

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

CRISSIÊ DOSSIN ZANROSSO

**FILMES COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DESENVOLVIDOS PARA A
FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

Porto Alegre – RS
2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**FILMES COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DESENVOLVIDOS PARA A
FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

CRISSIÊ DOSSIN ZANROSSO

Tese de Doutorado apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadora:

Prof^a. Dr^a. Marla Azário Lansarin

Coorientador:

Prof. Dr. Diego Piazza

Porto Alegre – RS

2020

“It is change, continuing change, inevitable change, that is the dominant factor in society today. No sensible decision can be made any longer without taking into account not only the world as it is, but the world as it will be [...]”

Isaac Asimov

CRISSIÊ DOSSIN ZANROSSO

**FILMES COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DESENVOLVIDOS PARA A
FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

Tese de Doutorado apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Porto Alegre, 03 de junho de 2020.

Comissão examinadora:

Prof. Dr. Ademir José Zattera (UCS)

Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo (PPGEQ/UFRGS)

Prof^a Dr^a Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira (UFSC)

Agradecimentos

Agradeço inicialmente ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade de realização desse trabalho e aos professores e técnicos que fazem um trabalho importantíssimo para manter a excelência acadêmica.

Aos órgãos de fomento pela viabilização dessa pesquisa: à Coordenação de Apoio Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de pesquisa. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e à Universidade de Caxias do Sul (UCS) pelos materiais, infraestrutura e fomento à participação de eventos científicos. À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) pela realização da missão científica.

À minha orientadora Prof^a. Dr^a Marla, pelo exemplo de pessoa e profissional, pelos ensinamentos, pela dedicação e principalmente por embarcar comigo em todas as viagens que a nossa curiosidade programou.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Diego pela confiança, pelos ensinamentos e pelas palavras de apoio.

Ao Dr. Vitor Vilar e sua equipe do LSRE-LCM, em especial à MSc. Sandra Miranda, pelo acolhimento e pela oportunidade de trabalhar em um grupo de pesquisa excepcional.

Aos técnicos do LPOL (UCS) e da Central Analítica (PPGEQ/UFRGS) pela ajuda nos ensaios e nas caracterizações, em especial Baltazar, Damiani, Bruna, Eduardo e Tatiane.

Aos amigos que o LARET me proporcionou Adriane, Cícero, Janice, Luana, Mônica, Tiele e sobretudo à minha irmã de jornada, Camila. Muito obrigada por estarem presentes nesse caminho e por manterem o alto astral com direito a bolo e cafezinho sempre que possível. Agradeço também aos alunos da graduação que estiveram conosco, em especial Pedro da Gama, Filipe Degrazia, Pedro Roussos e Felipe Volkmer que colaboraram diretamente na realização desse trabalho.

Aos meus pais, Moacir e Ivone, que sempre primaram pela minha educação. Pelo carinho, pelas palavras de motivação e pela presença constante de vocês, sou muito grata. À minha irmã Crisley e cunhado Leandro pelo apoio incondicional. Obrigada por essa família incrível, ainda mais agora com nosso amado Theo.

Ao meu marido Marcelo, obrigada pelos momentos me ouvindo, me apoiando, me ajudando a gerir os problemas e pelos inúmeros outros vibrando as conquistas. Você é meu parceiro de vida e faz tudo, absolutamente tudo, ser mais fácil. Obrigada.

Gratidão a todos que colaboraram, direta ou indiretamente, para a realização desse trabalho.

RESUMO

A fotocatalise heterogênea, apesar de sua comprovada eficácia em diversas aplicações tecnológicas relevantes, ainda apresenta baixa atratividade comercial. Um dos principais obstáculos para a sua viabilidade em larga escala é a separação do fotocatalisador do meio reacional. Assim, como proposta de solução, o objetivo deste trabalho foi a preparação de filmes compósitos poliméricos, ativos e estáveis, para aplicação em fotorreatores de leito fixo. A pesquisa foi desenvolvida em quatro etapas, e, em todas elas, os materiais preparados foram analisados usando-se a eficiência na descoloração fotocatalítica de azul de metileno em reator batelada, ensaio de ciclos e caracterizações por FTIR-ATR, DRX, MEV, TGA, DSC, porosidade com n-butanol e área BET. Na primeira etapa, os filmes foram preparados empregando-se, separadamente, os fotocatalisadores TiO_2 , ZnO (comerciais) e BiOI (sintetizado através do método solvotérmico), em matrizes de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) pela mistura em solução. A incorporação de todos os fotocatalisadores forneceu compósitos eficazes para a fotocatalise heterogênea. Os resultados desta etapa levaram à escolha do ZnO para avaliação dos métodos de preparação, pela maior eficiência, estabilidade e reprodutibilidade. Na segunda fase, avaliaram-se as condições de preparação dos compósitos de PVDF/ZnO por uma estratégia de delineamento exploratório *Plackett Burman* de 8 fatores seguida pelo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) de 4 fatores, o qual deu origem a modelos preditivos. Como resultado, as variáveis quantidade de fotocatalisador e espessura úmida foram as mais significativas na descoloração da molécula-alvo. Observou-se, também, que a adição de um agente formador de poros, neste caso a polivinilpirrolidona (PVP), é uma opção que permite o aumento da eficiência por grama de fotocatalisador, devido ao aumento da porosidade do filme. Nas condições otimizadas, foi possível obter uma melhora de 43% na eficiência fotocatalítica em comparação às preparações anteriores e de 186% em relação à fotólise. Na terceira etapa, os compósitos de PVDF/ZnO preparados previamente foram comparados às técnicas de mistura por fusão de alto e baixo cisalhamento. Para esses materiais, a atividade fotocatalítica superficial também foi avaliada pela redução da resazurina. Como resultado, as amostras preparadas pela mistura em solução apresentaram uma eficiência da descoloração 2x maior e uma fotoatividade superficial 4x maior em comparação com as amostras preparadas por mistura por fusão. Nessas últimas, além da baixíssima porosidade, o recobrimento da superfície do fotocatalisador ficou evidente na análise MEV, o que justificou a baixa atividade fotocatalítica. Na quarta etapa, para melhorar as propriedades fotocatalíticas do fotocatalisador BiOI, um material atrativo por ser ativo também em luz visível, desenvolveu-se a técnica de preparação *in situ*, na qual o fotocatalisador foi precipitado simultaneamente à separação de fases da matriz polimérica. Além da comparação com a preparação solvotérmica, a preparação *in situ* também foi melhorada por uma estratégia DCCR de 3 fatores. A precipitação simultânea provou ser uma abordagem inovadora, simples e escalonável, que aumentou a atividade fotocatalítica do sistema PVDF/BiOI em quase 30% em comparação com o método solvotérmico. Ainda mais significativo, levou a um crescimento de 3x na eficiência por grama de fotocatalisador imobilizado, mesmo quando comparado ao fotocatalisador em suspensão. Os resultados foram atribuídos a uma melhor dispersão do fotocatalisador, menor tamanho de partícula e maiores porosidade, volume de poros e área superficial. Por fim, os filmes mais ativos também foram testados em um reator de fluxo contínuo tipo NETmix para a fotodegradação de n-decano em fase gasosa. Os fotocatalisadores à base de bismuto não mostraram eficiência fotocatalítica neste processo, aparentemente relacionado ao mecanismo preferencial indireto de oxidação fotocatalítica. Já os compósitos de ZnO foram eficazes, comprovando que os compósitos poliméricos podem ser apropriados para diversas aplicações tecnológicas.

Palavras-chave: Fotocatalise heterogênea. Compósitos. Matriz polimérica. Filme. Morfologia. Porosidade.

ABSTRACT

The heterogeneous photocatalysis presents a proven effectiveness in several relevant technological applications. However, despite the efforts from scientific community, there are scarce commercial initiatives, where the photocatalyst separation from the reaction medium is still one of the main obstacles to its large-scale viability. As a proposed solution, this work main purpose was the preparation of active and stable polymeric composite films for the application in fixed bed photoreactors. To achieve this goal, the research was developed in four stages and all prepared materials were analyzed in their efficiency for photocatalytic discoloration of methylene blue in a batch reactor, cycles tests and characterizations by FTIR-ATR, XRD, SEM, TGA, DSC, porosity with n-butanol and BET area. In the first stage, the films were prepared using commercial photocatalysts TiO₂ or ZnO, in addition to BiOI (synthesized through the solvothermal method) and matrices of poly (vinylidene fluoride) (PVDF) by solution mixing. The incorporation of all photocatalysts provided effective composites for heterogeneous photocatalysis. The greater efficiency, stability and reproducibility of ZnO composites led to its preference for continuity of this work. In the second stage, the preparation conditions of the PVDF/ZnO composites were evaluated using a Plackett Burman exploratory design strategy followed by the Rotational Central Composite Design (RCCD), which gave rise to predictive models. The factors photocatalyst mass and wet thickness were the most significant in the target molecule discoloration. It was also observed that the addition of a pore-forming agent, i.e. PVP, is an option that allows an increase in efficiency per gram of photocatalyst, due to the film porosity enhancement. Under optimized conditions, it was possible to obtain a 43% improvement in photocatalytic efficiency compared to previous preparations and a 186% increase in relation to photolysis. In the third stage, the previously prepared PVDF/ZnO composites were compared to the high shear and low shear melt blending techniques. For these materials, surface photocatalytic activity was also assessed by a photocatalytic activity indicator ink. As a result, the samples prepared by solution mixing showed a 2x greater decolorization efficiency and a 4x higher surface photoactivity than melt blending samples. The melted samples revealed a low porosity and the coating of the photocatalyst surface was also evident in the SEM analysis, which explains the low photocatalytic activity. In the fourth stage, the photocatalytic properties of the BiOI catalyst, an important visible light responsive material, was improved by developing the in situ one pot preparation technique. In addition to the comparison with the solvothermal preparation, the one pot preparation was improved by a RCCD strategy. Simultaneous precipitation proved to be an innovative, simple and scalable approach, which increased the photocatalytic activity of the PVDF/BiOI system by almost 30% compared to the solvothermal, proving an even more significant 3-fold increase in efficiency per gram of immobilized photocatalyst, even when compared to the suspended photocatalyst. The results were attributed to a better photocatalyst dispersion, smaller particle size and greater porosity, pore volume and surface area. Lastly, the most active films were also tested in a NETmix continuous flow reactor for the photodegradation of n-decane in the gas phase. Bismuth-based photocatalysts did not show photocatalytic efficiency in this process, apparently related to the preferential indirect mechanism of photocatalytic oxidation. In contrast, the ZnO composites were effective, proving that polymeric composites can be appropriate for several technological applications.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis. Composites. Polymeric matrix. Films. Morphology. Porosity.

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução	15
Capítulo 2 – Referencial teórico	21
2.1 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	21
2.1.1 Aplicações e perspectivas comerciais	22
2.1.2 Fotorreatores e intensificação de processo	25
2.1.3 Operação em leito fixo	28
2.2 FOTOCATALISADORES	31
2.2.1 Fotocatalisadores comerciais	32
2.2.2 Síntese de fotocatalisadores à base de bismuto	35
2.3 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE SEMICONDUTORES	37
2.3.1 Métodos de preparação	38
2.3.1.1 Mistura em solução	38
2.3.1.2 Mistura por fusão	40
2.3.1.3 Preparação in situ	41
2.3.2 Aplicação no processo de fotocatalise heterogênea	42
2.4 INFLUÊNCIA DA PREPARAÇÃO NA MORFOLOGIA	48
2.4.1 Matriz polimérica	48
2.4.2 Agente formador de poros	49
2.4.3 Solvente e Não Solvente	50
2.4.4 Espessura	53
Capítulo 3 – Materiais e métodos	55
3.1 ENSAIOS DE FOTOCATÁLISE EM REATOR BATELADA	55
3.1.1 Medição e ajuste da radiação	55
3.1.2 Ambientação das amostras	56
3.1.3 Ajuste da concentração	56
3.1.4 Ensaio do fotocatalisador em suspensão	56
3.1.5 Ensaio de reuso	56
3.1.6 Eficiência fotocatalítica	57
3.1.7 Ensaio de referência	57
3.1.8 Investigação do mecanismo das reações	58
3.2 ENSAIOS DE FOTOCATÁLISE EM REATOR DE FLUXO CONTÍNUO	58
3.2.1 Ensaio de referência	60
3.2.2 Medida da transmitância	60
3.3 AVALIAÇÃO DA FOTOATIVIDADE SUPERFICIAL	61
3.4 DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE	62
3.5 ANÁLISE GRAVIMÉTRICA	63
3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	63
3.7 COMPÓSITOS DE PVDF E TiO ₂ , ZnO OU BiOI	65
3.8 COMPÓSITOS DE OUTRAS MATRIZES POLIMÉRICAS	65
3.9 AVALIAÇÃO DO MÉTODO DE MISTURA EM SOLUÇÃO	66

3.10	USO DE SUPORTES INERTES E AGENTES FORMADORES DE POROS ..	67
3.11	AVALIAÇÃO DO MÉTODO DE MISTURA POR FUSÃO	68
3.12	PRECIPITAÇÃO SIMULTÂNEA DE NANOCOMPÓSITOS DE BiOI	69
	Capítulo 4 – Resultados e discussão	71
4.1	FILMES POLIMÉRICOS HÍBRIDOS COM ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA SOB LUZ VISÍVEL	71
4.2	PREPARAÇÃO POR MISTURA EM SOLUÇÃO DE FILMES COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE PVDF/ZnO IDEALIZADOS PARA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	72
4.3	FILMES COMPÓSITOS DE PVDF/ZnO PARA FOTOCATÁLISE: UM ESTUDO COMPARATIVO ENTRE MISTURA EM SOLUÇÃO E FUSÃO	73
4.4	PRECIPITAÇÃO SIMULTÂNEA DE FILMES DE PVDF/BiOI COM PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS MELHORADAS EM LUZ VISÍVEL	74
4.5	FILMES COMPÓSITOS POLIMÉRICOS PARA A REMOÇÃO DE N-DECANO EM ESTADO GASOSO EM UM FOTORREATOR DE FLUXO CONTÍNUO TIPO NETMIX	75
4.6	RESUMOS DOS RESULTADOS PUBLICADOS EM CONGRESSOS	76
	Capítulo 5 – Considerações finais	81
	REFERÊNCIAS	85
	APÊNDICE A – Tabela dos trabalhos que utilizaram matrizes poliméricas para imobilização de fotocatalisadores	101

Capítulo 1 – Introdução

A fotocatalise heterogênea é um Processo Avançado de Oxidação (AOP), que, a partir do uso de materiais semicondutores, irradiação e moléculas orgânicas ou inorgânicas, desencadeia uma série de reações químicas de interesse tecnológico. Por exemplo, em teoria, é possível realizar a oxidação de moléculas orgânicas contidas em águas residuais ao mesmo tempo em que energia elétrica é gerada pelo processo, dessa forma, resolvendo, simultaneamente, os problemas de escassez de energia, reutilização da água e descarte de contaminantes recalcitrantes (Lui *et al.*, 2019). Assim, apesar do grande potencial para as mais diversas aplicações, a maioria dos estudos realizados desde sua descoberta tem sido direcionada para aplicações ambientais e de geração de energia (Cantarella *et al.*, 2017; Ren *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2019).

Esse processo pode levar a altos níveis de degradação, ou até mesmo à mineralização completa de poluentes orgânicos e recalcitrantes utilizando condições brandas de operação (Ibhadon e Fitzpatrick, 2013). Quando comparada aos demais processos para tratamento de poluentes, a fotocatalise heterogênea ainda apresenta baixo custo - associado ao uso da luz solar ou lâmpadas LED, baixa seletividade, baixa ou nenhuma formação de lodo, baixa quantidade de reagentes e a possibilidade de reutilização do fotocatalisador (Booshehri *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2019). Apesar da efetividade cientificamente comprovada em diversas reações químicas, ainda hoje, passados mais de 40 anos de pesquisas, poucas foram as iniciativas de comercialização da tecnologia nessa área (Spasiano *et al.*, 2015; Ahmed e Heider, 2018; Anwer *et al.*, 2019).

O primeiro desafio para aumentar a atratividade da fotocatalise heterogênea é o uso mais eficiente da energia proveniente da luz solar. Dado que apenas cerca de 5% do espectro solar incidente na superfície da Terra se encontra na região espectral do ultravioleta (UV), os semicondutores TiO_2 e ZnO , amplamente utilizados, são ineficientes quando a luz solar é usada para promover as reações fotocatalíticas (Cantarella *et al.*, 2017). Assim, inúmeras modificações já foram propostas para esses materiais, estando entre elas a dopagem, a sensibilização e o acoplamento (Pelaez *et al.*, 2012; Ibhadon e Fitzpatrick, 2013; Dong *et al.*, 2015).

Outra solução para esse problema é a utilização de novos materiais que sejam capazes de absorver energia na região visível e que apresentem atividades fotocatalíticas apropriadas (Hong e Chen, 2014). Neste sentido, os fotocatalisadores à base de bismuto têm atraído a atenção, e trabalhos visando aprimorá-los através de modificações na cristalinidade, na morfologia, no tamanho de partícula ou na área superficial podem ser encontrados (Di Paola *et al.*, 2012; Cao *et al.*, 2014; Ye *et al.*, 2019). Destacam-se, entre eles, os oxi-halogenetos de bismuto, BiOX (X = Cl, Br, I) e o processo de heterojunção desses, gerando partículas que estão entre as mais ativas já reportadas (Chen *et al.*, 2016; Ribeiro *et al.*, 2019).

Nesse contexto, o reator batelada com o catalisador em suspensão tem sido amplamente utilizado para estudar a degradação de contaminantes por fotocatalise, e provou ser perfeitamente adequado para a aquisição inicial de dados cinéticos, devido a uma maior taxa de transferência de massa, bem como a uma maior área superficial de fotocatalisador exposta (Spasiano *et al.*, 2015; Alhaji *et al.*, 2017; Parrino *et al.*, 2018). Porém, nesse modo de operação, surge outra limitação importante: o alto custo atribuído à separação do fotocatalisador do meio reacional e sua regeneração (Goutham *et al.*, 2019). A inevitável perda das nanopartículas nessa separação também pode se tornar, colateralmente, um problema ambiental (Hir *et al.*, 2017; Srikanth *et al.*, 2017). Os fotorreatores de leito fixo podem ser úteis para solucionar esses problemas e são obtidos pela imobilização de fotocatalisadores em suportes apropriados. Embora esses reatores diminuam potencialmente a relação volume/área superficial ativa exposta e a taxa de transferência de massa, as vantagens gerais da imobilização em suportes, incluindo a possibilidade de operação em fluxo contínuo, podem superar as desvantagens (Cantarella *et al.*, 2017; Goutham *et al.*, 2019).

Uma procura na base de dados científica *Scopus*, pelo tema imobilização de fotocatalisadores (“*photocatalyst immob**”), resulta em mais de 1500 artigos publicados sobre o assunto nas últimas quatro décadas. Os primeiros trabalhos começaram a ser explorados na década de 80, no entanto, foi a partir dos anos 2000 que houve um crescimento constante de artigos publicados anualmente. Entre eles, uma gama extensa de trabalhos pode ser encontrada sobre a imobilização de TiO₂ em suportes como esferas de vidro, fibra de vidro, paletes de vidro, folhas de vidro, sílica, organo-argilas, aço inoxidável, fibra têxtil de Al₂O₃, grânulos de quartzo, polietileno (PE) e polipropileno (PP), filmes, tecidos de algodão e poliéster (PET),

carvão ativado e zeólitas (Dong *et al.*, 2015; Ola e Maroto-Valer, 2015; Srikanth *et al.*, 2017).

Desde as primeiras publicações, os suportes poliméricos foram apresentados como uma alternativa promissora (Bellobono *et al.*, 1995; Tennakone *et al.*, 1995; Dijkstra *et al.*, 2003). Os primeiros artigos, entretanto, focaram na imobilização por métodos de deposição superficial ou térmica. Observou-se que a falta de sítios para ligação com o fotocatalisador na superfície do polímero e a baixa energia superficial reduziam a adesão do fotocatalisador e, conseqüentemente ofereciam dificuldades na deposição (Singh *et al.*, 2013). Nesse caso, o deslocamento torna-se inevitável, inviabilizando o uso em processos fotocatalíticos. Outros trabalhos ainda relatam a degradação do suporte polimérico, seja pelo uso da radiação UV, conhecidamente prejudicial para a maioria dos polímeros, ou pelo ataque dos radicais formados na reação fotocatalítica (Park *et al.*, 2010; Cantarella *et al.*, 2017; Petronella *et al.*, 2017). Estes resultados iniciais apontaram obstáculos que fizeram com que o uso de polímeros fosse menos explorado nos anos posteriores.

Apesar disso, o desenvolvimento de materiais menos convencionais, como a matriz de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) e seus copolímeros, tem sido uma alternativa promissora para o aumento da resistência à radiação UV e aos radicais oxidativos (Meng *et al.*, 2016; Teixeira *et al.*, 2016; Aoudjit *et al.*, 2018; Martins *et al.*, 2019). Concomitantemente, o uso desses materiais, combinado aos fotocatalisadores ativos em luz visível, tem potencial de gerar bons resultados.

Ao analisar os trabalhos já publicados sobre matrizes poliméricas, poucos relatam o uso de fotocatalisadores diferentes do TiO_2 , especialmente os fotocatalisadores aplicáveis em luz visível. Além disso, por mais que alguns trabalhos mencionem a avaliação da porosidade, o efeito dela não foi apropriadamente discutido na aplicação em fotocatalise heterogênea. Ainda, destaca-se que os métodos de inversão de fases e mistura térmica já estão maduros em aplicações comerciais para preparação de membranas e outros materiais poliméricos compósitos, porém, há poucos relatos sobre a avaliação destes métodos focados em materiais fotoativos. Por fim, também não foi possível encontrar estudos sistematizados do impacto que o método e suas condições de processo podem oferecer à aplicação das matrizes poliméricas como suportes na fotocatalise heterogênea.

Uma das hipóteses do presente trabalho é que existe a possibilidade de incorporar partículas de fotocatalisadores em matrizes poliméricas que são

suficientemente porosas, a fim de formar materiais que mantenham uma atividade fotocatalítica adequada para o tratamento de contaminantes de preocupação emergente. Espera-se ser possível a melhoria das propriedades fotocatalíticas, a partir de modificações no processamento do material compósito e suas variáveis.

