mohamed. *Pervaporation, vapour permeation and membrane distillation: principles and applications*. Elsevier, 2015.

BELVISO, Claudia. State-of-the-art applications of fly ash from coal and biomass: A focus on zeolite synthesis processes and issues. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 65, p. 109-135, 2018.

BET-MOUSHOUL, E. *et al.* TiO<sub>2</sub> nanocomposite based polymeric membranes: a review on performance improvement for various applications in

chemical engineering processes. *Chemical Engineering Journal*, v. 283, p. 29-46, 2016.

CAI, Ting; PARK, Stephen Y.; LI, Yebo. Nutrient recovery from wastewater streams by microalgae: status and prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 19, p. 360-369, 2013.

CAMPIOL, Juliana Lorenz Mandro. Clarificação de caldo de cana-de-açúcar por processo fotocatalítico: efeito do tempo reacional e otimização da fotocatalise heterogênea. 2020. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

CARMEN, Zaharia; DANIELA, Suteu. Textile organic dyes-characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents-a critical overview. Rijeka: IntechOpen, 2012.

CASTANHEIRA, Bruna. Síntese, caracterização e avaliação de novos materiais à base de sílicas mesoporosas para degradação fotocatalítica de contaminantes de interesse emergente. 2020. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

CARVALHO, Carlos Henrique Rezende et al. Estudo de concreto com poliestireno expandido reciclado. 2017.

CASARIN, Roberta Picanço. Análise da eficiência da ação autolimpante em diferentes tipos de acabamentos superficiais de argamassas com adição de TiO<sub>2</sub>. 2019.

CHAKER, Hanane et al. A statistical modeling-optimization approach for efficiency photocatalytic degradation of textile azo dye using cerium-doped mesoporous ZnO: a central composite design in response surface methodology. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 171, p. 198-212, 2021.

CHATURVEDI, Preeti et al. Prevalence and hazardous impact of pharmaceutical and personal care products and antibiotics in environment: A review on emerging contaminants. *Environmental Research*, v. 194, p. 110664, 2021.

CHAUDHARY, Pallavi; FATIMA, Faria; KUMAR, Ankur. Relevance of nanomaterials in food packaging and its advanced prospects. *Journal of inorganic and organometallic polymers and materials*, v. 30, p. 5180-5192, 2020

CHEN, Chuncheng et al. Photosensitized degradation of dyes in polyoxometalate solutions versus TiO<sub>2</sub> dispersions under visible-light irradiation:

mechanistic implications. *Chemistry—A European Journal*, v. 10, n. 8, p. 1956-1965, 2004.

CHEN, Jian-Wei et al. Reduced graphene oxide and titania nanosheet cowrapped coal fly ash microspheres alternately as a novel photocatalyst for water treatment. *Catalysis Today*, v. 315, p. 247-254, 2018.

CHEN, Kunfeng et al. Omni-functional crystal: Advanced methods to characterize the composition and homogeneity of lithium niobate melts and crystals. In: *Exploration*. 2022. p. 20220059.

Cheremisinoff, N.P. (2003) *Handbook of solid waste management and waste minimisation technology*. Elsevier Science, New York, 477.

CORDEIRO, Luciana de Nazaré Pinheiro. *Análise da variação do índice de amorfismo da cinza de casca de arroz sobre a atividade pozolânica*. 2009.

CORNELIO, Antonella et al. Porous materials derived from industrial by-products for titanium dioxide nanoparticles capture. *Applied Sciences*, v. 10, n. 22, p. 8086, 2020.

CUNHA, Leandro Custódio da. *Poluição marinha por plásticos: uma questão de direito internacional*. 2018. Tese de Doutorado.

DA CUNHA, Sandra Raquel Leite; DE AGUIAR, José Luís Barroso. Phase change materials and energy efficiency of buildings: A review of knowledge. *Journal of Energy Storage*, v. 27, p. 101083. 2020.

DAL FORNO, Marlise Amália Reinehr. *Fundamentos em gestão ambiental (DERAD108)*. PLAGEDER. 2017.

DAVIS, J. M. G. et al. Variations in cytotoxicity and mineral content between respirable mine dusts from the Belgian, British, French and German coalfields. In: *Inhaled Particles V*. Pergamon, 1982. p. 541-549.

DE ALMEIDA, Rodrigo Gomes. Aspectos legais para a água de reuso. *Revista Vértices, Campos dos Goytacazes*, v. 13, n. 2, p. 31-43, 2011.

DELL'EDERA, Massimo et al. Photocatalytic TiO<sub>2</sub>-based coatings for environmental applications. *Catalysis Today*, v. 380, p. 62-83, 2021.

DEY, Simli; DAS, Anirban; MAITI, Sudipta. Correction of systematic bias in single molecule photobleaching measurements. *Biophysical Journal*, v. 118, n. 5, p. 1101-1108, 2020.

