

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**USO DE CATALISADORES SUPORTADOS EM ZEOLITA NATURAL
PARA FOTODEGRADAÇÃO DE CAFEÍNA.**

Patrícia Lacchi da Silva

Engenheira de Produção, UEM, 2005

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante

Dissertação de Mestrado
submetida ao Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química da
Universidade Estadual de Maringá,
como parte dos requisitos necessários
para obtenção do grau de Mestre em
Engenharia Química, nas áreas de
Catálise, Cinética e Reatores.

Maringá – PR – Brasil

Novembro - 2020

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Está é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Patrícia Lacchi da Silva perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 30 de novembro de 2020.

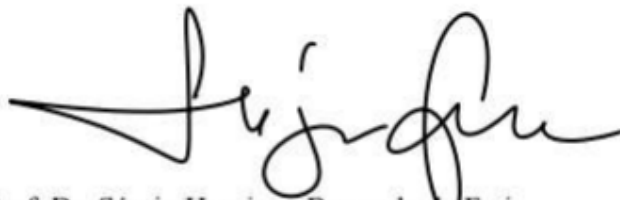
COMISSÃO JULGADORA



Prof.^a. Dr.^a. Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante
Orientadora



Prof. Dr. Paulo Eduardo Polon
Membro



Prof. Dr. Sérgio Henrique Bernardo de Faria
Membro

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

S586u	<p>Silva, Patrícia Lacchi da Uso de catalisadores suportados em zeolita natural para fotodegradação de cafeína / Patrícia Lacchi da Silva. – Maringá, PR, 2021. xii, 97 f.: il. color., figs., tabs.</p> <p>Orientadora: Profa. Dra. Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante . Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2021.</p> <p>1. Dióxido de titânio (TiO₂). 2. Óxido de zinco (ZnO). 3. Clinoptilolita. 4. Impregnação. 5. Zeolita . I. Scaliante , Mara Heloisa Neves Olsen, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDD 23.ed. 661</p>
-------	---

*Aos meus pais, José e Ivone, meus
incentivadores, meu porto seguro que me
faz crer que tudo é possível quando se lutou
juntos.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me guiado, me confortado e me apoiado até aqui.

A meu pai José, minha mãe Ivone, meus irmãos e cunhados pelos ensinamentos e pelo exemplo de amor e dedicação.

A minha avó, uma senhora muito sábia de um enorme coração. Te amo.

Ao meu filho Rafael, meu maior milagre, a benção que veio em minha vida e que me fez ver a vida com outros olhos.

A minha orientadora Prof^ª. Mara, pela dedicação, paciência, atenção e auxílio, pelo exemplo profissional, que não só me ajudou, mas me carregou no colo durante a minha caminhada. Obrigada pela orientação, dedicação, confiança e amizade, essencial para a realização deste trabalho.

Aos professores do mestrado que contribuíram com sabedoria para o desenvolvimento desta pesquisa.

Aos amigos, Paula, Ramiro, Gabriela e Diógenes, que desde o início me auxiliou e me ensinou com muita calma e sabedoria, sem seu auxílio, nada disso teria se concretizado, que compartilharam angústias, medos, mas principalmente, alegrias e sucesso ao longo dessa etapa! Vocês serão inesquecíveis.

Aos amigos que adquiri no PEQ, durante esta jornada.

À empresa Celta por gentilmente ceder a zeolita clinoptilolita.

USO DE CATALISADORES SUPORTADOS EM ZEOLITA NATURAL PARA FOTODEGRADAÇÃO DE CAFEÍNA.

AUTOR: PATRÍCIA LACCHI DA SILVA

ORIENTADORA: Prof.^a Dr.^a MARA HELOISA NEVES OLSEN SCALIANTE

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo 5790, Bloco E - 46 - 09; CEP: 87020-900 - Maringá – PR, Brasil, defendida em 30 de novembro de 2020. 98 p.

RESUMO

A cafeína é considerada um contaminante emergente e um marcador da atividade humana está sendo detectada frequentemente em águas potáveis que são distribuídas para a população brasileira, em águas superficiais, e águas marinhas. A remoção de tais substâncias em solução aquosa tem sido estudada por diferentes técnicas, sendo que a fotocatalise heterogênea ganha destaque por apresentar bons resultados na degradação destes contaminantes. Este trabalho objetivou na utilização da zeólita natural clinoptilolita como suporte para semicondutores com aplicação em fotocatalise heterogênea. Foram suportados os semicondutores ZnO e TiO₂ em 10 e 15% em massa de zeólita para granulometria de 0,50 mm e na granulometria de 0,18 mm a porcentagem 15% em massa através de impregnação úmida. Os catalisadores foram primeiramente caracterizados para identificar as propriedades texturais e morfológicas. Entre os óxidos estudados, ZnO/HEU foi o fotocatalisador mais ativo e o 15%ZnO/HEU promoveu 84% de degradação da cafeína, utilizando 0,50 de massa e 10 ppm de concentração de contaminante. O catalisador 15%ZnO/HEUP apresentou melhor desempenho quando utilizado em maior em concentração de cafeína.

Palavras chaves: TiO₂; ZnO; clinoptilolita, impregnação; zeólita

**USE OF CATALYSTS SUPPORTED IN NATURAL ZEOLITE FOR CAFFEINE
PHOTODEGRADATION**

AUTHOR: PATRÍCI A LACCHI DA SILVA

SUPERVISOR: MARA HELOISA NEVES OLSEN SCALIANTE

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Colombo Av., 5790, BL E46 – 11; ZIP 87020-900 – Maringá – PR, Brazil, presented in November, 30th 2020. 99 p.

ABSTRACT

Caffeine is considered an emerging contaminant and a marker of human activity is being detected frequently in drinking water that is distributed to the Brazilian population, in surface waters, and marine waters. The removal of such substances in aqueous solution has been studied by different techniques, with heterogeneous photocatalysis gaining prominence for presenting good results in the degradation of these contaminants. This work aimed at using clinoptilolite natural zeolite as a support for semiconductors with application in heterogeneous photocatalysis. The ZnO and TiO₂ semiconductors were supported in 10 and 15% zeolite mass for 0.50 mm granulometry and in 0.18 mm granulometry through wet impregnation. The catalysts were first characterized to identify textural and morphological properties. Among the oxides studied, ZnO / HEU was the most active photocatalyst and 15% ZnO / HEU promoted 84% degradation of caffeine, using 0.50 mass and 10 ppm of contaminant concentration. The 15% ZnO / HEUP catalyst showed better performance when used in higher caffeine concentration.

Key words: TiO₂; ZnO; clinoptilolite; impregnation; zeolite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Possíveis fontes de resíduos de fármacos no ambiente aquático	18
Figura 2.2 - Estrutura molecular da cafeína.....	21
Figura 2.3: representação esquemática do princípio da fotocatalise	28
Figura 2.4: (a) exemplo de transição direta entre bandas e (b) exemplo de transição indireta entre bandas em função do momento.....	30
Figura 2.5: arranjo molecular do TiO_2	32
Figura 2.6: representação estrutural das fases do TiO_2 (a) anatase, (b) rutilo e (c) brookita	32
Figura 2.7: representação estrutural das fases do ZnO (a) sal-gema, (b) blenda zinco e (c) wurtzita.....	34
Figura 2.8: Posição da banda de condução e banda de valência de alguns semicondutores.	37
Figura 2.9: Influência do parâmetro físico comprimento de onda na cinética da fotocatalise: taxa de reação r.	38
Figura 2.10: Relação entre a concentração do catalisador e a taxa de reação	39
Figura 2.11: Relação entre taxa reacional e concentração inicial	40
Figura 2.12: Representação estrutural de algumas zeólitas naturais.	44
Figura 2.13: Esquema de preparação por impregnação.....	45
Figura 3.1: Imagem da zeolita natural clinoptilolita utilizada para o preparo dos catalisadores.	48
Figura 3.2: Zeolita impregnada com ZnO	49
Figura 3.3: Zeolita impregnada com TiO_2	49
Figura 3.4: Catalisadores com granulometria de 80 mesh.....	50
Figura 3.5: Unidade reacional	54
Figura 4.1: Difractogramas de raios X do ZnO comercial	59
Figura 4.2: Difractogramas de raios X da zeolita natural.....	60
Figura 4.3: Difractogramas de raios X dos catalisadores do óxido de zinco com 10 e 15% de fase ativa suportado na zeolita natural clinoptilolita.....	61
Figura 4.4: Difractogramas de raios X do TiO_2 comercial.....	62
Figura 4.5: Difractogramas de raios X dos catalisadores do óxido de titânio com 10 e 15% de fase ativa suportado na zeolita natural	63

Figura 4.6: Fotólise de degradação da cafeína na radiação UV-A.....	68
Figura 4.7: Fotodegradação da cafeína na radiação UV-A.....	69
Figura 4.8: Fotodegradação da cafeína utilizando os catalisadores 15%ZnO/HEU e 15%ZnO/HEUP	72
Figura 4.9: Fotodegradação da cafeína utilizando os catalisadores 15%ZnO/HEUP em meio ácido e básico	73
Figura 4.10: Controle negativo e controle positivo.....	74
Figura 4.11: Amostra antes e após tratamento.....	74
Figura 4.12: Gráfico estimado da quantidade de <i>Artemia salina</i> viva e morta em função do Log da concentração de efluente sem tratamento	76
Figura 4.13: Gráfico estimado da quantidade de <i>Artemia salina</i> viva e morta em função do Log da concentração de efluente após tratamento.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Sistemas típicos de POAs.	25
Tabela 2.2 – Eficiências de remoção de cafeína empregando POAs	25
Tabela 2.3 – Propriedades Físicas das fases anatase, rutila e brookita do TiO ₂	33
Tabela 3.1 – Variáveis do Experimento	53
Tabela 4.1 – Material detectado no espectro de DRX da clinoptilolita conforme catálogo software Match!	59
Tabela 4.2 – Intensidade dos picos típicos do óxido de zinco	61
Tabela 4.3 – Composição dos catalisadores	62
Tabela 4.4 – Composição dos catalisadores de TiO ₂ /HEU	63
Tabela 4.5 – Parâmetros texturais da zeólita e dos catalisadores.....	64
Tabela 4.6 – Resultados do ponto de carga nula da zeólita e dos catalisadores puros e catalisadores suportados.....	65
Tabela 4.7 – Valor de <i>band gap</i> dos catalisadores 15%ZnO/HEU e 15%ZnO/HEUP	67
Tabela 4.8 – Resultados dos testes de adsorção e fotodegradação.....	70
Tabela 4.9 - Avaliação da citotoxicidade das amostras de fotodegradação da cafeína.	75
Tabela 4.10 - Concentração letal média (Cl ₅₀) e taxa de mortalidade das amostras antes e depois da fotodegradação.	75

LISTA DE SIGLAS E NOMENCLATURAS

AINEs	Anti-inflamatórios não esteróides
ETE	Estações de tratamento de esgoto
PhACs	Compostos farmacologicamente ativos
$\mu\text{g L}^{-1}$	Microgramas por litro
ng L^{-1}	Nanogramas por litro
CEs	Contaminantes emergentes
TPP	4- <i>terc</i> - pentilfenol
E2	17 β - estradiol
TiO ₂	Dióxido de titânio
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
nm	Nanômetro
ISRS	Inibidores seletivos da recaptação de serotonina
EUA	Estados Unidos da América
DQO	Demanda química de oxigênio
pH _{PZC}	pH do ponto de carga zero
pKa	Constante de acidez
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
log	Logarítmico

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
1.1 Objetivo Geral	16
1.1.1 Objetivos específicos:	16
2. FUNDAMENTAÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 Contaminantes Emergentes	17
2.2 Fármacos	19
2.2.1 Cafeína.....	20
2.3 Processo Oxidativos Avançados.....	23
2.3.1 Fotocatálise heterogênea	26
2.3.1.1 <i>Band Gap</i>	29
2.3.1.2 TiO ₂	31
2.3.1.2 ZnO.....	33
2.3.2 Fatores que Influenciam o Processo de Fotocatálise.....	34
2.3.2.1 pH.....	35
2.3.2.2 Intensidade da luz e comprimento de onda.....	36
2.3.2.3 Massa do Catalisador.....	38
2.3.2.4 Concentração Inicial do Contaminante.....	39
2.4 Suportes Catalíticos	40
2.4.1 Zeolitas	41
2.4.1.1 Zeólitas Naturais	42
2.4.1.2 Clinoptilolita	43
2.4.2 Impregnação	44
2.5. Adsorção.....	46
3. MATERIAIS E MÉTODOS	48
3.1. Preparação dos Catalisadores Suportados.....	48

3.2 Caracterização dos catalisadores	50
3.2.1 Difração de Raios-X – DRX.....	51
3.2.2 Análise Textural.....	51
3.2.3 Ponto de Carga Zero (PCZ).....	52
3.2.4 Espectroscopia de Refletância Difusa na região do UV-Visível (DRS) ..	52
3.3 Variáveis.....	52
3.4. Ensaio Experimentais	54
3.4.5. Análises espectrofotométricas	55
3.4.7 Ensaio de Citotoxicidade.....	55
3.4.8 Toxicidade em Artemia salina	56
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1 Caracterização dos Catalisadores	58
4.1.1 Difração de raios X (DRX).....	58
4.1.2 Análise Textural.....	64
4.1.3 Ponto de Carga Zero (PCZ).....	65
4.1.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS – UV/VIS).....	66
4.2.3. Adsorção e fotocatalise heterogenia.....	69
4.2.4. Ensaio de citotoxicidade.....	73
4.2.4 Testes de Toxicidade.....	75
5. CONCLUSÃO.....	77
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	78
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	79

1. INTRODUÇÃO

Devido ao consumo diário de alimentos e bebidas com cafeína (por exemplo, chocolate, café, cacau, chá, sobremesas lácteas, refrigerantes), bem como seu amplo uso como ingrediente de muita prescrição ou medicamentos vendidos sem receita (por exemplo, remédios para resfriado analgésicos, estimulantes e drogas ilegais), a cafeína tem sido considerada a primeira droga frequentemente usada em todo o mundo. Tem sido considerada o poluente mais representativo dos compostos farmacologicamente ativos (PhACs), com base em sua alta abundância no ambiente e na propriedade indicadora de entradas antropogênicas de PhACs para corpos d'água. O consumo médio mundial per capita de cafeína de todas as fontes foi estimado em total de aproximadamente 70 mg / dia. Cerca de 90% dos adultos são consumidores regulares de cafeína, com uma ingestão média diária de 227 mg. É considerado como um dos compostos farmacologicamente ativos (PhACs) mais onipresentes no ambiente natural (LI *et al.*, 2020).

As principais fontes de cafeína no ambiente são excreção da cafeína consumida, lavagem de xícaras de café ou descartadas na pia, deposição inadequada de produtos farmacêuticos vencidos ou indesejados, resíduos hospitalares, etc. Nem toda quantidade de fármaco e alimentos consumidos são absorvidos pelo organismo, sendo uma quantidade significativa dessas substâncias brutas e seus metabolitos excretados na urina e fezes, e subsequentemente vão para estações de tratamento de esgoto (ETE). (SOUZA *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2020).

A presença de resíduos de cafeína tem sido frequentemente relatada nas fontes de água potável em todo o mundo. Por exemplo, a concentração de cafeína no rio Jundiá, Brasil, era de até 19,3 µg / L; de 10,2 µg / L nos rios no Líbano; até 3,39 µg / L na água potável de Aksaray, Turquia. Estudos relataram níveis de cafeína em sistemas aquáticos marinhos e estuários. Foi relatado em quatro dos cinco continentes, e a maior concentração de cafeína encontrada na água do mar foi de 11 µg / L na Austrália. Os resultados mostraram que, globalmente, 50% das amostras de água do mar apresentaram concentrações de cafeína superiores a 18 ng / L, enquanto 99% das amostras apresentaram concentração de cafeína abaixo de 1091 ng / L; a concentração na água do estuário era de 101 ng / L (LI, *et al.* 2020)

Alguns produtos farmacêuticos não se degradam e entram no meio ambiente em sua forma original. A remoção, em estações de tratamentos convencionais, deste tipo de compostos que se encontram em concentrações na ordem de µg L⁻¹ a ng L⁻¹ ainda é

deficitária. O aparecimento contínuo de contaminantes emergentes (como produtos farmacêuticos) nos cursos de água estabelece novas prioridades nas investigações de tratamento de águas residuais. Os fármacos têm propriedade para bioacumular e provocar efeitos nos ecossistemas aquáticos ou terrestre (HALLING-SORENSEN *et al.*, 1997; TERRA *et al.*, 2019; SACCO *et al.*, 2018; FARRÉ *et al.*, 2008).

A remoção efetiva desses poluentes das águas residuais é um problema de grande interesse. A eliminação de fármacos de águas residuais pelos processos de tratamento biológico, em alguns casos, é muito lenta e ineficiente e processos de oxidação avançada (POA) têm mostrado capacidade de degradação rápida para uma ampla gama de contaminantes crônicos de água e esgoto, mesmo em quantidades muito baixas (HEIDARI *et al.*, 2020).

Entre os POAs, a fotocatalise heterogênea é a mais utilizada por ser um método de descontaminação efetivo e sustentável, além de partir do princípio da química verde (PRADO, 2003). Parece ser o método mais atraente para a descontaminação de água, e a utilidade deste método para realizar reações de degradação foi testada com sucesso para uma grande variedade de poluentes. A razão para o aumento do interesse neste método é que o processo pode ser realizado em condições que pode levar à mineralização total do carbono orgânico em CO₂. Outra vantagem deste método é que o fotocatalisador, geralmente TiO₂ é barato e pode ser apoiado em materiais adequados (KIRIAKIDOU *et al.*, 1999).

A fotocatalise heterogênea é baseada na irradiação de um fotocatalisador, geralmente um semicondutor como o TiO₂, com energia luminosa igual ou maior que a energia do gap. Isso faz com que um elétron da banda de valência seja excitado para a banda de condução, causando separação de carga. Os elétrons da banda de condução e os buracos da banda de valência podem então migrar para a superfície e participar das reações de redução-oxidação interfacial. A degradação oxidativa de um poluente orgânico é atribuída à reação indireta no orifício positivo onde a água adsorvida ou grupos hidroxila são oxidados a radicais hidroxila (radical do OH), que então reagem com a molécula do poluente (TURCHI e OLLIS, 1990)

TiO₂ tem sido o semicondutor mais estudado na fotocatalise por possuir um *band gap* entre 3,1 e 3,2 eV, dependendo da fase cristalina, ser ativado por energia luminosa UV-A, ser fotoquimicamente estável e não tóxico (KUO e HO, 2001). Tem sido empregado em suspensão ou imobilizado para remover poluentes em soluções aquosas. Como alternativa para o dióxido de titânio, alguns pesquisadores têm estudado a

atuação do óxido de zinco e do pentóxido de nióbio como fotocatalisadores, os quais possuem o *band gap* similar ao do TiO₂. (FERNANDES-MACHADO e SANTANA, 2008).

Para aplicações práticas, existem algumas dificuldades em filtrar e recuperar os semicondutores TiO₂ / ZnO. Portanto, pesquisas recentes têm sido direcionadas para a imobilização do semicondutor em uma matriz de apoio adequada. Semicondutores são suportados em materiais porosos como SiO₂, ZrO₂, zeólitas e carvão ativado e outros (SOBANA *et al.*, 2008).

Entre os suportes estudados, os zeólitos naturais são considerados candidatos promissores. Recentemente, a atenção tem se concentrado no emprego da Clinoptilolita (CLT) como suporte natural devido à sua inércia química, abundância, baixo preço e transparência à radiação UV (HEIDARI *et al.*, 2020).

Neste trabalho, foi avaliada a eficiência de diferentes semicondutores impregnados na zeólita natural clinoptilolita na degradação fotocatalítica de solução sintética cafeína (Sigma) a 10 e 20 ppm. A cafeína foi escolhida por ser considerada indicador de contaminação antropogênica. Uma das vantagens deste contaminante é que a leitura de sua degradação pode ser feita por meio de Espectrofotometria UV-Vis, não necessitando de equipamentos mais sofisticado (ALVAREZ-AGUINAGA *et al.*, 2020).

1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste estudo consistiu em investigar a utilização da zeólita natural clinoptilolita como suporte para semicondutores para aplicação em fotocatalise heterogênea, em particular na fotodegradação da cafeína.

1.1.1 Objetivos específicos:

- Preparar catalisadores de óxido de zinco e dióxido de titânio suportados em zeólita natural clinoptilolita;
- Caracterizar os catalisadores preparados;
- Avaliar a atividade fotocatalítica dos catalisadores na degradação da cafeína.

2. FUNDAMENTAÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesse capítulo será apresentada a fundamentação teórica necessária para a compreensão geral do estudo, procurando compreender estudos de diversos autores em diferentes áreas de pesquisa.

2.1 Contaminantes Emergentes

Contaminantes Emergentes (CEs) são produtos químicos orgânicos sintéticos potencialmente tóxico cujo efeitos em ambiente aquático e nos seres humanos ainda são poucos conhecidos (ROSADO, 2014). Uma das características dos contaminantes emergentes é que não há legislação específica, o conhecimento sobre eles, tais como forma de contaminação, rotas e remoção ainda é deficiente. São encontrados no ambiente aquático na concentração de $\mu\text{g.L}^{-1}$ a ng.L^{-1} .

Os principais grupos a que pertencem estes contaminantes emergentes são: diferentes princípios ativos de medicamentos, hormônios naturais e artificiais, antibióticos, pesticidas e herbicidas, produtos de higiene pessoal, ftalatos, compostos polihalogenados (NAPOLEÃO *et al.*, 2015). Resíduos de fármacos são considerados micropoluentes, isto é, estão presentes no ambiente em concentrações-traço (de $\mu\text{g.L}^{-1}$ a ng.L^{-1}), mas ainda assim, são capazes de provocar efeitos nocivos em sistemas biológicos devido ao seu efeito cumulativo (AURÉLIO *et al.*, 2015).

A ocorrência e o destino de compostos farmacologicamente ativos (PhACs) no ambiente aquático tem sido reconhecido como um dos problemas emergentes na química ambiental. Em algumas investigações realizadas em diversos países, mais de 80 compostos, produtos farmacêuticos e diversos metabólitos foram detectados nos organismos aquáticos (HEBERER, 2002).

Bila e Dezotti (2003) retratam as possíveis fontes e rotas dos resíduos farmacêuticos no ambiente aquático, conforme Figura 2.1. Nem toda a quantidade consumida de fármacos é metabolizada, uma grande parte pode ser eliminada por meio das fezes ou urina de animais ou humanos se difundindo no ambiente aquático e terrestre (BILA e DEZOTTI, 2003). Estima-se que mais de 34 mil toneladas anuais de medicamentos são descartados de forma inadequada (COLAÇO *et al.*, 2014).

Os produtos farmacêuticos excretados ou descartados são canalizados pelo esgoto doméstico sendo levados às estações de tratamento de esgoto. Em sua forma original ou

como metabólitos, geralmente permanecem estáveis após processos convencionais ou mesmo avançados de tratamento biológico de águas residuais obrigando as estações de tratamento de esgoto (ETEs) a aplicar tecnologias alternativas para garantir a qualidade da água tratada. (GEBHARDT e SCHRODER, 2007; IBÁÑEZ *et al*, 2017). Além disso, partes desses resíduos permanecem adsorvidos no lodo das estações de tratamento de esgoto durante e após o tratamento (COLAÇO *et al.*, 2014).