O objetivo geral desta pesquisa é a obtenção de compósitos poliméricos ativos e estáveis para aplicação da fotocatalise heterogênea no tratamento de contaminantes emergentes. Mais especificamente, pretende-se:

- a) selecionar um fotocatalisador, que permaneça ativo e estável quando imobilizado em matrizes poliméricas, através da avaliação da eficiência fotocatalítica, do ensaio de reuso e da caracterização dos compósitos formados;
- b) avaliar os fatores independentes significativos no método de inversão de fases para formação do compósito a partir das respostas de eficiência fotocatalítica, de porosidade e de perda de massa, em busca das melhores condições de preparação;
- c) avaliar a influência dos métodos de preparação por mistura em solução e por fusão nas características do material formado e sua atividade fotocatalítica;
- d) desenvolver um método para preparação de filmes compósitos poliméricos ativos e estáveis em processos fotocatalíticos em luz visível, que tenha possibilidade de ser empregado na preparação de fotocatalisadores em escala industrial;
- e) verificar a eficiência fotocatalítica e estabilidade dos melhores compósitos preparados, através da degradação de um contaminante emergente, em um fotorreator de fluxo contínuo e em um processo mais aproximado à aplicação real da fotocatalise heterogênea.

Esta tese de doutorado foi desenvolvida dentro da linha de pesquisa “Cinética Aplicada, Catálise e Reatores Químicos e Biorreatores”, no Laboratório de Reatores (LARET) do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (PPGEQ/UFRGS), com apoio do Laboratório de Polímeros (LPOL) da Universidade de Caxias do Sul (UCS). Ainda, através de um projeto aprovado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS), foi realizada uma missão científica, ocorrida entre 13 de janeiro e 15 de fevereiro de 2020, em Portugal, a qual foi resultado de acordos e da intensificação

de parcerias para pesquisa e trabalho entre o Laboratório de Reatores (LARET) e o Laboratório de Processos de Separação e Reação associado ao Laboratório de Catálise e Materiais (LSRE-LCM) da Universidade do Porto, representado pelo Dr. Vítor J. P. Vilar.

A presente tese de doutorado foi dividida em cinco capítulos. Após este primeiro capítulo introdutório, ou seja, no segundo capítulo, a fotocatalise heterogênea, a intensificação de processo, a imobilização e as principais variáveis do processo de inversão de fases foram apresentadas, com especial atenção aos fatores potencialmente significativos para a realização do processo em leito fixo. No capítulo três foram descritos os materiais e métodos que são comuns a todos os artigos que compõe o presente documento. No quarto capítulo os resultados foram separados por artigos publicados ou submetidos, nos quais encontram-se, respectivamente, a comparação entre compósitos de diferentes fotocatalisadores, a avaliação de um delineamento experimental realizado para compreender os principais fatores na imobilização pelo método de mistura em solução, a comparação e a caracterização de compósitos preparados pela mistura por fusão, os resultados de um novo método de preparação de filmes compósitos fotocatalíticos ativos em luz visível e, por fim, a avaliação das amostras mais ativas em um reator contínuo tipo NETmix na degradação de uma corrente gasosa de n-decano. No quinto e último capítulo, recapitularam-se e integraram-se os resultados, juntamente à conclusão e às sugestões de trabalhos futuros. Já no apêndice, a relação dos trabalhos da literatura que eram relevantes e sua análise descritiva foram apresentadas.

Por motivos de *copyrights*, os artigos publicados ou em processo de submissão não estarão acessíveis na versão *online* dessa tese. Todavia, a sua versão completa pode ser obtida nas revistas em que eles foram ou virão a ser publicados.

Capítulo 2 – Referencial teórico

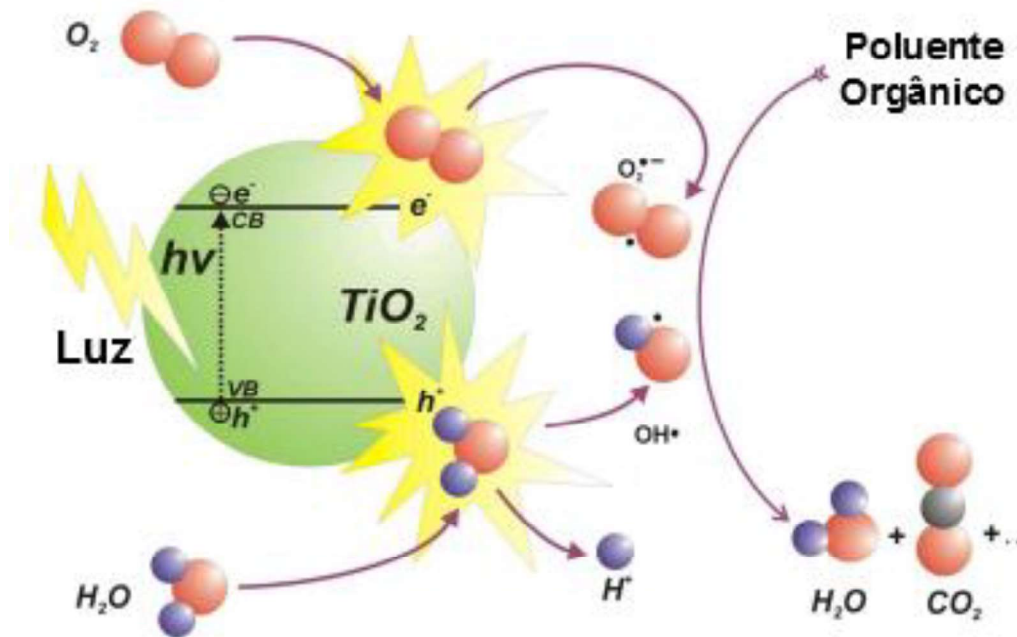
Este capítulo abordará o processo de fotocatalise heterogênea, juntamente com suas aplicações e estratégias de intensificação, e as diferenças entre os fotocatalisadores aplicados em radiação UV e visível, especificando a síntese de catalisadores à base de bismuto. Dentro do contexto da imobilização, os métodos de preparação de compósitos poliméricos de semicondutores e a utilização desses no processo de fotocatalise heterogênea serão discutidos a partir de um aporte teórico. Por fim, trabalhos publicados sobre tecnologia de membranas serão analisados como estratégias para modificação da morfologia dos compósitos fotocatalíticos.

2.1 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise heterogênea tem atraído muita atenção na última década, principalmente como uma alternativa de relevância tecnológica e econômica para solucionar diversos problemas ambientais (Portela e Hernández-Alonso, 2013; Spasiano *et al.*, 2015). As vantagens desse processo consistem na baixa temperatura e pressão de operação, alta estabilidade, baixo custo relativo ao fotocatalisador, possibilidade de completa mineralização dos compostos orgânicos sem restrições de seletividade e de utilização de luz solar como fonte de energia (Ibhadon e Fitzpatrick, 2013; Umar e Aziz, 2013). Nesse processo, a irradiação de fótons sobre um material semicondutor, com energia igual ou superior à sua banda proibida, permite a transição dos elétrons da banda de valência até a banda de condução, originando elétrons fotoexcitados (e^-) e lacunas (h^+). Esses elétrons, presentes na banda de condução, e a lacuna positiva, presente na banda de valência, produzem reações de redução e oxidação, respectivamente, de compostos adsorvidos na superfície do fotocatalisador (Ohtani *et al.*, 2011; Emeline *et al.*, 2013).

Na fotocatalise indireta esquematizada na Figura 2.1, os elétrons e lacunas irão interagir com a água e oxigênio presentes no meio reacional para gerar espécies transitórias altamente reativas e de baixa seletividade, como o radical hidroxila ($\cdot OH$), o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), o superóxido ($O_2^{\cdot -}$) e o ozônio (O_3). Esses radicais oxidativos serão os responsáveis pela degradação dos poluentes (Chong *et al.*, 2010). Porém, também é possível que o contaminante seja oxidado diretamente na valência positiva, sendo este mecanismo chamado de fotocatalise direta.

Figura 2.1 – Esquema da reação de fotocatalise indireta de um poluente



Nota: CB: banda de condução; VB: banda de valência.
 Fonte: Ibhaddon e Fitzpatrick (2013), tradução nossa.

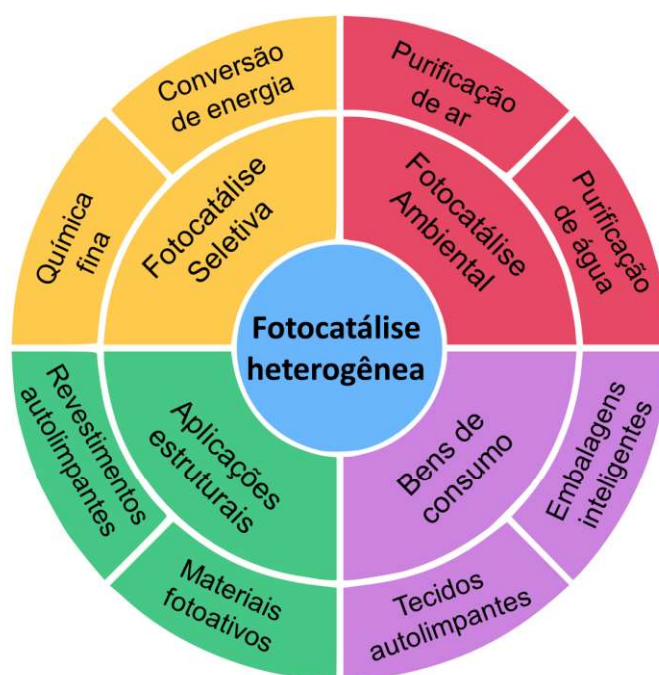
2.1.1 Aplicações e perspectivas comerciais

A fotocatalise é um tópico de interesse científico e tecnológico desde que Fujishima e Honda (1972) descobriram que eletrodos de TiO_2 irradiados eram capazes de quebrar as moléculas de água para produzir hidrogênio. Na sequência, pesquisas sobre a potencialidade de oxidação de efluentes líquidos pelo mesmo fotocatalisador transformaram-na numa promessa de tecnologia limpa e sustentável (Zhang *et al.*, 2019). Desde então, estudos subsequentes revelaram uma série de aplicações potenciais, que estão resumidas na Figura 2.2 (Portela e Hernández-Alonso, 2013; Spasiano *et al.*, 2015; Ahmed e Haider, 2018; Zhang *et al.*, 2019).

O tratamento e desinfecção de afluentes e efluentes, industriais ou urbanos, para consumo humano e agrícola, tem sido a aplicação mais explorada pelos pesquisadores (Ahmed e Haider, 2018; Zhang *et al.*, 2019). Já há comprovação da efetividade da aplicação em corantes (Anwer *et al.*, 2019), fármacos (Rimoldi *et al.*, 2017; Cai *et al.*, 2018; Patel *et al.*, 2019), redução de metais (Marinho, *et al.*, 2017a), entre muitas outras (Hlongwane *et al.*, 2019; Santos *et al.*, 2019; Horikoshi e Serpone, 2020). Nesse sentido, o reuso da água requer uma visão multidisciplinar, desde a identificação de contaminantes de preocupação emergente (CEC) e patogênicos em

corpos hídricos, seguida pelos estudos dos potenciais efeitos na saúde humana e no ecossistema, e finalizando no desenvolvimento de tecnologias, como os AOPs, para a efetiva resolução desse problema (Patel *et al.*, 2019). É do resultado em conjunto desses temas que ocorre o desenvolvimento de sistemas fotocatalíticos adequados à aplicação industrial. Apesar dos esforços, há poucas iniciativas já em comercialização para essa aplicação (Horikoshi e Serpone, 2020). Entre elas destacam-se os produtos *Puralytics LilyPad*, o *Puralytics Shield 1000*, *Purifics PhotoCat* e *BrightWater Titanium Advanced Oxidation Process*. O fato interessante é que, em todos esses casos, o fotocatalisador TiO_2 foi imobilizado, direta ou indiretamente, em suportes. Portanto, o sistema imobilizado parece ser uma boa solução para a reutilização de fotocatalisadores e a redução de custos de operação, o que poderia se traduzir em um maior incentivo ao seu uso comercial.

Figura 2.2 – Esquema das principais aplicações da fotocatalise heterogênea



Fonte: Ahmed e Haider (2018), modificado.

O tratamento e a desinfecção de ar buscam resolver os problemas ambientais e de saúde relacionados à emissão externa, como CO , NO_x ou SO_x , e à emissão interna, especialmente Compostos Orgânicos Voláteis (VOC) e microrganismos – emissões conexas com a síndrome do edifício doente (SED) e às doenças relacionadas ao edifício (DRE). Estima-se que o problema das emissões atmosféricas

seja um dos mais preocupantes e pertinentes à precarização da saúde, o que torna essa aplicação específica da fotocatalise um tópico relevante e desafiador (Spasiano *et al.*, 2015; Boyjoo *et al.*, 2017; Da Costa Filho e Vilar, 2019; Shah e Li, 2019). Comparada aos demais processos listados na Figura 2.2, a purificação do ar, notadamente as emissões internas, é ainda mais promissora, pois nela a fotocatalise tem o potencial para alcançar a comercialização integrada às tecnologias de remoção de materiais particulados já existentes (Boyjoo *et al.*, 2017). Todavia, novamente nesse caso, a eficiência e a estabilidade baixas dos fotocatalisadores ainda limitam sua aplicação industrial (Li *et al.*, 2018), sobretudo em sistemas imobilizados.

O TiO_2 apresenta um forte potencial de oxidação, por isso a oxidação fotocatalítica não seletiva listada anteriormente foi primordialmente explorada. Entretanto, mais recentemente, a descoberta de novos fotocatalisadores mais seletivos, aliada a conceitos como o da química verde, oportunizou novas aplicações, como a fotocatalise heterogênea seletiva aplicada à química fina (Ahmed e Haider, 2018). A oxidação fotocatalítica seletiva de álcoois para aldeídos de maior valor agregado (Hermes, 2014), a hidrogenação de nitroaromáticos para anilina (Shiraishi *et al.*, 2012) e a síntese de sulfóxidos a partir de sulfetos (Zhang, B. *et al.*, 2015) são alguns dos processos já reportados. Diferentemente da fotocatalise ambiental, a síntese pela fotocatalise seletiva foi menos explorada e ainda há muito a ser pesquisado para validar seu uso em maior escala (Parrino *et al.*, 2018). Não obstante, o seu apelo ambiental, como o baixo uso energético e a utilização de água como principal solvente, é bastante atrativo para a indústria química, o que torna a fotocatalise seletiva um caminho novo e mais economicamente viável para aproveitamento dos materiais fotocatalíticos.

Similarmente, a conversão de energia pela fotocatalise seletiva, como a fotorredução de CO_2 para produção de combustíveis, também tem recebido cada vez mais atenção da comunidade científica e possui grandes chances de sucesso em escala industrial (Chang *et al.*, 2016; Boyjoo *et al.*, 2017). Para isso, os esforços concentram-se na busca de fotocatalisadores mais ativos e processos com maiores taxas de conversão (Ola e Maroto-Valer, 2015; Oliveira, 2016; Silva Ribeiro e Azário Lansarin, 2019).

Por fim, cabe mencionar as superfícies ativas que definem propriedades especiais em materiais de diversas aplicações, por exemplo, os tecidos autolimpantes (Wang *et al.*, 2015) e os materiais de construção fotocatalíticos (Banerjee *et al.*, 2015).

Nessa área, as possibilidades incluem: espelhos que não embaçam para promover maior segurança aos motoristas, vidros e telhas autolimpantes, tintas fotocatalíticas capazes de atuar na SED, concretos fotoativos que prometem reduzir a poluição do ar em grandes cidades, embalagens inteligentes que aumentam a vida útil de alimentos, tecidos com propriedade antimicrobiana para uso em ambientes estéreis, entre outros (Spasiano *et al.*, 2015). De todas as áreas da fotocatalise, essa é a única em que existem produtos, como o cimento fotocatalítico TX Active®, já em comercialização madura.

Para todas as aplicações mencionadas, o estudo detalhado de fotocatalisadores, de suas modificações químicas e seus compósitos foi essencial. Para o tratamento de água e ar, sabe-se que a imobilização do fotocatalisador é acertada, seja em filtros suportes ou no próprio reator. Já o desenvolvimento de superfícies ativas somente foi possível em virtude da boa compatibilidade entre os materiais e os fotocatalisadores já disponíveis. Enfim, há muitas oportunidades na área, o que justifica o aumento da relevância dessa tecnologia nas últimas décadas.

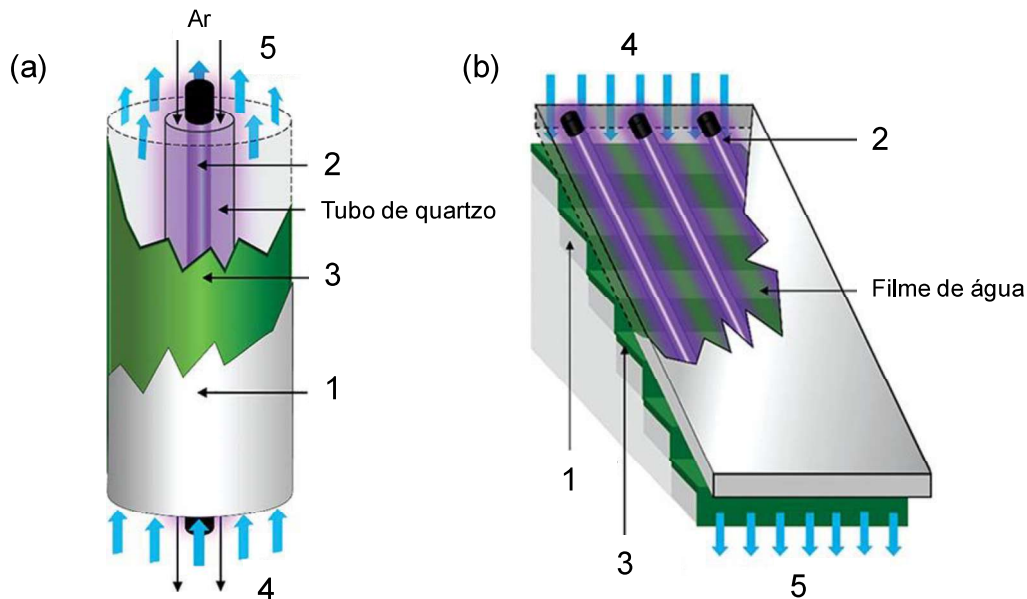
2.1.2 Fotorreatores e intensificação de processo

Os fatores operacionais que influenciam os resultados na fotocatalise heterogênea são temperatura, pH, concentração do contaminante, concentração de fotocatalisador, comprimento de onda e intensidade da fonte luminosa, presença de ânions e agentes oxidantes, presença de íons metálicos e umidade relativa (Spasiano *et al.*, 2015; Zeghioud *et al.*, 2016). Além desses fatores, a natureza do reator químico tem um papel importante na distribuição do fluxo fotônico e na promoção do contato entre contaminante e fotocatalisador (Spasiano *et al.*, 2015). Os tipos anular e cascata são exemplos de fotorreatores utilizados em processos fotocatalíticos e podem ser visualizados na Figura 2.3. Além dessas, diversas outras tentativas de reatores já foram reportadas na literatura e boas revisões sobre o assunto podem ser encontradas nos trabalhos de Zeghioud *et al.* (2016) e Horikoshi e Serpone (2020).

Um fotorreator ideal deve apresentar uma alta área superficial específica, uma distribuição apropriada do fluxo fotônico de modo a irradiar diretamente sobre a superfície do fotocatalisador e uma alta transferência de massa (Zeghioud *et al.*, 2016; Boyjoo *et al.*, 2017; Horikoshi e Serpone, 2020). No caso da oxidação fotocatalítica, estima-se ser necessário um aumento de 100-1000 vezes na reatividade dos sistemas

atuais para que essa tecnologia seja viável (Da Costa Filho e Vilar, 2019), o que vai ao encontro do que as revisões mencionadas anteriormente concluem, isto é, os fotorreatores atuais estão aquém das necessidades industriais (Zeghioud *et al.*, 2016; Horikoshi e Serpone, 2020).

Figura 2.3 – Exemplos de reatores contínuos em sistemas imobilizados (a) reator anular e (b) cascata



Legenda: 1 – Vaso do reator, 2 – Lâmpadas, 3 – Fotocatalisador imobilizado, 4 – Entrada do contaminante, 5 – Saída do contaminante.

Fonte: Zeghioud *et al.* (2016), modificado.

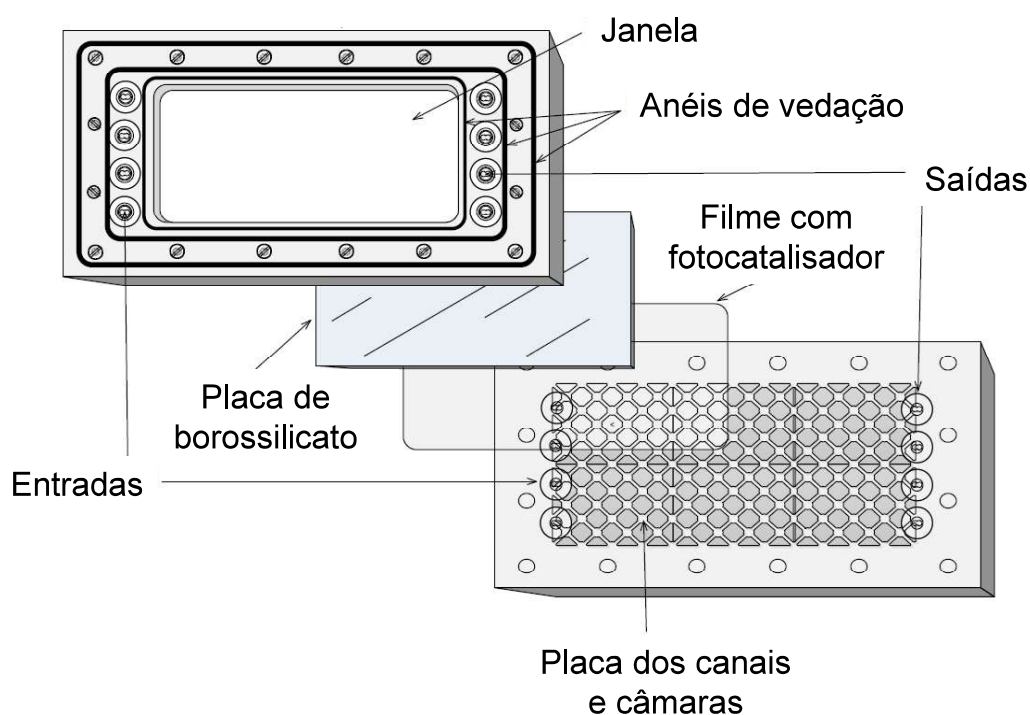
Nesse contexto, Leblebici *et al.* (2015) demonstraram, a partir da comparação entre 12 projetos de fotorreatores para tratamento de águas residuais, que sistemas nos quais o fotocatalisador encontra-se imobilizado, apesar de serem importantes para a viabilidade da tecnologia, aumentam consideravelmente a resistência à transferência de massa, e, com isso, mesmo em escoamento contínuo, eles são em média menos eficientes que os em suspensão. Todavia, havendo uso eficiente da fonte de irradiação, a tecnologia de microrreatores, em que o catalisador encontra-se imobilizado, pode ter sua eficiência aumentada em até 20x em comparação com os sistemas em suspensão, viabilizando uma nova geração de reatores de tratamento de águas residuais.