DIAS, Raimundo Otávio Nogueira. Desenvolvimento de um autoclave para cura de materiais compósitos. 2017.

DONG, Haoran 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, 2015.

DUTA, Anca; VISA, Maria. Simultaneous removal of two industrial dyes by adsorption and photocatalysis on a fly-ash–TiO<sub>2</sub> composite. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 306, p. 21-30, 2015.

ELIAS, Md. Green synthesis of ZnO-TiO<sub>2</sub>-reduced graphene oxide composite for the photocatalytic removal of organic dye. 2019.

EUZEBIO, Camilla Szerman. Concentração atmosférica de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e estimativa de benzo [a] Pireno-equivalente em área urbana/industrial litorânea-Estudo de caso: Macaé, RJ, Brasil. 2020.

FAJARDO, Poliana Arruda. Proposta de instrumentos para a realização de análise ambiental inicial em ETEs à luz da NBR ISO 14001: 2004: o caso da ETE-Monjolinho, São Carlos-SP. 2014.

FANG, JunFei; XUAN, YiMin; LI, Qiang. Preparation of polystyrene spheres in different particle sizes and assembly of the PS colloidal crystals. *Science China Technological Sciences*, v. 53, n. 11, p. 3088-3093, 2010.

FARIA, Roberto Filipe Jardim. Construção com painéis sanduíche de silicato de cálcio, cimento e EPS. 2014. Tese de Doutorado.

FARSHCHI, Elnaz et al. Photocatalytic/biodegradable film based on carboxymethyl cellulose, modified by gelatin and TiO<sub>2</sub>-Ag nanoparticles. *Carbohydrate polymers*, v. 216, p. 189-196, 2019.

FARHAN, Khatib Zada; JOHARI, Megat Azmi Megat; DEMIRBOĞA, Ramazan. Assessment of important parameters involved in the synthesis of geopolymer composites: A review. *Construction and Building Materials*, v. 264, p. 120276, 2020.

FEDIUK, Roman et al. Acoustic properties of innovative concretes: A review. *Materials*, v. 14, n. 2, p. 398, 2021.

FERREIRA, Gustavo Henrique Cepolini; DE CHAGAS, Área de Doença. Gestão ambiental. Londrina, PR: Editora e Distribuidora Educacional SA, 2015.

FRIEDRICH, Klaus; BREUER, Ulf. Multifunctionality of polymer composites: challenges and new solutions. William Andrew, 2015.

FUJISHIMA, Akira; ZHANG, Xintong; TRYK, Donald A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. Surface science reports, v. 63, n. 12, p. 515-582, 2008.

GARCIA, Luís Hilário Tobler. Desenvolvimento de processo de fabricação de compósitos de fibras longas através da tecnologia de Manufatura Aditiva. 2016. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

GE, Jun Cong et al. Fabrication of low-cost and high-performance coal fly ash nanofibrous membranes via electrospinning for the control of harmful substances. Fuel, v. 237, p. 236-244, 2019.

GE, Jun Cong; YOON, Sam Ki; CHOI, Nag Jung. Application of fly ash as an adsorbent for removal of air and water pollutants. Applied Sciences, v. 8, n. 7, p. 1116, 2018.

GOPINATH, Kannappan Panchamoorthy 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, 2020.

HERNÁNDEZ-GORDILLO, Agileo et al. Good practices for reporting the photocatalytic evaluation of a visible-light active semiconductor: Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a case study. Catalysis Science & Technology, v. 9, n. 6, p. 1476-1496, 2019.

GHOSH, Malini; CHOWDHURY, Pankaj; RAY, Ajay K. Photocatalytic activity of Aeroxide TiO<sub>2</sub> sensitized by natural dye extracted from mangosteen peel. Catalysts, v. 10, n. 8, p. 917, 2020.

GUBIANI, Fábio Augusto et al. Estudo do processo fentom na remoção de digoxina e redução da toxicidade. 2019.

GULCIN, İlhami. Antioxidants and antioxidant methods: An updated overview. Archives of toxicology, v. 94, n. 3, p. 651-715, 2020.

IJADPANA-SARAVY, H. et al. Synthesis of titanium dioxide nanoparticles for photocatalytic degradation of cyanide in wastewater. Analytical Letters, v. 47, n. 10, p. 1772-1782, 2014.

IKUMAPAYI, Omolayo M.; AKINLABI, Esther T. Comparative Study of The Variability in The Compositions and The Effect of Milling Time on Coal Fly Ash and

Wood Fly Ash Nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*, v. 18, p. 5556-5564, 2019.

JĘDRZEJCZAK, Patryk et al. The influence of various forms of titanium dioxide on the performance of resultant cement composites with photocatalytic and antibacterial functions. *Materials Research Bulletin*, v. 160, p. 112139, 2023.

JOSE, Josmin P.; JOSEPH, Kuruvilla. Advances in polymer composites: macro-and microcomposites—state of the art, new challenges, and opportunities. *Polymer composites*, p. 1-16, 2012.