A preocupação ambiental que surge com esses compostos, não é com uma contaminação aguda e pontual, uma vez que estes são encontrados em baixa concentração no meio ambiente. O problema enfrentado diz respeito a uma toxicidade crônica, uma vez que estes compostos estão sempre presentes no meio, podendo levar a alterações nos corpos aquáticos ao longo do tempo (ZHANG *et al.*, 2008 *apud* ROSADO, p. 3, 2014)

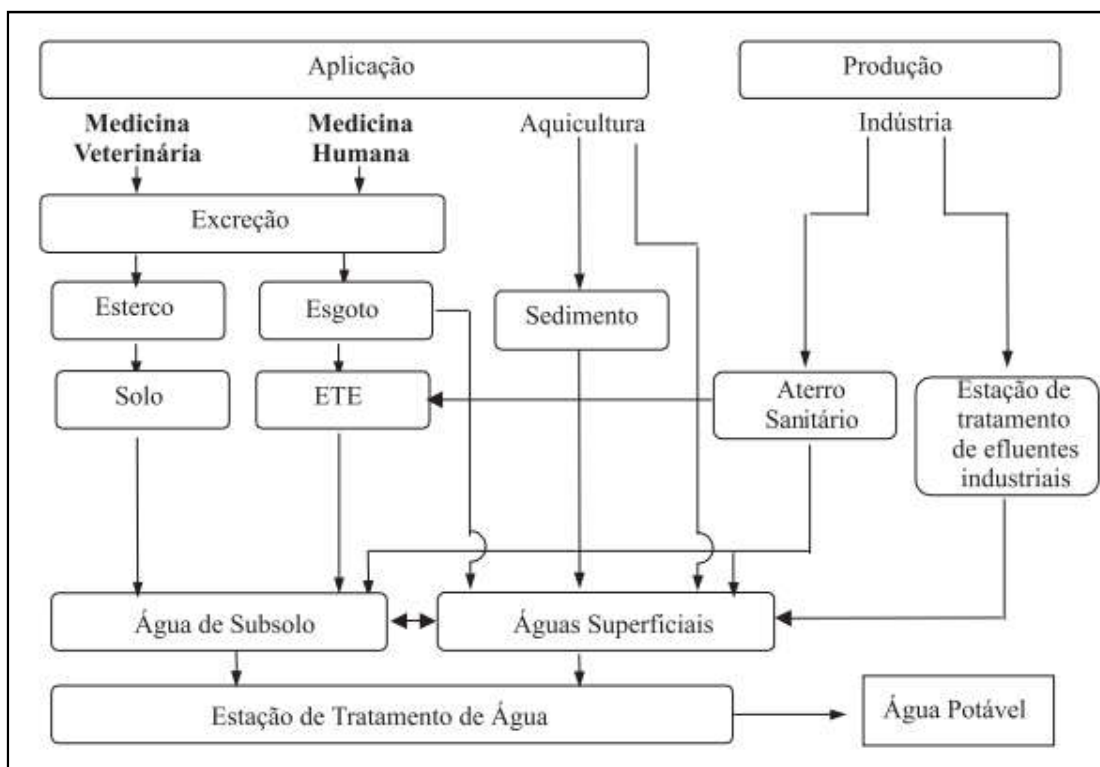


Figura 2.1 - Possíveis fontes de resíduos de fármacos no ambiente aquático
(Fonte: BILA e DEZOTTI, 2003)

A maioria dos medicamentos utilizados para fins veterinários acabam em esterco. O estrume é conservado nos sistemas de tanques por um período de tempo antes de ser disperso nos campos indo para águas subterrâneas. Se os medicamentos forem aplicados a animais em pastejo, os metabólitos ou os medicamentos serão urinados ou defecados diretamente no campo e sofrerão o mesmo destino que os medicamentos dispersos no

esterco. A única diferença é que a última situação pode gerar cargas ambientais locais muito mais altas das drogas (JØRGENSEN, 2000).

Alguns não são totalmente removidos durante o tratamento de efluentes, obrigando as estações de tratamento de esgoto (ETEs) a aplicar tecnologias alternativas para garantir a qualidade da água tratada.

2.2 Fármacos

Conforme a Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) N° 17/2010 da ANVISA, no art. 5º, XXXIII, medicamento é definido como um “produto farmacêutico, tecnicamente obtido ou elaborado, com finalidade profilática, curativa, paliativa ou para fins de diagnóstico” (ANVISA, 2010).

De acordo com a Portaria N° 3.916, de 30 de outubro de 1998 do Ministério da Saúde, fármaco é definido como "substância química que é o princípio ativo do medicamento" (BRASIL, 1998). Os fármacos podem ser adquiridos em: comprimidos, cápsulas e supositórios, xaropes, injetáveis, pomadas, cremes, géis e aerossóis. No Brasil, mais da metade dos medicamentos é vendida em comprimidos, seguido por medicamentos líquidos e de uso tópico (ANJO, 2019).

A facilidade de aquisição de medicamentos em farmácias e drogarias sem a obrigação de prescrição, propagandas de medicamento sendo visto como símbolo de saúde, evolução dos tratamentos e automedicação, contribui para a formação da "farmácia caseira" e, conseqüentemente, o armazenamento de forma errônea dos medicamentos e as sobras influencia no aumento do descarte inadequado dos mesmos (PIVETA *et al.*, 2015).

Entre 2000 e 2010, o consumo mundial de antibióticos aumentou 35% (de 52 bilhões unidades padrão em 2000 para 70 bilhões unidades padrão em 2010). A Índia foi o maior consumidor de antibióticos em 2010, com $12,9 \times 10^9$ unidades (10,7 unidades por pessoa). A China foi a segunda maior com $10,0 \times 10^9$ unidades (7,5 unidades por pessoa) e os EUA foi o terceiro maior com $6,8 \times 10^9$ unidades (22,0 unidades por pessoa) (VAN BOECKEL *et al.*, 2014).

Em 2004 o Brasil era o oitavo maior consumidor mundial de medicamentos e o quinto maior produtor de medicamentos. No ramo de atividade farmacêutica, possui mais de: 628 laboratórios, 1500 distribuidoras e 52.450 farmácias, que comercializam cerca de 5.300 marcas diferentes de medicamentos e 1.400 princípios ativos (SPAZZINI, 2018)

Os fármacos são desenvolvidos para serem resistentes, mantendo suas propriedades químicas para desempenhar o propósito terapêutico. No entanto, 50% a 90% de uma dosagem do fármaco é excretado inalterado, persistindo no meio ambiente e acarretando alguns problemas ambientais: um, é a contaminação dos recursos hídricos e o outro, é que alguns microorganismos criam resistência a esses fármacos (BILA e DEZOTTI, 2003).

A cafeína é considerada um contaminante emergente e um marcador da atividade humana (indicador de contaminação antropogênica). A maior concentração de cafeína nas águas residuais é de 3594 $\mu\text{g} / \text{L}$ em Cingapura, que ficou em primeiro lugar entre um total de 17 PhACs estudados (SANTOS-SILVA *et al.*, 2018). Em Campinas - SP, foi analisada a água da torneira, a cafeína foi detectada com a terceira maior concentração média ($0,22 \pm 0,06 \mu\text{g.L}^{-1}$) de seis contaminantes emergentes analisados (RIGUETO *et al.*, 2020). É possível encontrar diversos estudos sobre a fotodegradação da cafeína. Uma das vantagens deste contaminante é que a leitura de sua degradação pode ser feita por meio de Espectrofotometria UV-Vis, não necessitando de equipamentos mais robustos sofisticado (ALVAREZ-AGUINAGA *et al.*, 2020).

2.2.1 Cafeína

A cafeína é um subproduto da descafeinação, é utilizado pelas indústrias farmacêuticas e alimentícia. É uma substância amarga, branca e cristalina encontrada naturalmente em mais de 60 espécies de plantas. Sua forma pura foi isolada pela primeira vez em 1819 da planta do café, mas hoje sua presença é conhecida em chás, chocolates, erva-mate, guaraná e medicamentos. A quantidade de cafeína presente em uma xícara de café varia entre 47 e 134 mg. Sua composição elementar é 3,7-di-hidro-1,3,7-trimetil-1h-purina-2,6-diona ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$). Possui as seguintes propriedades químicas: massa molar de 194 g.mol^{-1} , número de CAS 58-08-2, pKa de 5,3 a 14, solubilidade de 20 g.L^{-1} . (LI *et al.*, 2020; SANTOS *et al.*, 2015; SANTOS-SILVA *et al.*, 2018; RIGUETO *et al.*, 2020; TAVARES e KIMIKO, 2012) e estrutura molecular apresentada na Figura 2.2.

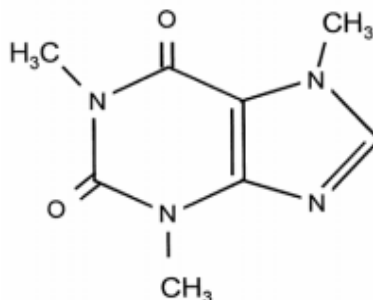


Figura 2.2 - Estrutura molecular da cafeína
(Fonte: ALMEIDA, 2017)

A cafeína tem $\log K_{ow}$ de -0,04 a 0,01. O $\log K_{ow}$, coeficiente de partição octanol na água, é usado para entender o comportamento de contaminantes emergentes em matrizes ambientais. Ele mede a hidrofobicidade do composto e um valor menor que 1 indica um composto altamente solúvel em água. Assim, o $\log K_{ow} < 1$ de cafeína significa que é encontrado em concentrações mais altas nas matrizes aquáticas (RIGUETO *et al.*, 2020).

Este composto é um estimulante do sistema nervoso central, da função cardíaca, da circulação sanguínea e da liberação de adrenalina, podendo contribuir para saúde humana como dos animais, melhorando o humor, estado de alerta, desempenho físico, velocidade de processamento de informações, entre outros. Alguns efeitos do consumo excessivo da cafeína podem ser citadas como: capacidade de afetar o sono, provocar dores de cabeça, problemas cardíacos, ansiedade, náusea entre outros. Quando consumida por lactante pode ser encontrado no leite. A quantidade de cafeína necessária para produzir um efeito adverso varia de indivíduo para indivíduo, está relacionada com a massa corpórea e a sensibilidade do indivíduo para cafeína. A agência reguladora de alimentos e medicamentos dos Estados Unidos (FDA) considera como seguro um consumo de até 400 mg de cafeína por dia para adultos. São raros casos de mortes atribuídas à overdose de cafeína (SANTOS *et al.*, 2015; CANELA *et al.*, 2014).

Após o consumo, maior parte da cafeína, cerca de 95%, é transformada em paraxantina (85%), teobromina (10%) e teofilina (5%). A excreção ocorre em até 48 horas principalmente pela urina, sendo que de 1 a 10% da cafeína não é metabolizada (CANELA *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2020; TAVARES e KIMIKO, 2012). Zhang *et al.* (2020) identificaram nos efluentes de águas residuais do rio Beijing (China) os metabólitos da cafeína. Poucos estudos analisaram os metabólitos da cafeína em águas residuais (VÉLEZ *et al.* 2019).

Evidências mostraram que a exposição a longo prazo a níveis residuais de cafeína pode levar à morte de alguns organismos aquáticos. Pires e colegas (2016) relataram que a exposição à cafeína (0,5-18,0 $\mu\text{g} / \text{L}$) por 28 dias, respectivamente, causou 8,3, 12,5 e 22,2% de mortalidade por *Hediste diversicolor*, *Diopatra neapolitana* e *Arenicola marina*, três espécies de poliquetas com características de história de vida e boa propriedade bioindicadora das condições ambientais. Em estudo realizado por Pennington e colaboradores (2017), quando *Megaselia scalaris*, um inseto saprófago cosmopolita terrestre, foi alimentado com dietas contendo 6 $\mu\text{g} \text{L}^{-1}$ de cafeína, a mortalidade aumentou tanto na fase de pupa quanto na fase de vida larval. E o maior aumento na mortalidade foi encontrado em tratamentos com cafeína em estágio larval. O Autor concluiu que como houve maior mortalidade larval durante o desenvolvimento em uma fonte de alimento contaminada com cafeína, a exposição ambiental a resíduos de cafeína também representou um risco perceptível para a população de insetos terrestres.

No entanto, apenas três estudos (AGUIRRE-MARTINEZ et al., 2013, AGUIRRE-MARTINEZ et al., 2015, MARANHO et al., 2015) mostraram danos ao DNA nos organismos expostos à cafeína. Em mariscos expostos à cafeína, o dano ao DNA apenas aumentou quando exposto a 50 $\mu\text{g} \text{L}^{-1}$ de cafeína (AGUIRRE-MARTINEZ et al., 2015). Aguirre-Martinez et al. (2013) também mostraram evidências de danos ao DNA em diferentes tecidos-alvo de *C. maenas* exposto à cafeína. Os resultados mostraram que o dano ao DNA nos tecidos das guelras dos caranguejos foi significativamente diferente do controle após a exposição a 0–50 $\mu\text{g} \text{L}^{-1}$ de cafeína e nos tecidos musculares e do hepatopâncreas após a exposição à cafeína em concentrações de 15 e 50 $\mu\text{g} \text{L}^{-1}$. Maranhão et al. (2015) relataram que quebras de fita de DNA mitocondrial significativamente mais baixas foram descobertas em anfípodes quando expostos a 0,15-1500 ng / g de cafeína com adição de amostras de sedimento em comparação com o controle. Tipos secundários concomitantes de alterações no DNA podem ser causados pela exposição a produtos químicos tóxicos. Um aumento no nível de reparo do DNA mitocondrial pode ser considerado como dano genético levando a mutações e doenças (MARANHO et al., 2015).

Estudos recentes avaliaram os efeitos da exposição à cafeína em peixes, investigando especificamente seus efeitos no comportamento, biomarcadores bioquímicos e genotóxicos e comportamento de ansiedade larval. Foi demonstrado que a cafeína pode interferir nos mecanismos de biotransformação, diminuí a atividade locomotora em doses mais altas e atua como estimulante em doses mais baixas (RIGUETO et al., 2020).

Li e colaboradores (2020), analisaram 6 estudos publicados nos últimos 5 anos que relataram a distribuição da cafeína nos tecidos de peixes. Todos esses 6 estudos seguiram a mesma metodologia analítica usando cromatografia líquida-espectrometria de massa. Evidências crescentes têm mostrado que a cafeína é detectável em tecidos de vários organismos aquáticos devido à bioacumulação após exposição prolongada a corpos d'água contaminados. Scott e outros (2018) relataram que a cafeína foi detectada em 10% das carcaças de peixes de *Gambusia holbrooki* amostradas em rios no sudeste de Queensland da Austrália, e a concentração máxima foi de 74 ng g^{-1} de peso úmido. Um estudo publicado recentemente por Ondarza *et al.* (2009) também mostraram que a cafeína foi detectada consistentemente nos tecidos (incluindo fígado, guelras e músculos) de todas as quatro espécies de peixes estudadas dos rios da Argentina e representou mais de 91% do total das concentrações farmacêuticas medidas (LI *et al.*, 2020).

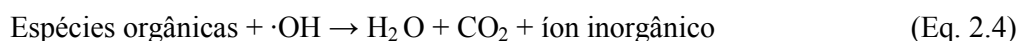
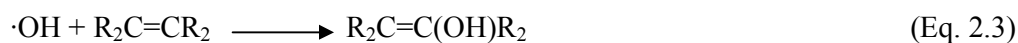
Infelizmente, as estações de tratamento de esgoto (ETE) não são totalmente eficazes no tratamento dessas águas residuais, pois não são projetadas para remover produtos farmacêuticos (CARBALLA *et al.*, 2007). Os processos de oxidação talvez sejam uma solução para a eliminação e degradação dessa classe de poluentes. Os processos fotoquímicos e os processos oxidativos avançados (POAs) mostram-se promissores nessa área (SZABÓ *et al.*, 2011).

2.3 Processo Oxidativos Avançados

Processos oxidativos avançados (POAs) tiveram início em 1972, quando Fujishima e Honda relataram a decomposição fotocatalítica da água nos eletrodos de dióxido de titânio (TiO_2). São considerados processos limpos e não seletivos, que produz nenhum ou poucos subprodutos e são capazes de degradar inúmeros compostos persistentes e tóxicos, podendo mineralizá-los completamente. O processo fotocatalítico possui as seguintes vantagens: oxidação completa de poluentes orgânicos em poucas horas, sem produção de produtos policíclicos, oxidação de poluentes na faixa de ppb. Constituem tecnologias promissoras para o tratamento de águas e águas residuais que contêm PhACs (SZABÓ *et al.*, 2011.; BESSA *et al.* 2001; WANG *et al.*, 1999).

Os POAs na produção e uso de radicais hidroxila fortemente reativos que promovem a degradação de poluentes em poucos minutos. O radical reage com muitos compostos orgânicos de diferentes formas, por: transferência de elétron desemparelhado para uma molécula de elétrons emparelhados, tendo como produtos ânions ou moléculas

neutras (eq. 2.1); por abstração do átomo de hidrogênio em que o radical abstrai um hidrogênio em compostos orgânicos com consequente formação de uma molécula neutra e outro radical (eq. 2.2); por adição eletrofílica, radical é incorporado à cadeia carbônica resultando em um novo radical (eq. 2.3). O resultado dessas reações é a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando assim início a uma série de reações de degradação, que podem resultar em espécies inócuas, como CO₂, H₂O e sais inorgânicos (eq. 2.4) (FIOREZE *et al.*, 2014; BOCZKAJ e FERNANDES, 2017; CLAYDEN *et al.*, 2012).



em que “M” é um íon inorgânico e “R” é uma cadeia carbônica qualquer.

Em meios onde estão presentes compostos orgânicos e inorgânicos, as reações por de “transferência eletrônica” são menos favoráveis devido a energia envolvida na reorganização do íon hidroxila (LEGRINI *et al.*, 1993)

O $\cdot\text{OH}$ possui um alto potencial de oxidação ou redução padrão ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$), superior aos radicais sulfato, cloro, permanganato, ânion persulfato, peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e ozônio (O₃), apenas com valor inferior ao flúor (3,03 V). As principais características da $\cdot\text{OH}$ são de curta duração, apresenta meia-vida curta (da ordem de 10⁻⁷ s em meio líquido), produzido de maneira simples, poderoso oxidante, comportamento eletrofílico, de natureza onipresente, altamente reativas e praticamente não seletivas (BOCZKAJ e FERNANDES, 2017).

Os POA dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos onde os radicais hidroxila são gerados com ou sem irradiação ultravioleta, conforme Tabela 2.1 (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Tabela 2.1 – Sistemas típicos de POAs.

	Sistema Homogêneos	Sistemas Heterogêneos
Com irradiação	US UV/ US H ₂ O ₂ / US H ₂ O ₂ /US H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fe ³⁺) /UV (FotoFenton) UV (Fotocatálise) O ₃ /UV	Sc/ H ₂ O / UV Sc/ O ₂ / UV
Sem irradiação	O₃ / OH O ₃ / H ₂ O ₂ H ₂ O ₂ / Fe ²⁺	Eletro-Fenton

*Sc = semicondutor sólido (TiO₂, ZnO e outros)

Fonte: adaptado de Huang *et al.* (1993).

Os sistemas heterogêneos se diferenciam dos homogêneos devido à presença dos catalisadores semicondutores, geralmente na forma sólida, formando um sistema de mais de uma fase. Nos POAs homogêneos, as reações ocorrem por todo o meio de reacional. O reagente precursor do radical hidroxila está na mesma fase que o efluente, ou seja, se o efluente é líquido o catalisador também será líquido. Nos POAs heterogêneos a reação de geração do OH ocorre na superfície do sólido (TERAN, 2014).

Na literatura é possível encontrar diversos estudos que relatam a eficácia dos processos oxidativos avançados (POAs) no tratamento da água contaminada com cafeína. A Tabela 2.2 resume estes estudos.

Tabela 2.2 – Eficiências de remoção de cafeína empregando POAs

Técnica usada	pH	Cap. de remoção	Referência
UV/Cl ₂	6,5	98,7%	Wang <i>et al.</i> ,(2019)
UV/ H ₂ O ₂	6,5	81,8%	Wang <i>et al.</i> , (2019)
UV-C	5,8	-	Starling <i>et al.</i> , (2019)
UV-C / H ₂ O ₂	5,8	90%	Starling <i>et al.</i> , (2019)
UV-C / S ₂ O ₈	5,8	90%	Starling <i>et al.</i> , (2019)

Foto-Feton	2,8- 3,0	-	Saavedra <i>et al.</i> , (2018)
UV/ H ₂ O ₂	7,0	10%	Kudleck (2018)
UV/ O ₃	7,0	8%	Kudleck (2018)
UV-C	7,0	-	Kudleck (2018)
Foto-Fenton	3,0	90%	Cuevas <i>et al.</i> (2017)

Fonte: Rigueto *et al.* (2020)

2.3.1 Fotocatálise heterogênea

No processo de fotocatálise heterogênea, poluentes orgânicos são destruídos na presença de fotocatalisadores semicondutores, uma fonte de luz energética e um agente oxidante como oxigênio ou ar (AHMED *et al.*, 2011).

A fotocatálise refere-se à degradação com luz (oxidação/redução) provocada pela ativação de um catalisador, normalmente um óxido semicondutor, através da radiação ultravioleta (UV) ou visível (vis) de um modo catalítico. A fotocatálise depende de fatores físico-químicos propriedades como tamanho e forma, a energia do gap do semicondutor (ROMEIRO, 2018; ULLATTIL *et al.*, 2016).

É um processo que envolve reações redox induzidas pela radiação na superfície de semicondutores minerais (catalisadores) como, por exemplo, TiO₂, CdS, ZnO, WO₃, ZnS, BiO₃ e Fe₂O₃. O catalisador mais comumente usado é o semicondutor dióxido de titânio (TiO₂), devido à abundância, baixo custo, toxicidade relativamente baixa, insolubilidade em água e estabilidade química em uma ampla faixa de pH. Outro semicondutor muito utilizado é o óxido de zinco (ZnO). Os critérios para selecionar um bom fotocatalisador são: deve ter resistência a fotocorrosão, baixa toxicidade e alta área ativa. (FERREIRA e DANIEL, 2004; CASTAÑEDA-JUÁREZA *et al.*, 2019; RODRÍGUEZ *et al.*, 2006).

Para se obter a atividade catalítica esperada, o sólido em questão deve ser um semicondutor ou um isolante porque os metais dissipam rapidamente a energia dos elétrons excitados, energia esta utilizada nas reações fotoquímicas (ZIOLLI ; JARDIM, 1998).

Por outro lado, a fotólise é outro fenômeno que pode ocorrer quando uma solução é irradiada. O mecanismo da fotólise é baseado no fato de que as espécies químicas sofrem reações fotoquímicas, pelas quais as moléculas são decompostas em moléculas menores, apenas pela absorção da luz (BAYARRI *et al.*, 2007).

Quanto à catálise heterogênea clássica, o processo geral pode ser decomposto em cinco etapas independentes:

- 1) Transferência dos reagentes na fase fluida para a superfície
- 2) Adsorção de pelo menos um dos reagentes
- 3) Reação na fase adsorvida
- 4) Dessorção do (s) produto (s)
- 5) Remoção dos produtos da região da interface

A reação fotocatalítica ocorre na fase adsorvida (Etapa No. 3). A única diferença com a catálise convencional é o modo de ativação do catalisador no qual a ativação térmica é substituída por uma ativação fotônica. O modo de ativação não está relacionado às etapas 1, 2, 4 e 5, embora exista fotoadsorção e fotodessorção de reagentes, principalmente oxigênio. (HERRMANN,1999).