Os microrreatores são caracterizados por suas dimensões pequenas que promovem maior homogeneidade do fluxo fotônico, pela redução do caminho de irradiação, e melhor transferência de massa, por conta da maior razão entre a área de

fotocatalisador exposta por volume de contaminante (Zeghioud *et al.*, 2016; Parrino *et al.*, 2018). Entre as pesquisas já realizadas, destaca-se o desenvolvimento do milifotorreator estruturado baseado na tecnologia NETmix® (Laranjeira *et al.*, 2009; Laranjeira *et al.*, 2011). Esse reator já foi estudado na fase líquida para a redução de cromo hexavalente (Marinho *et al.*, 2017a), a redução de brometos (Santos *et al.*, 2019), a oxidação de oxitetraciclina (Espíndola *et al.*, 2019) e a degradação de ciprofloxacino, sulfametoxazol e trimetoprim (Lima *et al.*, 2017). Na fase gasosa, também foi explorada a oxidação fotocatalítica de n-decano (Da Costa Filho *et al.*, 2019).

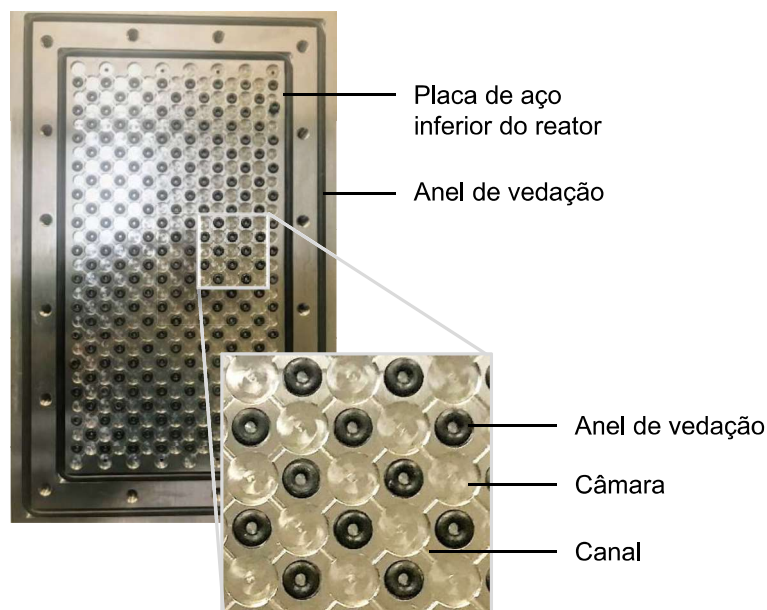
O reator NETmix®, idealizado pelo grupo de pesquisa da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, apresenta um *design* inovador com relação ao sistema de mistura, em que células unitárias interconectadas, cada qual constituída por uma câmara, dois canais de entrada e dois de saída em ângulos de 45°, formam uma rede de câmaras bidimensional. Essas câmaras levam as espécies em seu interior a um alto grau de interação, acarretando uma eficiente transferência de massa. Um esquema da montagem do reator pode ser vilumbrado na Figura 2.4 e uma foto dos canais e câmaras do reator é apresentada na Figura 2.5.

Figura 2.4 – Esquema da montagem do reator NETmix®



Fonte: Da Costa Filho *et al.* (2017), tradução nossa.

Figura 2.5 – Placa dos canais e câmaras do reator NETmix®



Fonte: a autora.

As dimensões reduzidas dos canais e câmaras permitem curtas distâncias de difusão molecular e grandes áreas específicas interfaciais, maximizando o contato entre os poluentes, os reagentes e o fotocatalisador (Da Costa Filho *et al.*, 2017; Marinho *et al.*, 2017b). Já a sua configuração plana e o pequeno tamanho dos canais e câmaras possibilitam uma maior área de superfície de catalisador irradiada por unidade de volume dentro do reator ($\sim 1000 \text{ m}^2$ de catalisador por m^3 de fluido dentro do reator), promovendo também uma irradiação uniforme de toda a superfície do fotocatalisador. Para o aumento de escala, a estratégia adotada para esse reator é de *scale-out* ao invés de *scale-up*, ou seja, o reator já possui a configuração para aplicação industrial e o aumento de escala se dá pela utilização de uma série de milirreatores, ao invés de um aumento de tamanho do próprio reator.

2.1.3 Operação em leito fixo

O reator batelada tem sido amplamente utilizado para o estudo da degradação de contaminantes pela fotocatalise heterogênea (Taffarel, 2007; Machado, 2011; Han *et al.*, 2012; Souza, 2018) e para a avaliação da síntese de fotocatalisadores diversos (Cao *et al.*, 2011; Ahern *et al.*, 2015; Da Silva *et al.*, 2015; Chen *et al.*, 2017; Ribeiro *et al.*, 2019). Essa operação mostra-se perfeitamente adequada para a aquisição de dados cinéticos iniciais, e também possui algumas vantagens no sentido uma maior

transferência de massa e uma maior área superficial de fotocatalisador exposta à irradiação (Spasiano *et al.*, 2015; Alhaji *et al.*, 2017; Parrino *et al.*, 2018). Contudo, para o efetivo uso da tecnologia, há necessidade de pós-tratamentos adicionais para separar o fotocatalisador do meio reacional, o que, em primeiro lugar, é altamente custoso, e, por último, também pode ser nocivo caso ocorra liberação desse fotocatalisador ao meio ambiente (Malato *et al.*, 2009; Hir *et al.*, 2017; Goutham *et al.*, 2019). Ambos os problemas inviabilizam a fotocatalise em escala industrial (Alhaji *et al.*, 2017). Uma possível solução é a operação de fotorreatores com leito fixo, construído a partir da imobilização dos fotocatalisadores em suportes apropriados.

Em fotorreatores de leito fixo é possível operar em escoamento contínuo, o que permite reduzir o tamanho do reator e aumentar as taxas de mistura, resultando em transferências de calor e massa superiores. Adicionalmente, apenas com um reator operando continuamente seria possível observar, sem ambiguidade, a desativação do fotocatalisador (Parrino *et al.*, 2018), a qual é importante para estudos de viabilidade econômica. Nesse sentido, a imobilização do fotocatalisador em suportes se torna atrativa, mesmo apresentando potencial aumento da resistência à transferência de massa e redução da área superficial de fotocatalisador exposta (Goutham *et al.*, 2019).

Segundo Srikanth *et al.* (2017), para uma imobilização ideal:

- a) o fotocatalisador deve ser fortemente imobilizado no suporte, de forma a evitar o deslocamento e a lixiviação;
- b) o processo de imobilização deve manter a alta atividade do fotocatalisador;
- c) o fotocatalisador, após imobilizado, deve possuir uma alta área superficial possível de ser irradiada;
- d) o suporte deve apresentar interação com os poluentes em sua superfície para uma degradação fotocatalítica eficaz;
- e) o material do suporte deve ter uma excelente estabilidade contra a degradação por radicais oxidativos, gerados durante o processo fotocatalítico;
- f) o conjunto final, isto é, suporte e fotocatalisador, também deve proporcionar uma área específica alta.

Uma gama extensa de materiais já foi explorada, como placas, esferas e fibras de vidro, fibra ótica, quartzo, tecidos sintéticos, tecidos naturais (e.g. algodão), carvão ativado, sílica, minerais (e.g. pedra-pomes), fibra têxtil de Al_2O_3 , celulose, fibras

vegetais, metais diversos, argilas, membranas cerâmicas e poliméricas, monólitos, zeólitas, anéis *Raschig*, entre muitos outros (Ola *et al.*, 2013; Singh *et al.*, 2013; Dong *et al.*, 2015; Srikanth *et al.*, 2017; Raja e Mattoso, 2020). Apesar das diversas tentativas realizadas até o momento, em termos de estabilidade mecânica e seletividade não é possível definir qual é o suporte mais apropriado para o tratamento de contaminantes (Dong *et al.*, 2015).

O processo utilizado para a síntese do fotocatalisador e a natureza dos suportes são considerações importantes para adequar o processo de imobilização e, como consequência, determinam a atividade fotocatalítica do material resultante. Portanto, uma técnica de imobilização adequada deve estar em conformidade com o tipo de substrato ou suporte, a natureza dos poluentes a serem tratados, juntamente com a incorporação de um projeto de fotoreator eficiente (Alhaji *et al.*, 2017).

Nesse contexto, conforme observado por Singh *et al.* (2013), as seguintes características dos polímeros os tornam adequados para serem usados como suporte para fotocatalisadores:

- a) são materiais inócuos, sendo quimicamente inertes e mecanicamente estáveis, e de alta durabilidade;
- b) oferecem uma vantagem adicional em relação aos demais suportes, já que, ao pré-concentrar os poluentes orgânicos na superfície, sua natureza hidrofóbica potencializa a eficiência da adsorção e do subsequente processo fotocatalítico;
- c) são relativamente baratos e prontamente disponíveis;
- d) existem diversas matrizes poliméricas com características distintas e moduláveis, entre as quais destaca-se a possibilidade de alta resistência à radiação UV e aos radicais oxidativos;
- e) estão disponíveis na faixa de densidade ($0,9-2 \text{ g cm}^{-3}$), e, assim, eles também possibilitam aos pesquisadores o desenvolvimento de fotocatalisadores dinâmicos, por exemplo, os fotocatalisadores flutuantes;
- f) são relativamente fáceis de processar, e com isso é possível obter o polímero necessário, de uma forma mais ambientalmente correta, por meio de reciclagem e/ou por recursos renováveis;
- g) muitos possuem uma alta transmitância na região visível e alguns também mantêm uma transmitância satisfatória na região do UV (Cámara *et al.*, 2016).

Desde as primeiras publicações sobre a imobilização de fotocatalisadores, os polímeros figuraram como uma alternativa promissora (Bellobono *et al.*, 1995; Tennakone *et al.*, 1995). Afinal, ao se considerarem as vantagens apresentadas pelos suportes poliméricos, verifica-se que essas vão ao encontro das necessidades do suporte ideal em processos fotocatalíticos.

Entretanto, proporcionalmente aos demais suportes, apenas uma pequena parcela dos trabalhos publicados explorou o uso de polímeros matrizes como suportes. Isso ocorreu porque os primeiros trabalhos, focados em imobilização por métodos de deposição superficial ou imobilização térmica, amplamente utilizadas para outros tipos de materiais, demonstraram que a falta de sítios para ligação do fotocatalisador à superfície do polímero, juntamente com a baixa energia superficial, reduzia a adesão do fotocatalisador e, conseqüentemente, criava dificuldades de deposição (Singh *et al.*, 2013). Nesse caso, o deslocamento e a liberação de partículas tornavam-se inevitáveis. Outros estudos também relataram a degradação do suporte polimérico, seja pelo uso da radiação UV, que é conhecida por ser prejudicial à maioria dos polímeros, ou pelo ataque dos radicais formados na reação fotocatalítica (Park *et al.*, 2010; Cantarella *et al.*, 2017; Petronella *et al.*, 2017). Esses resultados iniciais apontaram obstáculos que tornaram o uso de polímeros menos investigado nos anos posteriores.

O desenvolvimento de materiais menos convencionais, como o PVDF, e seus copolímeros, tem sido uma alternativa promissora para aumentar a resistência à radiação UV e aos radicais oxidativos (Meng *et al.*, 2016; Teixeira *et al.*, 2016; Aoudjit *et al.*, 2018). Também vale mencionar as descobertas de novas nanopartículas que alavancaram as pesquisas sobre nanocompósitos poliméricos e suas aplicações (Krasia-Christoforou, 2015; Spasiano *et al.*, 2015). Essas são apenas algumas novidades recentes que fazem com que a pesquisa em compósitos poliméricos para uso em fotocatalise heterogênea seja relevante.

2.2 FOTOCATALISADORES

Fotocatalisadores são materiais capazes de produzir, por absorção da radiação UV, visível ou infravermelha, alterações em outros compostos químicos presentes no meio reacional e de regenerar a composição química destes após cada ciclo de interações químicas (Braslavsky *et al.*, 2011). Algumas características desejáveis na

escolha de um bom fotocatalisador são: alta estabilidade química e fotoquímica, resistência a corrosão, insolubilidade em água, baixa toxicidade, elevada atividade fotocatalítica e área específica, distribuição de tamanho de partícula uniforme e baixo custo (Ibhadon e Fitzpatrick, 2013).

Atualmente, alguns dos semicondutores mais usados na fotocatalise são o dióxido de titânio (TiO_2), óxido de zinco (ZnO) e sulfeto de cádmio (CdS). Entre eles, o TiO_2 está entre os materiais mais populares, sendo a fonte básica de diversos compósitos fotoativos modernos (Cox, 2000; Chong *et al.*, 2010; Gupta e Tripathi, 2012; Emeline *et al.*, 2013).

2.2.1 Fotocatalisadores comerciais

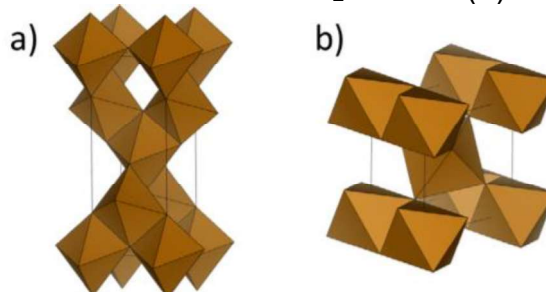
O TiO_2 , ou titânia, é um composto estável em solução, não tóxico e que apresenta alta atividade fotocatalítica e área superficial, além de possuir uma banda de alto poder oxidativo e seletividade redox (Gupta e Tripathi, 2012; Pelaez *et al.*, 2012; Ibhadon e Fitzpatrick, 2013). Diversos trabalhos vêm sendo realizados com esse fotocatalisador, principalmente na busca de suas formas mais ativas, para aplicação na degradação de poluentes orgânicos em meio líquido (Herrmann, 1999; Da Silva *et al.*, 2015; Zangeneh *et al.*, 2015), em meio gasoso (Verbruggen, 2015), como agente bactericida (McCullagh *et al.*, 2007), materiais autolimpantes na construção civil, como vidros, telhas, concretos e tintas (Gupta e Tripathi, 2011; Liu *et al.*, 2012) e na indústria de tecidos em geral (Radetic, 2013; Gupta e Gulrajani, 2015).

O TiO_2 é encontrado na natureza em quatro formas polimorfas: anatase, rutilo, brookita e monoclínico, das quais a fase anatase é a mais fotoativa e a rutilo a mais estável termodinamicamente. Os retículos dos cristais da anatase e do rutilo são compostos de cadeias octaédricas de TiO_6 , mas diferenciam-se em sua conexão (Verbruggen, 2015). Essas estruturas estão dispostas na Figura 2.6, onde é possível verificar que no retículo da anatase os octaedros compartilham quatro vértices, enquanto do rutilo apenas dois. Esse é o motivo pelo qual as fases apresentam propriedades distintas.

O fotocatalisador comercial *Evonik P25*, conhecido também como *Degussa P25*, é composto das duas formas, em aproximadamente 25% rutilo e 75% anatase, e tem sido amplamente estudado por sua disponibilidade comercial, reprodutibilidade e alta atividade para os processos de oxidação (Chong *et al.*, 2010; Ohtani *et al.*, 2011;

Ibhadon e Fitzpatrick, 2013; Verbruggen, 2015; Zangeneh *et al.*, 2015). As características dessa partícula estão dispostas na Tabela 2.1.

Figura 2.6 – Estrutura cristalina do TiO_2 na fase (a) anatase e (b) rutilo



Fonte: Verbruggen (2015).

Tabela 2.1 – Características do fotocatalisador TiO_2 (P25 - Evonik)

Informação	Valor	Unidade
Área específica	56	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
Diâmetro médio de partícula	21	nm
Potencial Zeta	-3,6	mV

Fonte: Elfeky e Al-Sherbini (2011); Da Silva *et al.* (2015).

O semicondutor ZnO também tem sido amplamente utilizado nos processos de fotocatalise heterogênea (Hermes, 2014; Mondal e Sharma, 2014; Ong *et al.*, 2018). A energia de banda proibida é comparável à do TiO_2 , porém alguns trabalhos relatam que o ZnO exibe uma maior eficiência de absorção de energia do espectro solar em comparação ao TiO_2 (Rezapour e Talebian, 2011; Di Paola *et al.*, 2012; Ong *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2019). Ademais, o custo de síntese do ZnO pode ser até 75% menor que o de TiO_2 (Liang *et al.*, 2012). As desvantagens daquele em relação ao TiO_2 são a maior recombinação dos pares elétron-lacuna e a possibilidade de fotocorrosão (Han *et al.*, 2014).

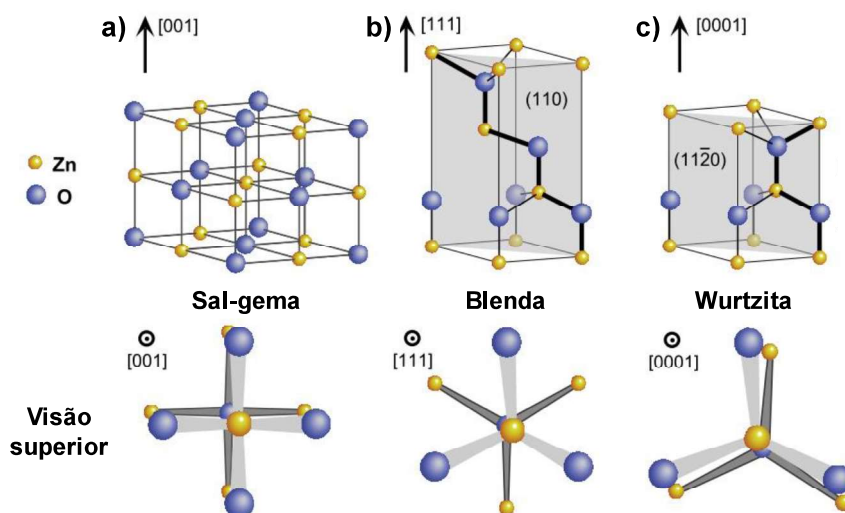
Estudos sobre esse fotocatalisador comprovaram que existe uma relação entre a composição e estrutura superficial das nanopartículas de ZnO e as suas propriedades fotocatalíticas. As lacunas de oxigênio na superfície do ZnO tendem a capturar elétrons foto gerados, e há uma forte interação entre essas lacunas e o oxigênio adsorvido, o que é benéfico para as reações de oxidação (Zhang *et al.*, 2019). Por isso, em alguns casos, a eficiência do ZnO nos processos fotocatalíticos foi maior que a do TiO_2 (Shukla *et al.*, 2010; Han *et al.*, 2012).

O ZnO pode ser encontrado em três fases cristalinas: sal-gema, blenda cúbica e wurtzita hexagonal, representadas na Figura 2.7. Em temperatura e pressão

ambientes, a estrutura wurtzita é a mais estável termodinamicamente. Essa estrutura consiste em uma rede hexagonal formada por duas sub-redes de íons Zn^{2+} e O^{2-} interligadas, dentro das quais cada íon Zn é cercado por um tetraedro de íons O, e vice-versa. A estrutura cúbica pode ser estabilizada pela síntese em substratos cúbicos. Já a estrutura sal-gema existe apenas em alta pressão (Özgür *et al.*, 2013).

Na busca por melhores resultados em fotocatalise, diversos métodos vêm sendo explorados para: (i) modificar a morfologia, tamanho e crescimento dos cristais de ZnO, visando à modificação do plano exposto e ao aumento da área específica; (ii) reduzir a recombinação das cargas, especialmente pela técnica de dopagem, que objetiva aumentar os defeitos nas vacâncias de Zn e interstícios de O; (iii) reduzir a formação de aglomerados para aumentar a área específica e/ou a fotoluminescência em luz UV ou visível (Ong *et al.*, 2018). Algumas das características do ZnO comercial são apresentadas na Tabela 2.2. Diferentemente do TiO_2 , as partículas de ZnO formam aglomerados maiores e possuem uma menor área específica.

Figura 2.7 – Estruturas cristalinas do ZnO (a) sal-gema, (b) blenda cúbica e (c) wurtzita



Fonte: Özgür *et al.* (2013), tradução nossa.

Tabela 2.2 – Características do fotocatalisador ZnO (Merck)

Informação	Valor	Unidade
Área específica	5	$m^2 g^{-1}$
Diâmetro médio dos cristallitos	3,3	nm
Tamanho de partícula	100-500	nm
Potencial Zeta	17,2	mV

Fonte: Hermes (2014).

Apesar das diversas vantagens reportadas na literatura relacionadas ao uso de TiO_2 e ZnO , óxidos simples como esses contêm cátions do tipo d^0 e d^{10} (Ti^{4+} e Zn^{2+}) e suas bandas de valência e condução são essencialmente formadas por O-2p e metal-d ou orbitais sp. Essa estrutura eletrônica forma bandas proibidas, que combinadas, geralmente resultam na região UV (Hong e Chen, 2014). Nesse caso, o uso da energia solar como uma fonte nos processos fotocatalíticos é limitado, pois da radiação solar que chega à superfície terrestre, apenas de 3 a 4% são emitidos na região do UV (Spasiano *et al.*, 2015).

Inúmeras modificações na estrutura desses compostos foram propostas com o objetivo de aumentar a absorção em luz visível, por exemplo, a dopagem, a sensitização e o acoplamento (Pelaez *et al.*, 2012; Ibhaddon e Fitzpatrick, 2013; Dong *et al.*, 2015). Contudo, outra abordagem seria a exploração por novos materiais que sejam capazes de absorver na região de luz visível e que apresentem atividades fotocatalíticas apropriadas. A absorção da luz visível deve ser maior nesses materiais do que nos semicondutores modificados, devido a uma baixa densidade intrínseca dos estados que induzem a absorção nessa região (Hong e Chen, 2014).

Óxidos binários dos metais de transição com configuração d^n absorvem na luz visível, como Fe_2O_3 (2 eV) e Co_3O_4 (1,3 eV). Da mesma forma, óxidos de metais pós-transição com orbitais s ocupados também apresentam baixas bandas proibidas, como PbO (2,1 eV), SnO (2,4 eV) e Bi_2O_3 (2,5 eV). No entanto, no primeiro caso, o transporte das cargas fotogeradas é limitado devido à baixa condutividade polarônica. Já no segundo caso, semicondutores de bandas proibidas indiretas são gerados, as quais não são favoráveis para os processos fotocatalíticos (Hong e Chen, 2014).

Para superar essas desvantagens, é possível realizar a combinação de múltiplos cátions de orbitais externos parcial ou completamente preenchidos para formar camadas de valência de orbitais superiores, como a hibridização de O-2p e Bi-6s (Walsh *et al.*, 2009). Nesse contexto, aparecem os fotocatalisadores à base de bismuto, os quais estão entre os materiais ativos na luz visível mais explorados nos últimos anos.