JU, Kou-San; PARALES, Rebecca E. Nitroaromatic compounds, from synthesis to biodegradation. *Microbiology and molecular biology reviews*, v. 74, n. 2, p. 250-272, 2010.

JOG, Rajan; BURGESS, Diane J. Pharmaceutical amorphous nanoparticles. *Journal of pharmaceutical sciences*, v. 106, n. 1, p. 39-65, 2017.

KALSI, P. S. Spectroscopy of organic compounds. New age international, 2007.

KAMALI, Mohammadreza et al. Sustainability considerations in membrane-based technologies for industrial effluents treatment. *Chemical Engineering Journal*, v. 368, p. 474-494, 2019.

KANG, Xiaolan et al. Titanium dioxide: from engineering to applications. *Catalysts*, v. 9, n. 2, p. 191, 2019.

KHATAEE, Ali R.; ZAREI, Mahmoud; ASL, Shahab Khameneh. Photocatalytic treatment of a dye solution using immobilized TiO<sub>2</sub> nanoparticles combined with photoelectro-Fenton process: Optimization of operational parameters. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 648, n. 2, p. 143-150, 2010.

KETEGENOV, Tlek et al. New composite fillers on the base of fly-ash cenospheres modified with titanium dioxide. *Materials Today: Proceedings*, v. 12, p. 128-131, 2019.

KIM, Jong Kyu et al. Efficient Spent Sulfidic Caustic (SSC) Wastewater Treatment Using Nano TiO<sub>2</sub>-Bottom Ash (NTB) Composite. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, v. 19, n. 2, p. 1014-1017, 2019.

KRISHNA, R. S. et al. The role of graphene and its derivatives in modifying different phases of geopolymers composites: A review. *Construction and Building Materials*, v. 306, p. 124774, 2021.

KOSINT, Kaung Ko; RATANATAMSKUL, Chavalit. TiO<sub>2</sub>-nanoparticles coated forward osmosis membranes for enhanced filtration of textile effluent. In: IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. IOP Publishing, 2019. p. 012.

KONDO, Daiyu et al. Low-temperature synthesis of graphene and fabrication of top-gated field effect transistors without using transfer processes. Applied physics express, v. 3, n. 2, p. 025102, 2010.

KUO, W. S.; HO, P. H. Solar photocatalytic decolorization of dyes in solution with TiO<sub>2</sub> film. Dyes and Pigments, v. 71, n. 3, p. 212-217, 2006.

LACERDA, Carlúcio Antônio Mendes. Avaliação da efetividade de remoção de cor de soluções corantes e efluentes têxteis pelo tratamento fotocatalítico de óxidos de ferro recobertos com dióxido de titânio. 2010.

LAZARO, Sergio de et al. Energia de superfície para nanossuperfícies de TiO<sub>2</sub> na direção (001). Química Nova, v. 35, p. 920-923, 2012.

LEDWOCH, Daniela. New direction in electrode design for electrochemical energy storage. 2021. Tese de Doutorado. UCL (University College London).

LI, Yan-Fang et al. TiO<sub>2</sub> nanoparticles with high ability for selective adsorption and photodegradation of textile dyes under visible light by feasible preparation. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 75, n. 1, p. 86-93, 2014.

LIQIANG, Jing et al. The preparation and characterization of La doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic activity. Journal of solid-state chemistry, v. 177, n. 10, p. 3375-3382, 2004.

LV, Jun et al. N, S co-doped-TiO<sub>2</sub>/fly ash beads composite material and visible light photocatalytic activity. Applied Surface Science, v. 284, p. 229-234, 2013.

LUCCHESI, Andrea. Environmental innovations: evidence from Brazilian manufacturing firms. 2013. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

MA, Teng et al. Fusion characterization of biomass ash. Thermochemica Acta, v. 638, p. 1-9, 2016. 023.

MACHADO GARCIA, Roberto et al. Fe-TiO<sub>2</sub>/AC and Co-TiO<sub>2</sub>/AC Composites: Novel Photocatalysts Prepared from Waste Streams for the Efficient Removal and Photocatalytic Degradation of Cibacron Yellow F-4G Dye. Catalysts, v. 11, n. 10, p. 1137, 2021.

MACIEL, Estéfani Barros et al. Análise da eficiência da estação de tratamento de efluentes (ETE) do município de Corrente, Piauí. 2019.

MAKGABUTLANE, Boitumelo et al. Plastic-fly ash waste composites reinforced with carbon nanotubes for sustainable building and construction applications: A review. *Results in Chemistry*, p. 100405, 2022.

MAKUL, Natt et al. Design strategy for recycled aggregate concrete: a review of status and future perspectives. *Crystals*, v. 11, n. 6, p. 695, 2021.