Os semicondutores possuem uma energia nula na região onde não há níveis de energia disponíveis para promover a recombinação de um elétron e um buraco produzido por fotoativação no sólido. Uma vez que a excitação ocorre através da *band gap* existe um tempo de vida, no nanossegundo, para que o par elétron-buraco criado sofra transferência de carga para espécies adsorvidas na superfície do semicondutor da solução ou fase gasosa contato (LINSEBIGLER *et al*, 1995).

Os elétrons localizados na órbita mais externa do átomo (elétrons de valência) são responsáveis pela ligação dos átomos. Entre as bandas de elétrons, há uma com o maior nível de energia (órbita do elétron mais distante do núcleo) que é a banda de valência; a banda externa é referida como a banda de condução. A energia entre a banda de valência e a banda de condução é chamada de *O gap* é como um obstáculo que os elétrons devem saltar para se tornarem livres. A quantidade de energia necessária para saltar é a energia de *band gap*. Elétrons que saltam na banda de condução, os elétrons de condução, é que podem mover-se livremente. (Feltrin *et al.*, 2013)

A fotocatalise é geralmente baseada na absorção de luz ou irradiação UV ($\lambda < 380$ nm) de semicondutores cuja energia é igual ou superior à sua *band-gap* E_G ($h\nu \geq E_G$), sendo eles óxidos (TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 ,...) ou sulfetos (CdS , ZnS ,...), para fotoexcitar os elétrons para a banda de condução (BC), deixando um buraco na banda de valência (BV), criando um elétron fotogerado - pares de orifícios capazes de desencadear uma reação fotoredução (gerando pares elétron/lacuna (e^- / h^+)). Nesse contexto, espécies oxidantes (isto é, $\cdot\text{OH}$ ou orifícios livres) atacam substâncias oxidáveis, levando a uma quebra progressiva de macromoléculas produzindo CO_2 , H_2O e íons inorgânicos, conforme Figura 2.3. (CASTAÑEDA-JUÁREZA *et al.*, 2019; HERRMANN,1999; ZIOLLI e JARDIM, 1998).

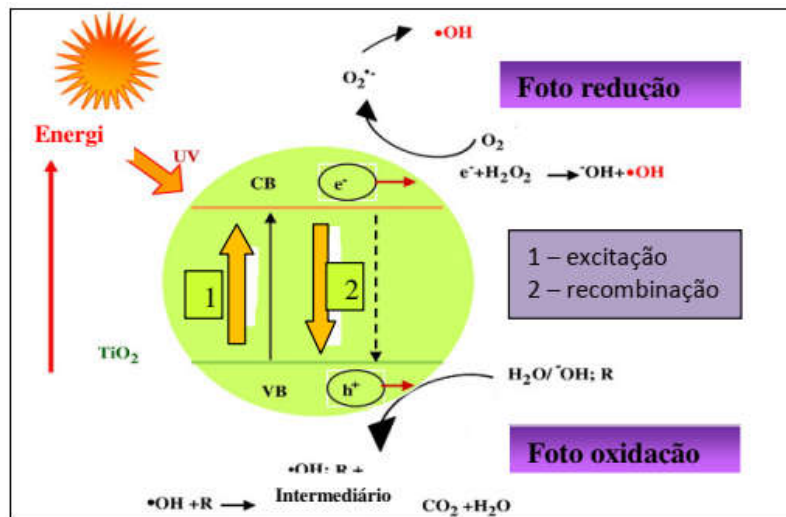


Figura 2.3: representação esquemática do princípio da fotocatalise
(Fonte: BRITES, 2011)

Simultaneamente, na presença de uma fase fluida (gás ou líquido), ocorre uma adsorção espontânea e, de acordo com o potencial redox (ou nível de energia) de cada adsorvido, uma transferência de elétrons prossegue em direção às moléculas aceitadoras, enquanto os fotossolos positivos são transferidos para as moléculas doadoras (na verdade, a transferência do orifício corresponde à cessão de um elétron pelo doador ao sólido) (HERRMANN, 1999).

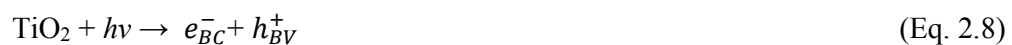
O mecanismo geral para fotocatalise heterogênea segue as etapas descritas pelas equações abaixo, aqui usando o TiO_2 como exemplo (ZIOILLI e JARDIM, 1998):

Equações 1: Adsorção na partícula do catalisador

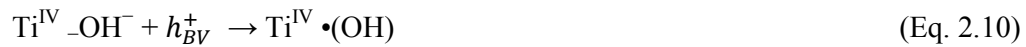


onde R_1 é um substrato

Equação 2: Excitação do semiconductor



Equações 3: Manutenção das cargas



Equações 4: Recombinação das cargas



onde: h^+ = lacuna fotogerada; e^- = elétron fotogerado; BV = banda de valência do semicondutor; BC = banda de condução do semicondutor; O_L^{2-} = oxigênio do retículo do TiO_2 .

2.3.1.1 Band Gap

Cada semicondutor tem uma energia mínima necessária para que o elétron seja promovido da banda de condução para a banda de valência (E_{bg}), associada a um comprimento de onda. A equação de Planck (Eq. 2.17) calcula o comprimento de onda (λ) necessário para ativar o catalisador (Feltrin et al., 2013):

$$\lambda = h \cdot c \cdot E_{\text{bg}} \quad (\text{Eq. 2.17})$$

onde h é a constante de Planck ($4,136 \times 10^{-15}$ eV.s), c a velocidade da luz ($2,998 \times 10^8$ m/s).

Para obtenção dos espectros de absorção de luz é utilizado a Função *Kubelka-Munk*, expressa pela Eq. 2.18, sendo R a refletância (nm).

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{(2 \cdot R)} \quad \text{Eq. 2.18}$$

Para semicondutores amorfos (ou não cristalinos), ou com algum percentual, os espectros de absorção óptica são caracterizados pela presença de estados finais próximos às

bandas de valência e condução, e o *band gap* de energia é geralmente avaliado a partir da representação Tauc (GESESSE *et al.*, 2020):

$$(\alpha h\nu)^n = A (h\nu - E_{bg}) \quad \text{Eq. 2.19}$$

$$(F(R) \cdot h\nu)^n = A (h\nu - E_{bg}) \quad \text{Eq. 2.20}$$

Onde: h é a constante de Planck; ν é a frequência; α é o coeficiente de absorção e A é a constante de proporcionalidade. Os valores do expoente n é um índice que caracteriza o processo de absorção óptica e é teoricamente igual a $1/2$, 2 , $1/3$ ou $2/3$ para transição indireta permitida, direta permitida, proibida indireta e direta proibida, respectivamente. (VIEZBICKE *et al.*, 2015).

O *Band Gap* direto é aquele em que o vetor de onda do nível mais alto da BV coincide com o vetor de onda do nível mais baixo da BC, permitindo a transição direta apenas pela absorção de fótons. O *Band Gap* indireto envolve fótons e fônons no processo. Quando os níveis mencionados das bandas não coincidem no mesmo momento, o processo de fotoexcitação depende também da interação do elétron com um fônon (quantum de vibração da rede cristalina). A Fig. 2.4 traz os dois tipos de transições de bandas de energia, de forma esquemática, que podem ocorrer num material semiconductor, onde E_g é a energia do *band gap*, E_p é a energia de fônons, h é a energia do fóton, E_i é a energia inicial e E_{fi} é a energia final.

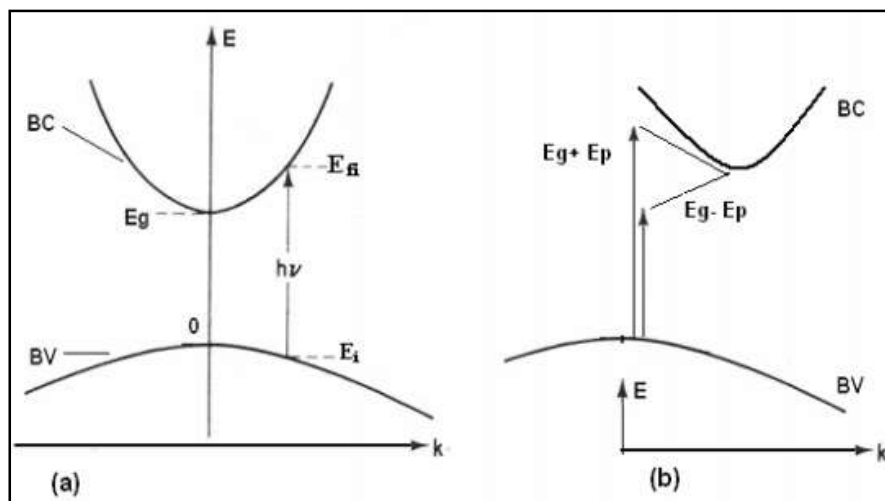


Figura 2.4: (a) exemplo de transição direta entre bandas e (b) exemplo de transição indireta entre bandas em função do momento

(Fonte: Pankove, 1971)

Segundo Wang *et al* (2010), no que diz respeito às transições indiretas, o processo de absorção ou emissão de fônons ocorrerá para satisfazer a conservação do momento, o coeficiente de absorção para uma transição indireta é dado pela Eq. 2.20:

$$(F(R)hv)^n = A(hv - E_g^* \pm E_p) \quad \text{Eq. 2.20}$$

O sinal - corresponde à emissão de fônon, o sinal + à absorção de fônon, E_g^* é o gap de energia indireta ou nível de energia do defeito, e E_p é a energia do fônon auxiliando na transição indireta do elétron.

Defeitos e impurezas podem produzir níveis permitidos dentro do *band gap* de energia, que são chamados de centros de recombinação de geração, ou, resumidamente, centros de recombinação. O elétron livre pode se recombinar com um buraco livre por meio das transições de recombinação dentro do intervalo de energia. Uma vez que essas transições (incluindo eventos de geração e recombinação) envolvem energias menores do que a do *band gap*, é muito mais provável que ocorram do que as transições banda-a-banda, especialmente em semicondutores de *band gap* indireto. Em um evento de recombinação indireta através de um nível de energia dentro do *band gap*, a energia liberada é transferida para a rede cristalina na forma de fônon (WANG *et al.*, 2010).

A variação de $(F(R)hv)^n$ versus hv é traçada e o intervalo de linha reta desses gráficos é estendido no eixo hv para obter os valores de *gap* óptico ou nível de energia de defeito das amostras, e a energia de fônon pode ser calculado a partir dos dois valores de interceptação.

2.3.1.2 TiO₂

O TiO₂ é um óxido semiconductor de pigmento branco, ultrafino com tamanho de partícula variando de 50 a 100 nm, utilizado em tintas, revestimentos, plásticos, papéis e tintas para impressão, produtos farmacêuticos e outros. O índice de refração é de 3,87 para rutilo e 2,5-3 para anatase (MILLS e HUNTE, 1997; FELTRIN *et al.*, 2013).

No TiO₂, cada átomo de titânio está rodeado por 6 átomos de oxigênio e cada átomo de oxigênio por 3 átomos de titânio. Portanto, cada íon de titânio é envolvido por um octaedro distorcido de oxigênio (Fig. 2.5) (FELTRIN *et al.*, 2013).

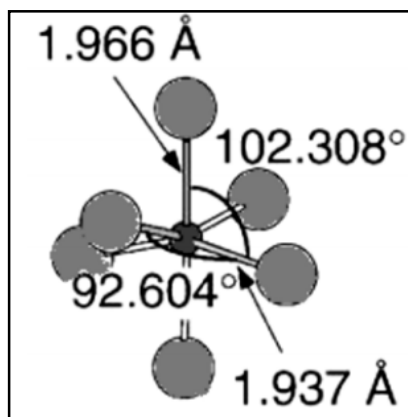


Figura 2.5: arranjo molecular do TiO_2
(Fonte: FELTRIN *et al.*, 2013)

Há três tipos de estruturas cristalinas do óxido de titânio: brookita (ortorrômbica), anatase (tetragonal) e rutila (tetragonal). A Fig. 2.6 apresenta os três polimorfos do TiO_2 e as estruturas cristalinas e na Tabela 2.3 estão apresentadas as propriedades físicas. Rutila e anatase, são comumente usados em fotocatalise, com anatase mostrando uma atividade fotocatalítica mais alta, sendo o valor do gap de 3,0 eV para o rutila e 3,2 eV para a anatase. A anatase apresenta melhor atividade fotocatalítica pois tem uma área superficial elevada, uma alta densidade de sítios ativos de adsorção, além de uma recombinação mais lenta e maior mobilidade dos elétrons. O rutila apresenta baixa capacidade de adsorção de O_2 , no entanto é capaz de absorver os raios que estão ligeiramente mais próximos à faixa de luz visível, e supostamente seria mais adequado para uso como fotocatalisador (LINSEBIGLER *et al.*, 1995; FELTRIN *et al.*, 2013).

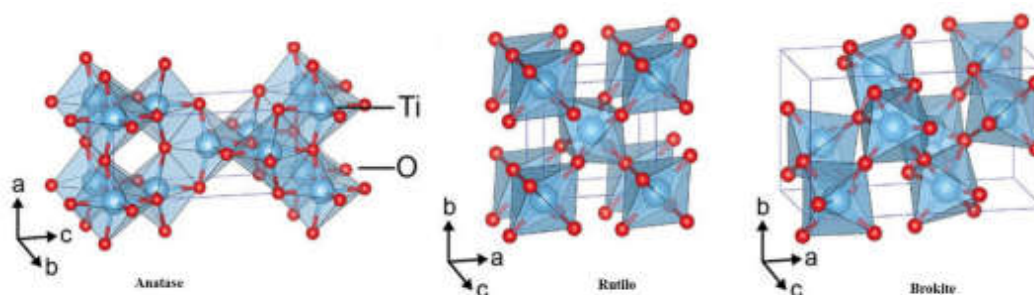


Figura 2.6: representação estrutural das fases do TiO_2 (a) anatase, (b) rutilo e (c) brookita
(Fonte: ROMEIRO, 2018)

Tabela 2.3 – Propriedades Físicas das fases anatase, rutila e brookita do TiO₂

Propriedades Físicas	Rutila	Anatase	Brookita
Densidade específica (g/cm ³)	4,13	3,79	3,99
Dureza (Mohs)	6,5	5	5,75
Volume molecular calculado a partir da célula unitária (Å ³)	62,430	136,270	257,630
Energia do <i>band gap</i> (eV)	3,02	3,20	2,96
Ti-O comprimento da ligação (Å)	1,949(4) 1,980(2)	1,937(4) 1,965(2)	1,870-2,040
Ti-O-Ti ângulo da ligação (Å)	81,2° - 90,0°	77,7° - 90,0°	77,0° - 105°
Parâmetro a da célula unitária (nm)	0,4584	0,3782	0,9184
Parâmetro b da célula unitária (nm)	0,4584	0,3782	0,5447
Parâmetro c da célula unitária (nm)	0,2953	0,9502	0,5145

(Fonte: FELTRIN *et al.*, 2013)

Em estudo Wong *et al* (1995) compararam a fotooxidação de CH₃Cl na ausência de água, utilizando TiO₂ nas estruturas cristalinas de rutila e anatase (P25 Degussa). No caso do rutilo, os produtos obtidos foram H₂CO, CO, H₂O e HCl, e com anatase obtiveram CO₂, CO, H₂O (como grupos OH de superfície) e HCl. A diferença é devido a uma distribuição diferente dos sítios de superfície para os dois tipos de estrutura do TiO₂. (ZIOILLI e JARDIM, 1998).

2.3.1.2 ZnO

ZnO é um pó fino, insolúvel em água e solúvel em ácidos e bases, amorfo, de coloração branca e com densidade igual a 5,6 g cm⁻³, é uma molécula covalente, com hibridização sp³ e se comportando tanto como óxido ácido, quanto como óxido básico (caráter anfótero). Encontrado no mineral chamado zincita. Utilizado na fabricação de borrachas, cosméticos, tintas, cerâmicas, indústrias eletrônicas e optoeletrônicas. Possui valor de *band gap*, 3,3 eV, baixo custo, elevada estabilidade química e não tóxico. A maior vantagem do ZnO é que ele absorve uma fração maior do espectro solar que o TiO₂, torna-o um eficiente catalisador sob luz solar (PENTEADO, 2018; MAYRINCK *et al.*, 2014; COSTA *et al.*, 2007; PARDESHI e PATIL, 2009; HILAL *et al.*, 2010)).

Pardeshi e Patial (2009) estudaram a reutilização do ZnO. As amostras dos experimentos por eles foram centrifugadas e filtradas. O filtrado foi utilizado para

determinação da demanda química de oxigênio (DQO) e o resíduo de ZnO foi lavado várias vezes com água destilada dupla em banho ultrassônico, seguido de filtração e secagem a 110 ° C em forno elétrico. O ZnO recuperado foi então reutilizado para um novo lote de degradação fotográfica, sem nenhum tratamento adicional, como aquecimento em qualquer tipo de forno. Verificou-se que a atividade do ZnO reciclado mantém com a mesma eficiência após o quinto experimento de degradação fotocatalítica. É possível a reutilização devido à sua estabilidade em solução neutra e à fotocorrosão insignificante.

São três as estruturas cristalinas de ZnO: o sal-gema, a blenda de zinco (ambas cúbicas) e a wurtzita (hexagonal) como mostrado esquematicamente na Figura 2.7. Sob condições ambiente, a fase termodinamicamente estável é a da simetria wurtzita (MORKOÇ e ÖZGÜR, 2009; ÖZGÜR *et al.*, 2005)

Segundo Mayrinck (2014) pesquisas sobre ZnO se intensificaram no final da década de 70 e vêm crescendo desde então. Em 2013 foram publicados mais de 2500 trabalhos sobre ZnO nanoestruturado, o que o coloca como um material de altíssimo interesse para as mais diversas aplicações tecnológicas atuais.

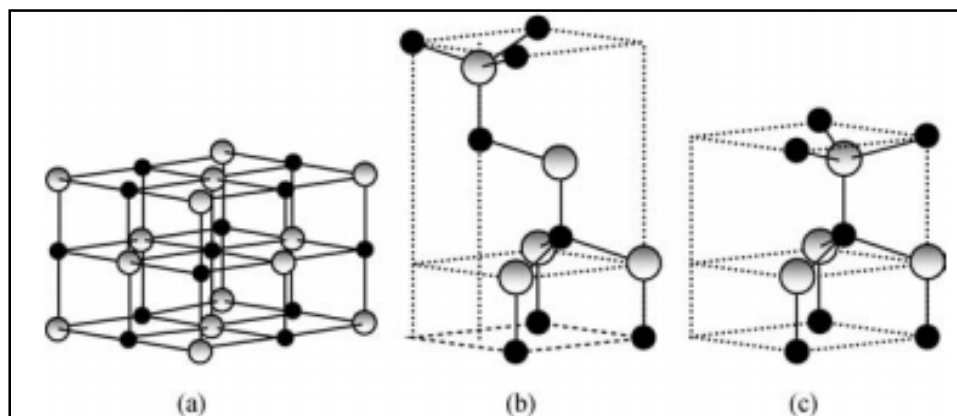


Figura 2.7: representação estrutural das fases do ZnO (a) sal-gema, (b) blenda zinco e (c) wurtzita
(Fonte: MORKOÇ; ÖZGÜR, 2009)

2.3.2 Fatores que Influenciam o Processo de Fotocatálise

Os POAs tem influência de vários fatores dentre eles: a concentração do contaminante orgânico; presença e concentração do oxidantes auxiliares (H_2O_2 e O_3); propriedades, concentração dopagem e forma do fotocondutor; forma de uso do

catalisador; características da fonte luminosa; temperatura; pH; outros (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

2.3.2.1 pH

O pH da solução afeta a propriedade da carga superficial, o grau de ionização das moléculas, a extensão da dissociação dos grupos funcionais nos locais ativos do adsorvente, o tamanho dos agregados formados e as posições das bandas de condutância e valência. Em alguns casos o pH pode ser fator determinante na taxa de degradação de um processo. (SILVA *et al.*, 2012; MALATO *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 1999).

A superfície do catalisador altera sua polarização de acordo com o valor de pH da solução e com o pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do sólido. Assim, a adsorção é influenciada pela carga superficial do adsorvente, a qual, por sua vez, é induzida pelo pH da solução. Um índice conveniente da propensão de uma superfície a se tornar carregada positiva ou negativamente em função do pH. O pH_{PCZ} indica o valor do pH que a superfície do material é neutra, ou seja, o pH é constante (SILVA *et al.*, 2012; MALATO *et al.*, 2009).

A carga superficial do fotocatalisador e a ionização ou especiação (pK_a) de um poluente orgânico podem ser profundamente afetadas pelo pH da solução. A interação eletrostática entre uma superfície semicondutora, moléculas de solvente, substrato e radicais carregados formados durante a oxidação fotocatalítica depende fortemente do pH da solução. Além disso, a protonação e a desprotonação dos poluentes orgânicos podem ocorrer dependendo do pH da solução. Às vezes, produtos protonados são mais estáveis sob radiação UV do que suas principais estruturas. Portanto, o pH da solução pode desempenhar um papel fundamental na adsorção e oxidação fotocatalítica de poluentes. O estado de ionização da superfície do fotocatalisador também pode ser protonado e desprotonado sob condições ácidas e alcalinas, respectivamente, como mostrado nas seguintes reações (AHMED *et al.*, 2011):



O pH_{PCZ} do TiO_2 (Degussa P25) é relatado em $pH \pm 6,25$. Enquanto em condições ácidas, a carga positiva da superfície do TiO_2 aumenta à medida que o pH diminui (Eq.

(2.17)); acima de pH 6,25, a carga negativa na superfície do TiO_2 aumenta com o aumento do pH. Além disso, o pH da solução afeta a formação de radicais hidroxila pela reação entre íons hidróxido e orifícios fotoinduzidos na superfície do TiO_2 . Os orifícios positivos são considerados os principais passos de oxidação em pH baixo, enquanto os radicais hidroxila são considerados as espécies predominantes em níveis neutros ou altos de pH (AHMED *et al.*, 2011).

Durante o processo de fotocatalise são produzidos vários produtos intermediários que podem se comportar de maneira diferente, dependendo do pH da solução. Usar apenas a taxa de decomposição do substrato original faz com seja utilizado um pH incorreto, é necessário uma análise detalhada das condições que deve incluir não apenas o substrato inicial, mas também o restante dos compostos produzidos durante o processo (MALATO *et al.*, 2009).

O tamanho dos agregados formados por partículas de TiO_2 também é afetado pelo pH. A carga zero da superfície gera um potencial eletrostático zero da superfície que não pode produzir a rejeição interativa necessária para separar as partículas no líquido. Esse efeito está relacionado à capacidade da suspensão de transmitir e/ou absorver luz. Além disso, aglomerados maiores sedimentam mais rapidamente que pequenas partículas, portanto a agitação necessária para manter uma boa uniformidade do catalisador deve ser mais vigorosa. Portanto, o pH próximo à carga no ponto zero deve ser evitado para não promover a agregação de partículas de TiO_2 (MALATO *et al.*, 2009).

Efeitos do pH pode ser notado na degradação em alguns compostos orgânicos, enquanto em outros não. Tolueno, por exemplo, apresenta mesma taxa de degradação em pH 3, 7 e 9 (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Almeida *et al.* (2020) conseguiram degradar 100% da cafeína utilizando um pH=6,5, uma temperatura de 23 °C, lâmpada de 125 W e catalisador ZnO. Elhalila *et al.* (2018) utilizaram o pH de 7,5 e também conseguiram degradar 100% da cafeína.