2.2.2 Síntese de fotocatalisadores à base de bismuto

O bismuto é um metal relativamente raro encontrado na crosta terrestre na mesma proporção da prata. Mais de 8000 toneladas métricas de bismuto são

produzidas no mundo anualmente, sendo a China o país de maior relevância na produção desse material (Jonmaire, 2015). Os minerais mais comuns de bismuto na natureza são o óxido de bismuto (Bi_2O_3) e sulfeto de bismuto (Bi_2S_3). Eles são comumente obtidos como um subproduto da mineração de cobre, chumbo e estanho, e por isso o bismuto é um metal raro relativamente barato (Mohan, 2010; Jonmaire, 2015).

As partículas semicondutoras de bismuto podem ser sintetizadas por diversos métodos, como pelo hidro/solvotérmico, sol-gel, reação em estado sólido, coprecipitação, evaporação térmica, plasma, deposição por vapor, deposição por laser pulsado e pulverização catódica. Dentre os métodos citados, o método hidro/solvotérmico é o mais predominante na literatura, devido principalmente ao baixo custo, à simplicidade técnica e às baixas temperaturas de reação (Mera *et al.*, 2014). Os cátions geralmente empregados para a síntese são o vanadato (BiVO_4), o tungstato (Bi_2WO_6 , $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$), o molibdato (Bi_2MoO_6 , $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) e os oxi-halogenetos (BiOX , onde $\text{X}=\text{F}$, Cl , I).

Os oxi-halogenetos de bismuto (BiOX) são de grande importância devido a suas propriedades óticas, aplicações industriais promissoras e propriedades fotocatalíticas nas regiões UV e visível, dependendo do halogênio utilizado (Fresno, 2013; Li *et al.*, 2014; Lin, L. *et al.*, 2014). Os oxi-halogenetos de bismuto podem ser facilmente obtidos através de procedimentos químicos padronizados. A precipitação de soluções contendo Bi^{3+} e os halogêneos correspondentes geram o composto de BiOX desejado, com ou sem tratamento de cristalização (Fresno, 2013). Todos os compostos de BiOX apresentam estrutura cristalina tetragonal, caracterizada por placas de Bi_2O_2 intercaladas por placas duplas de átomos de halogênio (Zhang *et al.*, 2008; Di Paola *et al.*, 2012).

Em compostos de BiOX , a banda de valência diminui com o aumento do raio atômico de X (Cao *et al.*, 2014). Com isso, o composto de iodeto de bismuto (BiOI) é o que possui a menor banda proibida e, portanto, um grande potencial para colher a maior porção da luz solar para reações fotocatalíticas (Di Paola *et al.*, 2012; Fresno, 2013). Esse composto já foi aplicado em solução e exposto à radiação solar ou visível na oxidação de metais (Hu *et al.*, 2014) e na degradação de corantes (Wang *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2008; Lei *et al.*, 2010; Cao *et al.*, 2011; Lin, X. *et al.*, 2014; Ribeiro *et al.*, 2019), de fenóis (Xiao e Zhang, 2010; Li *et al.*, 2011), de fármacos (Hao *et al.*,

2012; Lin, X. *et al.*, 2014; Ahern *et al.*, 2015; Ribeiro *et al.*, 2019) e de outros compostos (Zhang, X. *et al.*, 2013; Mera *et al.*, 2014).

Nesses trabalhos, o BiOI foi sintetizado majoritariamente pelo método solvotérmico e com uso do precursor $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Porém, mesmo com similaridades na preparação, diferentes parâmetros de síntese foram utilizados, como diversos solventes, a adição de surfactantes e agentes de forma, ou, ainda, o emprego de variadas temperaturas, tempos de síntese ou pH do meio reacional. Essas diferenças geram efeitos na partícula formada, como tamanho e formato, na área específica, volume de poros, energia de banda proibida, entre outros. Em termos de comparação com os fotocatalisadores comerciais mencionados anteriormente, destaca-se a referência de preparação utilizada neste trabalho (Ribeiro *et al.*, 2019), em que algumas informações sobre o fotocatalisador BiOI preparado pelo método solvotérmico, em solvente etilenoglicol e com polivinilpirrolidona (PVP) como agente de forma, estão expostas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Características do fotocatalisador BiOI-Solvotérmico

Informação	Valor	Unidade
Área específica	47,5	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
Diâmetro médio dos cristalitos	7,3	nm
Tamanho de partícula	2-4	μm

Fonte: Ribeiro *et al.* (2019).

2.3 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE SEMICONDUTORES

Os materiais híbridos constituídos por partículas orgânicas e inorgânicas, sobretudo em dimensão nanométrica, representam uma nova classe de materiais que exibem desempenho melhorado em comparação com seus materiais de origem. Eles são capazes de combinar as propriedades singulares de componentes orgânicos e inorgânicos num único material, mesmo em quantidades pequenas de carga (<10%*m/m*), com aplicações em fotocatalise, antibacterianas, eletrônicas e biomédicas (Charpentier *et al.*, 2012; Hong e Chen, 2014).

A incorporação de cargas inorgânicas em polímeros pode gerar materiais que apresentam maior resistência mecânica, maior estabilidade térmica ou com propriedades óticas, magnéticas ou elétricas superiores (Petronella *et al.*, 2017). Essas propriedades dependem do composto orgânico a ser utilizado, no caso o polímero, e da partícula a ser incorporada, incluindo seu tamanho, formato,

concentração e interação com a matriz polimérica, sendo a última uma limitação da aplicação dessa classe de compósitos (Hong e Chen, 2014). Cabe mencionar que as cargas que têm dimensões nanométricas (1-500 nm) possuem uma área superficial elevada, promovendo melhor dispersão na matriz polimérica, e por isso é observada uma melhoria das propriedades físicas do compósito, já que estas dependem intrinsecamente da homogeneidade do material (Petronella *et al.*, 2017).

Em suma, na síntese de compósitos poliméricos de partículas inorgânicas, procura-se uma distribuição uniforme das cargas na matriz polimérica e uma boa adesão na interface entre os componentes, e ambas podem ser profundamente impactadas pelos métodos de preparação.

2.3.1 Métodos de preparação

Há três métodos geralmente empregados na preparação de compósitos poliméricos de óxidos metálicos e/ou semicondutores: mistura em solução, mistura por fusão e preparação *in situ* (Haldorai e Shim, 2014; Hong e Chen, 2014; Kango *et al.*, 2014).

2.3.1.1 Mistura em solução

O método de mistura em solução é amplamente empregado, inclusive em escala industrial, na fabricação de membranas poliméricas devido à sua alta confiabilidade e viabilidade econômica (Remanan *et al.*, 2018). Aliás, a maioria das membranas poliméricas comerciais são produzidas por essa técnica (Ulbricht e Susanto, 2011). Com base na forma em que o polímero é solidificado, o método de separação pode ser dividido em quatro técnicas: *Temperature-Induced Phase Separation* (TIPS), *Non-solvent Induced Phase Separation* (NIPS), *Vapor-Induced Phase Separation* (VIPS) e *Evaporation Induced Phase Separation* (EIPS) (Ulbricht e Susanto, 2011; Hołda e Vankelecom, 2015).

Os métodos de remoção do solvente têm grande influência na morfologia do compósito que será formado. As técnicas de TIPS e NIPS são as mais utilizadas por terem um tempo de residência curto na separação de fases (Ulbricht e Susanto, 2011). Além disso, o processo de separação ocorre de determinada forma dependendo das

condições do processo utilizadas e, com isso, a formação das mais variadas morfologias pode ser controlada (Hołda e Vankelecom, 2015).

A separação de fases pela técnica TIPS ocorre quando a solução homogênea é transformada em um sistema de duas fases através da dissipação da energia térmica, ou seja, pelo resfriamento da mistura em solução (Remanan *et al.*, 2018). Caso a separação de fases ocorra também pela evaporação do solvente, então a técnica é classificada como EIPS. Esses métodos são de grande valor para a formação de filmes de poliolefinas, como PP e PE, porque são adequados aos polímeros que não podem ser facilmente processados pelo NIPS devido à ausência de combinação do par solvente/não solvente apropriada. O mecanismo de formação do filme por esses métodos é mais complexo, pois a cristalização ocorre de forma simultânea à solidificação do filme e tem grande importância na morfologia formada (Ulbricht e Susanto, 2011).

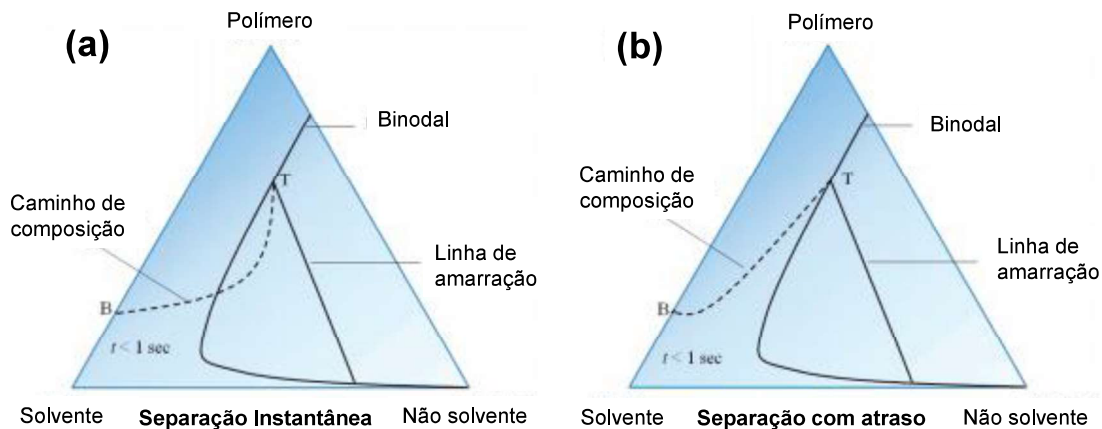
O método NIPS, também chamado de precipitação por imersão, é o mais amplamente utilizado na preparação comercial de membranas porosas (Buonomenna *et al.*, 2011; Ulbricht e Susanto, 2011; Hołda e Vankelecom, 2015). Esse método ocorre em quatro etapas: mistura em solução, espalhamento em substrato apropriado, precipitação pela imersão em banho de não solvente e pós-tratamentos, como lavagem, secagem e recozimento (Ulbricht e Susanto, 2011). A formação do filme ocorre pela perturbação gerada pelo contato entre o não solvente e o solvente presente na mistura em solução, o que promove a separação das fases: uma fase com a maior concentração de polímero e responsável pela formação do filme polimérico, e outra fase com menor concentração de polímero, que leva à formação de poros na matriz polimérica sólida (Hołda e Vankelecom, 2015).

O mecanismo termodinâmico da separação é representado pelo diagrama ternário de fases (Figura 2.8). Além dos aspectos termodinâmicos, o ponto de partida e a taxa de precipitação, representados pelo caminho de concentração percorrido no diagrama, determinam a estrutura porosa. De forma geral, há duas classificações de mecanismo: instantâneo e com atraso. O mecanismo instantâneo é o que pode produzir filmes com maior tamanho e quantidade de poros assimétricos (Buonomenna *et al.*, 2011; Hołda e Vankelecom, 2015).

Conforme mencionado anteriormente, as variáveis de processo que determinam esse mecanismo podem ser exploradas com o objetivo de controlar a morfologia; por exemplo, as características da mistura em solução, a interação

solvente/não solvente, as características do banho de coagulação, o uso de aditivos e a exposição ao ambiente antes da precipitação (Ulbricht e Susanto, 2011; Hołda e Vankelecom, 2015). Essas variáveis de preparação impactam diretamente o tamanho, quantidade e formato de poros do material formado. Em alguns trabalhos (Zhang *et al.*, 2012; Martins *et al.*, 2016; Nor *et al.*, 2016), o aumento da porosidade foi relacionado ao aumento da área superficial de fotocatalisador exposta e, com isso, da atividade fotocatalítica. Por esse motivo, essas variáveis serão mais bem discutidas no tópico 2.4.

Figura 2.8 – Representação no diagrama ternário de fases dos caminhos de composição na separação de fases pelo método NIPS pelos mecanismos (a) instantâneo e (b) com atraso



Fonte: Guillen *et al.* (2011), tradução e modificação nossas.

A preparação do compósito é realizada de maneira muito similar à consolidada na área de tecnologia de membranas. O polímero é dissolvido em um solvente e as partículas inorgânicas são adicionadas, ou vice-versa, então a mistura é deixada em agitação magnética, refluxo ou ultrassom, até se alcançar uma suspensão uniforme. Os compósitos são obtidos ao remover o solvente pelas técnicas acima descritas. Os benefícios desse método consistem na intensa agitação que promove uma boa dispersão das partículas inorgânicas (Haldorai e Shim, 2014).

2.3.1.2 Mistura por fusão

O método de mistura por fusão, ou de moldagem térmica (TM), é uma das formas mais clássicas de preparação de compósitos e consiste na mistura direta das

partículas inorgânicas em uma matriz polimérica termoplástica fundida, na qual o processo ocorre em um equipamento específico, como uma extrusora (Haldorai e Shim, 2014; Kango *et al.*, 2014). Os pontos positivos desse método são a facilidade de processamento, a boa reprodutibilidade e as vantagens ambientais relacionadas à não utilização de solventes (Haldorai e Shim, 2014; Hong e Chen, 2014; Kango *et al.*, 2014).

As condições de síntese, como temperatura, rotação e tempo de processamento, impactam a dispersão das partículas, que tem efeito direto nas demais propriedades do material. Contudo, uma boa dispersão das partículas inorgânicas não é trivialmente alcançada por esse método devido à formação de ligações de Van der Waals e à tendência de gerar aglomerados de partículas inorgânicas (Hong e Chen, 2014; Kango *et al.*, 2014). A mistura por solução pode impedir ou minimizar essas limitações, porém, para aplicações industriais de compósitos, a mistura por fusão ainda é preferida por seu baixo custo e simplicidade para produção em grande escala (Haldorai e Shim, 2014).

Algumas das aplicações de compósitos poliméricos preparados pelo método de mistura por fusão incluem o aumento das propriedades piezoelétricas e dielétricas de compósitos de PVDF/CaCO₃/Montmorillonita (Jahan *et al.*, 2018) e LDPE/BiFeO₃ (Song *et al.*, 2016), da degradabilidade sob radiação UV de compósitos de LDPE/TiO₂ (Liang *et al.*, 2013), PLA/PHBV/TiO₂ (Mofokeng e Luyt, 2015) e PVC/TiO₂ (Sokhandani *et al.*, 2013), das propriedades mecânicas de Nylon 6/TiO₂ (Shayestehfar *et al.*, 2014) e PP/ZnO (Altan e Yildirim, 2012) e da propriedade antibacteriana de PEEK/PEI/TiO₂ (Díez-Pascual e Díez-Vicente, 2015) e HDPE/TiO₂, HDPE/ZnO, PP/TiO₂ e PP/ZnO (Altan e Yildirim, 2014). Alguns trabalhos encontrados se aproximam à aplicação da fotocatalise heterogênea como compósitos de LDPE/TiO₂ (Suwannahong *et al.*, 2013), PLA/TiO₂ (Tharasawatpipat *et al.*, 2015), PVDF/TiO₂ (Nor *et al.*, 2016) e PVDF/TiO₂/nanotubos de carbono de parede múltipla ácida (MWCNT) (Cheng e Pu, 2018).

2.3.1.3 Preparação *in situ*

Os processos mencionados anteriormente estão expostos a uma alta tendência de formação de aglomerados. A polimerização *in situ* foi desenvolvida como uma alternativa para essa limitação (Kango *et al.*, 2014). Esse processo baseia-se na

dispersão de partículas inorgânicas diretamente na solução do monômero e posterior polimerização do monômero por técnicas padronizadas (Haldorai e Shim, 2014). Em comparação com os outros métodos, este possui a vantagem de melhorar a compatibilidade do sistema e a dispersão das partículas, que conseqüentemente impactam as propriedades do material resultante (Hong e Chen, 2014).

A preparação *in situ* também pode ser realizada na perspectiva do fotocatalisador, ou seja, com a utilização de um polímero comercial solubilizado e obtenção da partícula inorgânica a partir da reação *in situ* de seus precursores, o que também é chamado de método sol-gel. Porém, do ponto de vista das partículas inorgânicas aplicadas à fotocatalise, alguns materiais, como o TiO_2 , podem necessitar de um pós-tratamento de calcinação para formar a estrutura cristalina responsável pela maior atividade fotocatalítica. Essa estrutura pode ser inviabilizada devido à presença do polímero, uma vez que as temperaturas de calcinação tendem a ser maiores que a resistência térmica do material polimérico.

Diversos trabalhos e estratégias de preparo *in situ* foram discutidos em detalhe no artigo de revisão de Li *et al.* (2017). Conforme os autores, o custo elevado de preparo, a baixa eficiência na formação de nanopartículas, a maior possibilidade de liberação de nanopartículas para o meio ambiente e a falta de estudos para validar a viabilidade econômica e ambiental dessa técnica são alguns dos fatores que devem ser tratados para permitir a utilização dessa tecnologia em maior escala.

As aplicações de compósitos poliméricos de semicondutores vêm crescendo a uma taxa rápida. Trabalhos referentes aos compósitos poliméricos de óxidos metálicos e semicondutores preparados por meio dos métodos discutidos podem ser facilmente encontrados na literatura em áreas que incluem membranas, sensores, aplicações ambientais e biomédicas, entre outros. Porém, é importante mencionar que poucos desses trabalhos estão voltados para os benefícios que a incorporação das partículas inorgânicas pode oferecer às propriedades fotocatalíticas.

2.3.2 Aplicação no processo de fotocatalise heterogênea

Os trabalhos relacionados aos compósitos poliméricos aplicados à fotocatalise heterogênea estão listados no **Apêndice A**. Para obter uma compreensão da relação entre os trabalhos, buscou-se estruturar um diagrama com os processos, polímeros e

fotocatalisadores que foram utilizados por esses autores (Figura 2.9). O tamanho das figuras geométricas representa aproximadamente a quantidade de trabalhos encontrados. Com exceção de alguns poucos trabalhos reportados na literatura, todos os filmes aplicados em fotocatalise heterogênea foram preparados com fotocatalisador TiO_2 comercial, sintetizado e/ou suas variações, como a dopagem, a preparação *core-shell* e a modificação química. Os demais polímeros representados em cinza claro foram encontrados em artigos que objetivavam a preparação de compósitos com TiO_2 para aplicação em tecnologia de membranas.

Um dado importante é a expressiva parcela de trabalhos que utilizam o PVDF, ou copolímeros como P(VDF-TrFE) e PVDF-HFP, como matriz polimérica para a formação de filmes aplicados à fotocatalise heterogênea, seja preparados por processo de deposição, NIPS, EIPS ou TM, ou ainda com fotocatalisadores à base de Ti, Ag e Zn. Esse foi o polímero que relacionou a maior quantidade de resultados com a fotocatalise como propósito do trabalho.

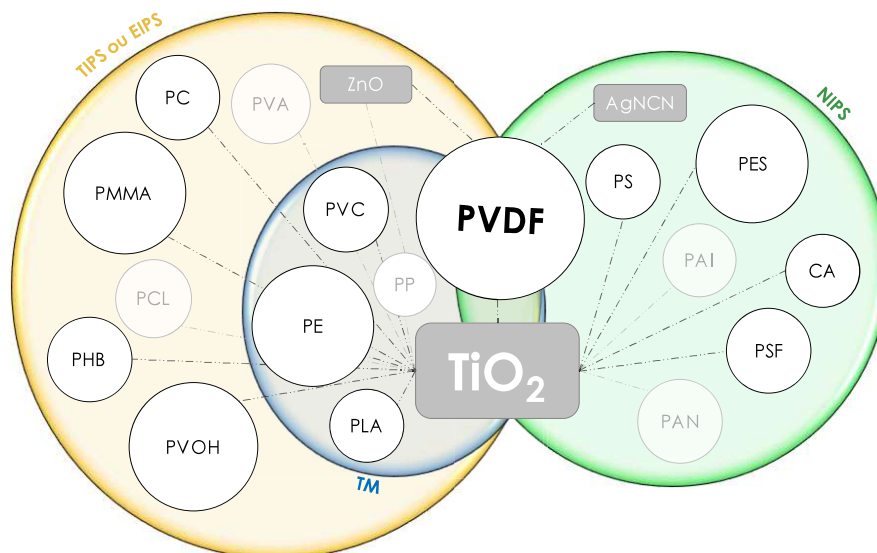
Polímeros fluorados, como o PVDF, apresentam resistência aos radicais oxidativos e elevada resistência à radiação UV, utilizada no caso dos compósitos com fotocatalisadores ativos nessa região do espectro (Alaoui *et al.*, 2009; Martins *et al.*, 2016; Teixeira *et al.*, 2016; Aoudjit *et al.*, 2018). O tamanho dos poros pode ser facilmente controlado no preparo do filme desse material (Martins *et al.*, 2016; Meng *et al.*, 2016). Ademais, o PVDF tem sido historicamente utilizado em uma série de aplicações, como membranas, separação de cargas em baterias e geração de energia (Ning *et al.*, 2016). Como é possível perceber também, esse é o único polímero que foi processado com sucesso em todos os métodos de preparação de compósitos poliméricos. Essas características justificam a grande utilização do PVDF.

Um percentual de 48% dos trabalhos realizados na área utilizou o método EIPS para formação das membranas. Apesar disso, conforme já descrito na literatura e observado também nos materiais relatados por esses autores, a estrutura formada geralmente é menos porosa que os processos via NIPS (Magalhães *et al.*, 2011). Além disso, em escala de laboratório, os métodos TIPS e EIPS parecem ser mais simples, porém, em escala industrial, o método NIPS é o mais amplamente utilizado.

Os trabalhos publicados com preparação por TM são menos expressivos. Algumas justificativas para a menor utilização desse método podem ser especuladas, como a maior complexidade de equipamentos em escala de laboratório, maior quantidade de material necessário para as avaliações, método historicamente menos

utilizado para a preparação de membranas e materiais resultantes possivelmente menos porosos. Porém, conforme mencionado anteriormente, esse método é amplamente utilizado na fabricação de outros materiais compósitos, possui um relativo baixo custo e é mais sustentável que os demais métodos de mistura.

Figura 2.9 – Relação entre os trabalhos sobre compósitos poliméricos aplicados à fotocatalise heterogênea.



Fonte: a autora.