MALEY, Alexander M.; ARBISER, Jack L. Gentian violet: a 19th century drug re-emerges in the 21st century. *Experimental dermatology*, v. 22, n. 12, p. 775-780, 2013.

MALIKA, Manjakuppam; SONAWANE, Shriram S. The sono-photocatalytic performance of a novel water based Ti+ 4 coated Al (OH) 3-MWCNT's hybrid nanofluid for dye fragmentation. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v. 19, n. 9, p. 901-912, 2021.

MALIK, Nisha; BULASARA, Vijaya Kumar; BASU, Soumen. Preparation of novel porous ceramic microfiltration membranes from fly ash, kaolin and dolomite mixtures. *Ceramics International*, v. 46, n. 5, p. 6889-6898, 2020.

MARTINS, Clever Hipolito. Controle automático e monitoramento de temperatura em lançamento de efluentes utilizando a plataforma arduino. 2021. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

MAQBOOL, Qaisar et al. Transformation of industrial and organic waste into titanium doped activated carbon–cellulose nanocomposite for rapid removal of organic pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, v. 423, p. 126958, 2022.

MELATI, Ranieri Bueno et al. Key factors affecting the recalcitrance and conversion process of biomass. *BioEnergy Research*, v. 12, p. 1-20, 2019.

MIRANDA, Maicon Oliveira et al. Photocatalytic degradation of ibuprofen using titanium oxide: insights into the mechanism and preferential attack of radicals. *RSC Advances*, v. 11, n. 44, p. 27720-27733, 2021.

MOAYEDI, Hossein et al. Applications of rice husk ash as green and sustainable biomass. *Journal of Cleaner Production*, v. 237, p. 117851, 2019.

MONTAGNER, Cassiana C.; VIDAL, Cristiane; ACAYABA, Raphael D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. *Química Nova*, v. 40, p. 1094-1110, 2017.



MONTALVO-ROMERO, Nayeli et al. Development of an Adhesive Based on Waste Management as a Mechanism Towards Sustainability. *Sustainability*, v. 14, n. 20, p. 13225, 2022.

MORAES, C.; DE CASTRO BRASIL, Paula. Estudo da Viabilidade do Poliestireno Expandido (EPS) na produção de edificações com baixo impacto ambiental. *Eficiência Energética do Ambiente Construído*, v. 4, 2015.

MOYAED, A. K. The mysterious domination of food/Drinking water contaminants and adulterants in Bangladesh. *PharmaTutor*, v. 7, n. 1, p. 42-58, 2019.

MOSLEH-SHIRAZI, Sareh et al. Investigation through the anticancer properties of green synthesized spinel ferrite nanoparticles in present and absent of laser photothermal effect. *Ceramics International*, v. 49, n. 7, p. 11293-11301, 2023.

NAIK, B.; GHOSH, N, P. 2009. Review on Chemical Methodologies for Preparation of Mesoporous Silica and Alumina Based Materials. *Recent Patents on Nanotechnology*, 3: 213-224.

NADERI, Peyman et al. Efficient removal of crystal violet from aqueous solutions with *Centaurea* stem as a novel biodegradable bioadsorbent using response surface methodology and simulated annealing: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Ecotoxicology and environmental safety*, v. 163, p. 372-381, 2018.

NASCIMENTO, Izabela Gouveia. Estudo comparativo do uso de coagulante/floculante a base de sementes de *Moringa oleifera* Lam. e sulfato de alumínio no tratamento de efluente de laticínio. 2019.

NADERI, Peyman et al. Efficient removal of crystal violet from aqueous solutions with *Centaurea* stem as a novel biodegradable bioadsorbent using response surface methodology and simulated annealing: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Ecotoxicology and environmental safety*, v. 163, p. 372-381, 2018.

NBR ISO 14001:2004 - Sistemas de gestão ambiental - Requisitos com orientações para uso. Rio de Janeiro, 2004.

NETO, Flaminio Levy; PARDINI, Luiz Claudio. *Compósitos estruturais: ciência e tecnologia*. Editora Blucher, 2016.

NG, Tze Yuen et al. Preparation and characterisation of 3D printer filament from post-used styrofoam. In: AIP Conference Proceedings. AIP Publishing LLC, 2020. p. 020022.

NGUYEN, Peter Q. et al. Engineered living materials: prospects and challenges for using biological systems to direct the assembly of smart materials. *Advanced Materials*, v. 30, n. 19, p. 1704847, 2018.

NKWOADA, Amarachi Udoka et al. Development of PSA@ PS-TiO<sub>2</sub> nanocomposite photocatalyst: structure, mechanism, and application using response surface designs and molecular modeling. *Water Science and Technology*, 2023.

NITHYA, N. et al. Neodymium doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles by sol-gel method for antibacterial and photocatalytic activity. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 83, p. 70-82, 2018.

NUNES, Ana Paola Beltrão. Síntese, caracterização e aplicações de fotocatalisadores de TiO<sub>2</sub> nanoestruturados. 2011.