2.3.2.2 Intensidade da luz e comprimento de onda

A radiação ultravioleta pertence ao espectro eletromagnético e está situada na faixa de 40 a 400 nm de comprimento de onda, que pode ser dividida em (TEIXEIRA e JARDIM, 2004):

- UV vácuo - 40 a 200 nm
- UV C - 200 a 280 nm

- UV B - 280 a 315 nm
- UV A - 315 a 400 nm

O fluxo de fótons necessário para iniciar esses processos fotocatalíticos pode ser fornecido pela luz do sol ou por lâmpadas artificiais. Existe uma grande variedade de fontes de radiação artificial quando se trabalha no laboratório: preto, germicida, lâmpadas simuladoras solares etc. As mais comumente usadas são geralmente lâmpadas de mercúrio de alta, média e baixa pressão e lâmpadas de xenônio, para gerar radiação UV. Os estudos fotocatalíticos são normalmente realizados nas faixas de radiação UV-A e UV-B, uma vez que essa é a faixa de espectro da radiação solar (BAYARRI *et al.*, 2007). A escolha da fonte de radiação será de acordo com a energia de *band gap* do catalisador, Fig. 2.8.

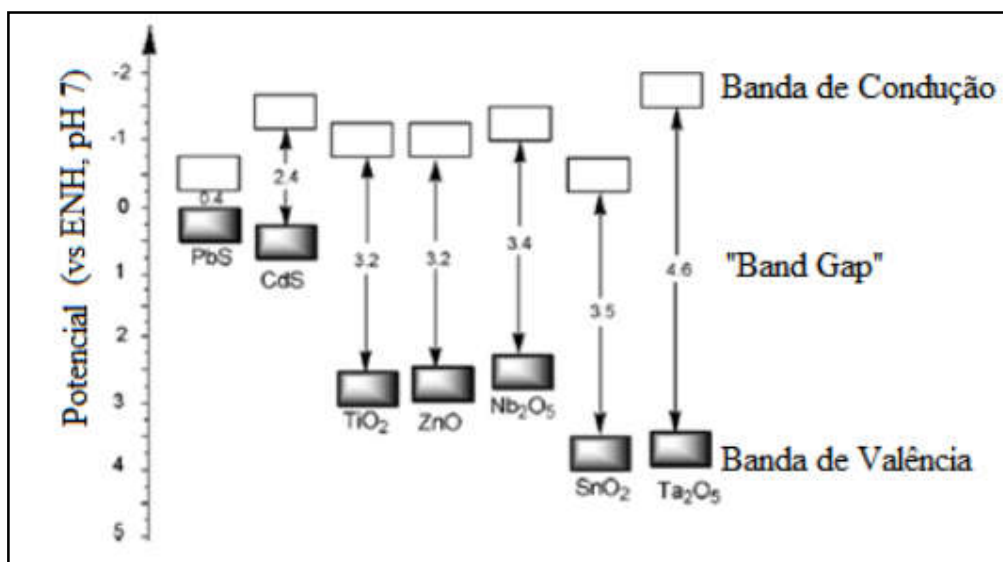


Figura 2.8: Posição da banda de condução e banda de valência de alguns semicondutores.

Fonte: Prado et al. (2008)

Alguns autores afirmam que com o aumento da potência da lâmpada (e, portanto, sua intensidade da luz), a taxa de formação de pares elétron-buraco na superfície do catalisador aumenta e, conseqüentemente, aumenta sua capacidade de oxidar poluentes orgânicos (AHMED *et al.*, 2011; TEIXEIRA e JARDIM, 2004). No entanto BAYARRI *et al.*, 2007 afirma que não está totalmente claro se a radiação mais energética é mais eficiente que a menos energética ou se os resultados são disfarçados por outras considerações.

As variações da taxa de reação em função do comprimento de onda segue o espectro de absorção do catalisador (Figura 2.9), com um limiar correspondente a sua energia de *band gap*. Para TiO_2 com $E_G = 3,02 \text{ eV}$, isso requer: $\lambda \leq 400 \text{ nm}$, ou seja, comprimentos de ondas próximos UV (UV-A) (Herrmann, 2015).

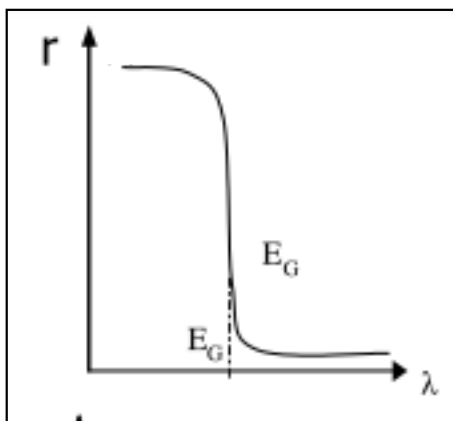


Figura 2.9: Influência do parâmetro físico comprimento de onda na cinética da fotocatalise: taxa de reação r .
Fonte: Herrmann (2015)

Quando a eficácia da fotocatalise e fotólise é comparada na degradação, a primeira produz normalmente uma taxa de degradação mais alta que a segunda. É objeto de discussão o quanto a fotólise interfere no processo de fotocatalise, pois é importante conhecer a extensão do processo fotocatalítico para compreendê-lo. Uma primeira pista sobre a importância da fotólise pode ser obtida comparando o espectro de absorvância dos compostos-alvo com o espectro de emissão da lâmpada. Se os compostos puderem absorver a luz na região da emissão da lâmpada, o catalisador e as moléculas competirão pelos fótons. No entanto, um dos dois mecanismos, fotólise ou fotocatalise, pode predominar no processo (BAYARRI *et al.*, 2007).

2.3.2.3 Massa do Catalisador

Os catalisadores freqüentemente são usados em suspensão, a taxa de fotomineralização geralmente aumenta com a concentração do catalisador em direção a um valor limite da concentração, conforme Fig. 2.10. Esse limite depende da geometria e das condições de trabalho do fotoreator, sendo que todas as superfícies partículas do

semicondutor deve ser exposta, ou seja totalmente iluminadas. Quando a concentração do catalisador é excessiva, a turbidez impede a penetração da luz. A massa ideal de catalisador deve ser encontrada para evitar excesso de catalisador e garantir a absorção total de fótons (MALATO *et al.*, 2009; AHMED *et al.*, 2011).

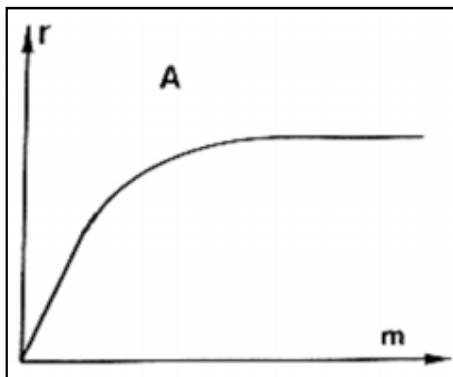


Figura 2.10: Relação entre a concentração do catalisador e a taxa de reação
Fonte: Herrmann (2015)

Heidari *et al.* (2020) em seus experimentos verificaram que para um volume reacional de 250 ml, a quantidade de massa de ideal de catalisador suportado na zeolita natural clinoptilolita moída era de até 0,75 g, resultando em 80% de degradação de Furosemida. Acima deste valor houve a redução da fotodegradação, podendo estar relacionado ao aumento da turbidez da suspensão devido a maior quantidade de nanofotocatalisador.

2.3.2.4 Concentração Inicial do Contaminante

A taxa de oxidação fotocatalítica varia com a concentração inicial do poluente. Inicialmente, ela intensifica com o aumento da concentração do substrato, todavia, após atingir um determinado valor crítico, a taxa de oxidação não se modifica por alteração de concentração do poluente (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

A maioria dos contaminantes orgânicos testados, as cinéticas de reação são descritas pela equação de Langmuir-Hinshelwood (Eq. 2.19). Esta equação modela um mecanismo de reação em que coexiste dois parâmetros, um pré-equilíbrio de adsorção e uma reação superficial lenta. Contudo, na prática observa-se que outros fatores podem

interferir na modelagem do sistema (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; VOHRA e DAVIS, 1993).

$$r = \frac{k.K.C}{1+k.C} \quad \text{Eq. 2.19}$$

onde: r = taxa de oxidação fotocatalítica; k = constante de adsorção; K = constante de velocidade da reação e C = concentração do substrato orgânico.

Para soluções diluídas, cujas concentrações menores 10^{-3} M, na qual $\ll 1$, a reação é de primeira ordem, para concentrações maior que 5.10^{-3} M, ($K.C \gg 1$) a taxa de reação máxima é de ordem zero, conforme Fig. 2.11. Estudos mostram que a degradação fotocatalítica de muitos compostos orgânicos obedece à cinética de primeira ordem, dada pela eq. 2.20 (HERRMANN, 2005; TEIXEIRA e JARDIM, 2004):

$$r = -\frac{dC}{dt} \quad \text{Eq. 2.20}$$

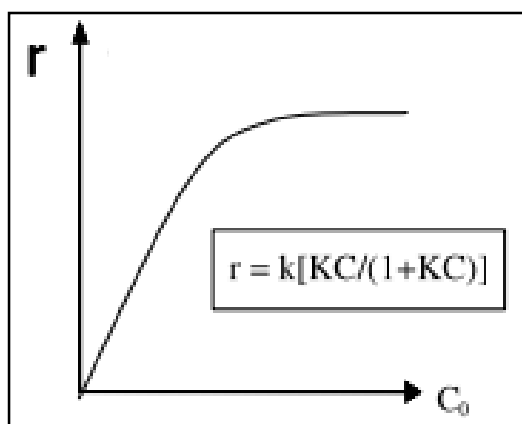


Figura 2.11: Relação entre taxa reacional e concentração inicial
Fonte: Herrmann (2015)

2.4 Suportes Catalíticos

Numerosos materiais adsorventes têm sido utilizados como suportes de semicondutor, por exemplo, carvão ativado (CA), alumina, zeólitas e vários tipos de sílica. Em geral, a aplicação de materiais adsorventes como suportes para fotocatalisadores pode aumentar a eficiência da remoção orgânica de poluentes. No entanto, cada material tem

suas próprias vantagens, desvantagens e aplicação normalmente adequada para uma faixa específica de reações. Note-se que, variando os parâmetros de reação, o desempenho dos fotocatalisadores suportados pode ser otimizado (MIARALIPOUR *et al.*, 2018; CHATTI *et al.*, 2007;).

A seleção do o suporte é baseado em uma série de características desejáveis: inércia; estabilidade sob condições de reação e regeneração; propriedades mecânicas adequadas; forma física apropriada para o reator fornecido; área de superfície; porosidade e natureza química. De vários substratos, as zeólitas têm sido os mais favoráveis para serem utilizados no suporte à catalisadores, devido às suas estruturas únicas, poros e canais uniformes e excelente capacidade de adsorção (RODRÍGUEZ-REINOSO, 1998; WANG *et al.*, 2012).

2.4.1 Zeolitas

As zeólitas foram descobertas em 1756 por Freiherr Axel Frederick Cronstedt, que nomeou os minerais a partir das palavras gregas “*zeo*” (ferver) e “*lithos*” (pedra), ou seja, “pedras que fervem”, devido a característica particular de liberar bolhas ao serem imersas em água. Somente em 1926 a propriedade de adsorção foi atribuída a zeólita denominada cabazita. No final dos anos 50, mais de 2000 ocorrências distintas de zeólitas naturais foram descobertas em mais de 40 países, e muitas aplicações industriais foram desenvolvidas. Existem 52 espécies de zeólitas distribuídas em 38 tipos de estruturas diferentes e mais de 150 espécies já foram sintetizadas no mundo todo (SHINZATO, 2007).

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados naturais ou sintéticos, com cátions alcalinos e alcalino-terrosos, e com um arranjo tridimensional (tectossilicatos), em unidades repetidas de tetraedro de silício-oxigênio (SiO_4) e alumínio-oxigênio (AlO_4). Contêm cátions metálicos alcalinos e alcalino-terrosos trocáveis, como K^+ , Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , onde predomina uma estrutura porosa que lhes confere grande capacidade incorporar e transferir água e cátions de metais pesados, sem grandes mudanças na estrutura. Possuem alto grau de hidratação e grande volume de vazios quando desidratada, condutividade elétrica, adsorção de gases e vapores e propriedades catalíticas. A estrutura da zeólita pode apresentar uma porosidade regular de aberturas variando de 3 a 10 Å, conforme o tipo de estrutura. (MUSTELIER, 2011; JOHAN *et al.*, 2015, ORTÍZ *et al.*, 2011; WANG e PENG, 2010; SHINZATO, 2007; LUZ, 1995; COLELLA e WISE, 2014).

O espaço poroso das zeólitas é dividido em gaiolas e/ou canais. As gaiolas, também chamadas de cavidades, são as unidades poliédricas nas zeólitas, enquanto os canais nas zeólitas são compostos por unidades poliédricas ligadas. Os canais das zeólitas variam de formas retas a sinusoidais ou de largas a estreitas. Muitas propriedades de zeólitas relacionadas com a adsorção, por ex. área de superfície e volume de poro, são decididos pelas características das gaiolas e canais (JIANG *et al.*, 2018).

Devido à sua estrutura cristalina possuir cavidades espaçosas, as zeólitas possuem alta eficiência de adsorção. A propriedade catalítica está relacionada principalmente com as superfícies ativas da estrutura das zeólitas, com o sistema interno de passagens e vazios, o tamanho das cavidades internas e a propriedade de troca catiônica. Ao suportar a zeólita com catalisador é possível juntar as atividades fotocatalítica com as propriedades de adsorção da zeólita. (WANG *et al.*, 2012; LUZ, 1995). Em muitos estudos, verificou-se que as zeólitas são bons adsorventes para os compostos orgânicos (SACCO *et al.*, 2018)

As zeólitas oferecem várias vantagens distintas sobre os outros suportes utilizados, dentre eles (CHATTI *et al.*, 2007):

a) Os zeólitas têm gaiolas e canais da ordem de 4 a 14 Å, que podem confinar as moléculas do substrato, a fim de aumentar a reatividade fotocatalítica. A molécula de catalisador pode ser assim suportada nesta matriz da zeólita.

b) A dispersão de moléculas no espaço intracristalino zeolítica é uma vantagem adicional. Assim, os metais de transição podem se comportar como cromóforos e, assim, ajudar na absorção da luz visível.

c) As zeólitas se comportam como doadores de elétrons e como aceitadores de força moderada para as espécies convidadas, dependendo do local de adsorção.

Devido ao complexo processo de síntese e o alto custo de zeólitas sintéticas limitam consideravelmente a aplicação prática como suporte. As zeólitas naturais, as dos tipos mordenita e clinoptilolita, tem um custo menor e são mais abundantes quando comparados aos zeólitas sintéticas (WANG *et al.*, 2012; JOHAN *et al.*, 2015).

2.4.1.1 Zeólitas Naturais

Os minerais zeolíticos provem precipitação de fluidos, como em ocorrências hidrotermais, ou pela alteração de vidros vulcânicos, podendo ocorrer em amígdalas e fendas de rochas ígneas, principalmente em vulcânicas básicas, e também como constituintes de rochas metamórficas de baixo grau e sedimentares. São encontradas em

muitas áreas do mundo, sendo os principais produtores: China, República da Coreia, Japão, EUA, Cuba e outros. Estima-se que o consumo mundial de zeólita natural em 2010 foi de 5,5 Mt. (WANG e PENG, 2010; SHINZATO, 2007).

Há várias aplicações para zeolitas naturais: adsorção, catálise, indústria da construção, agricultura, restauração de solos e outros. A aplicação de zeólitos naturais para o tratamento de águas e efluentes é uma técnica promissora. Nas últimas décadas, a utilização de zeólitas naturais tem sido focada na remoção de metais pesados e compostos orgânicos (WANG e PENG, 2010).

Existem muitas zeólitas naturais identificadas no mundo: clinoptilolita, mordenita, phillipsite, chabazite, stilbite, analcime e laumontite são formas comuns e de maior interesse comercial, sendo que clinoptilolita e heulandita são os tipos mais comuns de zeólitas naturais da terra, enquanto offretita, paulingita, barrerita e mazzita, são as mais raras (WANG e PENG, 2010; YELIZ, 2010; KOCAK *et al.*, 2013).

2.4.1.2 Clinoptilolita

A zeolita Clinoptilolita pertence ao Grupo 7 ($T_{10}O_{20}$), conforme a classificação de Breck (1974), e das zeólitas do grupo da heulandita adotada por Gottardi & Galli (1985). Tem característica morfológica tubular que mostra uma estrutura reticular aberta de fácil acesso, formada por canais abertos de anéis com 8 a 10 membros. A Comissão Internacional de Estrutura de Zeolitas fornece o código de tipo de estrutura HEU exclusivo para a família de zeólitas Heulandita, sem comentar as diferenças entre Heulandita e Clinoptilolita (SHINZATO, 2007; MIER *et al.*, 2001; YANG *et al.*, 2010).

Embora uma variedade de amostras de zeólita seja descrita como heulandita ou clinoptilolita com base em parâmetros químicos e /ou comportamento térmico, em vários casos o nome do mineral é atribuído apenas com base no local de origem da amostra. O nome Heulandita é usado para amostras de rochas ígneas, enquanto amostras em sedimentos vitroclásticos diageneticamente alterados recebem o nome de Clinoptilolita. Portanto, a nomeação de Heulandita ou Clinoptilolita na literatura é ambígua. (YANG *et al.*, 2010).

No entanto, apesar de ter topologia de estrutura idêntica, existem diferenças aparentes entre as espécies naturais de Clinoptilolita e Heulandita. Por exemplo, a maioria das Clinoptilolitas possui uma relação Si / Al ligeiramente mais alta ($Si / Al \geq 4$) na estrutura do que as Heulanditas e é mais rica em íons alcalinos monovalentes (por

exemplo, Na^+ , K^+) do que em íons alcalino-terrosos divalentes (por exemplo, Ca^{2+}). Como resultado, algumas propriedades das Clinoptilolitas, como dimensão da célula unitária, estabilidade térmica, refração óptica, diferem das Heulanditas (YANG *et al.*, 2010; SERYOTKIN, 2016, KOCAK *et al.*, 2013).

A base celular unitária para a Clinoptilolita pode ser representada por 72 átomos de oxigênio, com taxas típicas de Si / Al para clinoptilolita variando de 4 a 5,2, conforme apresentada na Figura 2.12 . Assim, a fórmula química representativa da célula unitária da Clinoptilolita é: $(\text{X})_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, onde X denota os cátions de estrutura extra intercambiáveis. Os cátions de estrutura extra mais comuns de balanceamento de carga de ocorrência natural são Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} (KENNEDY *et al.*, 2019). A composição química da clinoptilolita de várias regiões do mundo é diferente. No entanto, silício, alumínio, cálcio, sódio e potássio, são os principais elementos de clinoptilolita natural. (JOHAN *et al.*, 2015).

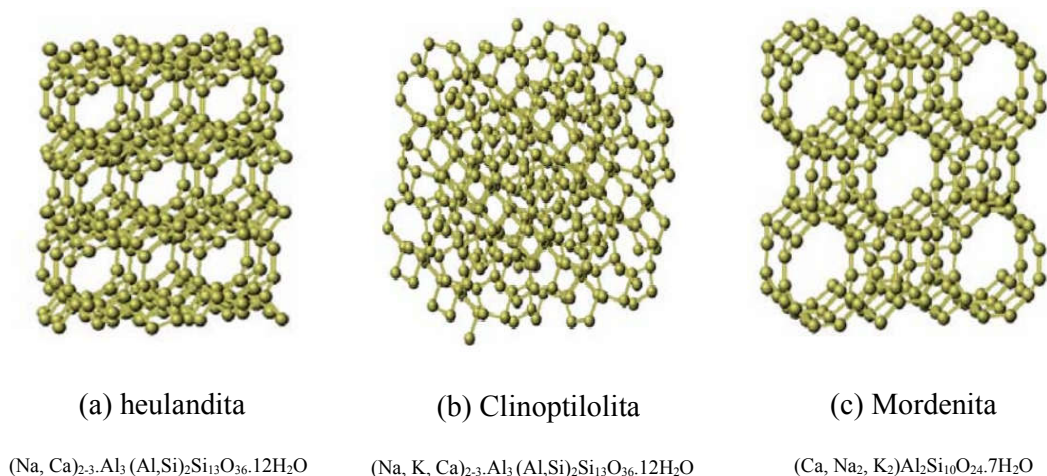


Figura 2.12: Representação estrutural de algumas zeólitas naturais.
 Fonte: Oliveira (2006)

A clinoptilolita foi escolhida para este trabalho por ser uma zeólita barata e abundante, podendo assim reduzir o custo da preparação do catalisador.

2.4.2 Impregnação

Devido a dificuldade de recuperar e filtrar semicondutores em meio aquoso, pesquisas recentes têm sido direcionadas para a imobilização de semicondutores em uma

matriz de suporte (Brittes *et al*, 2011). Schmal (2012) define a impregnação como a utilização de sólido a qual será adicionado uma solução com uma determinada concentração afim de obter um desejado teor de metal sobre o suporte. Há uma variedade de materiais de suporte: sílica, alumina, zeólitas, argila e carvão ativado, vidro e outros.

Em geral, usam-se três métodos representados na Figura 2.13

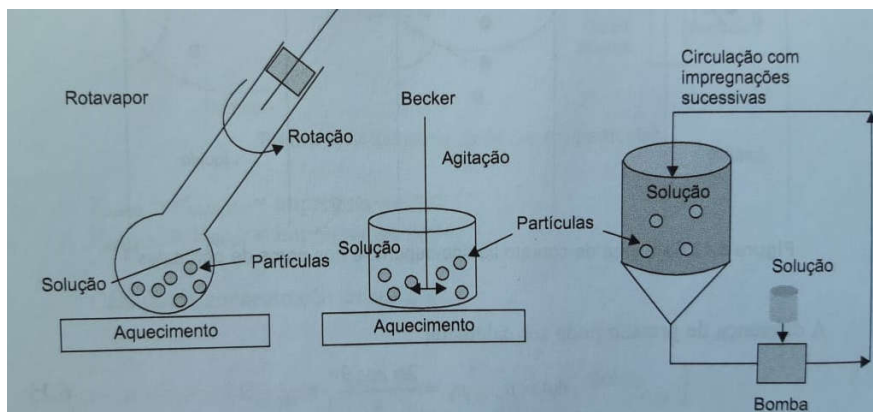


Figura2.13: Esquema de preparação por impregnação.
Fonte: Schmal (2013)

Heidari *et al* (2020), impregnaram a zeolita natural clinoptilolita utilizando o óxido de zinco nas porcentagens de 5, 10, 15 e 20%. E observou que os melhores valores foram obtidos com 10 e 15%. No entanto, quando a zeolita é impregna com 20% do óxido de zinco m/m, o aumento da quantidade de ZnO no suporte, fez com que a taxa de degradação diminua. Isto se pode ser devido à aglomeração de partículas causada pelo excesso de ZnO na superfície da zeolita. Rangkooy *et al* (2020) chegaram a conclusões semelhantes ao impregnar a zeolita natural clinoptilolita nas porcentagens de 5, 10, 15, e 20% utilizando óxido de titânio. No entanto, ao utilizar o ZnO, observou que a melhor porcentagem era de 5%.