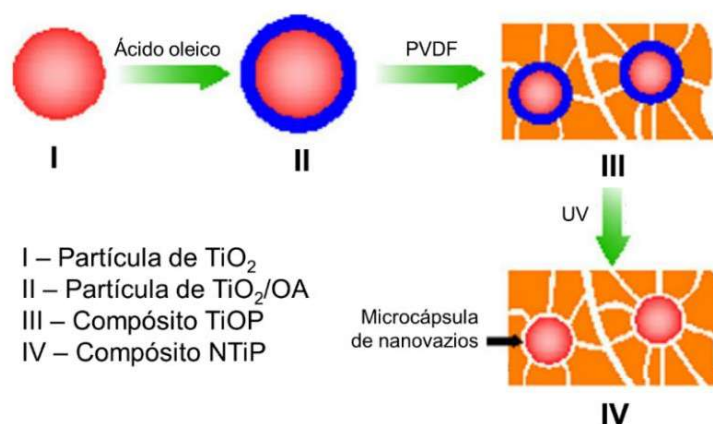
A comparação dos resultados da atividade fotocatalítica entre os materiais preparados é complexa, visto que os testes fotocatalíticos não são realizados de forma padronizada e que fatores como fonte e intensidade da irradiação, concentrações de fotocatalisador e molécula-alvo, recalcitrância da molécula-alvo, geometria do reator, intensidade de agitação, pH e volume reacional possuem um papel significativo nessa avaliação. Salienta-se que essas condições do processo não são objetos de estudo deste trabalho e, por isso, não serão discutidos nesta seção, mesmo que alguns dos trabalhos da literatura os tenham explorado. Uma avaliação mais assertiva pode ser realizada a partir dos comparativos entre os materiais testados nas mesmas condições em cada artigo.

Os autores Martins *et al.* (2016) utilizaram zeólitas de NaY em compósitos de P(VDF-TrFE) e TiO_2 com o objetivo de aumentar a hidrofiliabilidade do filme e, com isso, a afinidade do filme polimérico com o contaminante. O filme com 8% de TiO_2 e 5% de NaY apresentou o melhor resultado no teste fotocatalítico, explicado pelo aumento da hidrofiliabilidade e da porosidade causado pela inclusão da zeólita.

O momento em que o fotocatalisador é adicionado à mistura em solução foi avaliado por Sridewi *et al.* (2011) em compósitos de P(3HB)/TiO₂. Os autores avaliaram a colocação da nanopartícula antes e depois da solubilização do polímero. No primeiro caso, foi verificada uma menor formação de aglomerados e, por isso, a atividade fotocatalítica foi significativamente maior. Pela análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), os autores também demonstraram qualitativamente que havia uma maior quantidade de nanopartículas na superfície da amostra preparada pelo primeiro método, o que pode ter contribuído para a melhoria da atividade fotocatalítica.

O uso de pré e pós-tratamentos no fotocatalisador ou no compósito já formado, respectivamente, também foi investigado. Um pré-tratamento do fotocatalisador TiO₂ foi realizado com ácido oleico (OA) no trabalho de Zhang *et al.* (2012). O objetivo dos autores foi que, após a irradiação UV, um espaço vazio entre o fotocatalisador e a matriz polimérica fosse gerado, conforme ilustrado na Figura 2.10. Os compósitos preparados apresentaram maior porosidade e atividade fotocatalítica em comparação com os materiais preparados sem OA.

Figura 2.10 – Representação esquemática da preparação dos compósitos de PVDF/TiO₂/OA



Fonte: Zhang *et al.* (2012), tradução nossa.

Em um trabalho similar, Zhang e Zhu (2015) acrescentaram uma cápsula de SiO₂ ao fotocatalisador TiO₂, objetivando a proteção do polímero, para aumentar assim a resistência ao processo de fotocatalise. Contudo, não foi observada uma alta atividade fotocatalítica, possivelmente relacionada ao tamanho dos canais formados na cápsula de SiO₂. Com o objetivo de aumentar a transferência de massa, Zhang, S *et al.* (2015) avaliaram a inclusão de Zr_xSi_{1-x}O₂ ao invés de SiO₂, em uma estratégia

para aumentar o tamanho dos canais da cápsula do fotocatalisador. De fato, o novo material apresentou canais maiores e uma maior atividade fotocatalítica em relação ao encapsulamento em SiO₂.

A modificação do fotocatalisador com MWCNT foi proposta por Cheng *et al.* (2018) para aumentar a transferência de elétrons entre partículas de TiO₂. A preparação de filmes de PVDF/TiO₂/MWCNT pelo método de TM resultou em compósitos com maior atividade fotocatalítica do que o próprio fotocatalisador comercial TiO₂-anatase em suspensão nas condições testadas.

A aplicação da matriz polimérica compósita em suportes também já foi avaliada. No trabalho de Zhang, J *et al.* (2013), suportes em formato de favo de mel feito de cordierita foram recobertos com PVOH/TiO₂ e calcinados a 180°C. O material preparado apresentou maior eficiência fotocatalítica em radiação visível do que o material preparado sem o polímero e foi capaz de resistir aos oito ciclos avaliados sem perda significativa de atividade. A boa resistência foi atribuída à formação de uma ligação de oxigênio entre o Ti e o polímero, sendo que este atuou como um ligante, aumentando a adesão do fotocatalisador ao suporte.

A preparação de compósitos de PVDF-HFP/TiO₂-Ag pelos processos EIPS e *electrospinning* também já foi realizada pelos autores Salazar *et al.* (2020). Os autores verificaram que, para ambos os métodos, a inclusão de Ag e o aumento de massa de fotocatalisador aprimoraram a atividade fotocatalítica, gerando compósitos ativos e estáveis por até três ciclos. Além disso, as amostras preparadas pelo método EIPS apresentaram eficiência superior ao *electrospinning* e diferenças significativas na cristalinidade e morfologia dos compósitos foram observadas.

A variável concentração de fotocatalisador foi amplamente estudada no processo de separação de fases (Damodar *et al.*, 2009; Wittmar *et al.*, 2015; Benhabiles *et al.*, 2016; Martins *et al.*, 2016; Teixeira *et al.*, 2016; Hir *et al.*, 2017; Hoseini *et al.*, 2017; Wang, S. *et al.*, 2017; Mallakpour e Shamsaddinimotlagh, 2018; Malesic-Eleftheriadou *et al.*, 2019; Salazar *et al.*, 2020). Os autores relataram que, com o aumento na concentração de fotocatalisador, houve também um aumento na eficiência fotocatalítica em relação à fotólise ou à matriz polimérica sem o fotocatalisador, e que, em quase todos os casos, chegou-se a um limite de concentração em que ela se mantinha constante ou era reduzida. A explicação mais reportada para esse comportamento é que, com o aumento da quantidade de fotocatalisador, ocorre a formação de aglomerados, os quais reduzem a área

superficial exposta à radiação, essencial para a efetividade do processo fotocatalítico. Ademais, compósitos com uma massa excedente de fotocatalisador são constantemente menos estáveis nos ensaios de ciclos (Malesic-Eleftheriadou *et al.*, 2019).

Resultados similares foram obtidos pelo método de TM (Suwannahong *et al.*, 2013; Tharasawatpipat *et al.*, 2015; Cheng e Pu, 2018). Suwannahong *et al.* (2013) prepararam compósitos de LDPE/TiO₂ e avaliaram a concentração do fotocatalisador de 10-50%*m/m*. O melhor resultado na degradação fotocatalítica de tolueno em meio gasoso foi obtido com o compósito com 15%*m/m* de TiO₂, o qual também apresentou a maior área superficial específica, comprovando-se assim a formação de aglomerados a partir dessa concentração. Todavia, é importante reconhecer que não somente a quantidade de fotocatalisador, mas também o processo de mistura e de separação de fases podem impactar drasticamente a morfologia do material formado dependendo das condições do processo utilizadas. Por sua vez, a morfologia resultante também tem grande impacto nas propriedades desse material, por isso acredita-se que para a fotocatalise esses efeitos também sejam significativos.

No caso do método NIPS, a inclusão do fotocatalisador no sistema ternário (polímero/solvente/não solvente) de separação de fases que ocorre no banho de coagulação pode gerar dois efeitos opostos na morfologia. Com a inclusão de partículas de natureza hidrofílica, a velocidade de interdifusão de água-solvente cresce, o que geraria um aumento na quantidade e tamanho de poros (Damodar *et al.*, 2009). Há indícios de que a maior porosidade esteja relacionada a alguns aspectos como a maior rugosidade e, portanto, maior hidrofiliabilidade (Hir *et al.*, 2017; Koysuren e Koysuren, 2017), maior transferência de fótons no interior do compósito (Zhang, S. *et al.*, 2015) e maior área superficial exposta de catalisador. Porém, o segundo efeito é que, à medida que o solvente é removido, as partículas de TiO₂ permanecem nos poros e os obstruem. Esse último é mais afetado pela formação de aglomerados. Devido à ocorrência em paralelo desses dois fenômenos, as diferentes estruturas formadas são difíceis de prever quando nanopartículas são adicionadas. O limite verificado pelos autores supracitados é, possivelmente, um balanço entre esses dois fatores, e, por isso, cada trabalho reporta uma diferente concentração que leva à máxima eficiência fotocatalítica.

Os resultados mais promissores estão relacionados ao baixo encapsulamento das partículas, em especial a uma maior porosidade ou tamanho de poros dos

materiais. Em busca de um aumento na quantidade e tamanho de poros, estratégias amplamente discutidas na área de tecnologia de membranas podem ser adotadas. Algumas delas serão abordadas no tópico a seguir.

2.4 INFLUÊNCIA DA PREPARAÇÃO NA MORFOLOGIA

Neste tópico, as principais variáveis do processo de preparação de membranas por NIPS serão discutidas com base nos artigos já publicados na área de tecnologia de membranas que relacionam as variáveis de processo aos efeitos gerados na morfologia do material. As publicações referentes à imobilização do fotocatalisador, quando da discussão da variável em questão, também serão mencionadas.

2.4.1 Matriz polimérica

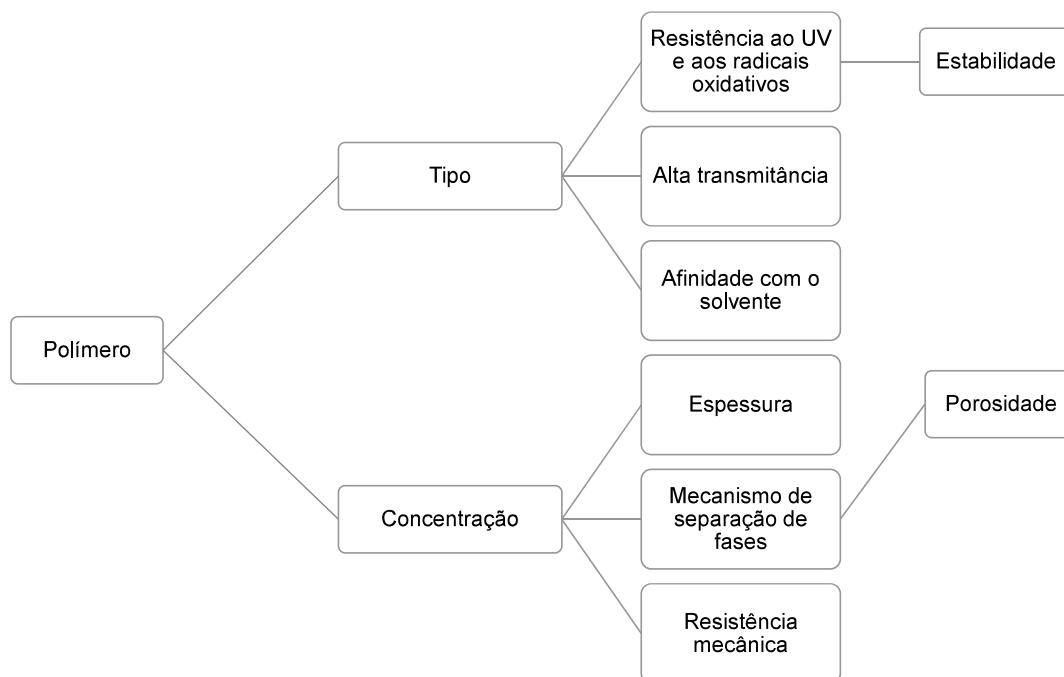
Uma representação do impacto esperado pelo uso do polímero é apresentada na Figura 2.11. A concentração de polímero determina a porosidade da membrana, de forma que, quanto maior a concentração, menores serão a porosidade e o tamanho de poros, porém maior a espessura resultante da camada superficial. A maior concentração de polímero pode impedir a formação de macrovazios, resultando em estruturas esponjosas mais homogêneas e estáveis (Ulbricht e Susanto, 2011). Esse efeito é consequência do processo mais lento de separação de fases (Holida e Vankelecom, 2015).

Zhang e Zhu (2015) estudaram a imobilização de partículas de SiO_2 casca/vazio/núcleo de TiO_2 em policarbonato (PC) para uso em fotocatalise heterogênea. Em ensaio preliminar, verificaram a quantidade de polímero e a proporção fotocatalisador/polímero (F:P) a partir da porosidade e da propriedade mecânica. Os autores concluíram que abaixo de 13% de concentração de polímero, as propriedades mecânicas são drasticamente reduzidas e que acima de 13% há uma redução considerável da porosidade. Então, eles utilizaram essa concentração de polímero para as demais etapas. Com relação à proporção fotocatalisador/polímero, os autores verificaram que a maior porosidade é atingida na proporção 1:1.

Zhang, S. *et al.* (2015) também avaliaram a porosidade, propriedade mecânica e transmitância do polímero PVDF e concluíram que em uma concentração de 10% o

material apresenta porosidade, transmitância e resistência a tensão apropriadas para o uso em fotocatalise.

Figura 2.11 – Impacto esperado pelo uso do polímero



Fonte: a autora.

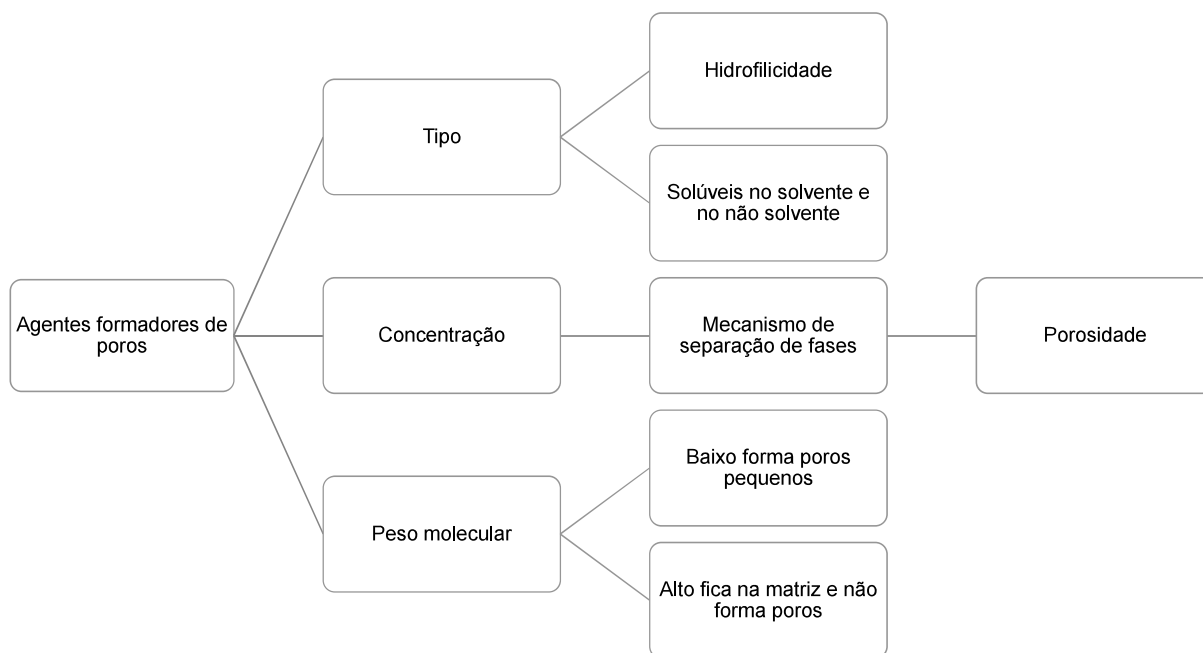
2.4.2 Agente formador de poros

Aditivos podem ser acrescentados à mistura em solução com o propósito de aumentar ou reduzir a formação de macrovazios, e uma representação do impacto esperado dessa variável foi incluída na Figura 2.12. Alguns exemplos desses reagentes são o glicerol, os álcoois, os dióis, os ácidos dicarboxílicos, o PVP e o polietilenoglicol (PEG) (Holda e Vankelecom, 2015). A presença do PVP, de natureza hidrofílica, resulta também em uma maior taxa de precipitação da membrana no banho de coagulação, reduz a estabilidade termodinâmica do filme fundido e, com isso, aumenta a porosidade e tamanho de poros da membrana (Remanan *et al.*, 2018).

Ning *et al.* (2016) prepararam compósitos por *electrospinning*, impregnando o fotocatalisador pelo método de mistura e deposição, e avaliaram a massa molar do agente de poros, utilizado para aumentar a rugosidade e com isso a área disponível para ancoragem do fotocatalisador. Os autores afirmam que se a massa molar for baixa, os poros formados serão pequenos, ao passo que, se for muito grande, as

cadeiras poliméricas do agente formador de poros não conseguirão ser expelidas da matriz polimérica no banho de coagulação. Com isso, os pesquisadores concluíram que a maior área superficial foi obtida através do uso de uma massa molar intermediária, como o PEG de massa molar média, em massa, de 6000 g mol^{-1} .

Figura 2.12 – Impacto esperado pelo uso do agente formador de poros



Fonte: a autora.

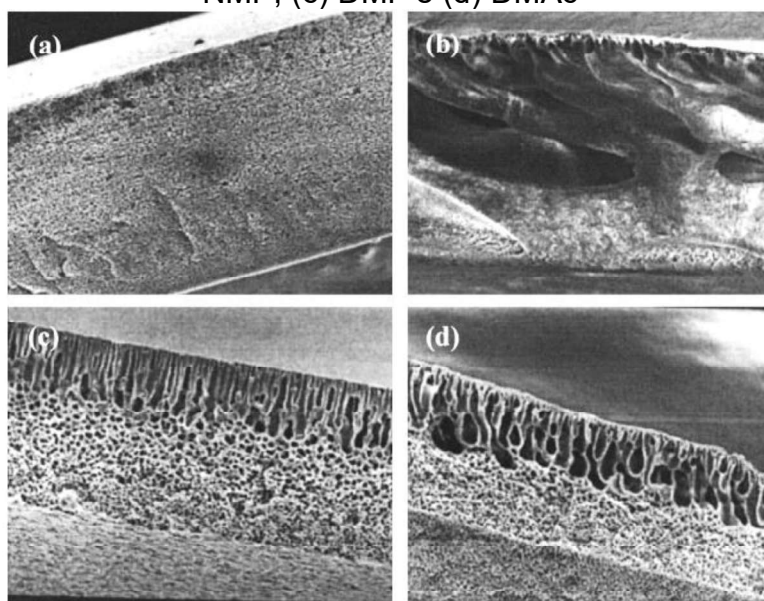
2.4.3 Solvente e Não Solvente

Para a solubilização do polímero, um solvente apropriado deve ser escolhido. A forte interação entre o polímero e solvente é inversamente proporcional à facilidade de precipitação pelo não solvente, isto é, caso a interação seja alta, mais lento será o processo de separação e filmes menos porosos deverão ser formados (Ulbricht e Susanto, 2011). Com base nos parâmetros de solubilidade de Hansen, Bottino e colaboradores (1988) realizaram um estudo da solubilidade e da viscosidade de uma mistura de PVDF com 46 solventes. No entanto, destes, apenas 8 foram capazes de dissolver o polímero e resultaram em estruturas morfológicas distintas, e isso comprovou, já nessa época, que a formação da membrana é governada também pelo fator cinético, além das propriedades termodinâmicas (Bottino *et al.*, 1988; Bottino *et al.*, 1991). Destes, os solventes N-metil-2-pirrolidona (NMP), N,N-Dimetilformamida (DMF), N,N-Dimetilacetamida (DMAc) e Dimetilsulfóxido (DMSO) foram os mais

utilizados em trabalhos posteriores, por serem solventes fortes e com alto ponto de ebulição (Liu *et al.*, 2011).

Além disso, em outro trabalho, Yeow *et al.* (2004) avaliaram a morfologia das membranas formadas por diferentes solventes, conforme ilustrado na Figura 2.13. Em uma análise comparativa preliminar entre solventes como 2,2,6,6-Tetrametilpiperidina (TMP), NMP, DMF e DMAc, os autores concluíram que o solvente DMAc apresentou o mais forte poder solvente para o PVDF.

Figura 2.13 – Morfologias formadas pelo uso de diferentes solventes (a) TMP, (b) NMP, (c) DMF e (d) DMAc



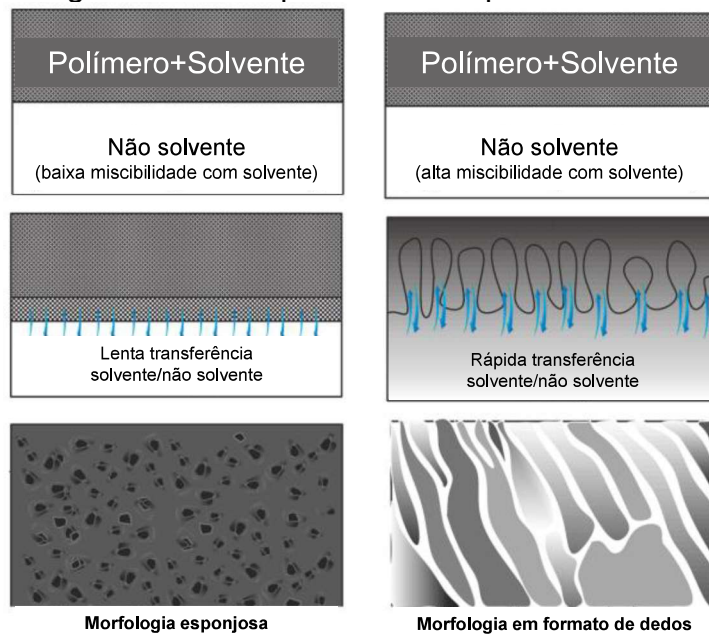
Fonte: Yeow *et al.* (2004), modificação de Liu *et al.* (2011).

A escolha do par solvente/não solvente também é uma das principais variáveis a se considerar na separação de fases via NIPS. No caso de maior afinidade entre o solvente e o não solvente, o mecanismo instantâneo deve ocorrer; no entanto, a menor afinidade entre o solvente e o não solvente deve favorecer o mecanismo com atraso (El, 2015). Essa diferença está esquematizada na Figura 2.14. Solventes apróticos polares com alto parâmetro de solubilidade de Hansen, como NMP, DMF, DMAc e DMSO, devem ser utilizados para precipitação instantânea em imersão de água, enquanto solventes como Tetraidrofurano (THF) e acetona devem ser preferidos para a formação de membranas por precipitação com atraso (Ulbricht e Susanto, 2011).