NUNES, L. J. R.; MATIAS, J. C. O.; CATALÃO, J. P. S. Biomass combustion systems: A review on the physical and chemical properties of the ashes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 53, p. 235-242, 2016.

OI, Lee Eng et al. Recent advances of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) for green organic synthesis. *Rsc Advances*, v. 6, n. 110, p. 108741-108754, 2016.

OLUSEGUN, Sunday J. et al. Iron-based materials for the adsorption and photocatalytic degradation of pharmaceutical drugs: A comprehensive review of the mechanism pathway. *Journal of Water Process Engineering*, v. 51, p. 103457, 2023.

OTA, Misaki et al. CO<sub>2</sub> adsorption property of amine-modified amorphous TiO<sub>2</sub> nanoparticles with a high surface area. *Colloids and Interfaces*, v. 2, n. 3, p. 25, 2018.

ORUGANTI, Raj Kumar et al. A comprehensive review on the use of algal-bacterial systems for wastewater treatment with emphasis on nutrient and micropollutant removal. *Bioengineered*, v. 13, n. 4, p. 10412-10453, 2022.

PEREIRA, Thiago Castanho et al. Aplicação da eletrocoagulação assistida por radicais livres na remoção de p-nitrofenol em solução aquosa. 2020. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

PARVATE, Sumit et al. Titanium dioxide nanoparticle-decorated polymer microcapsules enclosing phase change material for thermal energy storage and photocatalysis. *ACS Applied Polymer Materials*, v. 3, n. 4, p. 1866-1879, 2021.

PATTERSON, Kristen et al. Photodegradation of ibuprofen and four other pharmaceutical pollutants on natural pigments sensitized TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Water Environment Research*, v. 92, n. 8, p. 1152-1161, 2020.

POPA, Nicoleta; VISA, Maria. New hydrothermal charcoal TiO<sub>2</sub> composite for sustainable treatment of wastewater with dyes and cadmium cations load. *Materials Chemistry and Physics*, v. 258, p. 123927, 2021.

POURSHIRBAND, Nafiseh; NEZAMZADEH-EJHIEH, Alireza. The boosted activity of AgI/BiOI nanocatalyst: a RSM study towards Eriochrome Black T photodegradation. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 29, n. 30, p. 45276-45291, 2022.

WOLFBEIS, Otto S. An overview of nanoparticles commonly used in fluorescent bioimaging. *Chemical Society Reviews*, v. 44, n. 14, p. 4743-4768, 2015.

QU, Ping et al. TiO<sub>2</sub>-assisted photodegradation of dyes: A study of two competitive primary processes in the degradation of RB in an aqueous TiO<sub>2</sub> colloidal solution. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 129, n. 2-3, p. 257-268, 1998.

RAJAKUMAR, G. et al. Fungus-mediated biosynthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their activity against pathogenic bacteria. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 91, p. 23-29, 2012.

RAJCA, Mariola. NOM (HA and FA) reduction in water using nano titanium dioxide photocatalysts (P25 and P90) and membranes. *Catalysts*, v. 10, n. 2, p. 249, 2020.

RAMÍREZ-MALULE, Howard; QUINONES-MURILLO, Diego H.; MANOTAS-DUQUE, Diego. Emerging contaminants as global environmental hazards. A bibliometric analysis. *Emerging contaminants*, v. 6, p. 179-193, 2020.

RAUF, M. A.; ASHRAF, S. Salman. Radiation induced degradation of dyes— an overview. *Journal of hazardous materials*, v. 166, n. 1, p. 6-16, 2009.

RESOLUÇÃO CONAMA nº 430/2011 – Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA.

REZA, Khan Mamun; KURNY, A. S. W.; GULSHAN, Fahmida. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>: a review. *Applied Water Science*, v. 7, p. 1569-1578, 2017.

ROJVIROON, Thammask; ROJVIROON, Orawan; SIRIVITHAYAPAKORN, Sanya. Photocatalytic decolourisation of dyes using TiO<sub>2</sub> thin film photocatalysts. *Surface Engineering*, v. 32, n. 8, p. 562-569, 2016.

SAINI, Priyanka; BULASARA, Vijaya Kumar; REDDY, Akepati S. Performance of a new ceramic microfiltration membrane based on kaolin in textile industry wastewater treatment. *Chemical Engineering Communications*, v. 206, n. 2, p. 227-236, 2019.

SAUD, Prem Singh et al. Preparation and photocatalytic activity of fly ash incorporated TiO<sub>2</sub> nanofibers for effective removal of organic pollutants. *Ceramics International*, v. 41, n. 1, p. 1771-1777, 2015.

SAUER, Ticiane et al. Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil. 2002.

SALEH, Hosam M. et al. Influence of aggressive environmental impacts on clean, lightweight bricks made from cement kiln dust and grated polystyrene. *Case Studies in Construction Materials*, v. 15, p. e00759, 2021.