Brittes *et al* (2011), utilizaram a zeolita NaX para a impregnação dos semicondutores Nb₂O₅ e ZnO na porcentagem de 5% m.m. Optaram por não realizar variação de porcentagem. No entanto, Brittes (2011) na dissertação impregnou a mesma zeolita nas porcentagens de 5 e 10% e observou que a remoção da cor do corante sintético aconteceu na metade do tempo no experimento de massa 10%. Amereh e Afshar (2010) impregnaram TiO₂ também utilizando a zeolita NaX, nas porcentagens de 7 e 28% m/m, e concluíram que a porcentagem ideal para os estudos era de 7% m/m.

Rossetto *et al* (2010) realizou estudos impregnando óxido de titânio no suporte natural bentonitas nas porcentagens de 17, 23, 24 e 27%. Após análise verificaram a

percentagem ideal era de 17%, pois teve uma melhor dispersão das partículas de TiO_2 na argila.

2.5. Adsorção

Adsorção é um processo de separação pelo qual certos componentes de uma fase fluida são atraídos para a superfície de um adsorvente sólido e formam anexos por meio de ligações físicas ou químicas, removendo assim o componente da fase fluida. Mais precisamente, os processos de adsorção geralmente ocorrem em camadas interfaciais que são consideradas como duas regiões: a camada superficial do adsorvente (muitas vezes chamada simplesmente de superfície adsorvente) e o espaço de adsorção, no qual o enriquecimento do adsorvente pode ocorrer (EL QADA *et al.*, 2008).

A adsorção tem se destacado entre as técnicas de remoção de contaminantes devido à sua simplicidade, alta taxa de remoção, facilidade de operação e implementação, baixo custo e ausência de formação de lodo. Este método tem sido amplamente utilizado para remover contaminantes perigosos da água, particularmente aqueles que não se biodegradam facilmente e estão presentes em pequenas quantidades. A vantagem deste método é a possibilidade de adsorver seletivamente substâncias alvo de misturas de multicomponentes, bem como alcançar um alto grau de purificação, especialmente de águas residuais com baixas concentrações de poluentes (RIGUETO *et al.*, 2020; ANASTOPOULOS *et al.*, 2020).

Em geral, os processos de adsorção podem ser classificados como físicos ou químicos, dependendo da natureza das forças envolvidas. Muitos fatores físico-químicos influenciam o processo de adsorção e estes incluem; interação adsorbato / adsorvente, área de superfície do adsorvente e estrutura de poro, química da superfície, natureza do adsorbato, efeito de outros íons, tamanho de partícula, pH, temperatura, tempo de contato, etc (EL QADA *et al.*, 2008).

A chave do método de adsorção é a seleção do adsorvente. Um bom adsorvente deve ter as características básicas de grande capacidade de adsorção, rápida taxa de adsorção, fácil separação ou recuperação, seletividade, alta área de superfície, baixo custo, longa vida útil e reciclabilidade. A maioria dos adsorventes usados para remover, entretanto, possuem algumas limitações que precisam ser superadas, como tamanho de partícula, instabilidade, falta de grupos funcionais na superfície e morfologias cristalinas, que minimizam sua eficiência de remoção e dificultam sua produção e aplicação em larga escala (ZHU *et al.*, 2021; RIGUETO *et al.*, 2020).

Zeolitas possuem alta capacidade de adsorção que é o resultado de baixa densidade, grande volume de espaços vazios (quando desidratados), alta estabilidade da estrutura cristalina e canais de tamanhos uniformes (AQUINO *et al.*, 2020). Zeólitas com alto teor de sílica provaram ser adsorventes eficazes para a remoção de contaminantes emergentes da água, incluindo produtos farmacêuticos, produtos de higiene pessoal e produtos químicos industriais, com base em informações fornecidas apenas por testes em laboratório. No entanto, a aplicação de grânulos de zeólita com alto teor de sílica no tratamento de água em grande escala ainda não foi realizada (JIANG *et al.*, 2018).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta a metodologia utilizada para a preparação dos catalisadores suportados, as técnicas de caracterização, os procedimentos reacionais, análises da eficiência de degradação nos testes e tratamento fotocatalítico.

Foram preparados catalisadores suportados na zeólita clinoptilolita (HEU), com 10 e 15% em massa de TiO_2 e ZnO , e dois com uma granulometria menor de 15% de massa de TiO_2 e ZnO , totalizando 6 tipos de catalisadores suportados. Os catalisadores suportados foram submetidos à caracterização e aos testes de adsorção e fotocatalíticos.

A parte experimental dessa pesquisa foi realizada nos laboratórios de catálise do Departamento de Engenharia Química na Universidade Estadual de Maringá – UEM.

3.1. Preparação dos Catalisadores Suportados

Foram preparados seis catalisadores de ZnO e TiO_2 impregnado em zeólita natural clinoptilolita. Foram utilizados dois percentuais de ZnO e TiO_2 . Após avaliar o melhor percentual foi preparado um catalisador com uma granulometria menor. A zeólita utilizada foi gentilmente cedida pela empresa Celta Brasil que explora jazida localizada em Cuba, na cidade de Havan, e comercializa no Brasil. Na Figura 3.1 observa-se uma imagem desta zeólita.



Figura3.1: Imagem da zeólita natural clinoptilolita utilizada para o preparo dos catalisadores.

A impregnação da zeolita clinoptilolita (HEU) seguiu a metodologia de ZHAO e YU (2006) e Brittes *et all* (2011) de impregnação úmida. A HEU foi lavada e seca em estufa a 80° C por 12 h. Foram solubilizados ZnO (Synth) e TiO₂ na porcentagem de 10 e 15% da massa da zeolita. A mistura foi agitada à temperatura ambiente por 16 h no evaporador rotativo a vácuo na temperatura de 80° C, após houve a completa secagem do material. Em seguida, os catalisadores 10%ZnO/HEU , 15%ZnO/HEU, 10%TiO₂/HEU e 10%TiO₂/HEU, foram levados à estufa por 24 h a 80° C. Os catalisadores foram calcinados a 500 °C por 5 horas com rampa de meia hora. Foram passados na peneira de 35 mesh para separar o catalisador fragmentado durante a evaporação rotatória e padronizar a granulometria. Na Figura 3.2 é apresentado as zeolitas impregnadas com ZnO e na Figura 3.3 com TiO₂.



(a) Catalisador 10%ZnO/HEU



(b) Catalisador 15%ZnO/HEU

Figura3.2: Zeolita impregnada com ZnO



(a) Catalisador 10% TiO₂/ HEU



(b) Catalisador 15% TiO₂/ HEU

Figura3.3: Zeolita impregnada com TiO₂

O catalisador de granulometria de 80 mesh, seguiu a de ZHAO e YU (2006) e Brittes *et all* (2011) de impregnação úmida modificada. A HEU foi lavada e seca em estufa a 80° C por 12 h. Foi solubilizado TiO₂ ou ZnO na porcentagem de 15% da massa da zeolita. A mistura foi agitada à temperatura ambiente por 16 h no agitador magnético vigorosamente, após houve a completa secagem do material no evaporador rotativo a vácuo na temperatura de 80° C. Em seguida, o catalisadores 15%ZnO/HEUP e 15% TiO₂/HEUP foi macerado e levado à estufa por 24 h a 80° C. Os catalisadores foram calcinados a 500 °C por 5 horas com rampa de meia hora e passados na peneira para separar o catalisador fragmentado durante a evaporação rotatória e padronizar a granulometria. A Figura 3.4 apresenta os catalisadores obtidos.



(a) Catalisador 15%ZnO/HEUP



(b) Catalisador 15% TiO₂/ HEU

Figura3.4: Catalisadores com granulometria de 80 mesh

3.2 Caracterização dos catalisadores

Em trabalhos experimentais é importante a caracterização de amostras dos catalisadores suportados. Desta forma pode-se conhecer o potencial catalítico dos fotocatalisadores e suas propriedades físico-químicas, morfológicas e texturais.

Os catalisadores foram caracterizados por diferentes técnicas conforme descritas a seguir.

3.2.1 Difração de Raios-X – DRX

Para a determinação da estrutura cristalina, é empregada a técnica de difração de raios-X (DRX). É possível fazer determinação quantitativa de zeólita e catalisadores, através de DRX, desde que se disponha de um padrão, fator da maior importância no controle da produção industrial. Na DRX, a técnica de Rietveld tem sido empregada na identificação de zeólitas naturais. A técnica é usada para avaliar a cristalinidade da zeólita bem como a determinação do tamanho e diâmetro de partícula de catalisadores (LUZ, 1995).

As análises de difração de Raios-X são fundamentadas nas propriedades cristalográficas do material e utilizadas para identificar as estruturas cristalinas do catalisador, quantificando a fase cristalina, detecção de defeitos dos cristais (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989).

As análises de Difração de raios X (DRX) foram feitas em um aparelho da Shimadzu XRD 6000, utilizando cobre como fonte de irradiação ($K\alpha$ 1,5406 Å). A velocidade de varredura foi de 2 graus por minuto com passo de 0,02°, voltagem de 40kV e corrente elétrica de 30mA na faixa de 5 a 85° (2 θ). Foi utilizado o software Match! para avaliar os difratogramas.

3.2.2 Análise Textural

A análise textural é feita pela determinação da área específica, volume total e distribuição de tamanho de poros, além do diâmetro médio de poros. A área específica é obtida pelo método B.E.T., que consiste na determinação do volume de gás adsorvido por grama de sólido necessário para que o gás forme uma monocamada completa na superfície do sólido (LIMA, 2013)..

Área específica e volume de poros foram determinados pela análise de fisissorção de nitrogênio (Linde, pureza > 99.999%) a 77 K e pressões de 1.2×10^{-3} a 0.092 MPa utilizando o analisador Micromeritics ASAP 2020. Anteriormente à análise, a amostra foi desgaseificada a 1.3×10^{-4} MPa e 300 °C, por 6 h. A área específica foi determinada utilizando a equação de BET (BRUNAUER et al. 1938) e o volume de poros foi calculado utilizando a adsorção de ponto único a $P/P_0 = 1$. A análise foi realizada no Departamento de Engenharia Química da UEM (DEQ/UEM) em medidor de área específica Quanta Chrome NOVA 1200.

3.2.3 Ponto de Carga Zero (PCZ)

Uma medição PCZ de onze pontos é a mais comum experimento utilizado para obter o PCZ, proposta por Regalbuto e Robles (CALISTO *et al*, 2019). Os onze pontos de pH usados são 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12. 50 mL de água deionizada, são ajustados com soluções de HCl e NaOH 0,1 mol. L⁻¹. É pesado 50 mg de catalisador para cada amostra de pH. A amostra é mantida sob agitação a 130 rpm e temperatura 25 °C, por 24 horas em uma incubadora tipo Shaker (Marconi). Após, o pH é medido e registrado como pH final. Elabora-se um gráfico do pH final em função do pH inicial, que permite determinar o ponto de carga zero, que é a região do gráfico corresponde à faixa na qual o pH final se mantém constante.

3.2.4 Espectroscopia de Refletância Difusa na região do UV-Visível (DRS)

A análise por meio de espectroscopia é utilizada para caracterizar os catalisadores quanto a sua energia de *band gap*, em que a absorção de luz está diretamente relacionada com a mudança no estado energético dos elétrons de valência que são promovidos de seu estado fundamental ao estado de energia elevada. A espectroscopia baseiam-se na interação da energia radiante com a matéria, medindo a radiação produzida ou absorvida por espécies atômicas ou moleculares (SCHMAL, 2012).

A análise foi realizada no Laboratório do SENAI em São Bernardo do Campo. As amostras foram solubilizadas em água e dispersas em agitador tipo vortex. Foi utilizado o espectrofotômetro EVOLUTION ARRAY THERMO SCIENTIFIC, nos comprimentos de onda de 200 -1100 nm.

A análise foi feita somente dos catalisadores que apresentaram melhor desempenho 15%ZnO/HEU e 15%ZnO/HEUP. Devido a pandemia esta análise teve que ser paga.

3.3 Variáveis

As reações foram conduzidas na unidade reacional, testando os catalisadores impregnados, cuja finalidade era testar o catalisador que com maior atividade fotocatalítica para remoção dos contaminantes. Os fatores escolhidos para serem estudados nesse trabalho foram a concentração do contaminante (10 e 20 ppm) e massa do catalisador (0,5 e 0,75g).

Tabela 3.1 – Variáveis do Experimento

Exp	Catalisador	Concentração de contaminante (ppm)	Massa do catalisador (g)
1	10%ZnO/HEU	10	0,5
2	10%ZnO/HEU	10	0,75
3	10%ZnO/HEU	20	0,5
4	10%ZnO/HEU	20	0,75
5	15%ZnO/HEU	10	0,5
6	15%ZnO/HEU	10	0,75
7	15%ZnO/HEU	20	0,5
8	15%ZnO/HEU	20	0,75
9	15%ZnO/HEUP	10	0,5
10	15%ZnO/HEUP	10	0,75
11	15%ZnO/HEUP	20	0,5
12	15%ZnO/HEUP	20	0,75
13	10%TiO ₂ /HEU	10	0,5
14	10%TiO ₂ /HEU	10	0,75
15	10%TiO ₂ /HEU	20	0,5
16	10%TiO ₂ /HEU	20	0,75
17	15%TiO ₂ /HEU	10	0,5
18	15%TiO ₂ /HEU	10	0,75
19	15%TiO ₂ /HEU	20	0,5
20	15%TiO ₂ /HEU	20	0,75
21	15%TiO ₂ /HEUP	10	0,5
22	15%TiO ₂ /HEUP	10	0,75
23	15%TiO ₂ /HEUP	20	0,5
24	15%TiO ₂ /HEUP	20	0,75
25	ZnO	10	0,075
26	ZnO	10	0,1125
27	ZnO	20	0,075
28	ZnO	20	0,1125
29	TiO ₂	10	0,075
30	TiO ₂	10	0,1125
31	TiO ₂	20	0,075
32	TiO ₂	20	0,1125

As análises foram realizadas conforme Tabela 3.1. Os ensaios foram realizados em meio neutro. Após a verificação do catalisador que apresentou melhor desempenho, analisou a atividade fotocatalítica deste em meio ácido e básico (pH= 4 e 8).

Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

3.4. Ensaios Experimentais

Foi preparada uma solução estoque de 250 ppm de cafeína (Sigma) em água obtida por osmose reversa. Para estudos fotocatalíticos foi preparada uma solução de 250 ml (10 ppm e 20 ppm) a partir da solução padrão.

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados em unidade reacional composta por uma caixa de aço para isolamento de radiação para o ambiente, revestida de papel alumínio e equipada com duas ventoinhas laterais para resfriamento interno (Figura 3.5). Como fonte de radiação foram utilizadas cinco lâmpadas fluorescentes tubulares Uv A (luz negra), de medida 26 mm x 450 mm, com potência de 45 W, posicionadas na parte superior da caixa.



Figura 3.5: Unidade reacional

A fim de verificar se a molécula de cafeína degradava somente pela radiação UV-A, ensaios com 250 ml do efluentes em uma concentração de 10 ppm por um período de 180 min. Os contaminantes que foram mantidos sob agitação constante na presença de radiação. Em intervalos tempo específicos foram coletados alíquotas para acompanhamento de reação. Era realizada a análise espectrofotométrica para acompanhamento da reação.

Nos ensaios de adsorção as misturas eram bem agitadas e mantidas no escuro, em por 5 horas. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

Durante os ensaios de fotocatalise foram realizados novamente ensaios de adsorção. A solução era bem agitada e mantida no escuro, em agitação magnética, por uma hora afim de alcançar o equilíbrio da adsorção e avaliar a contribuição da adsorção na remoção do fármaco na superfície do catalisador. Durante a adsorção era realizada duas coletas de amostras, uma aos 30 minutos após o início da agitação e outra aos 60 minutos. Depois era mantida em agitação magnética sob luz negra por 5 horas. Alíquotas de contaminante eram retiradas do reator nos seguintes intervalos de tempo: 30, 60, 120, 180, 240 e 300 minutos, filtradas utilizando membranas de 0,22 μm . Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

3.4.5. Análises espectrofotométricas

As concentrações de poluentes foram analisadas no espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu - modelo UV-1800), a $\lambda = 272 \text{ nm}$, para acompanhamento das reações, por meio da curva de calibração obtida em diferentes concentrações da cafeína. Foi possível calcular a concentração do contaminante por meio da leitura da absorbância no comprimento de onda, e a concentração determinada pela curva de calibração.

A eficiência da degradação foi calculada pela seguinte equação:

$$D\% = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100 \quad \text{Eq. (3.4)}$$

Onde, C_0 e C_t são a concentração inicial e da amostra, respectivamente.

3.4.7 Ensaio de Citotoxicidade

A avaliação da toxicidade do efluente final foi realizada através da germinação de sementes e crescimento de raízes de alface (*L. sativa*) conforme o protocolo Ecological

Effects Test Guidelines OPPTS 850.4200 (USEPA, 1996). As sementes de alface, adquiridas em lojas de suprimentos agrícolas, foram esterilizadas com solução de hipoclorito de sódio a 10% (v/v) por 5 minutos e então enxaguadas por várias vezes em água purificada, a fim de prevenir crescimento de fungos. Os ensaios foram realizados em triplicata, onde foram posicionadas dez sementes sob papel-filtro preparado em placas de Petri. Três mililitros dos efluentes tratados de cafeína, sem diluição, foram adicionados a placa. Para o controle positivo foi utilizado água destilada e para o controle negativo uma solução de cloreto de sódio (2M). As placas foram colocadas no escuro total por 120 horas a 25 °C. Os testes foram considerados válidos quando a germinação das sementes do controle positivo foi igual ou superior a 65% e quando as raízes atingiram, pelo menos, 5 mm. Após 120 h de exposição, o número de sementes germinadas foi contado e o comprimento das raízes foi medido com auxílio de uma régua. A taxa de germinação relativa (TGR) e taxa de comprimento relativo (TCR) foram calculadas conforme as equações abaixo:

$$TGR = \frac{\text{n}^{\circ} \text{ de sementes germinadas}}{\text{n}^{\circ} \text{ total de sementes}} \times 100 \quad \text{Eq. (3.5)}$$

$$TCR = \frac{\text{média do comprimento da raiz}}{\text{médiano comprimento da raiz no controle}} \times 100 \quad \text{Eq. (3.6)}$$

3.4.8 Toxicidade em *Artemia salina*

A *Artemia salina* é um micro crustáceo comumente utilizado como bioindicador, para avaliar a toxicidade de efluentes (RODRIGUES *et al.*, 2004). O ensaio de toxicidade com *Artemia salina* foi realizado através da adaptação da metodologia de Meyer *et al.* (1982)

Procedimento:

1º Dia – 2,0 L de solução salina (20g/L) com água destilada foi preparada e deixada sob aeração por 24 h;

2º Dia – Cistos de *Artemia salina* foram adicionados à solução salina e deixados sob iluminação e aeração constante por 24 h;

3° Dia – Após a eclosão, os organismos mais ativos foram separados dos cistos que não eclodiram, utilizando um feixe luminoso direcionando estes organismos, e deixados mais 24h até atingirem o estado Instar I ou II; Soluções salinas (20g/L) com as amostras a serem testadas foram preparadas e ajustadas em pH 7, assim como uma solução salina (20g/L) com dicromato de potássio (1g/L) para ser o controle;

4° Dia – Com o auxílio da pipeta Pasteur, de 6 a 11 náuplios de *Artemia salina* foram colocados em cada poço das placas multipoços. Foram adicionados volumes da solução salina de dicromato de potássio (0, 10, 20, 40 e 60 μ L) juntamente com 1 mL de solução salina na placa de controle, conforme esquematizado na figura a seguir (A). Foram adicionadas 1 mL de solução salina com exceção da última coluna juntamente com volumes da solução salina das amostras (0, 0,1, 0,3, 0,7, 1 e 2mL) na placa de amostras, conforme esquematizado na figura a seguir (B). A incubação foi realizada por 24 h.

5° Dia – A mortalidade dos náuplios para cada diluição foi avaliada e determinada, se possível, a concentração letal (LC₅₀) das amostras. Quando se tem mortalidade maior do que 50% dos náuplios são possíveis determinar o LC₅₀ que é a concentração letal necessária para matar 50% dos náuplios. O teste é considerado válido se a mortalidade no controle não exceder a 10%.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente trabalho foram preparados seis catalisadores. Dentre os catalisadores quatro deles foram impregnados na zeólita natural clinoptilolita com 10 e 15% de massa dos semicondutores TiO_2 e ZnO , com granulometria em torno de 0,50 mm. Outros dois com massa de 15% com os mesmos óxidos, com granulometria em torno de 0,18mm. Todos esses catalisadores foram avaliados nos testes fotocatalíticos com cafeína. Os catalisadores produzidos receberam a seguinte nomenclatura:

10%ZnO/HEU - catalisador com 10% m/m de ZnO em clinoptilolita natural

15%ZnO/HEU - catalisador com 15% m/m de ZnO em clinoptilolita natural

15%ZnO/HEUP - catalisador em pó com 15% m/m de ZnO em clinoptilolita natural

10%TiO₂/HEU - catalisador com 10% m/m de ZnO em clinoptilolita natural

15% TiO₂/HEU - catalisador com 15% m/m de ZnO em clinoptilolita natural

15% TiO₂/HEUP - catalisador em pó com 15% m/m de ZnO em clinoptilolita natural

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos através das caracterizações dos catalisadores e dos ensaios de reacionais de degradação da cafeína.

4.1 Caracterização dos Catalisadores

4.1.1 Difração de raios X (DRX)

Para avaliar a estrutura dos catalisadores sintetizados, foram obtidos padrões de difração de raios X do óxido puro, da zeólita natural empregada e dos catalisadores com dióxido de titânio e óxido de zinco.

A Figura 4.1 apresenta o difratograma do óxido de zinco comercial utilizado nesse trabalho que revela a presença dos seguintes picos: 31,7°, 34,4°, 36,3°, 47,5°, 56,6°, 62,9°, 66,4°, 67,9°, 69,1°, 72,6° e 77,0°, que correspondem a redes de cristal hexagonal (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) e (202) respectivamente. Desta forma podemos afirmar que o ZnO apresenta padrão de difração de DRX típico de wurtzita de acordo com o cartão 96-900-8878 (código ICSD 230-0113), como

diagnosticado por Teixeira *et al.* (2016), Hadjitaief *et al.* (2017), Shi-qian *et al.* (2014), Mohd *et al.* (2014) e Al Abdullah *et al.* (2017), conforme demonstrado na Figura 4.1.