Em outro trabalho, Buonomenna *et al.* (2007) avaliaram a influência do uso de diferentes não solventes com afinidade, miscibilidade e volume molar distintos. Os autores relatam que o uso do par DMAc/Água induziu a precipitação instantânea,

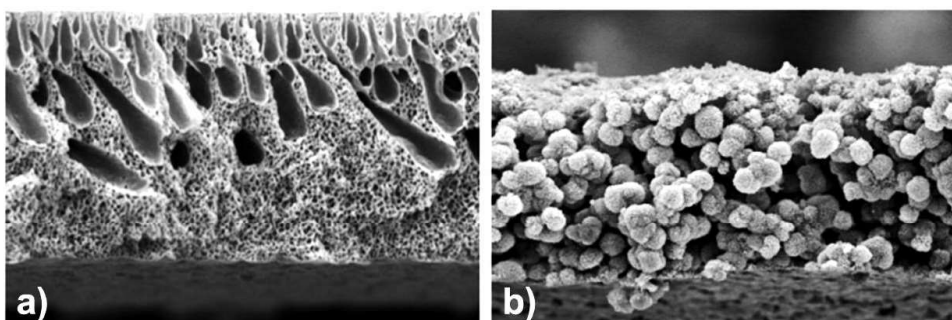
formando membranas com maior quantidade de macrovazios. O uso de outros não solventes, como o 1-octanol, formou filmes por precipitação com atraso de morfologia diferenciada, em formato de esferas e com menos poros, observada por MEV (Figura 2.15). A maior miscibilidade do não solvente água com o solvente DMAc levou a uma separação de fases mais rápida e, com isso, a morfologia resultante lembrou o formato de dedos e macrovazios.

Figura 2.14 – Morfologias causadas por diferentes processos de separação de fases



Fonte: Guillen *et al.* (2011), tradução nossa.

Figura 2.15 – Imagens de MEV da seção transversal dos filmes de PVDF precipitados em não solvente (a) água e (b) 1-octanol.



Fonte: Buonomenna *et al.* (2011), modificação nossa.

A mistura de solvente e não solvente na solução polimérica ou no banho de coagulação também pode ser uma estratégia para modificar a morfologia formada. À medida que se adiciona o solvente ao banho de coagulação, reduz-se o fluxo de solvente da mistura em solução para o banho, como consequência da diminuição do

gradiente de concentração do solvente. Isso desacelera o processo de separação de fases e pode servir de estratégia para que o mecanismo passe de instantâneo para com atraso (Guillen *et al.*, 2011). Em contrapartida, o acréscimo de pequenas concentrações de não solvente à composição da mistura pode favorecer o mecanismo instantâneo (El, 2015). Essa concentração deve ser pequena o suficiente para que não haja a precipitação prematura do polímero.

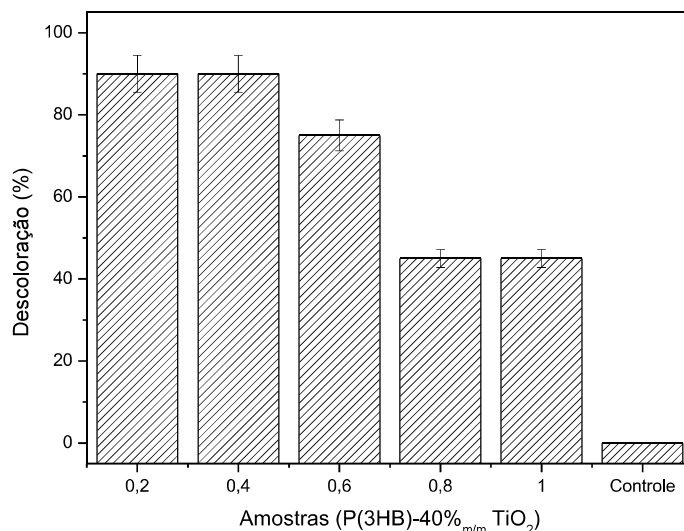
2.4.4 Espessura

O efeito da espessura da membrana tem sido constantemente negligenciado ou considerado não importante (Hołda e Vankelecom, 2015). Porém, alguns estudos demonstraram que membranas com menor formação de macrovazios puderam ser obtidas por meio da redução da espessura úmida da membrana, isto é, alterando a estrutura para uma mais esponjosa (Azari *et al.*, 2010). Apesar de essa estrutura estar mais frequentemente relacionada ao mecanismo de precipitação, é possível que a forma em que o polímero é conformado, e suas consequentes tensões no processo de solidificação, também tenha influência na morfologia formada (Hołda e Vankelecom, 2015).

Para o processo de fotocatalise, há ainda a influência da transmitância da irradiação. Logicamente, quanto maior a espessura, menor a quantidade de irradiação que pode atravessar o filme e, com isso, proporcionalmente, uma menor superfície de fotocatalisador é irradiada, fazendo com que o processo por grama de fotocatalisador imobilizado seja menos eficiente.

Para avaliar o efeito da espessura na atividade fotocatalítica de compósitos de P(3HB)/TiO₂, os autores Sridewi *et al.* (2011) variaram a quantidade de polímero utilizada na preparação de 0,2 a 1,0 g. Conforme Figura 2.16, o aumento da concentração de polímero levou à redução na descoloração, decorrente, segundo os autores, do maior encapsulamento do fotocatalisador quando a espessura do compósito é aumentada. Porém, conforme visto anteriormente, a concentração do polímero possui efeito não somente na espessura mas também na morfologia do compósito formado e, portanto, esse efeito pode ter sido percebido não somente pela variação da espessura mas também pela redução da própria porosidade gerada pelo acréscimo de polímero.

Figura 2.16 – Efeito da espessura do compósito na descoloração fotocatalítica



Fonte: Sridewi *et al.* (2011), elaboração própria.

O efeito da espessura na propriedade fotocatalítica foi avaliado por Ren *et al.* (2015) em compósitos de PVOH/TiO₂. Diferentemente do resultado obtido pelo trabalho anterior, os autores observaram um leve aumento da atividade fotocatalítica, com a elevação da espessura de 40 a 80 μm . Como o polímero utilizado é hidrofílico, esse aumento foi justificado pelo maior grau de molhabilidade do polímero, o que pode influenciar a taxa de precipitação e resulta em um menor recobrimento do fotocatalisador.

Nesse contexto, supõe-se ser possível preparar compósitos poliméricos ativos para aplicação em fotocatalise heterogênea. Tendo em vista os aspectos observados neste levantamento de trabalhos publicados na área, verifica-se a necessidade de avaliar tanto os aspectos relacionados ao fotocatalisador e ao polímero quanto aos métodos de mistura, e conseqüentemente às variáveis de processo importantes para a preparação do compósito, por meio de uma detalhada análise dos seus respectivos efeitos na eficiência fotocatalítica, a qual também estará correlacionada à morfologia do material formado.

Capítulo 5 – Considerações finais

A primeira etapa desse trabalho buscou analisar a eficiência fotocatalítica e estabilidade de compósitos preparados com diferentes fotocatalisadores. Como resultado dessa etapa, os fotocatalisadores TiO_2 , ZnO e BiOI puderam ser imobilizados em matriz de PVDF com sucesso pelo método em solução. Houve preservação das suas fases cristalinas, como comprovado por DRX e pela presença das bandas características do PVDF na análise de FTIR-ATR. Além disso, as análises de FTIR-ATR e DRX não mostraram degradação aparente da matriz polimérica após os cinco ciclos fotocatalíticos. Entre esses fotocatalisadores, o compósito mais ativo e estável no ensaio de ciclos foi o PVDF/ ZnO . Este resultado pode ser atribuído a uma melhor distribuição das partículas inorgânicas na matriz polimérica, tanto pela morfologia observada qualitativamente por MEV quanto pelo aumento da resistência térmica observada pelo TGA. Adicionalmente, com o propósito de estudar as variáveis importantes no processo de imobilização, o ZnO provou-se um fotocatalisador reprodutível e confiável, adequado ao estudo.

O segundo objetivo específico desse trabalho foi abordado pela avaliação das condições de preparação de compósito de PVDF/ ZnO pela mistura em solução. Inicialmente, a influência das condições de preparação do filme compósito na eficiência fotocatalítica, na porosidade e na perda de massa foi avaliada pela exploração de fatores independentes no delineamento exploratório *Plackett Burman*. Verificou-se, preliminarmente, que, além da espessura úmida, as variáveis quantidade de polímero, de fotocatalisador e de agente formador de poros teriam o maior impacto nas respostas analisadas. Em paralelo, a alta temperatura de secagem e a inclusão do não solvente à mistura em solução foram prejudiciais. O tempo e a temperatura de mistura não foram significativos dentro da faixa explorada e, portanto, mantidos em 18 h e 60 °C.

Na sequência, no *Delineamento Composto Central Rotacional*, realizado de forma complementar, os fatores quantidade de polímero e espessura úmida foram os mais influentes nas variáveis de resposta analisadas. O aumento da quantidade de fotocatalisador a partir de 3 g não aumentou a atividade fotocatalítica, efeito justificado pela formação de aglomerados e obstrução dos poros. O uso do agente formador de poros não aumentou a eficiência fotocatalítica, porém, uma maior atividade pôde ser alcançada com menor quantidade de fotocatalisador, isto é, 2,25 g. Isso representa

uma redução de 25% da massa de fotocatalisador utilizada, o que poderia impactar diretamente no custo de preparação do compósito. Ainda, a eficiência por grama de fotocatalisador foi maior nas amostras em que o PVP foi utilizado. Com isso, filmes otimizados puderam ser preparados na condição de 2,25 g de polímero, 2,25 g de fotocatalisador, 8% $m/m_{polímero}$ de agente formador de poros e espessura úmida de 100 μm . Os resultados comprovaram uma melhora de 40% na eficiência fotocatalítica com relação ao material preparado a partir dos dados da literatura e de 186% em relação à fotólise.

Para a continuação desse trabalho, a mistura por fusão também foi avaliada, buscando-se um método mais ambientalmente correto e de maior escala para a preparação dos filmes compósitos fotocatalíticos. Relacionando-se aos resultados anteriores, os compósitos de PVDF/ZnO foram escolhidos para análise preliminar. Pelas análises de FTIR-ATR e DRX, provou-se que o PVDF comercial é composto predominantemente pelas fases α e β com vestígios da fase γ . Quando processado por fusão, houve uma tendência para a formação da fase α , enquanto para a mistura de alto cisalhamento, também foi observado um aumento na cristalinidade, devido à maior degradação da cadeia polimérica causada pela aplicação de forças mecânicas mais intensas. Para a mistura em solução, uma estrutura mais amorfa foi formada, com predominância da fase cristalina menos densa, isto é, α . A inclusão de nanopartículas levou à coexistência das fases α e β em todas as amostras. A aplicação de irradiação UV causou pouca ou nenhuma alteração nos materiais processados por fusão, mas promoveu mudanças significativas para as amostras em solução, provavelmente devido à sua menor cristalinidade antes da irradiação UV.

Entre os compósitos, as amostras preparadas com 50% em peso de fotocatalisador foram eficazes na descoloração do azul de metileno e apresentaram atividade fotocatalítica superficial, verificada com ajuda de uma tinta fotocatalítica de resazurina. Melhores resultados foram obtidos pela preparação com baixo cisalhamento, ao invés do alto cisalhamento, devido ao menor encapsulamento do fotocatalisador, observado pela maior intensidade dos picos característicos do fotocatalisador no DRX e, qualitativamente, pela análise de MEV. Comparativamente, os compósitos preparados pelo método de mistura em solução formaram materiais de porosidade e eficiência fotocatalítica significativamente mais altas. Apesar dos esforços na preparação dos filmes por mistura em fusão, as diversas dificuldades encontradas no processamento do PVDF mostraram que esse não é adequado para

preparação de compósitos fotocatalíticos, e, portanto, o método em solução foi preferido para preparação de compósitos poliméricos fotocatalíticos.

Como sugestão para trabalhos futuros, recomenda-se o uso de outras matrizes poliméricas que sejam apropriadas para processamentos térmicos, como a extrusão de filmes balão ou tubular, objetivando espessuras mais finas (<25 μm). A exemplo disso, matrizes de LDPE e/ou EVA poderiam ser avaliadas. Salienta-se que para uma melhor eficiência fotocatalítica, a massa de fotocatalisador nesse caso deve ser alta (>30% em peso), e sugere-se o uso de agentes químicos que podem servir como formadores de poros, como o polioliol, buscando uma maior área de fotocatalisador exposta do que a que foi obtida nas condições testadas neste trabalho. Ainda, outra possibilidade seria a formação de espumas de células unitárias abertas através do uso de agentes de expansão, como EVA e azodicarbonamida, ou, ainda, a preparação de espumas flexíveis, como o PU aditivado. É importante mencionar que a avaliação da resistência à radiação UV e aos radicais oxidativos na aplicação em fotocatalise é recomendada para que a matriz polimérica seja escolhida de forma adequada.

Ainda que o fotocatalisador ZnO tenha sido utilizado para avaliação nas etapas anteriores, o desfecho esperado eram filmes ativos e estáveis em luz solar, por isso, logicamente, a validação de partículas ativas em luz visível era necessária para cumprimento dos objetivos. Pelos resultados obtidos nas etapas anteriores, deu-se sequência à preparação dos compósitos baseados na mistura em solução. Com isso, conforme o quarto objetivo específico, foi alcançada a imobilização bem-sucedida do BiOI pelo método, desenvolvido nesse trabalho, de precipitação simultânea das partículas e da separação de fases do filme polimérico.

Os compósitos foram caracterizados por MEV, DRX, FTIR, BET, TGA, DSC, porosidade e eficiência fotocatalítica, através da descoloração de azul de metileno sob luz visível. O nanocompósito produzido pelo novo método de precipitação simultânea aumentou a eficiência fotocatalítica sob luz visível em quase 400% e 30% em comparação com a fotólise e com a abordagem *ex situ*, respectivamente. A eficiência por grama de fotocatalisador foi ainda maior nesta amostra, em que foi observado um aumento de 3 vezes em relação ao BiOI-solvotérmico. Esses resultados podem ser explicados pela morfologia única obtida nesse nanocompósito, à melhor dispersão de fotocatalisador, ao menor tamanho de nanopartículas, às maiores porosidade e área superficial exposta.

As amostras também foram analisadas no teste de reutilização. Embora tenha havido uma redução significativa na eficiência da fotocatalise para todos os compósitos de BiOI, o nanocompósito preparado *in situ* também forneceu a melhor atividade final, que supera a eficiência da fotólise em mais de 75%. Além disso, não foram detectadas a fotocorrosão do fotocatalisador, a degradação da matriz polimérica e nem a perda de massa. Dessa forma, a redução de sítios ativos foi provavelmente causada pela adsorção irreversível do contaminante e de seus subprodutos, que depende de cada contaminante avaliado.

Os fatores importantes para a precipitação simultânea, ou seja, a massa de precursores, a massa de polímero e a quantidade de agente formador de poros, também foram estudados e a melhor condição de preparação foi estimada por modelos validados como 0,63 g de precursor $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 2,17 g de matriz polimérica de PVDF e 2% $m/m_{\text{polímero}}$ de agente formador de poros. Por fim, essa preparação se destaca pela abordagem inovadora e simples, a qual aprimorou a atividade fotocatalítica para o sistema PVDF/BiOI; portanto, também pode ser muito vantajosa para outros filmes poliméricos de nanocompósitos aplicados na fotocatalise heterogênea.

Por fim, os filmes mais ativos das etapas anteriores também foram testados, preliminarmente, em fase gasosa, num reator NETmix para degradação de n-decano. Os fotocatalisadores à base de bismuto não mostraram eficiência fotocatalítica nesse processo, aparentemente relacionado ao mecanismo preferencial indireto de oxidação fotocatalítica do contaminante. Já os compósitos de ZnO apresentaram degradação, que, apesar de reduzida em relação à imobilização direta em placas borossilicato, ainda pode ser apropriada para diversas aplicações tecnológicas. Diferente do esperado, amostras de maior espessura foram responsáveis pela maior taxa de degradação e amostras com menor quantidade de fotocatalisador, proporcionalmente, geraram melhores resultados. Ainda, o agente formador de poros e o agente compatibilizante geraram efeitos positivos, comprovando que, mesmo em sistemas gasosos, o aumento da porosidade pode ser traduzido em um aumento de área superficial ativa.

REFERÊNCIAS

- AHERN, J. C. et al. Characterization of BiOX compounds as photocatalysts for the degradation of pharmaceuticals in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 179, p. 229-238, 2015. ISSN 0926-3373.
- AHMED, S. N.; HAIDER, W. Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review. **Nanotechnology**, v. 29, n. 34, p. 342001, 2018. ISSN 0957-4484.
- ALAOUI, O. T. et al. Elaboration and study of poly (vinylidene fluoride)–anatase TiO₂ composite membranes in photocatalytic degradation of dyes. **Applied Catalysis A: General**, v. 358, n. 1, p. 13-20, 2009. ISSN 0926-860X.
- ALHAJI, M. H. et al. Recent developments in immobilizing titanium dioxide on supports for degradation of organic pollutants in wastewater-A review. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 14, n. 9, p. 2039-2052, 2017. ISSN 1735-1472.
- ALTAN, M.; YILDIRIM, H. Effects of compatibilizers on mechanical and antibacterial properties of injection molded nano-ZnO filled polypropylene. **Journal of Composite Materials**, v. 46, n. 25, p. 3189-3199, 2012. ISSN 0021-9983.
- ALTAN, M.; YILDIRIM, H. Comparison of Antibacterial Properties of Nano TiO₂ and ZnO Particle Filled Polymers. **Acta Physica Polonica A**, v. 125, n. 2, p. 645-647, 2014. ISSN 0587-4246.
- ANWER, H. et al. Photocatalysts for degradation of dyes in industrial effluents: Opportunities and challenges. **Nano Research**, v. 12, n. 5, p. 955-972, 2019. ISSN 1998-0124.
- AOUDJIT, L. et al. Photocatalytic reusable membranes for the effective degradation of tartrazine with a solar photoreactor. **Journal of hazardous materials**, v. 344, p. 408-416, 2018. ISSN 0304-3894.
- ASTM – American Society for Testing Materials. **ASTM 4703-116 Standard Practice For Compression Molding Thermoplastic Materials Into Test Specimens, Plaques, Or Sheets**. Disponível em: <https://www.astm.org/Standards/D4703.htm>. Acesso em: 07 de junho de 2020.
- AZARI, S.; KARIMI, M.; KISH, M. H. Structural properties of the poly (acrylonitrile) membrane prepared with different cast thicknesses. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 5, p. 2442-2448, 2010. ISSN 0888-5885.
- BANERJEE, S.; DIONYSIOU, D.; PILLAI, S. Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 176, p. 396-428, 2015. ISSN 0926-3373.

BELLOBONO, I. R.; BARNI, B.; GIANTURCO, F. Pre-industrial experience in advanced oxidation and integral photodegradation of organics in potable waters and waste waters by PHOTOPERMTM membranes immobilizing titanium dioxide and promoting photocatalysts. **Journal of Membrane Science**, v. 102, p. 139-147, 1995. ISSN 0376-7388.

BENHABILES, O. et al. Effectiveness of a photocatalytic organic membrane for solar degradation of methylene blue pollutant. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 30, p. 14067-14076, 2016. ISSN 1944-3994.

BOOSHEHRI, A. Y.; WANG, R.; XU, R. Fabrication of a catalytic polymer composite sheet enabling visible light-driven photocatalytic disinfection of water. **Research on Chemical Intermediates**, v. 42, n. 5, p. 4827-4838, 2016. ISSN 0922-6168.

BORUAH, B. et al. Novel insights into the properties of AgBiO₃ photocatalyst and its application in immobilized state for 4-nitrophenol degradation and bacteria inactivation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 373, p. 105-115, 2019. ISSN 1010-6030.

BOTTINO, A. et al. The formation of microporous polyvinylidene difluoride membranes by phase separation. **Journal of membrane science**, v. 57, n. 1, p. 1-20, 1991. ISSN 0376-7388.

BOTTINO, A. Solubility parameters of poly (vinylidene fluoride). **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 26, n. 4, p. 785-794, 1988. ISSN 1099-0488.

BOYJOO, Y. et al. A review on photocatalysis for air treatment: from catalyst development to reactor design. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p. 537-559, 2017. ISSN 1385-8947.

BRASLAVSKY, S. E. et al. Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011). **Pure and Applied Chemistry**, v. 83, n. 4, p. 931-1014, 2011. ISSN 1365-3075.

BUONOMENNA, M. G. et al. Membranes prepared via phase inversion. **Membranes for Membrane Reactors: Preparation, Optimization and Selection**, p. 475-490, 2011. ISSN 0470977566.

BUONOMENNA, M. G. et al. Poly (vinylidene fluoride) membranes by phase inversion: the role the casting and coagulation conditions play in their morphology, crystalline structure and properties. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 4, p. 1557-1572, 2007. ISSN 0014-3057.

CAI, Z. et al. Application of nanotechnologies for removing pharmaceutically active compounds from water: development and future trends. **Environmental Science: Nano**, v. 5, n. 1, p. 27-47, 2018.

CÁMARA, R. M. et al. Photocatalytic activity of TiO₂ films prepared by surfactant-mediated sol-gel methods over commercial polymer substrates. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 535-543, 2016. ISSN 1385-8947.

CANTARELLA, M.; IMPELLIZZERI, G.; PRIVITERA, V. Functional nanomaterials for water purification. **Rivista del Nuovo Cimento**, v. 40, n. 12, p. 595-632, 2017.

CAO, J. et al. Novel BiOI/BiOBr heterojunction photocatalysts with enhanced visible light photocatalytic properties. **Catalysis Communications**, v. 13, n. 1, p. 63-68, 2011. ISSN 1566-7367.

CAO, S.; ZHOU, P.; YU, J. Recent advances in visible light Bi-based photocatalysts. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 35, n. 7, p. 989-1007, 2014. ISSN 1872-2067.

CHANG, X.; WANG, T.; GONG, J. CO₂ photo-reduction: insights into CO₂ activation and reaction on surfaces of photocatalysts. **Energy & Environmental Science**, v. 9, n. 7, p. 2177-2196, 2016. ISSN 1754-5692.

CHARPENTIER, P. A. et al. Nano-TiO₂/polyurethane composites for antibacterial and self-cleaning coatings. **Nanotechnology**, v. 23, n. 42, p. 425606, 2012. ISSN 0957-4484.

CHEN, L. et al. Recent advances in bismuth-containing photocatalysts with heterojunctions. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 37, n. 6, p. 780-791, 2016. ISSN 1872-2067.

CHEN, X. et al. Preparation of ZnO photocatalyst for the efficient and rapid photocatalytic degradation of azo dyes. **Nanoscale research letters**, v. 12, n. 1, p. 143, 2017. ISSN 1931-7573.

CHENG, J.; PU, H. A Facile Method to Prepare Polyvinylidene Fluoride Composite Nanofibers with High Photocatalytic Activity via Nanolayer Coextrusion. **European Polymer Journal**, 2018. ISSN 0014-3057.