SETTHAYA, Naruemon et al. TiO<sub>2</sub>-zeolite photocatalysts made of metakaolin and rice husk ash for removal of methylene blue dye. *Powder Technology*, v. 313, p. 417-426, 2017.

SHARMA, Vasudha; BHARDWAJ, Aastha. Scanning electron microscopy (SEM) in food quality evaluation. In: *Evaluation technologies for food quality*. Woodhead Publishing, 2019. p. 743-761, 2019.

SHEORAN, Karamveer et al. Recent advances of carbon-based nanomaterials (CBNMs) for wastewater treatment: Synthesis and application. *Chemosphere*, p. 134364, 2022.

SHI, Jingxin et al. Pollution control of wastewater from the coal chemical industry in China: Environmental management policy and technical standards. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 143, p. 110883, 2021.

SILVA, Antonio Verguetz et al. Desenvolvimento de um método para obtenção de meios porosos cerâmicos triaxiais com permeabilidade adaptável por jateamento de aglutinante. 2022.

SILVA, Amanda Leite da et al. Obtencao e caracterizacao de compositos de PLA e fibras de taquara-lixia (*Merostachys skvortzovii*). 2019. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

SINGH, Gurpreet; BULASARA, Vijaya Kumar. Preparation of low-cost microfiltration membranes from fly ash. *Desalination and Water Treatment*, v. 53, n. 5, p. 1204-1212, 2015.

SOLAH, M. S. et al. The requisite for motorcycle personal protective clothing: Malaysia's perspective. *Journal of the Society of Automotive Engineers Malaysia*, v. 3, n. 1, 2019.

SOUZA, Cláudio Roberto Lima de; PERALTA-ZAMORA, Patrício. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. *Química Nova*, v. 28, p. 226-228, 2005.

SREE, G. Vanthana et al. Calcium oxide a sustainable photocatalyst derived from eggshell for efficient photo-degradation of organic pollutants. *Journal of Cleaner Production*, v. 270, p. 122294, 2020.

STROPA, Jusinei M. et al. Membranas de borracha natural crua utilizados como suporte para partículas de dióxido de titânio: síntese, caracterização e avaliação térmica por tg-dtg e dsc.

TANG, W. Z. et al.  $\text{TiO}_2$ /UV photodegradation of azo dyes in aqueous solutions. *Environmental technology*, v. 18, n. 1, p. 1-12, 1997.

TEIXEIRA, Elisabete Rodrigues; CAMÕES, Aires; BRANCO, F. G. Valorisation of wood fly ash on concrete. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 145, p. 292-310, 2019.

TERRA, Sália Del Vale et al. Fotodegradação de dipirona por catálise heterogênea empregando  $\text{TiO}_2$ /UV. *Research, Society and Development*, v. 9, n. 2, p. 25, 2020.

TIWARI, S. et al. Epoxy/fly ash from thermal power plant/nanofiller nanocomposite: studies on mechanical and thermal properties: a review. *Int. J. Waste Resour*, v. 10, p. 1-16, 2020.

ULLAH, Zahur; KACZMARCZYK, Lukasz; PEARCE, Chris J. Three-dimensional nonlinear micro/meso-mechanical response of the fibre-reinforced polymer composites. *Composite Structures*, v. 161, p. 204-214, 2017.

VALLS CANTENYS, Carme et al. Development of analytical methodologies for the determination of emerging contaminants and phosphorus compounds. 2014.

VERMA, Mayank et al. Treatment methods for the remediation of amines: a review. In: Materials Science Forum. Trans Tech Publications Ltd, 2012. p. 147-173.

VIEIRA, Lucas Mendes. Contaminantes prioritários e emergentes e o saneamento ambiental. 2017.

WANG, Bing et al. Novel polypyrrole-sensitized hollow TiO<sub>2</sub>/fly ash cenospheres: Synthesis, characterization, and photocatalytic ability under visible light. Applied Surface Science, v. 258, n. 24, p. 9989-9996, 2012.

VISHWANATHAN, Shalini et al. Effect of experimental parameters on photocatalytic degradation efficiency of TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by electrochemical method towards Rhodamine B dye solution under natural sunlight. Environmental Science and Pollution Research, v. 30, n. 4, p. 8448-8463, 2023.

WANKASI, D.; DIKIO, Ezekiel Dixon. Comparative study of polystyrene and polymethylmethacrylate wastes as adsorbents for sorption of Pb<sup>2+</sup> from aqueous solution. Asian Journal of Chemistry, v. 26, n. 24, p. 8295, 2014.

WOAN, Karran; PYRGIOTAKIS, Georgios; SIGMUND, Wolfgang. Photocatalytic carbon-nanotube–TiO<sub>2</sub> composites. Advanced Materials, v. 21, n. 21, p. 2233-2239, 2009.