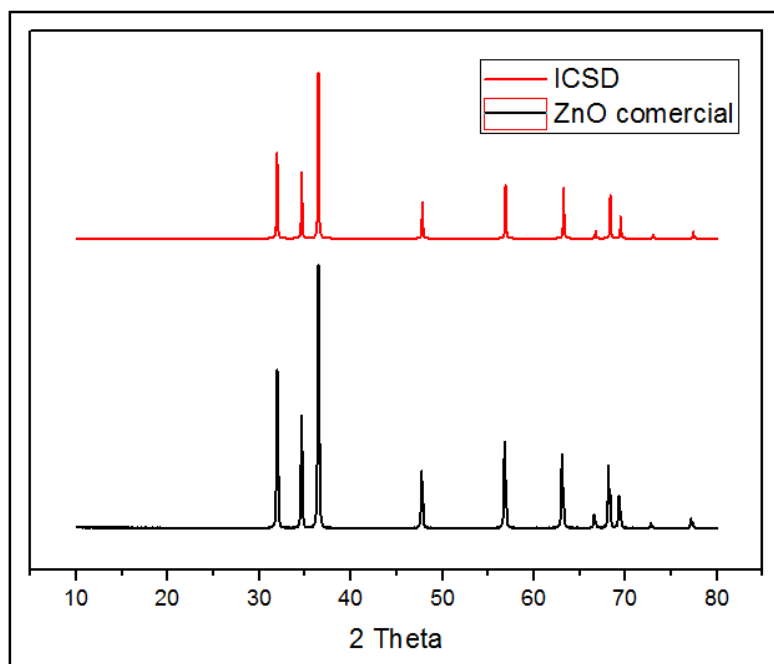


Figura 4.1: Difratogramas de raios X do ZnO comercial

Nos padrões da DRX da clinoptilolita natural, as linhas de difração característica observadas em valores 2θ de $6,5^\circ$, $9,8^\circ$, $11,2^\circ$, $14,6^\circ$, $15,3^\circ$, 17° , $19,7^\circ$, $22,4^\circ$, $25,7^\circ$, $26,3^\circ$, $27,8^\circ$, $30,1^\circ$, $31,0^\circ$, $32,0^\circ$, $32,8^\circ$, $35,7^\circ$ e $37,0^\circ$ se mostraram em boa concordância com as fichas de dados do software, conforme apresentado na Tabela 4.1:

Tabela 4.1 – Material detectado no espectro de DRX da clinoptilolita conforme catálogo do software Match!

ICSD	Nome	Fórmula
900-9579	Clinoptilolite-Na	$Al_{1.6} H_{30} Na_{2.06} O_{47.56} Si_{16.4}$
900-5243	Mordenite	$Al_{2.04} Ca_{0.4} H_{22} K_{0.66} Na_{0.56} O_{30.94} Si_{9.96}$
101-1049	Muscovite	$Al_3 H_2 K O_{12} Si_3$

A composição química da clinoptilolita varia conforme a regiões do globo terrestre que ela é extraída (SOUZA *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2014; JOHAN *et al.*, 2015; TREACY e HIGGINS, 2001; MEHRABADI e FAGHIHIAN, 2018; UÇAR, 2019), logo, a

clinoptilolita está associada a diferentes minerais, principalmente com pirita, halita, mordenita, heulandita, ferrierita, dechiardita e filipsita, entre outras. Conforme observado no difratograma apresentado na Figura 4.2 são observadas as principais reflexões da fase clinoptilolita, os picos $2\theta = 9,8^\circ$, $22,4^\circ$ e $30,1^\circ$, característicos da família heulandita (HEU), que era de se esperar de uma zeólita clinoptilolita.

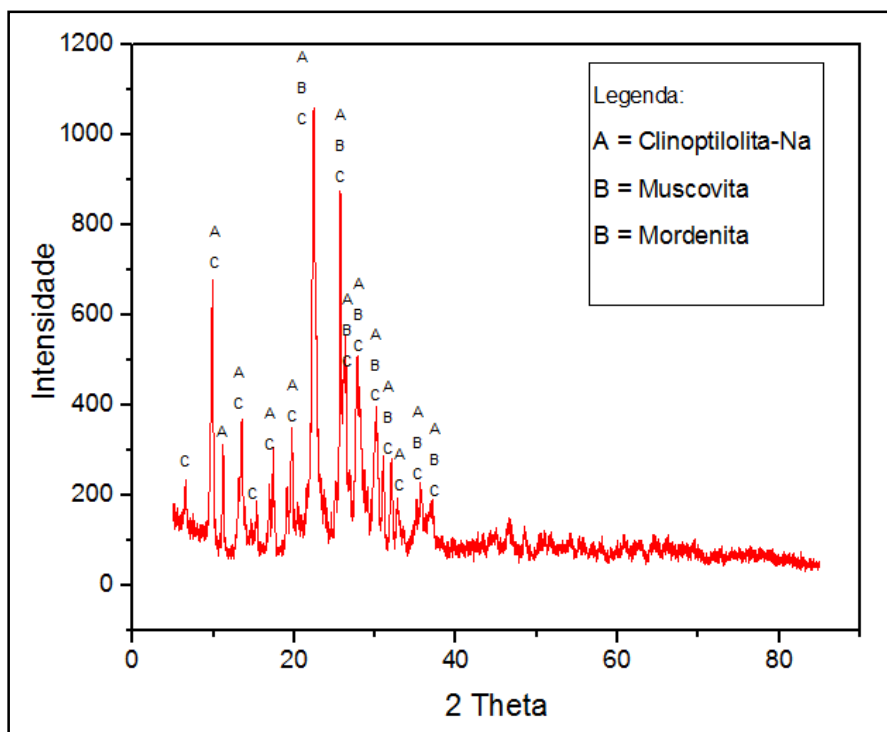


Figura 4.2: Difratogramas de raios X da zeólita natural

Foi verificado a presença de 65,02% clinoptilolita, 11,13% muscovita e 5,75% mordenita. Como a zeólita utilizada é um material de origem natural, a presença de outras fases, como mordenita e muscovita.

De acordo com o difratograma de raios X referente à zeólita impregnada com zinco, Figura 4.3, fica evidente não houve alteração das posições dos picos de difração correspondentes às estruturas zeolíticas, indicando que o método de impregnação pouco altera as estruturas cristalinas da zeólita. A estrutura cristalina típica da zeólita original mostrou localizada nos ângulo 2θ de $9,8^\circ$, $11,3^\circ$, $22,4^\circ$, $27,8^\circ$ e $30,0^\circ$ (TREACY e HIGGINS, 2001). Além disso, a presença do óxido de zinco foi identificada por meio dos picos encontrados em um ângulo 2θ de $31,8^\circ$, $34,5^\circ$, $56,6^\circ$, $62,9^\circ$ e $68,0^\circ$. (LEÓN *et al*, 2020; MISSENGUE *et al*, 2016; DAVARI *et al*, 2017; COSTA-MARRERO *et al*, 2020).

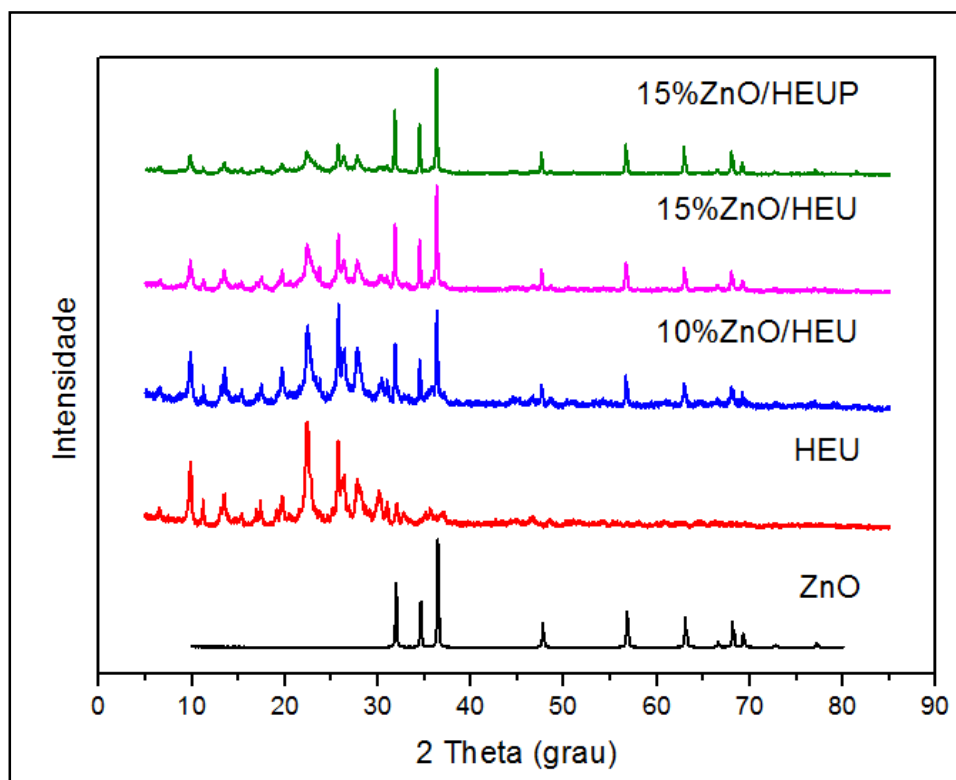


Figura 4.3: Difractogramas de raios X dos catalisadores do óxido de zinco com 10 e 15% de fase ativa suportado na zeolita natural clinoptilolita

Na Tabela 4.2 é possível observar que as intensidades dos picos do catalisador 10%ZnO/HEU tem menor amplitude, isto se deve ao fato de possuir a menor quantidade de óxido de zinco nas amostras (HEIDARI *et al.*, 2020; SCHMAL, 2012).

Tabela 4.2 – Intensidade dos picos típicos do óxido de zinco

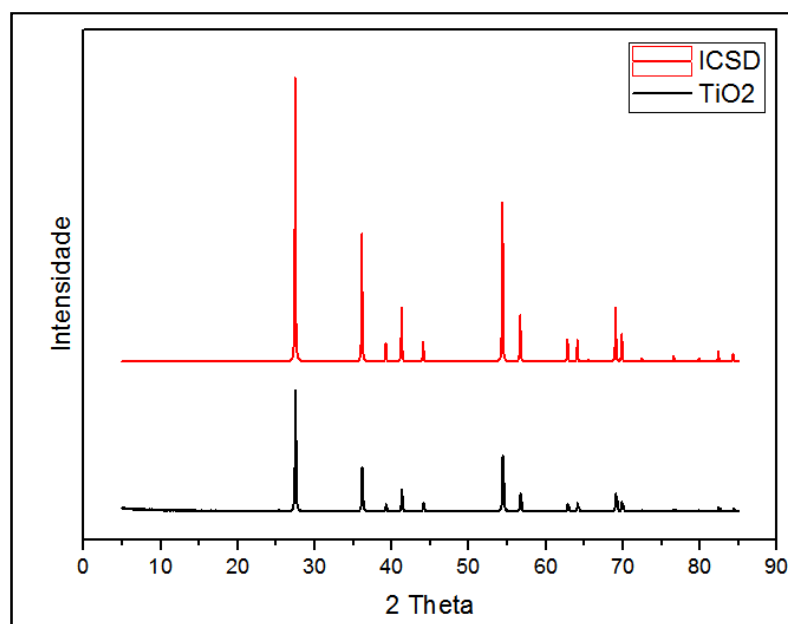
2 θ	10%ZnO/HEU	15%ZnO/HEU	15%ZnO/HEUP
31,8°	201,7	564,14	591,30
34,5°	369,39	396,8	416,01
56,6°	221,25	283,9	240,23
62,9°	191,50	224,78	200,40
68,0°	121,60	208,98	170,85

A análise de difração de Raios X permitiu verificar a real composição do catalisador sintetizado e a mesma encontra-se disposta na Tabela 4.3 a seguir.

Tabela 4.3 – Composição dos catalisadores

Composição	10%ZnO/HEU	15%ZnO/HEU	15%ZnO/HEUP
Clinoptilolita	51,02%	41,45%	40,2%
Óxido de zinco	7,73%	20,31%	26,28%
Mordenita	21,77%	12,51%	8,48%
Muscovita	8,63%	8,72%	10,23%
Não identificado	16,9%	17,1%	23,6%

A análise do espectro de DRX do TiO₂ comercial (Dinâmica), revelou picos no 2θ 27,4, 36,7°, 39,1°, 41,2°, 44,0°, 54,2°, 62,9°, 64,0 e 69,0. Todos os picos são de fase rutila e estão de acordo com o cartão 96-900-1682 (código ICSD 900-1681), como diagnosticado por Palhares *et al.* (2020), conforme demonstrado na Figura 4.4.

**Figura 4.4:** Difratogramas de raios X do TiO₂ comercial

É possível observar no difratograma de raios X referente à zeolita impregnada com óxido de titânio, Figura 4.5, que os picos correspondentes às estruturas zeolíticas são identificadas igualmente como as zeolitas impregnadas por Ti₂O, ou seja, o método também não promoveu alteração da estrutura zeolítica. A presença do dióxido de titânio foi identificada por meio dos picos encontrados em um ângulo 2θ de 36,3°, 41,4°, 54,5°, 69,2° e 82,5°.

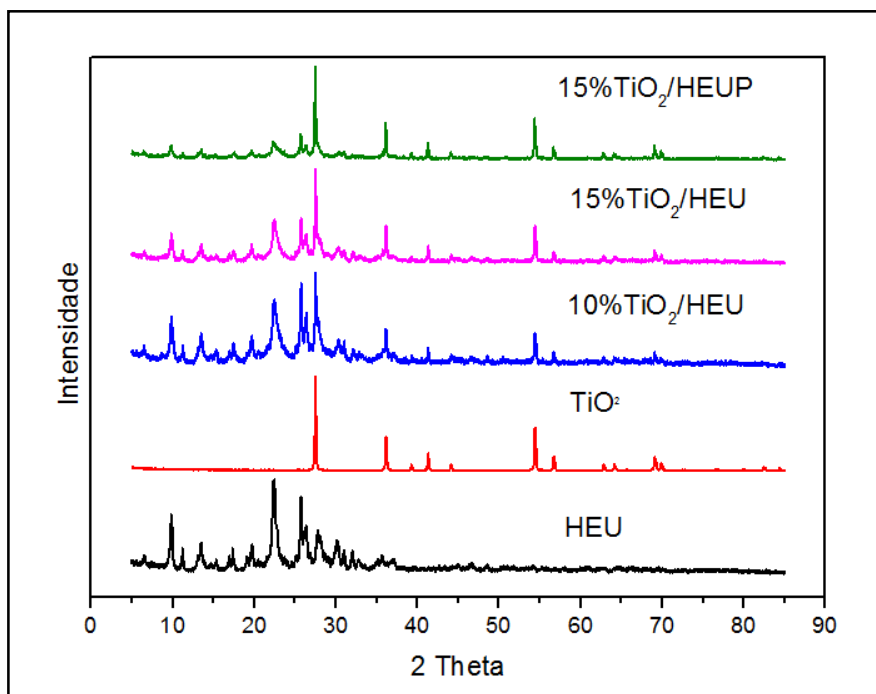


Figura 4.5: Difratogramas de raios X dos catalisadores do óxido de titânio com 10 e 15% de fase ativa suportado na zeólita natural

Após a análise foi possível obter a composição do catalisador TiO_2 suportado na zeólita. Tal composição encontra-se disposta na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Composição dos catalisadores de TiO_2/HEU

Composição	10% TiO_2/HEU	15% TiO_2/HEU	15% TiO_2/HEUP
Clinoptilolita	57,3%	51,67%	46,3%
Dióxido de Titânio	12,65%	12,97%	13,94%
Mordenita	2,48%	4,86%	3,73%
Muscovita	5,76%	5,3%	8,27%
Não identificado	19,9%	25,2%	18,9%

Nos DRX dos catalisadores 10% TiO_2/HEU , 15% TiO_2/HEUP e 15% ZnO/HEUP foram identificados picos de NaCO_3 (código ICSD = 210-6755), $2\theta = 10,27^\circ$, $21,81^\circ$ e $46,36^\circ$. Acredita-se que a presença de NaCO_3 esteja relacionado a alguma impureza da zeólita (RIBEIRO e RODRIGUES, 2010; INGLEZAKIS, 2005).

O aparecimento de fases ativas do óxido de zinco e dióxido de titânio suportados na zeólita à temperatura de 500°C, respectivamente, podem estar relacionados à formação de pequenos cristais de óxido de zinco e de titânio, que se acomodaram nos poros da zeólita, conferido ao suporte a fase catalítica. As amostras com 15% de óxido de zinco e titânio evidenciaram maiores quantidades de picos característicos destes óxidos, o que era esperado devido à maior quantidade de zinco e titânio impregnados no suporte.

Os catalisadores apresentam uma percentagem cristalinidade substancial e estabilidade estrutural das substâncias. Portanto, os tratamentos empregados não parecem forçar a quebra ou destruição importante da estrutura da clinoptilolita, perceptível por este método.

4.1.2 Análise Textural

A análise estrutural indicou que houve considerável redução da área total BET e volume de microporos após a deposição dos óxidos no suporte quando comparado com a zeólita pura (Tabela 4.5).

Tabela 4.5 – Parâmetros texturais da zeólita e dos catalisadores..

Amostra	Área BET (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)	Diâmetro de poros (Å)	Constante C
HEU	131,17	0,083	25,337	-82,428
10%ZnO/HEU	53,5707	0,049	37,057	-141,02
15%ZnO/HEU	35,227	0,043	49,647	-238,518
15%ZnO/HEUP	44,0332	0,0593	53,951	-230,618
10%TiO ₂ /HEU	38,13	0,05	53,054	-203,92
15%TiO ₂ /HEU	65,73	0,06	37,475	-102,495
15%TiO ₂ /HEUP	34,420	0,05	58,386	-785,892

É possível afirmar que a impregnação de óxido de zinco na zeólita clinoptilolita resultou na redução da sua área específica em: 60% para 10%ZnO/HEU, 73% para

15%ZnO/HEU, 66% para 15%ZnO/HEUP, 70% para 10%TiO₂/HEU, 49% para 15%TiO₂/HEU e 73% para 15%TiO₂/HEUP. O mesmo efeito foi percebido em relação ao volume de poros, no qual a proporção foi de 41%, 48%, 29%, 39%, 27% e 40% respectivamente. Esse efeito pode ser justificado pela presença dos óxidos na superfície e dentro dos poros da zeólita que reduziu a área de superfície e o volume dos poros (DAVARI *et al.*, 2017; LEÓN *et al.*, 2020).

O processo de impregnação de ZnO e do TiO₂ na matriz zeolítica por moagem é um processo não uniforme no qual as nanopartículas tendem a se depositar na superfície zeolítica. Este processo ocasionalmente bloqueia as entradas dos poros, enquanto no método de impregnação úmida as nanopartículas são formadas preferencialmente na entrada dos poros e canais da clinoptilolita dificultando a difusão do N₂ dentro dos poros (COSTA-MARRERO *et al.*, 2020), por isto há diferença entre os valores de área e volume de 15% m/m.

O aumento do diâmetro médio dos poros dos catalisadores suportados em comparação com o da respectiva zeólita de origem pode ser explicado pelo acúmulo de aglomerados de zinco ou titânia na boca do poro, permitindo a falsa impressão de aumento do diâmetro do poro.

A constante “C” como negativa para todas zeólitas e catalisadores indica a incerteza da aplicação do método B.E.T para materiais microporosos, logo, os resultados apresentados servem para uma análise qualitativa.

4.1.3 Ponto de Carga Zero (PCZ)

Os valores obtidos com as análises de Ponto de Carga Zero (PCZ) são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Resultados do ponto de carga nula da zeólita e dos catalisadores puros e catalisadores suportados.

Amostra	PCZ
HEU	7,2
ZnO	8,43
10%ZnO/HEU	6,7
15%ZnO/HEU	6,3

15%ZnO/HEUP	6,3
TiO ₂	5,8
10%TiO ₂ /HEU	6,2
15%TiO ₂ /HEU	6,1
15%TiO ₂ /HEUP	6,6

Os ensaios de determinação do PCZ resultaram em um valor de convergência em torno de 6,3. Isso sugere que em valores de pH superiores a 6,3 o catalisador terá carga superficial líquida negativa, apresentando carga positiva em valores menores que o PCZ. Dessa forma, no pH da solução utilizada nos testes de fotodegradação (6,5 a 7,0) o catalisador teria maior afinidade por moléculas com carga negativa, e isso seria uma força motriz para a aproximação de fármacos com $pK_a < pH$ da solução, junto à superfície do catalisador onde são gerados os radicais hidroxila o que, em tese, poderia favorecer o processo de degradação. No trabalho em questão, o fármaco utilizado foi a cafeína ($pK_a = 14 > pH$ da solução), logo, um efeito contrário pode ser um dos motivos para uma fotodegradação não muito eficiente.

4.1.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS – UV/VIS)

Os 15%ZnO/HEU e 15%ZnO/HEUP foram submetidos a análise de espectroscopia de refletância difusa na região do UV–visível (DRS) para determinação do *band gap* (E_{bg}) e o comprimento de onda (nm) ideal na absorção da energia luminosa que seja suficiente para ativar os fotocatalisadores. A boa transmissão na região visível e absorção na região do UV correspondem ao *band gap* ideal para os catalisadores.

Os valores de *band gap* foram calculados usando o método Tauc, utilizando as Eq. 2.17 e Eq.2.20. O *band gap* foi estimado pela extrapolação da região linear do gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus energia de fóton.

Para o catalisador 15%ZnO/HEU foi utilizado $n = 2$ (transição eletrônica direta permitida), obtendo o valor de $E_{bg} = 4,6$ eV. Derikvandi e Nezamzadeh-Ejehieh (2017) obtiveram em seus estudos o valor de $E_{bg} = 3,85$ eV. Davari *et al.* (2017) obtiveram absorção nos comprimentos de ondas de 440 à 500 nm, o que resultaria em uma energia de *band gap* entre 2,47 e 2,81 eV. A temperatura de calcinação, grau de cristalinidade e

defeitos de cristalinidade, suporte, fase dos cristais e tamanho do cristalito são os principais fatores que influenciam na energia do *band gap* dos materiais semicondutores (DERIKVANDI e NEZAMZADEH-EJHIEH, 2017; JAFARI e NEZAMZADEH-EJHIEH, 2017).

Para determinação do *band gap* da amostra de 15%ZnO/HEUP foi utilizado $n = 1/2$ (transição eletrônica indireta permitida) e $n = 2$, foram obtidas duas transições, cujo valores são: 3,06 eV e 3,2 eV. Utilizando a Eq. 2.20 obtemos os seguintes valores: $E_g^* = 3,13$ eV e $E_p = 0,07$ eV. Acredita-se que o valor E_p deve ter sido ocasionado por defeitos na cristalinidade e impurezas (WANG *et al.*, 2010). Quando calculado o *band gap* utilizando $n=2$ o valor calculado foi de 3,17 eV para 15%ZnO/HEUP. Heidari *et al.* (2020), em sua pesquisa obtiveram o valor de $E_{bg} = 3,37$ eV, utilizando zeolitas trituradas, no entanto, não informam se o cálculo foi realizado utilizando $n=1/2$ ou $n=2$.

O valor do *band gap* do ZnO comercial é de $E_{bg} = 3,1$ eV .

Dessa forma, pode-se considerar que a energia de *band gap* dos catalisadores basicamente se conserva após o suporte, mostrando que o procedimento pouco influenciou nesse parâmetro.

Para os valores de *band gap* obtido o comprimento de onda ideal é de 396,10 nm para 15%ZnO/HEUP, ou seja, o da lâmpada UV-A. Para o catalisador 15%ZnO/HEU, no entanto, o ideal seria o uso da lâmpada UV-C.