CHONG, M. N. et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 44, n. 10, p. 2997-3027, 2010. ISSN 0043-1354.

COX, P. J. **Kirk–Othmer Concise Encyclopaedia of Chemical Technology**. 4th edition. Chichester: Wiley, 2000. 203 ISBN 0039-9140.

DA COSTA FILHO, B. M. et al. Effect of catalyst coated surface, illumination mechanism and light source in heterogeneous TiO₂ photocatalysis using a milli-photoreactor for n-decane oxidation at gas phase. **Chemical Engineering Journal**, v. 366, p. 560-568, 2019. ISSN 1385-8947.

DA COSTA FILHO, B. M. et al. Intensification of heterogeneous TiO₂ photocatalysis using an innovative micro-meso-structured-photoreactor for n-decane oxidation at gas phase. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p. 331-341, 2017. ISSN 1385-8947.

DA COSTA FILHO, B. M.; VILAR, V. J. P. Strategies for the Intensification of Photocatalytic Oxidation Processes Towards Air Streams Decontamination: A Review. **Chemical Engineering Journal**, p. 123531, 2019. ISSN 1385-8947.

DA SILVA, W. L. et al. Photocatalytic degradation of drugs by supported titania-based catalysts produced from petrochemical plant residue. **Powder Technology**, v. 279, p. 166-172, 2015. ISSN 0032-5910.

DAMODAR, R. A.; YOU, S.-J.; CHOU, H.-H. Study the self cleaning, antibacterial and photocatalytic properties of TiO₂ entrapped PVDF membranes. **Journal of hazardous materials**, v. 172, n. 2, p. 1321-1328, 2009. ISSN 0304-3894.

DI PAOLA, A. et al. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. **Journal of hazardous materials**, v. 211, p. 3-29, 2012. ISSN 0304-3894.

DIJKSTRA, M. F. J. et al. Performance of immobilized photocatalytic reactors in continuous mode. **AIChE Journal**, v. 49, n. 3, p. 734-744, 2003. ISSN 1547-5905.

DONG, H. et al. An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. **Water Research**, v. 79, p. 128-146, 2015. ISSN 0043-1354.

DÍEZ-PASCUAL, A. M.; DÍEZ-VICENTE, A. L. Nano-TiO₂ Reinforced PEEK/PEI Blends as Biomaterials for Load-Bearing Implant Applications. **ACS applied materials & interfaces**, v. 7, n. 9, p. 5561-5573, 2015. ISSN 1944-8244.

EL, A. T. A. E.-A. Phase Diagram and Membrane Desalination. In: (Ed.). **Desalination Updates**: InTech, 2015.

ELFEKY, S. A.; AL-SHERBINI, A.-S. A. Photocatalytic decomposition of Trypan Blue over nanocomposite thin films. **Kinetics and Catalysis**, v. 52, n. 3, p. 391-396, 2011. ISSN 0023-1584.

EMELINE, A. V. et al. Chapter 1 - Heterogeneous Photocatalysis: Basic Approaches and Terminology A2 - Suib, Steven L. In: (Ed.). **New and Future Developments in Catalysis**. Amsterdam: Elsevier, 2013. p.1-47. ISBN 978-0-444-53872-7.

ESPÍNDOLA, J. C. et al. Intensification of heterogeneous TiO₂ photocatalysis using the NETmix milli-photoreactor under microscale illumination for oxytetracycline oxidation. **Science of The Total Environment**, v. 681, p. 467-474, 2019. ISSN 0048-9697.

FRESNO, F. The New Promising Semiconductors: Metallates and Other Mixed Compounds. In: (Ed.). **Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications**: Springer, 2013. p.123-156.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **nature**, v. 238, n. 5358, p. 37-38, 1972. ISSN 1476-4687.

GELTMEYER, J. et al. TiO₂ functionalized nanofibrous membranes for removal of organic (micro) pollutants from water. **Separation and Purification Technology**, v. 179, p. 533-541, 2017. ISSN 1383-5866.

GOUTHAM, R. et al. Supporting Materials for Immobilisation of Nano-photocatalysts. In: (Ed.). **Nanophotocatalysis and Environmental Applications**: Springer, 2019. p.49-82.

GUILLEN, G. R. et al. Preparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation: a review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 7, p. 3798-3817, 2011. ISSN 0888-5885.

GUPTA, D.; GULRAJANI, M. L. Self cleaning finishes for textiles. In: (Ed.). **Functional Finishes for Textiles**: Woodhead Publishing, 2015. p.257-281. ISBN 978-0-85709-839-9.

GUPTA, S.; TRIPATHI, M. A review of TiO₂ nanoparticles. **Chinese Science Bulletin**, v. 56, n. 16, p. 1639-1657, 2011. ISSN 1001-6538.

GUPTA, S.; TRIPATHI, M. An Overview of Commonly Used Semiconductor Nanoparticles in Photocatalysis. **High Energy Chemistry**, v. 46, n. 1, p. 1-9, 2012. ISSN 0018-1439.

HALDORAI, Y.; SHIM, J.-J. Fabrication of Metal Oxide–Polymer Hybrid Nanocomposites. In: (Ed.). **Organic-Inorganic Hybrid Nanomaterials**: Springer, 2014. p.249-281.

HAN, C. et al. Improving the photocatalytic activity and anti-photocorrosion of semiconductor ZnO by coupling with versatile carbon. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 32, p. 16891-16903, 2014.

HAN, J. et al. Comparative photocatalytic degradation of estrone in water by ZnO and TiO₂ under artificial UVA and solar irradiation. **Chemical engineering journal**, v. 213, p. 150-162, 2012. ISSN 1385-8947.

HAO, R. et al. Efficient adsorption and visible-light photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using mesoporous BiOI microspheres. **Journal of hazardous materials**, v. 209, p. 137-145, 2012. ISSN 0304-3894.

HEGEDÚS, P. et al. Investigation of a TiO₂ photocatalyst immobilized with poly (vinyl alcohol). **Catalysis Today**, v. 284, p. 179-186, 2017. ISSN 0920-5861.

HEJAZI, I. et al. Role of nanoparticles in phase separation and final morphology of superhydrophobic polypropylene/zinc oxide nanocomposite surfaces. **Applied Surface Science**, v. 293, p. 116-123, 2014.

HERMES, N. A. **Oxidação fotocatalítica do glicerol sobre catalisadores de ZnO**. 2014. 160 (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

HERRMANN, J. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 115-129, 1999. ISSN 0920-5861.

HIR, Z. A. M. et al. Immobilization of TiO₂ into polyethersulfone matrix as hybrid film photocatalyst for effective degradation of methyl orange dye. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 57, p. 157-165, 2017. ISSN 1369-8001.

HLONGWANE, G. N. et al. Simultaneous removal of pollutants from water using nanoparticles: A shift from single pollutant control to multiple pollutant control. **Science of the Total Environment**, v. 656, p. 808-833, 2019. ISSN 0048-9697.

HONG, R. Y.; CHEN, Q. Dispersion of inorganic nanoparticles in polymer matrices: challenges and solutions. In: (Ed.). **Organic-Inorganic Hybrid Nanomaterials**: Springer, 2014. p.1-38.

HORIKOSHI, S.; SERPONE, N. Can the photocatalyst TiO₂ be incorporated into a wastewater treatment method? Background and prospects. **Catalysis Today**, v. 340, p. 334-346, 2020. ISSN 0920-5861.

HOSEINI, S. N. et al. Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol by Co-doped TiO₂ (Co/TiO₂) nanoparticles and Co/TiO₂ containing mixed matrix membranes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 17, n. Supplement C, p. 124-134, 2017. ISSN 2214-7144.

HOŁDA, A. K.; VANKELECOM, I. F. J. Understanding and guiding the phase inversion process for synthesis of solvent resistant nanofiltration membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 27, 2015. ISSN 1097-4628.

HU, J. et al. Solvents mediated-synthesis of BiOI photocatalysts with tunable morphologies and their visible-light driven photocatalytic performances in removing of arsenic from water. **Journal of hazardous materials**, v. 264, p. 293-302, 2014. ISSN 0304-3894.

IBHADON, A.; FITZPATRICK, P. Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications. **Catalysts**, v. 3, n. 1, p. 189-218, 2013.

JAHAN, N. et al. Synergistic improvement of piezoelectric properties of PVDF/CaCO₃/montmorillonite hybrid nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 152, p. 93-100, 2018. ISSN 0169-1317.

JONMAIRE, P. Bismuth and Related Compounds. **Hamilton and Hardy's Industrial Toxicology**, p. 73, 2015. ISSN 0470929731.

KANGO, S. et al. Semiconductor–Polymer Hybrid Materials. In: (Ed.). **Organic-Inorganic Hybrid Nanomaterials**: Springer, 2014. p.283-311.

KOYSUREN, O.; KOYSUREN, H. N. Photocatalytic activities of poly (methyl methacrylate)/titanium dioxide nanofiber mat. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, v. 54, n. 2, p. 80-84, 2017. ISSN 1060-1325.

- KRASIA-CHRISTOFOROU, T. Organic–Inorganic Polymer Hybrids: Synthetic Strategies and Applications. In: (Ed.). **Hybrid and Hierarchical Composite Materials**: Springer, 2015. p.11-63.
- LARANJEIRA, P. E. et al. NETmix®, a new type of static mixer: Modeling, simulation, macromixing, and micromixing characterization. **AIChE journal**, v. 55, n. 9, p. 2226-2243, 2009. ISSN 0001-1541.
- LARANJEIRA, P. E. et al. NETmix®, a new type of static mixer: Experimental characterization and model validation. **AIChE journal**, v. 57, n. 4, p. 1020-1032, 2011. ISSN 0001-1541.
- LATHA, P.; PRAKASH, K.; KARUTHAPANDIAN, S. Facile fabrication of visible light-driven CeO₂/PMMA thin film photocatalyst for degradation of CR and MO dyes. **Research on Chemical Intermediates**, v. 44, n. 9, p. 5223-5240, 2018. ISSN 0922-6168.
- LEBLEBICI, M. E.; STEFANIDIS, G. D.; VAN GERVEN, T. Comparison of photocatalytic space-time yields of 12 reactor designs for wastewater treatment. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 97, p. 106-111, 2015. ISSN 0255-2701.
- LEI, P. et al. Immobilization of TiO₂ nanoparticles in polymeric substrates by chemical bonding for multi-cycle photodegradation of organic pollutants. **Journal of hazardous materials**, v. 227, p. 185-194, 2012. ISSN 0304-3894.
- LEI, Y. et al. Room temperature, template-free synthesis of BiOI hierarchical structures: visible-light photocatalytic and electrochemical hydrogen storage properties. **Dalton Transactions**, v. 39, n. 13, p. 3273-3278, 2010. ISSN 1477-9234.
- LI, J.; YU, Y.; ZHANG, L. Bismuth oxyhalide nanomaterials: layered structures meet photocatalysis. **Nanoscale**, v. 6, n. 15, p. 8473-8488, 2014.
- LI, T. B. et al. New photocatalyst BiOCl/BiOI composites with highly enhanced visible light photocatalytic performances. **Dalton Transactions**, v. 40, n. 25, p. 6751-6758, 2011.
- LI, X. et al. Progress and perspectives for synthesis of sustainable antifouling composite membranes containing in situ generated nanoparticles. **Journal of Membrane Science**, v. 524, p. 502-528, 2017. ISSN 0376-7388.
- LI, X. Review on design and evaluation of environmental photocatalysts. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, v. 12, n. 5, p. 14, 2018. ISSN 2095-2201.
- LI, Y.; ZHU, L. Evaluation of the antifouling and photocatalytic properties of novel poly (vinylidene fluoride) membranes with a reduced graphene oxide–Bi₂WO₆ active layer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 42, p. 45426, 2017. ISSN 0021-8995.

LIANG, S. et al. A novel ZnO nanoparticle blended polyvinylidene fluoride membrane for anti-irreversible fouling. **Journal of membrane science**, v. 394, p. 184-192, 2012. ISSN 0376-7388.

LIANG, W. et al. High photocatalytic degradation activity of polyethylene containing polyacrylamide grafted TiO₂. **Polymer degradation and stability**, v. 98, n. 9, p. 1754-1761, 2013. ISSN 0141-3910.

LIMA, M. J. et al. Homogeneous and heterogeneous photo-Fenton degradation of antibiotics using an innovative static mixer photoreactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p. 342-351, 2017. ISSN 1385-8947.

LIN, L. et al. Fabrication of a three-dimensional BiOBr/BiOI photocatalyst with enhanced visible light photocatalytic performance. **Ceramics International**, v. 40, n. 8, p. 11493-11501, 2014. ISSN 0272-8842.

LIN, X. et al. Controllable synthesis and photocatalytic activity of spherical, flower-like and nanofibrous bismuth tungstates. **Materials Science and Engineering: B**, v. 188, p. 35-42, 2014. ISSN 0921-5107.

LIU, F. et al. Progress in the production and modification of PVDF membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 375, n. 1-2, p. 1-27, 2011. ISSN 0376-7388.

LIU, K.; JIANG, L.; CLARKE, D. Bio-Inspired Self-Cleaning Surfaces. **Annual Review of Materials Research, Vol 42**, v. 42, p. 231-263, 2012. ISSN 1531-7331.

LUI, G. et al. A high performance wastewater-fed flow-photocatalytic fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 425, p. 69-75, 2019. ISSN 0378-7753.

MACHADO, T. C. **Degradação fotocatalítica de rosuvastatina em solução aquosa empregando ZnO em suspensão : cinética, subprodutos e toxicidade**. 2011. 82 (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MAGALHÃES, F.; MOURA, F. C. C.; LAGO, R. M. TiO₂/LDPE composites: a new floating photocatalyst for solar degradation of organic contaminants. **Desalination**, v. 276, n. 1, p. 266-271, 2011. ISSN 0011-9164.

MALATO, S. et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, n. 1, p. 1-59, 2009. ISSN 0920-5861.

MALESIC-ELEFTHERIADOU, N. et al. Removal of antibiotics in aqueous media by using new synthesized bio-based poly (ethylene terephthalate)-TiO₂ photocatalysts. **Chemosphere**, v. 234, p. 746-755, 2019. ISSN 0045-6535.

MALLAKPOUR, S.; SHAMSADDINIMOTLAGH, S. Ultrasonic-promoted rapid preparation of PVC/TiO₂-BSA nanocomposites: Characterization and photocatalytic

degradation of methylene blue. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 41, p. 361-374, 2018. ISSN 1350-4177.

MARINHO, B. A. et al. Intensification of heterogeneous TiO₂ photocatalysis using an innovative micro–meso-structured-reactor for Cr (VI) reduction under simulated solar light. **Chemical Engineering Journal**, v. 318, p. 76-88, 2017a. ISSN 1385-8947.

MARINHO, B. A. et al. Photocatalytic reduction of Cr(VI) over TiO₂-coated cellulose acetate monolithic structures using solar light. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 203, p. 18-30, 2017b. ISSN 0926-3373.

MARTINS, P.; LOPES, A. C.; LANCEROS-MENDEZ, S. Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 4, p. 683-706, 2014. ISSN 0079-6700.

MARTINS, P. M. et al. Improving photocatalytic performance and recyclability by development of Er-doped and Er/Pr-codoped TiO₂/poly (vinylidene difluoride)–trifluoroethylene composite membranes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 48, p. 27944-27953, 2014. ISSN 1932-7447.

MARTINS, P. M. et al. Comparative efficiency of TiO₂ nanoparticles in suspension vs. immobilization into P(VDF–TrFE) porous membranes. **RSC Advances**, v. 6, n. 15, p. 12708-12716, 2016.

MARTINS, P. M. et al. Photocatalytic microporous membrane against the increasing problem of water emerging pollutants. **Materials**, v. 12, n. 10, p. 1649, 2019.

MCCULLAGH, C. et al. The application of TiO₂ photocatalysis for disinfection of water contaminated with pathogenic micro-organisms: a review. **Research on Chemical Intermediates**, v. 33, n. 3-5, p. 359-375, 2007. ISSN 0922-6168.

MENG, X. et al. Fabrication of organic–inorganic hybrid membranes composed of poly (vinylidene fluoride) and silver cyanamide and their high photocatalytic activity under visible light irradiation. **RSC Advances**, v. 6, n. 66, p. 61920-61926, 2016.

MERA, A. C. et al. Solvothermal synthesis of BiOI microspheres: Effect of the reaction time on the morphology and photocatalytic activity. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 289, p. 7-13, 2014. ISSN 1010-6030.

MILLS, A.; WELLS, N. Reductive photocatalysis and smart inks. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 10, p. 2849-2864, 2015. ISSN 0306-0012.

MOFOKENG, J. P.; LUYT, A. S. Morphology and thermal degradation studies of melt-mixed PLA/PHBV biodegradable polymer blend nanocomposites with TiO₂ as filler. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 25, 2015. ISSN 1097-4628.

MOHAN, R. S. In Your Element: Green Bismuth. **Nature chemistry**, v. 2, n. 4, 2010.

MONDAL, K.; SHARMA, A. Photocatalytic oxidation of pollutant dyes in wastewater by TiO₂ and ZnO nano-materials—a mini-review. **Nanosci Technol Mank**, p. 36-72, 2014.

MOUSAVI, S. A. et al. Effects of preparation conditions on the morphology and gas permeation properties of polyethylene (PE) and ethylene vinyl acetate (EVA) films. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 88, n. 12, p. 1593-1598, 2010.

NING, J. et al. Preparation of porous PVDF nanofiber coated with Ag NPs for photocatalysis application. **Fibers and Polymers**, v. 17, n. 1, p. 21-29, 2016/01/01 2016. ISSN 1875-0052.

NOR, N. A. M. et al. Preparation and performance of PVDF-based nanocomposite membrane consisting of TiO₂ nanofibers for organic pollutant decomposition in wastewater under UV irradiation. **Desalination**, v. 391, p. 89-97, 2016. ISSN 0011-9164.

OHLMAIER-DELGADILLO, F. et al. Photocatalytic properties of PMMA-TiO₂ class I and class II hybrid nanofibers obtained by electrospinning. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 48, 2016. ISSN 0021-8995.

OHTANI, B.; VANELDIK, R.; STOCHER, G. Photocatalysis by inorganic solid materials: revisiting its definition, concepts, and experimental procedures. **Advances in Inorganic Chemistry, Vol 63: Inorganic Photochemistry**, v. 63, p. 395-430, 2011. ISSN 0898-8838.

OLA, O.; MAROTO-VALER, M. M. Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 24, p. 16-42, 2015. ISSN 1389-5567.

OLA, O.; MERCEDES MAROTO-VALER, M.; MACKINTOSH, S. Turning CO₂ into Valuable Chemicals. **Energy Procedia**, v. 37, p. 6704-6709, 2013. ISSN 1876-6102.

OLIVEIRA, J. A. D. **Obtenção de nanopartículas de ZnO dopado com nitrogênio para a reação fotocatalítica de redução do CO₂**. 2016. 92 (Mestrado). Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Alfenas, Poço de Caldas.

ONG, C. B.; NG, L. Y.; MOHAMMAD, A. W. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 536-551, 2018. ISSN 1364-0321.

PAHASUP-ANAN, T. et al. Fabrication and photocatalytic activity of TiO₂ composite membranes via simultaneous electrospinning and electrospaying process. **Journal of Environmental Sciences**, v. 72, p. 13-24, 2018. ISSN 1001-0742.

PARK, S. et al. Photocatalytic and immobilization characteristics of immobilized ZnO and TiO₂ nanopowders. **Research on Chemical Intermediates**, v. 36, n. 6, p. 843-849, 2010. ISSN 1568-5675.

PARRINO, F. et al. Heterogeneous photocatalysis for selective formation of high-value-added molecules: Some chemical and engineering aspects. **ACS Catalysis**, v. 8, n. 12, p. 11191-11225, 2018. ISSN 2155-5435.

PATEL, M. et al. Pharmaceuticals of emerging concern in aquatic systems: chemistry, occurrence, effects, and removal methods. **Chemical reviews**, v. 119, n. 6, p. 3510-3673, 2019. ISSN 0009-2665.

PELAEZ, M. et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 331-349, 2012. ISSN 0926-3373.

PETRONELLA, F. et al. Nanocomposite materials for photocatalytic degradation of pollutants. **Catalysis Today**, v. 281, Part 1, p. 85-100, 2017. ISSN 0920-5861.

PORTELA, R.; HERNÁNDEZ-ALONSO, M. D. Environmental applications of photocatalysis. In: (Ed.). **Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications**: Springer, 2013. p.35-66.

RADETIC, M. Functionalization of textile materials with TiO₂ nanoparticles. **Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews**, v. 16, p. 62-76, 2013. ISSN 1389-5567.

RAJA, S.; MATTOSO, L. H. C. Functionalized Polymer-Based Composite Photocatalysts. In: (Ed.). **Green Photocatalysts**: Springer, 2020. p.167-188.

RANI, M.; SHANKER, U. Sun-light driven rapid photocatalytic degradation of methylene blue by poly (methyl methacrylate)/metal oxide nanocomposites. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 559, p. 136-147, 2018. ISSN 0927-7757.

REMANAN, S. et al. Recent Advances in Preparation of Porous Polymeric Membranes by Unique Techniques and Mitigation of Fouling through Surface Modification. **ChemistrySelect**, v. 3, n. 2, p. 609-633, 2018. ISSN 2365-6549.

REN, H. et al. Photocatalytic materials and technologies for air purification. **Journal of hazardous materials**, v. 325, p. 340-366, 2017. ISSN 0304-3894.

REN, M.; FRIMMEL, F. H.; ABBT-BRAUN, G. Multi-cycle photocatalytic degradation of bezafibrate by a cast polyvinyl alcohol/titanium dioxide (PVA/TiO₂) hybrid film. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 400, p. 42-48, 2015. ISSN 1381-1169.

REZAPOUR, M.; TALEBIAN, N. Comparison of structural, optical properties and photocatalytic activity of ZnO with different morphologies: Effect of synthesis methods and reaction media. **Materials Chemistry and Physics**, v. 129, n. 1-2, p. 249-255, 2011. ISSN 0254-0584.

RIBEIRO, C. S. et al. A fair comparison between bismuth catalysts for application in photodegradation under visible and solar light. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 36, n. 1, p. 201-208, 2019. ISSN 0104-6632.

RIMOLDI, L. et al. Green and low cost tetracycline degradation processes by nanometric and immobilized TiO₂ systems. **Catalysis Today**, v. 281, p. 38-44, 2017. ISSN 0920-5861.

SALAZAR, H. et al. Photocatalytic and antimicrobial multifunctional nanocomposite membranes for emerging pollutants water treatment applications. **Chemosphere**, p. 126299, 2020. ISSN 0045-6535.

SANTOS, S. G. S. et al. Intensifying heterogeneous TiO₂ photocatalysis for bromate reduction using the NETmix photoreactor. **Science of The Total Environment**, v. 664, p. 805-816, 2019. ISSN 0048-9697.