WORLD HEALTH ORGANIZATION et al. Quantitative microbial risk assessment: application for water safety management. 2016.

XU, Gang; SHI, Xianming. Characteristics and applications of fly ash as a sustainable construction material: A state-of-the-art review. Resources, Conservation and Recycling, v. 136, p. 95-109, 2018.

YADAV, Virendra Kumar et al. Variations and similarities in structural, chemical, and elemental properties on the ashes derived from the coal due to their combustion in open and controlled manner. Environmental Science and Pollution Research, v. 28, p. 32609-32625, 2021.

YOUSIF, Emad; HADDAD, Raghad. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene. SpringerPlus, v. 2, n. 1, p. 1-32, 2013.

YU, Hye-Weon et al. On-line sensor monitoring for chemical contaminant attenuation during UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process. Water research, v. 81, p. 250-260, 2015.

YUGUE, Eduardo Tadashi. Desafios e potenciais soluções para reciclagem de embalagens plásticas flexíveis pós-consumo no Brasil. 2020.

ZHANG, Guyu et al. Decomposition of acetaminophen in water by a gas phase dielectric barrier discharge plasma combined with TiO<sub>2</sub>-rGO nanocomposite: Mechanism and degradation pathway. *Journal of hazardous materials*, v. 323, p. 719-729, 2017.

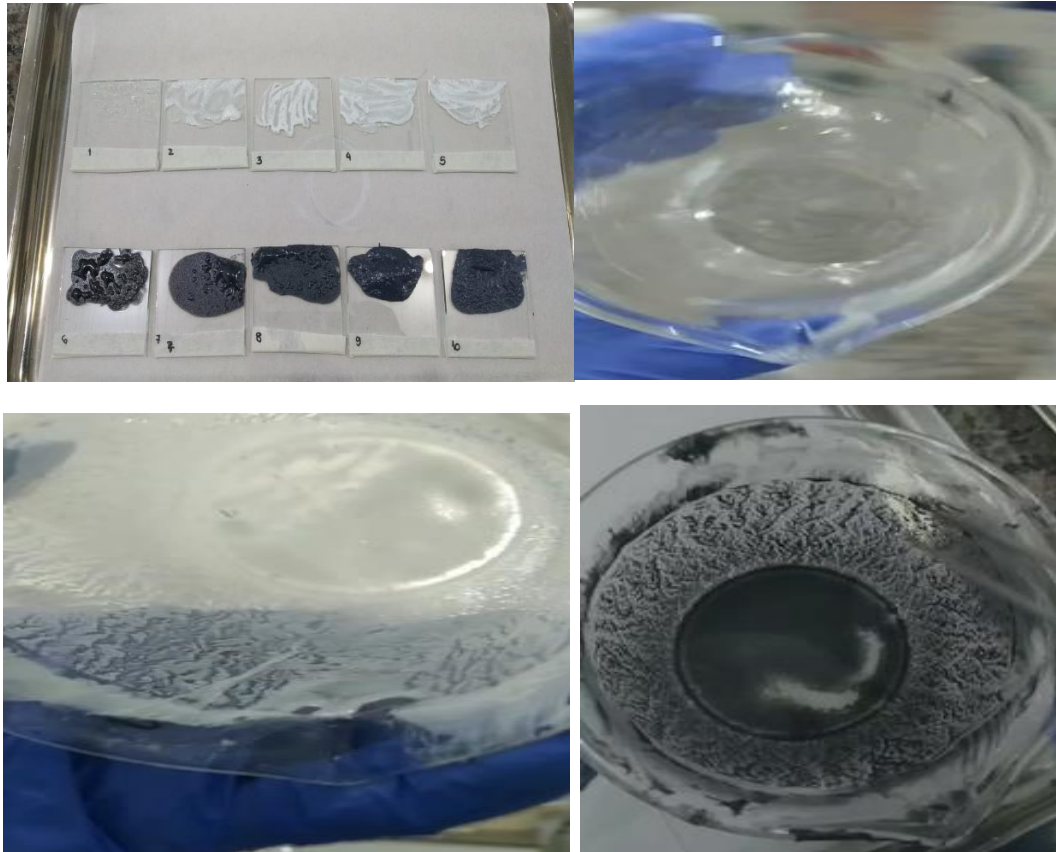
ZHANG, Ce et al. Effects of carbon nanotubes on the interlaminar shear strength and fracture toughness of carbon fiber composite laminates: a review. *Journal of Materials Science*, v. 57, n. 4, p. 2388-2410, 2022.

ZHOU, Zongyao et al. Electropolymerization of robust conjugated microporous polymer membranes for rapid solvent transport and narrow molecular sieving. *Nature communications*, v. 11, n. 1, p. 1-9, 2020.