Os valores de *band gap* das amostras são apresentados resumidamente na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Valor de *band gap* dos catalisadores 15%ZnO/HEU e 15%ZnO/HEUP

Amostra	n=1/2		n=2
	E_g^*	E_p	E_{bg}
15%ZnO/HEU	-	-	4,6
15%ZnO/HEUP	3,13	0,07	3,17
ZnO			3,1

4.2. ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS

Antes da realização dos ensaios de fotodegradação da cafeína para avaliar a atividade fotocatalítica dos catalisadores obtidos foi realizado testes fotólise e de adsorção

a fim de computar a real atividade fotocatalítica dos catalisadores obtidos. Na Figura 4.6 são apresentados os resultados referente à fotólise da cafeína. Como pode ser observado a degradação desse fármaco na presença de radiação UV-A foi incipiente, sendo contabilizado uma média de aproximadamente 7% de degradação em 180 minutos de reação. Tal observação sustenta a necessidade da presença do catalisador para que esse fármaco seja fotodegradado

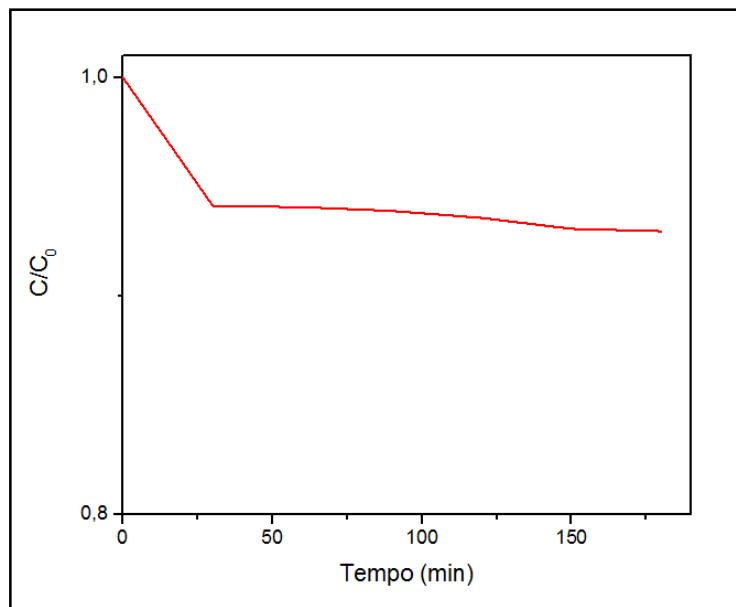


Figura 4.6: Fotólise de degradação da cafeína na radiação UV-A

Os resultados de adsorção indicam que os catalisadores obtidos apresentam boa capacidade de adsorção. Ele variou entre 20 a 28% de adsorção. Por outro lado, os resultados não condizem com remoção adequada do fármaco presente na solução.

Analisando outros estudos de adsorção de cafeína por zeolita natural clinoptilolita, Ngenoa *et al* (2019) conseguiu a retenção de 99% da fármaco com pH= 6. Leal *et al.* (2017) descrevem que em seus estudos que a zeolita adsorveu 94.29% a um pH= 7,6. No entanto, quando analisamos estudos cujo a zeolita foi impregnada com algum semicondutor notasse que a adsorção foi baixa, Ullah *et al.* (2020) relata que a adsorção com a zeolita impregnada com o TiO₂ foi entre 5 a 15% de corante violeta, isto se deve ao fato que a retenção de um poluente ocorre nos poros das zeolitas (SANTOS *et al.*, 2016), como na impregnação ocorre o preenchimento dos poros (SCHMAL, 2012).

4.2.3. Adsorção e fotocatalise heterogenia

O catalisador 15%ZnO/HEU mostrou mais ativo do que os demais catalisador de mesma granulometria, quando utilizado na concentração de 10 ppm de contaminante (Figura 4.7). A degradação melhorou com o aumento da quantidade de carga de ZnO de 10% para 15%.

Este aumento na taxa de degradação pode ser expresso principalmente pelo aumento nos sítios ativos disponíveis para o poluente pelo aumento na quantidade de ZnO de 10 para 15. A concentração do fármaco influi diretamente na atividade do fotocatalisador. Em concentrações mais baixas, o número de sítios ativos disponíveis é maior do que as moléculas poluentes, enquanto em concentrações mais altas, haveria uma competição para engajar os sítios ativos. Além disso, com o aumento da concentração de poluentes, a absorção de luz pelos poluentes é aumentada com o resultado de que menos fótons chegam à superfície do fotocatalisador. A vida útil dos radicais hidroxila é muito curta (apenas alguns nanossegundos) e, portanto, eles só podem reagir onde se formaram (ESMAILI-HAFSHEJANI e NEZAMZADEH-EJHIEH, 2016).

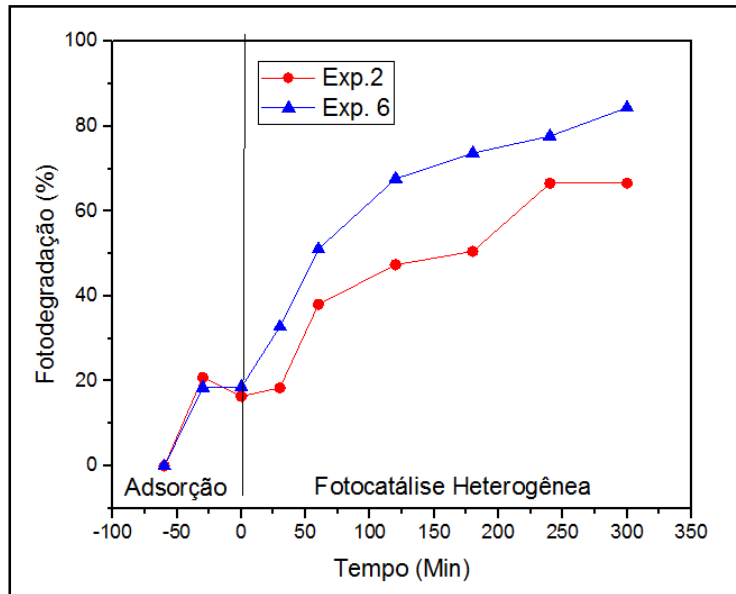


Figura 4.7: Fotodegradação da cafeína na radiação UV-A

Os resultados obtidos do experimento de adsorção e com a fotocatalise heterogênea realizadas são apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Resultados dos testes de adsorção e fotodegradação.

Exp	Catalisador	Concentração de contaminante (ppm)	Massa do catalisador (g)	% Removida / degradada
1	10%ZnO/HEU	10	0,5	57%
2	10%ZnO/HEU	10	0,75	67%
3	10%ZnO/HEU	20	0,5	46%
4	10%ZnO/HEU	20	0,75	42%
5	15%ZnO/HEU	10	0,5	76%
6	15%ZnO/HEU	10	0,75	84%
7	15%ZnO/HEU	20	0,5	66%
8	15%ZnO/HEU	20	0,75	62%
9	15%ZnO/HEUP	10	0,5	82%
10	15%ZnO/HEUP	10	0,75	80%
11	15%ZnO/HEUP	20	0,5	65%
12	15%ZnO/HEUP	20	0,75	72%
13	10%TiO ₂ /HEU	10	0,5	24,45%
14	10%TiO ₂ /HEU	10	0,75	21,10%
15	10%TiO ₂ /HEU	20	0,5	20,91%
16	10%TiO ₂ /HEU	20	0,75	10,58
17	15%TiO ₂ /HEU	10	0,5	38,81%
18	15%TiO ₂ /HEU	10	0,75	42,34%
19	15%TiO ₂ /HEU	20	0,5	22,71%
20	15%TiO ₂ /HEU	20	0,75	21,88%
21	15%TiO ₂ /HEUP	10	0,5	34,76%
22	15%TiO ₂ /HEUP	10	0,75	35,85%
23	15%TiO ₂ /HEUP	20	0,5	30,0%
24	15%TiO ₂ /HEUP	20	0,75	35,25%
25	ZnO	10	0,075	91,15%
26	ZnO	10	0,1125	92,39%
27	ZnO	20	0,075	91,26%
28	ZnO	20	0,1125	94,32%
29	TiO ₂	10	0,075	19,02%
30	TiO ₂	10	0,1125	20,54%
31	TiO ₂	20	0,075	11,48%
32	TiO ₂	20	0,1125	18,78%

No caso dos catalisadores TiO₂/HEU houve pouca degradação da cafeína. Apesar de não ter o valor de *band gap* deste catalisador, acredita-se que um dos fatores que influenciaram este resultado foi o comprimento de onda emitido pela lâmpada de luz negra além de ser menos energética, apresenta baixa emissão de fótons e, conseqüentemente, menor eficiência em promover a excitação dos elétrons do semicondutor, o que resulta em uma menor taxa de degradação (Teixeira e Canela, 2007). A maior vantagem do ZnO é que ele absorve uma fração maior do espectro solar que o TiO₂ (MAYRINCK *et al.*, 2014; COSTA *et al.*, 2007; PARDESHI e PATIL, 2009).

No caso do catalisador ZnO/HEU, acredita-se que o seu desempenho poderia ser melhorado utilizando outra lâmpada como uma UV-C, visto que seu *band gap* foi de 4,6 eV e ajustando solução reacional a uma menor distância da lâmpada. Ilyas *et al.* (2011) ao analisar a distância da lâmpada com relação a amostra, notaram que uma menor distância há um aumento do percentual de degradação fotocatalítica. Segundo o Autor, a maior intensidade de luz excita as partículas de semicondutores para gerar mais pares de buracos de elétrons.

O aumento na remoção com uma diminuição no tamanho da partícula pode ser atribuído a um aumento na área de superfície de contato, com uma maior número de locais para possível adsorção, o que pode ser observado na Figura 4.8. As propriedades adsorptivas e catalíticas são favorecidas por uma diminuição no tamanho das partículas, dissolução de fragmentos de sílica amorfa bloqueando os canais, aumento do tamanho dos poros, decationação e desaluminação, conseqüentemente há uma melhor impregnação (KEHINDE e AZIZ, 2016).

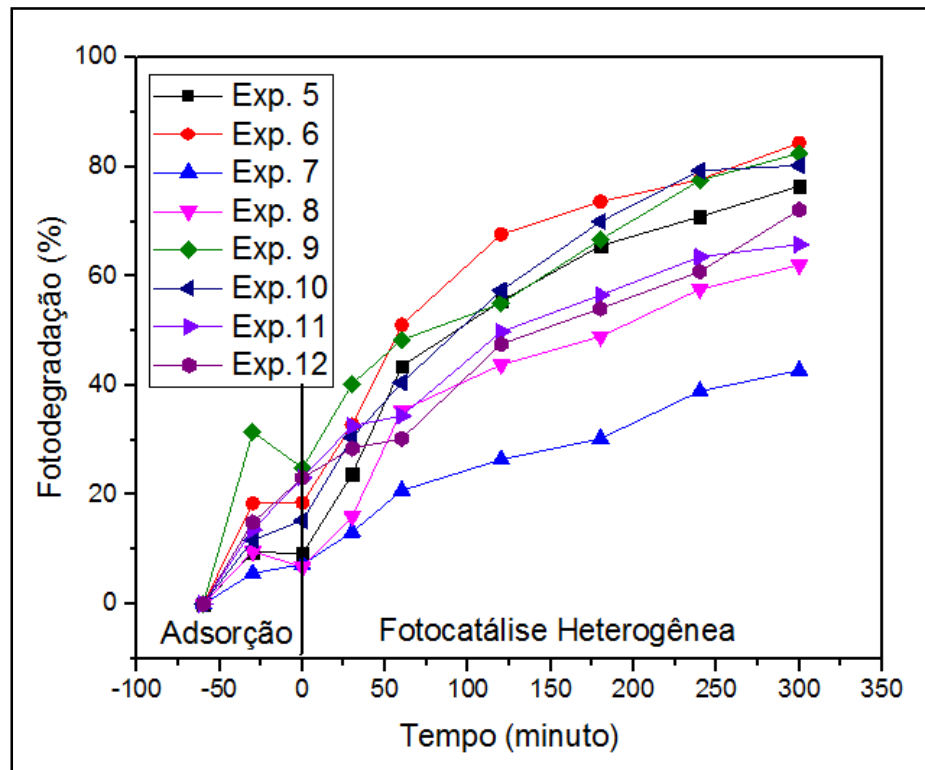


Figura 4.8: Fotodegradação da cafeína utilizando os catalisadores 15%ZnO/HEU e 15%ZnO/HEUP

Em geral, todos os semicondutores suportados não mostraram melhores atividades fotocatalíticas do que a granel sem suporte, demonstrando a necessidade de melhorias do suporte catalítico.

Foi realizado experimentos com alterando o pH do contaminante para 4 e 8 utilizando o catalisador 15%ZnO/HEUP com massa de 0,5 g e 10 ppm de concentração. Em meio ácido a fotodegradação foi de 45%, enquanto que em meio básico foi de 66% (Figura 4.9). Esses resultados estão de acordo com o valor de PCZ. Portanto não há força repulsiva. Heidari *et al.* (2020) chegaram as mesmas conclusões ao alterar o pH.

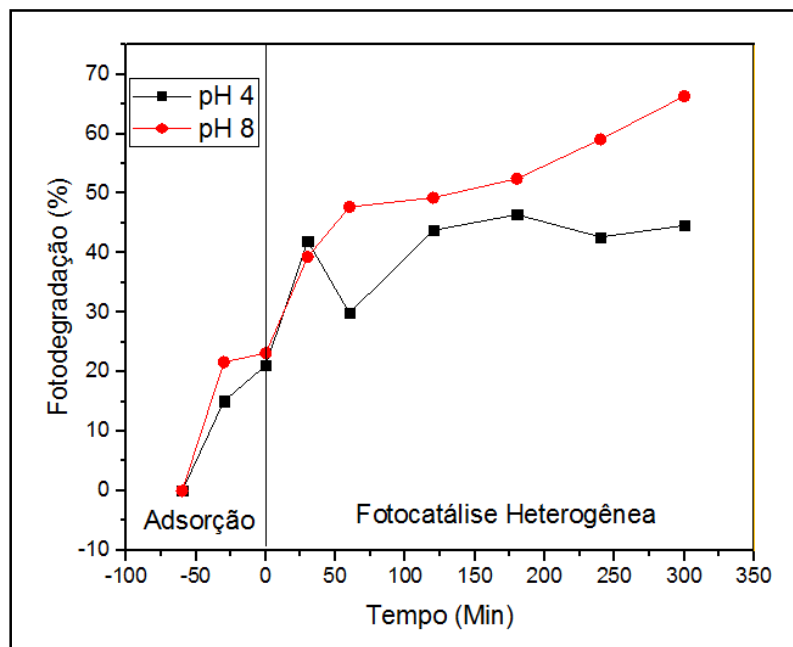


Figura 4.9: Fotodegradação da cafeína utilizando os catalisadores 15%ZnO/HEUP em meio ácido e básico

4.2.4. Ensaio de citotoxicidade

. Após a realização dos ensaios fotocatalíticos foi escolhida duas amostras para teste de citotoxicidade frente ao bioindicador *Lactuca sativa*.. Optou-se por avaliar uma amostra da solução problema (sem tratamento fotocatalítico) e 1 amostra do ensaio que apresentou melhor fotodegradabilidade. O controle negativo não apresentou germinação de sementes, enquanto o positivo apresentou germinação e crescimento de raízes (Figura 4.10). As placas do contendo contaminante antes e após tratamento oxidativo avançado apresentaram germinação e crescimento das raízes (Figura 4.11).



Figura 4.10: Controle negativo e controle positivo



Figura 4.11: Amostra antes e após tratamento

O percentual de germinação relativa das amostras e dos controles e a elongação relativa das raízes foram calculados e apresentados na Tabela 4.9.

A germinação para o contaminante tratado foi de 100% visto que a quantidade de sementes que germinou no controle e na amostra final foi a mesma. O percentual de elongação relativa da raiz foi de 147,24% demonstrando que as raízes cresceram mais que as raízes do controle. Demonstra que não houve toxicidade significativa.

Tabela 4.9 - Avaliação da citotoxicidade das amostras de fotodegradação da cafeína.

	Sementes Germinadas	Média do crescimento de raízes (cm)	Germinação relativa (%)	Elongação relativa da raiz (%)
Controle Negativo	0	0	0	0
Controle Positivo	10	2,54	100	100
Efluente inicial	9	2,53	90	99,61
Efluente tratado	10	3,74	100	147,24

4.2.4 Testes de Toxicidade

A redução da toxicidade do efluente foi avaliada com aplicação dos náuplios de *Artemia salina* no efluente sem tratamento e do efluente do melhor ensaio de fotodegradação. O resultado da análise é expresso em função da CL_{50} a partir do gráfico de Reed-Muench, sendo quanto maior a concentração da CL_{50} , menos tóxico é o efluente (MOREIRA, 2002).

A Tabela 4.10 apresenta a concentração letal média (CL_{50}) e a taxa de mortalidade das amostras antes e depois do processo de fotodegradação. O teste realizado com o dicromato de potássio (controle) apresentou uma CL_{50} igual a 1,45, que corresponde a uma concentração de $29,51 \text{ mg L}^{-1}$, muito tóxico para as artemias. Quanto aos efluente, nota-se que o tratamento reduziu a taxa de mortalidade e a concentração letal média.

Tabela 4.10 - Concentração letal média (CL_{50}) e taxa de mortalidade das amostras antes e depois da fotodegradação.

	L_{50}	C (mg L^{-1})	Mortalidade (%)
Controle	0,45	29,51	100
Efluente sem tratamento	0,18	151,35	73
Efluente tratado		> 200 *	24

* Não tóxica

Na Figura 4.12, que corresponde ao efluente sem tratamento, é possível observar que o ponto de encontro das duas linhas está em 2,18 do Log da concentração, que determina uma concentração letal de 151,35 mg L⁻¹. Já a Figura 4.13, que corresponde ao efluente tratado, observa-se que o Log da concentração é maior que 2,3, sendo considerado um resultado de concentração letal maior que 200 mg L⁻¹, indicando que é um efluente não tóxico após a fotodegradação.

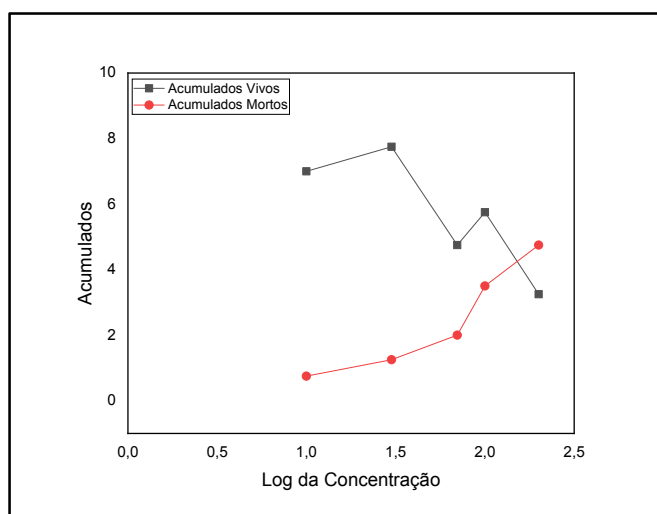


Figura 4.12: Gráfico estimado da quantidade de *Artemia salina* viva e morta em função do Log da concentração de efluente sem tratamento

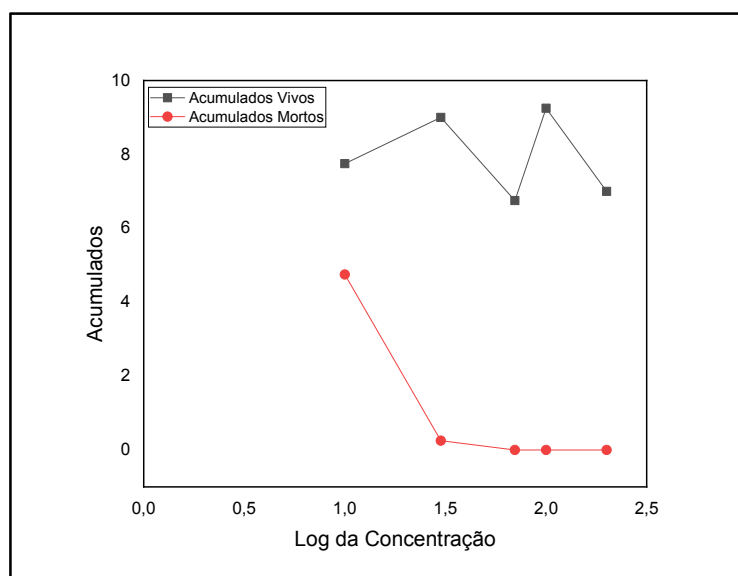


Figura 4.13: Gráfico estimado da quantidade de *Artemia salina* viva e morta em função do Log da concentração de efluente após tratamento

5. CONCLUSÃO

No presente estudo, o método de impregnação úmida na zeólita natural clinoptilolita utilizando semicondutores TiO_2 e ZnO , gerou fotocatalisadores em sua maioria boa atividade catalítica, na proporções de 10 e 15% com granulometrias diferentes. Com esses fotocatalisadores obteve-se resultados promissores nos testes fotocatalíticos com cafeína.

Quanto aos experimentos de adsorção de fotocatalisadores com a cafeína, previamente aos ensaios de fotocatalise, notou-se que a adsorção nos catalisadores, que a percentagem removida foi baixa e que era necessário o uso da fotodegradação, isso permitiu concluir que o potencial adsorptivo dos suportes não interferiu nos resultados de degradação fotocatalítica. Após 5 horas testes de adsorção mostraram também que a zeólita natural impregnada que a percentagem removida não ultrapassou 28%.

Os resultados dos testes fotocatalíticos com a cafeína mostraram que o dióxido de titânio, suportado em na zeólita natural, não apresentaram maior atividade fotocatalítica na degradação da cafeína, devido a escolha da lâmpada.

Dentre os fotocatalisadores estudados, ao analisar o de mesma granulometria, o 15% ZnO /HEU apresentou melhor desempenho ao ser utilizado em mesma massa e concentração de contaminante do que o de menor percentagem, degradando 84% para com uma massa de 0,750 g e 10 ppm. Provável que este catalisador teria melhor desempenho se utilizado em uma lâmpada UV-C. O catalisador 15% ZnO /HEUP, devido a menor granulometria, consegue uma melhor atividade fotocatalítica em mesmas massas e concentração que o de granulometria maior, pois possui uma maior área superficial de contato o que resultaria no aumento da atividade catalítica e de adsorção.

Os testes de toxicidade e de citotoxicidade contaminante mostraram que o resíduo não é tóxico após o uso dos fotocatalisadores suportados.

A zeólita natural clinoptilolita mostrou-se um bom suporte para semicondutores na aplicação em fotocatalise heterogênea, no entanto para estudos futuros sugere-se avaliar o reuso do catalisador.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar teste fotocatalítico utilizando lâmpada Uv-C, podendo assim avaliar o desempenho fotocatalítico dos catalisadores TiO₂/HEU e ZnO/HEU
- Realizar tratamento com ácidos na zeolita com intuito de conseguir uma melhor impregnação
- Realizar testes com a lâmpada mais próxima da solução contaminante, buscando assim maior intensidade de luz.
- Avaliar os catalisadores na degradação de outros substratos de outras classes como agrotóxicos, fármacos e corantes, fazendo um levantamento de quais tipos e características de poluentes e micropoluentes tem um melhor desempenho;
- Variar outros parâmetros reacionais como temperatura, outros níveis de pH, e outras fontes de radicais como H₂O₂ e O₃;
- Avaliar o *band gap* dos catalisadores 10%TiO₂/HEU, 15%TiO₂/HEU, 15%TiO₂/HEUP, 10%ZnO/HEU, que devido a pandemia não foi possível obter esta caracterização.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº 17, de 16 de abril de 2010. Dispõe sobre as Boas Práticas de Fabricação de Medicamentos. Diário Oficial da União, Brasília, 21 ago. 2006. Disponível em: <http://bvsm.s.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2010/res0017_16_04_2010.html>. Acesso em: 16 mar. 2018.