SHAH, K. W.; LI, W. A Review on Catalytic Nanomaterials for Volatile Organic Compounds VOC Removal and Their Applications for Healthy Buildings. **Nanomaterials**, v. 9, n. 6, p. 910, 2019.

SHAH, L. A. et al. TiO₂ nanotubes doped poly (vinylidene fluoride) polymer membranes (PVDF/TNT) for efficient photocatalytic degradation of brilliant green dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, p. 103291, 2019. ISSN 2213-3437.

SHAYESTEHFAR, S. et al. Physical and Mechanical Properties of Nylon 6/Titanium Dioxide Micro and Nano-Composite Multifilament Yarns. **Journal of Engineered Fabrics & Fibers (JEFF)**, v. 9, n. 3, 2014. ISSN 1558-9250.

SHIRAISHI, Y. et al. Highly efficient and selective hydrogenation of nitroaromatics on photoactivated rutile titanium dioxide. **Acs Catalysis**, v. 2, n. 12, p. 2475-2481, 2012. ISSN 2155-5435.

SHUKLA, P. et al. Photocatalytic generation of sulphate and hydroxyl radicals using zinc oxide under low-power UV to oxidise phenolic contaminants in wastewater. **Catalysis Today**, v. 157, n. 1-4, p. 410-414, 2010. ISSN 0920-5861.

SILVA RIBEIRO, C.; AZÁRIO LANSARIN, M. Facile solvo-hydrothermal synthesis of Bi₂MoO₆ for the photocatalytic reduction of CO₂ into ethanol in water under visible light. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, 2019. ISSN 1878-5204.

SINGH, S.; MAHALINGAM, H.; SINGH, P. K. Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 462, p. 178-195, 2013. ISSN 0926-860X.

SOARES, E. T.; LANSARIN, M. A.; MORO, C. C. A study of process variables for the photocatalytic degradation of rhodamine B. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 24, p. 29-36, 2007.

SOKHANDANI, P. et al. Nanocomposites of PVC/TiO₂ nanorods: Surface tension and mechanical properties before and after UV exposure. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 129, n. 6, p. 3265-3272, 2013. ISSN 1097-4628.

SONG, W. et al. Synthesis and characterization of low density polyethylene with multiferroic bismuth ferrite nanocomposite. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 3, p. 2328-2334, 2016. ISSN 0957-4522.

SOUZA, A. L. D. **Aplicação de processos avançados de oxidação para o tratamento do efluente de uma indústria de produtos saneantes**. 2018. 99 (Mestrado). Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

SOUZA, R. P. et al. Photocatalytic activity of TiO₂, ZnO and Nb₂O₅ applied to degradation of textile wastewater. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 329, p. 9-17, 2016.

SPASIANO, D. et al. Solar photocatalysis: materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 170, p. 90-123, 2015. ISSN 0926-3373.

SRIDEWI, N.; TAN, L. T.; SUDESH, K. Solar Photocatalytic Decolorization and Detoxification of Industrial Batik Dye Wastewater Using P(3HB)-TiO₂ Nanocomposite Films. **Clean-Soil, Air, Water**, v. 39, n. 3, p. 265-273, 2011. ISSN 1863-0669.

SRIKANTH, B. et al. Recent advancements in supporting materials for immobilised photocatalytic applications in waste water treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 200, n. Supplement C, p. 60-78, 2017. ISSN 0301-4797.

SUWANNAHONG, K. et al. Application of nano-TiO₂/LDPE composite film on photocatalytic oxidation degradation of dichloromethane. **Journal of environmental biology**, v. 33, n.5, p. 955-959, 2012.

SUWANNAHONG, K. et al. Photo Catalytic Oxidation Degradation of Volatile Organic Compound with Nano-TiO₂/LDPE Composite Film. **International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 65-69, 2013.

SUWANNAHONG, K. et al. Improvement of TiO₂/LDPE Composite Films for Photocatalytic Oxidation of Acetone. 2014, Trans Tech Publ, 2014. p.235-240.

SÖKMEN, M. et al. A new nano-TiO₂ immobilized biodegradable polymer with self-cleaning properties. **Journal of hazardous materials**, v. 187, n. 1, p. 199-205, 2011. ISSN 0304-3894.

TAFFAREL, S. R. **Degradação fotocatalítica de estireno em solução aquosa**. 2007. 106 (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

- TEIXEIRA, S. et al. Reusability of photocatalytic TiO₂ and ZnO nanoparticles immobilized in poly (vinylidene difluoride)-co-trifluoroethylene. **Applied Surface Science**, v. 384, p. 497-504, 2016. ISSN 0169-4332.
- TENNAKONE, K.; TILAKARATNE, C. T. K.; KOTTEGODA, I. R. M. Photocatalytic degradation of organic contaminants in water with TiO₂ supported on polythene films. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 87, n. 2, p. 177-179, 1995. ISSN 1010-6030.
- THARASAWATPIPAT, C. et al. Removal of VOCs by photocatalytic oxidation using nano-TiO₂/PLA biocomposite. **Journal of Environmental Biology**, v. 36, n. 3, p. 617, 2015. ISSN 0254-8704.
- THOMAS, R. T.; NAIR, V.; SANDHYARANI, N. TiO₂ nanoparticle assisted solid phase photocatalytic degradation of polythene film: A mechanistic investigation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 422, p. 1-9, 2013. ISSN 0927-7757.
- ULBRICHT, M.; SUSANTO, H. Porous flat sheet, hollow fibre and capsule membranes by phase separation of polymer solutions. **Membranes for Membrane Reactors: Preparation, Optimization and Selection**, p. 491-510, 2011. ISSN 0470977566.
- UMAR, M.; AZIZ, H. A. Photocatalytic degradation of organic pollutants in water. In: (Ed.). **Organic Pollutants-Monitoring, Risk and Treatment: InTech**, 2013.
- VERBRUGGEN, S. W. TiO₂ photocatalysis for the degradation of pollutants in gas phase: From morphological design to plasmonic enhancement. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 24, p. 64-82, 2015. ISSN 1389-5567.
- WALSH, A. et al. Band edge electronic structure of BiVO₄: elucidating the role of the Bi s and V d orbitals. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 3, p. 547-551, 2009. ISSN 0897-4756.
- WANG, J. F. et al. A review on the application of photocatalytic materials on textiles. **Textile Research Journal**, v. 85, n. 10, p. 1104-1118, 2015. ISSN 0040-5175.
- WANG, Q. et al. Photocatalytic Fe-doped TiO₂/PSF composite UF membranes: Characterization and performance on BPA removal under visible-light irradiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 319, p. 39-47, 2017. ISSN 1385-8947.
- WANG, S. et al. Preparation of Microporous Polypropylene/Titanium Dioxide Composite Membranes with Enhanced Electrolyte Uptake Capability via Melt Extruding and Stretching. **Polymers**, v. 9, n. 3, 2017. ISSN 2073-4360.
- WANG, W.; HUANG, F.; LIN, X. xBiOI-(1-x)BiOCl as efficient visible-light-driven photocatalysts. **Scripta Materialia**, v. 56, n. 8, p. 669-672, 2007. ISSN 1359-6462.

WITTMAR, A.; VORAT, D.; ULBRICHT, M. Two step and one step preparation of porous nanocomposite cellulose membranes doped with TiO₂. **RSC Advances**, v. 5, n. 107, p. 88070-88078, 2015.

XIAO, X.; ZHANG, W.-D. Facile synthesis of nanostructured BiOI microspheres with high visible light-induced photocatalytic activity. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 28, p. 5866-5870, 2010.

YE, L. et al. Bismuth-Based Photocatalysts for Solar Photocatalytic Carbon Dioxide Conversion. **ChemSusChem**, v. 12, n. 16, p. 3671-3701, 2019. ISSN 1864-5631.

YEOW, M. L.; LIU, Y. T.; LI, K. Morphological study of poly (vinylidene fluoride) asymmetric membranes: effects of the solvent, additive, and dope temperature. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, n. 3, p. 1782-1789, 2004. ISSN 1097-4628.

ZANGENEH, H. et al. Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 26, p. 1-36, 2015. ISSN 1226-086X.

ZANROSSO, C. D. **Avaliação da aplicação de ácidos policarboxílicos como ligantes na imobilização de dióxido de titânio em tecidos de algodão**. 2014. 119 (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

ZEGHIOUD, H. et al. Photocatalytic reactors dedicated to the degradation of hazardous organic pollutants: Kinetics, mechanistic aspects, and design—A review. **Chemical Engineering Communications**, v. 203, n. 11, p. 1415-1431, 2016. ISSN 0098-6445.

ZENG, J. et al. One-pot self-assembled TiO₂/graphene/poly (acrylamide) superporous hybrid for photocatalytic degradation of organic pollutants. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 5, p. 47033, 2019. ISSN 0021-8995.

ZHANG, B. et al. Selective oxidation of sulfides on Pt/BiVO₄ photocatalyst under visible light irradiation using water as the oxygen source and dioxygen as the electron acceptor. **Journal of Catalysis**, v. 332, p. 95-100, 2015. ISSN 0021-9517.

ZHANG, F. et al. Recent advances and applications of semiconductor photocatalytic technology. **Applied Sciences**, v. 9, n. 12, p. 2489, 2019.

ZHANG, J. et al. TiO₂/T-PVA Composites Immobilized on Cordierite: Structure and Photocatalytic Activity for Degrading RhB Under Visible Light. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 224, n. 7, p. 1555, 2013. ISSN 0049-6979.

ZHANG, S. et al. Polyvinylidene fluoride photocatalytic films embedded by porous Zr_xSi_{1-x}O₂ shell/void/TiO₂ core particles. **Separation and Purification Technology**, v. 156, p. 535-543, 2015. ISSN 1383-5866.

ZHANG, X. et al. Generalized One-Pot Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of Hierarchical BiOX (X = Cl, Br, I) Nanoplate Microspheres. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 3, p. 747-753, 2008. ISSN 1932-7447.

ZHANG, X. et al. Highly ordered mesoporous BiVO₄: Controllable ordering degree and super photocatalytic ability under visible light. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 173, p. 175-180, 2013. ISSN 1387-1811.

ZHANG, Y. et al. "Naked" TiO₂ capsulated in nanovoid microcapsule of poly (vinylidene fluoride) supporter with enhanced photocatalytic activity. **Chemical engineering journal**, v. 204, p. 217-224, 2012. ISSN 1385-8947.

ZHANG, Y.; ZHU, J. Composite photocatalytic membrane prepared by embedding porous SiO₂shell/void/TiO₂ core particles into polycarbonate for photodegrading and removing pollutant from water. **Chemical Engineering Science**, v. 126, p. 390-398, 2015. ISSN 0009-2509.

ÖZGÜR, Ü.; AVRUTIN, V.; MORKOÇ, H. Zinc oxide materials and devices grown by MBE. In: (Ed.). **Molecular Beam Epitaxy**: Elsevier, 2013. p.369-416.

APÊNDICE A – Tabela dos trabalhos que utilizaram matrizes poliméricas para imobilização de fotocatalisadores

Polímero	Fotocat.	Aditivos	Método	Fotocatálise					Referência		
				Molécula/ Conc. (ppm)	Qnt. composto	Radiação / inten. máx.	Volume (mL)	Deg. (%) / t (min)		k (h ⁻¹)	Fotólise/ branco
CA	TiO ₂	-	NIPS	RhB/24	0,3 g L ⁻¹	UV / 1 mW cm ⁻²	30	82% / 100	1,008	0%	(Wittmar et al., 2015)
CA	AgBiO ₃	-	EIPS	4-Nitrofenol /20	0,3 g L ⁻¹	UV	-	80% / 300	0,313	9%	(Boruah et al., 2019)
LDPE	TiO ₂	-	EIPS	MB/50	2 g L ⁻¹	Solar / 1,5 mW cm ⁻²	400	95% / 240	1,02	0%	(Magalhães et al., 2011)
LDPE	TiO ₂	PMEGP	TM	DCM/100	-	UVC	2000	80% / 200	0,372	35%	(Suwannahong et al., 2012)
LDPE	TiO ₂	PMA	TM	Tolueno /6,5±0,5	-	UVC	2000	68% / 300	-	30%	(Suwannahong et al., 2013)
LDPE	TiO ₂	ETES	TM	Acetona/ 435±20	-	UV / 2,7 mW cm ⁻²	700	75% / 60	-	-	(Suwannahong et al., 2014)
PA6	TiO ₂	-	Electro-spinning	MB/5	160 cm ²	UVC 2,06 mW cm ⁻²	450	100% / 40	3,414	10%	(Pahasup-Anan et al., 2018)
PA6	TiO ₂	-	Electro-spinning	MB/4,2	40 mg (TiO ₂)	UV / 5 mW cm ⁻²	nd	91% / 360	0,408	25%	(Geltmeyer et al., 2017)

Fotocatálise

Polímero	Fotocat.	Aditivos	Método	Molécula/ Conc. (ppm)	Qnt. composto	Radiação / inten. máx.	Volume (mL)	Deg. (%) / t (min)	k (h ⁻¹)	Fotólise/ branco	Referência
PAM	TiO ₂ / Grafeno	Diversos	IS	MB/16	0,15 g L ⁻¹ (TiO ₂)	UV	200	98% / 120	1,86	22%	(Zeng et al., 2019)
P(3HB)	TiO ₂	-	EIPS	MB/3	63,62 cm ²	Solar	30	91% / 180	-	0%	(Sridewi et al., 2011)
PC	SiO ₂ shell/voiid/TiO ₂ core	DMC	EIPS	MO/15	3 g L ⁻¹	UV	100	95% / 180	-	-	(Zhang e Zhu, 2015)
PCL	TiO ₂	-	EIPS	MB/3	16 g L ⁻¹	UV/Vis	5	94% / 150	-	40%	(Sökmen et al., 2011)
PE	TiO ₂	-	EIPS	CR / <5	0,01 g L ⁻¹	nd	20	20% / 120	-	-	(Thomas et al., 2013)
PES	TiO ₂	-	NIPS	MO/10	160 cm ²	UVA	1000	80% / 540 (ajuste pH 2)	0,167	0%	(Hir et al., 2017)
PES	Co/TiO ₂	-	NIPS	DCP/40	0,5 g L ⁻¹	Visível	100	64% / 120	-	44%	(Hoseini et al., 2017)
PET	TiO ₂	-	NIPS	Antibióti- cos/1	0,05 g L ⁻¹	Solar 50 mW cm ²	100	de 30 a 100% de / 60	0,42 a 3,96	-	(Malesic- Eleftheriadou et al., 2019)

Fotocatálise

Polímero	Fotocat.	Aditivos	Método	Molécula/ Conc. (ppm)	Qnt. composto	Radiação / inten. máx.	Volume (mL)	Deg. (%) / t (min)	k (h ⁻¹)	Fotólise/ branco	Referência
PLA	TiO ₂	PMA	TM	DCM/100	-	UVC / 4 mW cm ⁻²	2000	63% / 400	-	-	(Tharasawatpipat et al., 2015)
PMMA	TiO ₂ /Au	-	EIPS	TB/9	78,5 cm ²	Solar	100	90% / 105 (ajuste pH 2)	-	20%	(Eifeky e Al-Sherbini, 2011)
PMMA	TiO ₂	-	Electro-spinning	MB/10	9 cm ²	UV	50	20% / 180	0,078	4%	(Koysuren e Koysuren, 2017)
PMMA	TiO ₂	-	Electro-spinning	MB/9	0,07 g L ⁻¹	UV	3	90% / 1680 (sem agitação)	-	22%	(Ohlmaier-Deigadillo et al., 2016)
PMMA	CeO ₂	-	EIPS	MO/5 CR/5	0,5 g L ⁻¹	Vis	80	95% / 60 95% / 100	-	<10%	(Latha et al., 2018)
PMMA	Fe ₃ O ₄ , ZnO, CuO e NiSO ₃	-	IS	MB/2	8 g L ⁻¹	UV-Vis 46 mW cm ⁻²	10	90% / 180	-	18%	(Rani e Shanker, 2018)
PS	TiO ₂	-	NIPS	MB/10	nd	Solar	1000	98% / 300 (ajuste pH 11)	0,72	35%	(Benhabiles et al., 2016)
PSF	Fe-doped TiO ₂	PEG 6000	NIPS	BPA/10	47,8 cm ²	Visível	250	91% / 18	-	70%	(Wang, Q. et al., 2017)

Fotocatálise

Polímero	Fotocat.	Aditivos	Método	Molécula/ Conc. (ppm)	Qnt. composto	Radiação / inten. máx.	Volume (mL)	Deg. (%) / t (min)	k (h ⁻¹)	Fotólise/ branco	Referência
PVC	TiO ₂	BSA	EIPS	MB/10	1 g L ⁻¹	UV	100	44% / 600	-	0%	(Mallakpour e Shamsaddinimotlagh, 2018)
PVDF	TiO ₂	-	EIPS	BG/20 IC/20	2.5 g L ⁻¹	UV	400	BG: 81% / 390 IC: 89% / 300	-	0%	(Alaoui <i>et al.</i> , 2009)
PVDF	TiO ₂	-	NIPS	RB5/100	63,62 cm ²	UVC	25	100% / 60	3,794	80%	(Damodar <i>et al.</i> , 2009)
PVDF	TiO ₂	OA	EIPS	MO/15	1 g L ⁻¹	UV	100	65% / 200	0,296	20%	(Zhang <i>et al.</i> , 2012)
PVDF	TiO ₂	AO/Zr	EIPS	Efluente de óleos/159	-	UV	100	70% / 150	-	-	(Zhang, S. <i>et al.</i> , 2015)
PVDF	Ag ₂ NCN	PVP	NIPS	AB1/6	5 g L ⁻¹	Visível	100	100% / 40 (ajuste pH 3)	-	18%	(Meng <i>et al.</i> , 2016)
PVDF	Ag	PEG	Electro-spinning	MO/2	4 g L ⁻¹	Visível	125	80% / 60	-	-	(Ning <i>et al.</i> , 2016)
PVDF	TiO ₂	-	TM	BPA/10	-	UV / 1,5 mW cm ⁻²	200	85% / 300	-	5%	(Nor <i>et al.</i> , 2016)

Fotocatálise

Polímero	Fotocat.	Aditivos	Método	Molécula/ Conc. (ppm)	Qnt. composto	Radiação / inten. máx.	Volume (mL)	Deg. (%) / t (min)	k (h ⁻¹)	Fotólise/ branco	Referência
PVDF	TiO ₂ / MWCNT	-	TM	MB/10	0,5 g L ⁻¹	UVA	200	90% / 240	0,531	15%	(Cheng e Pu, 2018)
PVDF	RGO/ Bi ₂ WO ₆	LiCl	NIPS	CIP/10	50 cm ²	Vis	300	60% / 420	-	8%	(Li e Zhu, 2017)
PVDF	Bi ₂ WO ₆ / MOF	PVP	NIPS	RhB/10	2,4 dm ² L ⁻¹	Vis	125	98% / 120	1,89	30%	(Hu et al., 2019)
PVDF	TiO ₂ TNT	PVP	NIPS	BG/-	-	UV 1,3 W cm ²	150	42% / 90	-	13%	(Shah et al., 2019)
P(VDF- TrFE)	TiO ₂ dopado	-	EIPS	MB/3	3 cm ²	Visível / 4 mW cm ⁻²	16	98% / 100	1,38	0%	(Martins, P. M. et al., 2014)
P(VDF- TrFE)	TiO ₂	NaY	EIPS	MB/3	12 cm ²	UVA / 4 mW cm ⁻²	13	99% / 90	2,40	0%	(Martins et al., 2016)
P(VDF- TrFE)	TiO ₂ ou ZnO	-	EIPS	MB/6	16 cm ²	UVA / 1,6 mW cm ⁻²	50	90% / 300	0,42	-	(Teixeira et al., 2016)
P(VDF- TrFE)	TiO ₂	-	EIPS	Tartrazina /10	456 cm ²	Solar / UV 6 mW cm ⁻²	1000	78% / 300	0,30	2%	(Aoudjit et al., 2018)

Fotocatálise

Polímero	Fotocat.	Aditivos	Método	Molécula/ Conc. (ppm)	Qnt. composto	Radiação / inten. máx.	Volume (mL)	Deg. (%) / t (min)	k (h ⁻¹)	Fotólise/ branco	Referência
P(VDF-TrFE)	TiO ₂	-	EIPS	MB/2 CIP/5 IBU/15	25 cm ²	UV 1.8-1.9 mW cm ⁻²	50	MB: 99% CIP: 93% IBU: 48% / 300	MB: 1,14 CIP: 0,6 IBU: 0,18	<10%	(Martins <i>et al.</i> , 2019)
PVDF-HFP	Ag/TiO ₂	-	EIPS e Electro- spinning	NOR/5	18 cm ²	Visível 60 mW cm ⁻²	60	81% / 300	0,36	1%	(Salazar <i>et al.</i> , 2020)
PVOH	TiO ₂	-	EIPS	MO/15	0,1 g L ⁻¹ (TiO ₂)	UV / 0,1 mW cm ⁻²	10	95% / 300	0,95	-	(Lei <i>et al.</i> , 2012)
PVOH	TiO ₂	Suporte favo de mel cordierita	EIPS	RhB/10	-	Visível / 70 mW cm ⁻²	500	90% / 360	-	0%	(Zhang, J. <i>et al.</i> , 2013)
PVOH	TiO ₂	-	EIPS	BZF/10	0,04 cm ²	Solar	30	30% / 60	-	5%	(Ren <i>et al.</i> , 2015)
PVOH	TiO ₂	-	EIPS	Triton X/ 129	2,35 g L ⁻¹	Solar / 72 mW cm ⁻²	200	58% / 330	-	33%	(Hegedüs <i>et al.</i> , 2017)

Legenda: AB1 – Azul Ácido 1, BG – Brilliant Green, BPA – Bisfenol A, BSA – Albumina sérica bovina, BZF – Bezafibrato, CIP – Ciprofloxacina, CR – Congo Red, DCM – Diclorometano, DCP – 2,4-Diclorofenol, DMC – Carbonato de dimetilo, ETES – Etil-trietoxissilano, IBU – Ibuprofeno, IC – Índigo-Carmim, MB – Azul de metileno, MO – Alaranjado de metila, MWCNT – nanotubos de carbono de parede múltipla ácida, NOR – Norfloxacin, OA – Ácido Oleico, PEG – Polietilenoglicol, PMA – Poli anidrido maleio, PMEGP - Enxerto de anidrido maleico em polietileno, PVP – Polivinilpirrolidona, RB5 – Reactive Black 5, RhB – Rodamina B, RGO – Óxido de Grafeno Reduzido, TB – Azul tripano.

Figura A1 – Análise descritiva dos artigos (a) por data da publicação, (b) por método de obtenção, (c) pelo fotocatalisador utilizado e (d) pela matriz polimérica utilizada