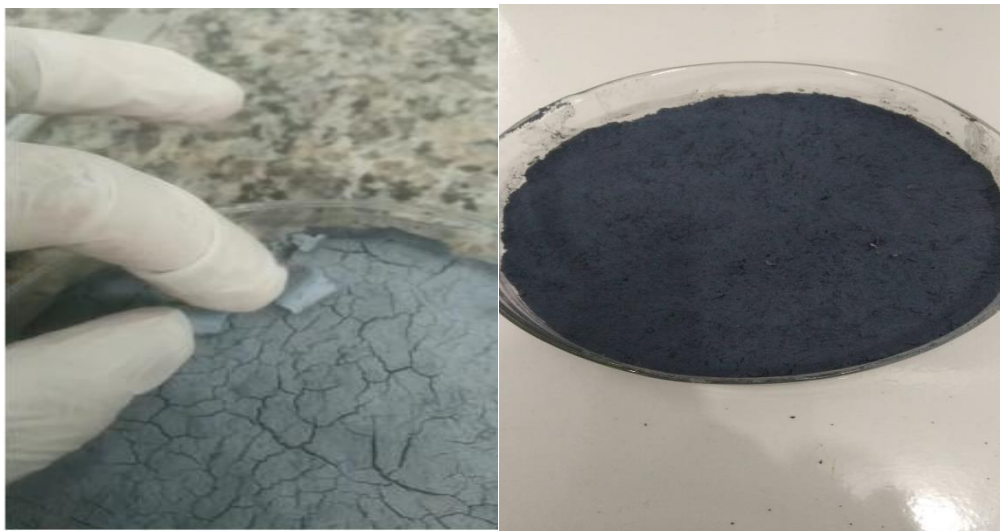
Zhu, J., et al. (2019). The Influence of Synthesis Process on the Properties of Titanium Dioxide Powder. *Materials Research Express*, 6(8), 0850e4.

## 8. ANEXOS

Testes preliminares de fixação dos compósitos em superfície vítrea.



Placas sem ancoragem do EPS.

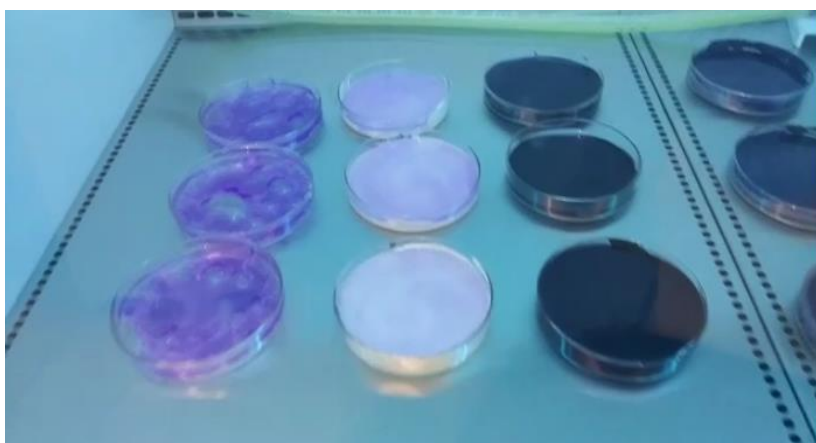




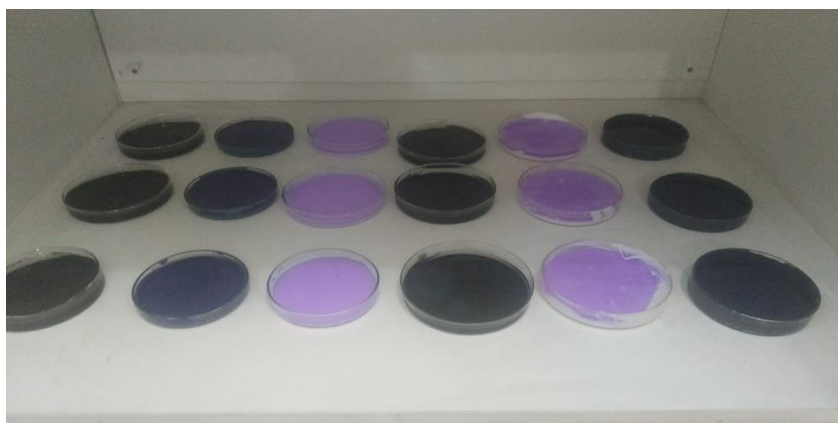
## Preparação das Placas em diferentes ensaios



Placas contendo Cristal Violeta, em capela de fluxo laminar, sob luz UV.



Placas contendo Rodamina B, em armário isolado da luz.



Placas contendo Rodamina B, em capela de fluxo laminar, sob luz UV



Placas contendo Rodamina B, em armário isolado da luz.



Soluções (25 mL) a  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mmol.L<sup>-1</sup> antes e depois da interação com as placas com os compósitos. As soluções são contaminadas pelas cinzas e óxido de titânio, sendo necessária a inclusão da etapa de filtração.