AGUIRRE-MARTINEZ, G.V.; DEL VALLS, T.A.; MARTIN-DIAZ, M.L.. Identification of biomarkers responsive to chronic exposure to pharmaceuticals in target tissues of *Carcinus maenas*. **Mar. Environ. Res.**, vol. 87–88, p. 1-11, 2013.

_____. Yes, caffeine, ibuprofen, carbamazepine, novobiocin and tamoxifen have an effect on *Corbicula fluminea* (Muller, 1774). **Ecotoxicol. Environ. Saf.**, vol. 120, p. 142-154, 2015

AHMED, S.; RASUL, M. G.; BROWN, R.; HASHIB; M. A.. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 311-330, 2011.

AL ABDULLAH, K.; AWAD, S.; ZARAKETB, J.; SALAME, C.. Synthesis of ZnO Nanopowders By Using Sol-Gel and Studying Their Structural and Electrical Properties at Different Temperature. **Energy Procedia**, vol. 119, p. 565–570, 2017.

ALMEIDA, L. N. B. de. Síntese e avaliação de catalisadores apicados à degradação da cafeína por fotocatalise heterogenea. 2017. 104 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, 2017. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/126282>>.

ALMEIDA, L. N. B.; PIETROBELLI, J. M. T. A.; GONÇALVES, L., G.; SANTOS, O. A. A.. Degradation of Caffeine by Heterogeneous Photocatalysis Using ZnO with Fe and Ag. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, vol.63, 20180614, 2020.

ANASTOPOULOS, I.; PASHALIDIS, I.; ORFANOS, A. G.; MANARIOTIS, I. D. Tatarchuk, T.; SELLAOUI, L.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; Mittal, A.; NÚÑEZ-DELGADO, A.. Removal of caffeine, nicotine and amoxicillin from (waste)waters by various adsorbents. A review. **Journal of Environmental Management**, vol. 261, 2020.

ALVAREZ-AGUINAGA, E. A.; ELIZALDE-GONZALEZ, M. P.; HERNANDEZ, S. A. S.. Unpredicted photocatalytic activity of clinoptilolite–mordenite natural zeolite. **RSC Adv.**, vol. 10, p. 39251–39260, 2020

AMEREH, E.; AFSHAR, S.. Photodegradation of acetophenone and toluene in water by nano-TiO₂ powder supported on NaX zeolite. *Materials Chemistry and Physics*, vol. 120, ed. 2–3, 15, p. 356-360, 2010

ANJO, J. S.. **Conhecimento, prática e percepção de risco da destinação de medicamentos pela comunidade acadêmica da Universidade Federal de Uberlândia**. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 2019. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, 2019. Disponível: <<https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/26610/1/ConhecimentoPraticaPercepcao.pdf>>. Acesso: 16/03/2020

AQUINO, T. F. de; ESTEVAM, S. T.; VIOLA, V. O.; MARQUES, C. R. M.; ZANCAN, F. L.; VASCONCELOS, L. B.; RIELLA, H. G.; PIRES, M. J. R.; MORALES-OSPINO, R.; TORRES, A. E. B.; BASTOS-NETO, M.; CAVALCANTE JR., C. L.. CO₂ adsorption capacity of zeolites synthesized from coal fly ashes. **Fuel**, vol. 276, 2020.

AURÉLIO, C. J.; PIMENTA, R. F.; UENO, H. M. Logística Reversa de medicamentos: estrutura no varejo farmacêutico. **GEPROS**, vol. 10, nº 3, p. 1-15, 2015.

BAYARRI, B.; ABELLÁN, M. N. GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS S.; Study of the wavelength effect in the photolysis and heterogeneous photocatalysis. **Catalysis Today**, v. 129, pp. 231–239, 2007.

BESSA, E.; SANT'ANNA JUNIOR, G. L.; DEZOTTI, M. Photocatalytic/H₂O₂ treatment of oil field produced waters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 29, p. 125–134, 2001.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio Ambiente. **Química Nova**, v. 26, p. 523–530, 2003.

BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A.. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 608-633, 2017.

BRASIL. Portaria nº 3.916, de 30 de outubro de 1998 Brasília: Ministério da Saúde, 1998

BRITES, F. de F.. **Efeito do suporte na degradação fotocatalítica de Efluente têxtil**. Maringá: Universidade Estadual de Maringá, 2011. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado Universidade Estadual de Maringá, 2011. Disponível: < <http://nou-rau.uem.br/nou-rau/document/?code=vtls000185054>>. Acesso: 08/04/2020

BRITES, F. F.; SANTANA, V. S.; FERNANDES-MACHADO; N. R. C.. Effect of Support on the Photocatalytic Degradation of Textile Effluents Using Nb₂O₅ and ZnO: Photocatalytic Degradation of Textile Dye. **Topics in Catalysis**, vol. 54, p. 264–269, 2011.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 1, p. 309–319, 1938.

CALISTO, J. S.; PACHECO, I. S.; FREITAS, L. L.; SANTANA, L. K.; FAGUNDES, W. S.; AMARAL, F. A.; CANOBRE, S. C.. Adsorption kinetic and thermodynamic studies of the 2, 4 – dichlorophenoxyacetate (2,4-D) by the [Co–Al–Cl] layered double hydroxide. **Heliyon**, vol. 5, ed. 12, 2019.

CANELA, M. C.; JARDIM, W. F.; SODRÉ, F. F.; GRASSI, M. T.. **Caféina em águas de abastecimento público no Brasil / Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas**. São Carlos: Editora Cubo, 96 p., 2014.

CARBALLA, M.; OMIL, F.; LEMA, J .M.. Calculation methods to perform mass balances of micropollutants in sewage treatment plants. Application to pharmaceutical and personal care products (PPCPs). **Environ. Sci. Technol.**, vol. 41, ed. 3, p. 884-890, 2007.

CASTAÑEDA-JUÁREZA, M.; MARTÍNEZ-MIRANDA, V.; ALMAZÁN-SÁNCHEZ, P. T.; LINAREZ-HERNÁNDEZ, I.; SANTOYO-TEPOLE, F.; VÁZQUEZ-MEJÍA, G.. Synthesis of TiO₂ catalysts doped with Cu, Fe, and Fe/Cu supported on clinoptilolite zeolite by an electrochemical-thermal method for the degradation of diclofenac by heterogeneous photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 383, 2019.

CHATTI, R.; RAYALU, S. S.; DUBEY, N.; LABHSETWAR, N.; DEVOTTA, S.. Solar-based photoreduction of methyl orange using zeolite supported photocatalytic materials. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, vol. 91, p. 180-190, 2007.

CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S.; WOTHERS, P. **Organic Chemistry**. 2 ed. New York-Ny. Oxford University Press. 2012.

COLAÇO, R.; PERALTA-ZAMORA, G. P.; GOMES, E. C.. Poluição por resíduos contendo compostos farmacologicamente ativos: aspectos ambientais, geração a partir dos esgotos domésticos e a situação do Brasil. **Rev. Ciênc. Farm. Básica Apl.**; Vol. 35, Nº. 4, 539-548, 2014.

COLELLA, C; WISE, W.. The Iza Handbook Of Natural Zeolites: a tool of knowledge on the most important family of porous minerals. **Microporous And Mesoporous Materials**, vol. 189, p. 4–10, 2014.

COSTA, A. C. F. M.; RAMALHO, M. A. F.; NEIVA, L. S; ALVES JR, S.; KIMINAMI, R. H. G. A.. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processo**, vol. 2.3, p. 14-19, 2007.

COSTA-MARRERO, Y.; ANDRADE, M. B. de; ELLENA, J.; DUQUE-RODRÍGUEZ, J.; FARÍAS, T.; AUTIÉ-CASTRO, G.. Zeolite/ZnO composites based on a Cuban natural

clinoptilolite and preliminary evaluation in methylene blue adsorption. **Mater. Res. Express**, vol. 7, 2020.

CUEVAS, S. M.; DAROWNA, D.; WANAG, A.; MOZIA, S.; MALATO, S.; OLLER, I.. Comparison of UV/H₂O₂, UV/S₂O₈²⁻, solar/Fe(II)/H₂O₂ and solar/Fe(II)/S₂O₈²⁻ at pilot plant scale for the elimination of micro-contaminants in natural water: An economic assessment. **Chem. Eng. J.**, vol. 310, p. 514-524, 2017.

DAVARI, N.; FARHADIAN, M.; NAZAR; A. R. S.; HOMAYOONFAL, M.. Degradation of diphenhydramine by the photocatalysts of ZnO/Fe₂O₃ and TiO₂/Fe₂O₃ based on clinoptilolite: Structural and operational comparison. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 5, ed. 6, p. 5707-5720, 2017.

DERIKVANDI, H.; NEZAMZADEH-EJHIEH, A.. A comprehensive study on electrochemical and photocatalytic activity of SnO₂-ZnO/c clinoptilolite nanoparticles. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol. 426, p. A, p. 158-169, 2017.

EL QADA, E. N.; ALLEN, S. J.; WALKER, G. M. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons. **Chemical Engineering Journal**, vol. 135, p. 174– 184, 2008.

ELHALILA, A.; ELMOUBARKIA, R.; FARNANEA, M.; MACHROUHIA, A.; SADIQA, M.; MAHJOUBIB, F. Z.; QOURZALC, S.; BARKAA, N.. Photocatalytic degradation of caffeine as a model pharmaceutical pollutant on Mg doped ZnO-Al₂O₃ heterostructure. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, vol. 10, p. 63–72, 2018.

ESMAILI-HAFSHEJANI, J.; NEZAMZADEH-EJHIEH, A.. Increased photocatalytic activity of Zn(II)/Cu(II) oxides and sulfides by coupling and supporting them onto clinoptilolite nanoparticles in the degradation of benzophenone aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, vol.316, p. 194-203, 2016.

FARRÉ, M.; PETROVIC, M.; GROS, M.; KOSJEK, T.; MARTINEZ; E.; HEATH, E.; OSVALD P.; LOOS, R.; MENACH K. Le; BUDZINSKI, H.; ALENCASTRO, F. de;

FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; JR NONI, A. de; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A.. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmica**, vol. 59, p. 620-632, 2013

FERREIRA, I. V. L; DANIEL, L. A.. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. **Eng. sanit. ambient.**, vol. 9, nº 4, 335-342, 2004.

FERNANDES-MACHADO, N. R. C. F.; SANTANA, V. S. Photocatalytic degradation of the vinasse under solar radiation. **Catalysis Today**, vol 133, ed.5, p. 606-610, 2008.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R.; **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. 1989

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R.; **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. 1989

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, p. 79–91, 2014.

GEBHARDT, W.; SCHRODER. Liquid chromatography–(tandem) mass spectrometry for the follow-up of the elimination of persistent pharmaceuticals during wastewater treatment applying biological wastewater treatment and advanced oxidation. **Journal of Chromatography**, v.1160, p.34–43, 2007.

GESESSE, G. D.; GOMIS-BERENGUER, A.; BARTHE, M.-F.; ANIA, C. O.. On the analysis of diffuse reflectance measurements to estimate the optical properties of amorphous porous carbons and semiconductor/carbon catalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 398, p. 112622, 2020.

HADJLTAIEF, H. B.; AMEUR, S. BEN; COSTA, P. DA; ZINA, M. BEN; GALVEZ, M. E. Photocatalytic decolorization of cationic and anionic dyes over ZnO nanoparticle immobilized on natural Tunisian clay. **Applied Clay Science**, v. 152, p. 148–157, 2017.

HALLING-SORENSEN, B.; NIELSEN, S. N.; LANZKY, P. F.; INGERSLEV, G.; LÜTZHOFT, H. C. H.; JORGENSEN, S. E. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in environment. **Chemosphere**, v. 36, n. 2, p. 357-393, 1997.

HEBERER, T. .Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. **Toxicology Letters**, v. 131, p. 5-17, 2002.

HEIDARI, Z.; ALIZADEH, R.; EBADI, A; OTURAN, N.; OTURAN, M. A.. Efficient photocatalytic degradation of furosemide by a novel sonoprecipitated ZnO over ion exchanged clinoptilolite nanorods. **Separation and Purification Technology**, vol. 242, 2020.

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

_____. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. **Topics in Catalysis**, vol. 34, p. 49-65, 2005.

HILAL, H. S.; AL-NOUR, G. Y. M.; ZYOUD, A.; HELAL, M. H.; SAADEDDIN, I. Pristine and supported ZnO-based catalysts for phenazopyridine degradation with direct solar light. **Solid State Sciences**, v. 12, n. 4, p. 578-586, 2010

HUANG, C.P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Wast Management**, v. 13, p. 361-377, 1993

IBÁÑEZ, M.; BOROVA, V.; BOIX, C.; AALIZADEH, R.; BADE, R.; THOMAIDIS, N. S.; HERNÁNDEZA, F.. UHPLC-QTOF MS screening of pharmaceuticals and their metabolites in treated wastewater samples from Athens. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 323, parte A, p. 26-35, 2017.

ILYAS, H.; QAZI, I. A.; ASGAR, W.; AWAN, M. A.; KHAN, Z.. Photocatalytic Degradation of Nitro and Chlorophenols Using Doped and Undoped Titanium Dioxide Nanoparticles. **Journal of Nanomaterials**, vol. 2011, 8 p., 2011

INGLEZAKIS, V. J. The concept of “capacity” in zeolite ion-exchange systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 281, n. 1, p. 68–79, 2005.

JAFARI, S.; NEZAMZADEH-EJHIEH, A.. Supporting of coupled silver halides onto clinoptilolite nanoparticles as simple method for increasing their photocatalytic activity in heterogeneous photodegradation of mixture of 4-methoxy aniline and 4-chloro-3-nitro aniline. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 490, p. 478-487, 2017.

JIANG, N.; SHANG, R.; HEIJMAN, S. G. J.; Rietveld, L. C.. High-silica zeolites for adsorption of organic micro-pollutants in water treatment: A review. **Water Research**, vol. 144, p. 145-161, 2018.

JOHAN, E.; YAMADA, T.; MUNTHALIC, M. W.; KABWADZA-CORNER, P.; AONO, H.; MATSUE, N.. Natural zeolites as potential materials for decontamination of radioactive cesium, **Procedia Environmental Sciences**, vol. 28, p. 52 – 56, 2015

JØRGENSEN, S. E.; HALLING-SØRENSEN, B.. Drugs in the environment. **Chemosphere**, v. 40, p. 691-699, 2000.

KEHINDE, F. O.; AZIZ, H. A.. Classical optimization of process variables in the treatment of real textile wastewater using clinoptilolite. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 4, ed. 1, p. 1242-1247, 2016.

KENNEDY, D. A.; KHANAFER, M.; TEZEL, F. H.. The effect of Ag⁺ cations on the micropore properties of clinoptilolite and related adsorption separation of CH₄ and N₂ gases. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 281, p. 123-133, 2019.

KIRIAKIDOU, F.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. The effect of operational parameters and TiO₂-doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes. **Catalysis Today**, vol. 54, p. 119-130, 1999

KOCAK, Y.; TASCI, E.; KAYA, U..The effect of using natural zeolite on the properties and hydration characteristics of blended cements. **Construction and Building Materials**, vol. 47, p. 720–727, 2013.

KUO, W. S.; HO, P. H. Solar photocatalytic decolorization of methylene blue in water. **Chemosphere**, vol. 45, p 77-83, 2001.

KUDLEK, E.. Decomposition of contaminants of emerging concern in advanced oxidation processes. **Proceedings**, vol. 2, p. 180, 2018.

LEAL, M.; MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ; V.; M., R.; LILLO, J.; BUSTAMANTE, I. de. Clinoptilolite and palygorskite as sorbents of neutral emerging organic contaminants in treated wastewater: Sorption-desorption studies. *Chemosphere*, vol. 175, p. 534-542, 2017.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M.. Photochemical processes for water treatment. **Chemical reviews**, vol. 93, p. 671-698, 1993.

LEÓN, G. C.-de; YEVERINO-MIRANDA, C. Y; MONTES-LUNA, A. de J.; MELÉNDEZ-ORTIZ, H. I.; ALVARADO-TENORIO, G.; GARCÍA-CERDA; L. A.. Amine-impregnated natural zeolite as filler in mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation. **J. Appl. Polym. Sci**, vol. 137, ed . 3, p. 1-9, 2020.

LI, S.; HEB, B.; WANG, J.; LIU, J.; HU, X.. Risks of caffeine residues in the environment: Necessity for a targeted ecopharmacovigilance program. **Chemosphere** vol. 243, p. 2-10, 2020

LIMA, A. M. F.. Fotodegradação de efluente de terminal de combustível com catalisadores dopados. 2013. 178 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. JR.; Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. **Chemistry Reviews**,v.95, 735-758, 1995.

LIU, S.; DING, Y.; LI, P.; DIAO, K.; Tan, X.; LEI, F.; ZHAN, Y.; LI, Q.; HUANG, B.; HUANG, Z.. Adsorption of the anionic dye Congo red from aqueous solution onto natural zeolites modified with N,N-dimethyl dehydroabietylamine oxide. **Chemical Engineering Journal**, vol. 248, p. 135–144, 2014.

LUZ, A. **Zeólitas: propriedades e usos industriais**. Rio De Janeiro: Cetem/Cnpq, 1995.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M.I.; BLANCO, J. GERNJAK, W.; Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, p. 1–59, 2009.

MARANHO, L. A.; MOREIRA, L. B.; BAENA-NOGUERAS, R. M.; LARA-MARTIN, P. A.; DELVALLS, T. A.; MARTIN-DIAZ, M.L.. A candidate short-term toxicity test using *Ampelisca brevicornis* to assess sublethal responses to pharmaceuticals bound to marine sediments. **Arch. Environ. Contam. Toxicol.**, vol. 68, p. 237-258, 2015

MAYRINCK, C.; RAPHAEL, E.; FERRARI, J. L.; SCHIAVON, M. A.. Síntese , Propriedades e Aplicações de Óxido de Zinco Nanoestruturado. **Rev. Virtual Quim**, v. 6, n. 5, p. 1185–1204, 2014.

MEHRABADI, Z.; FAGHIHIAN, H.. Elimination of highly consumed herbicide; 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solution by TiO₂ impregnated clinoptilolite, study of degradation pathway. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, vol. 204, p. 248-259, 2018

MEYER, B. N., FERRIGNI, N. R., PUTNAN, J. E., JACOBSEN, L. B., NICHOLS, D. E., McI. AUGHLIN, J. Brine shrimp: A convenient general bioassay for active plant constituents. **Journal of Medical Plant Research**, v. 45, n.1, p. 31-34, 1982.

MIARALIPOUR, S.; FRIEDMANN, D. ; SCOTT, J.; AMAL, R.. TiO₂/porous adsorbents: Recent advances and novel applications. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 341, p. 404-423, 2018

MIER, M. V.; CALLEJAS, R. L.; GEHR, R.; CISNEROS, B. E. J.; AL V AREZ, P. J. J. Heavy metal removal with mexican clinoptilolite: multi-component ionic exchange. **Water Research**, v.35, n.2, p.373-378, 2001.

MILLS, A.; HUNTE, S. L.. An overview of semiconductor photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 108, pp. 1-35, 1997

MISSENGUE, R. N. M.; MUSYOKA, N. M.; MADZIVIRE, G.; BABAJIDE, O.; FATOBA, O. O.; TUFFIN, M.; PETRIK, L. F.. Leaching and antimicrobial properties of silver nanoparticles loaded onto natural zeolite clinoptilolite by ion exchange and wet impregnation. **Journal of Environmental Science and Health, Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, vol. 51, nº. 2, p. 97-104, 2016.

MORKOÇ, H.; ÖZGÜR, Ü.. **Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology**. Richmond: Wiley-Vch, 2009.

MOREIRA, R. F. P. M. Avaliação da toxicidade de efluentes industriais utilizando bioensaios com *Artemia salina*, Procedimentos de Análise do Laboratório de Desenvolvimento de Processos Tecnológicos, UFSC, 2002.

MOHD, S.; NAQVI, A.; SOLEIMANI, H.; YAHYA, N.; IRSHAD, K.. Structural and optical properties of chromium doped zinc oxide nanoparticlelessynthesized by sol-gel method. **3RD INTERNATIONAL CONFERENCE ON FUNDAMENTAL AND APPLIED SCIENCES (ICFAS 2014): Innovative Research in Applied Sciences for a Sustainable Future**, vol. 1621, p. 530-537, 2014.

MUSTELIER, J. L. C.. Tectosilicatos con características especiales: las zeolitas naturales. Madri: Fundación Gómez-Pardo, 2011

MÜLLER, J.; KNEPPER, T.; FINK, G.; TERNES, T. A.; ZUCCATO, E.; KORMALI, P.; GANS O. I.; BARCELÓ, D. First interlaboratory exercise on non-steroidal anti-inflammatory drugs analysis in environmental samples. **Talanta**, v. 76, p. 580-590, 2008.

NAPOLEÃO, D. C.; ZAIDAN, L. E. M. C.; SALGADO, J. B. de A. ; SALES; R. V. de L.; SILVA; V. L. da. Degradação do Contaminante Emergente Paracetamol Empregando Processos Oxidativos Avançados. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 19, n. 3, p. 725-734, 2015.

NEZAMZADEH-EJHIEH, A.; KHORSANDI, S.. Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol with ZnO supported nano-clinoptilolite zeolite. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, vol.20, ed. 3, p. 937-946, 2014.

NGENOA, E. C.; SHIKUKUA, V. O.; ORATA, F.; BARAZAA, L. D.; KIMOSOPA, S. J.. Caffeine and Ciprofloxacin Adsorption from Water onto Clinoptilolite: Linear Isotherms, Kinetics, Thermodynamic and Mechanistic Studies. **S. Afr. J. Chem.**, vol. 72, p. 136–142, 2019.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, V. 21, n. 1, p. 69-72, 1998

ONDARZA, P. M.; HADDAD, S. P.; AVIGLIANO, E.; MIGLIORANZA, K. S. B.; BROOKS, B. W.. Pharmaceuticals, illicit drugs and their metabolites in fish from Argentina: implications for protected areas influenced by urbanization. **Sci. Total Environ**, vol. 649, p. 1029-1037, 2009.

ORTÍZ, F. A. Q.; VALENZUELA, J. T.; REYES, C. A. R.. Zeolitisation of Neogene sedimentary and pyroclastic rocks exposed in Paipa (Boyacá), in the Colombian Andes: simulating their natural formation conditions. **Earth Sci. Res. SJ.**, vol. 15, nº. 2, p. 89-100, 2011

OTURAN, M. A.; AARON, J.. Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, vol. 44, p. 2577–2641, 2014.

ÖZGÜR, Ü; ALIVOV, Y. I.; LIU, C; TEKE, A; RESHCHIKOV, M. A. ; DOĞAN, S., AVRUTIN, V.; CHO, S.-J.; MORKOÇ, H.. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Jornal of Applied Phisics**, vol. 98, 2005.

PALHARES, H. G.; GONÇALVES, B. S.; SILVA, L. M. C.; NUNES, E. H. M.; HOUMARD, M.. Clarifying the roles of hydrothermal treatment and silica addition to synthesize TiO₂-based nanocomposites with high photocatalytic performance. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, vol. 95, p. 119–135, 2020.

PANKOVE, I. J. **Optical Processes in semiconductors**. New York: Dover Publications Inc., 1971.

PARDESHI, S. K.; PATIL, A. B.. Solar photocatalytic degradation of resorcinol a model endocrine disrupter in water using zinc oxide. **Journal of Hazardous Materials**. vol. 163, p. 403-409, 2009.

PRADO, A. G. S. Química verde, os desafios da química no novo milênio. **Química Nova**, vol. 26, p. 738-744, 2003

PRADO, A. G. S.; BOLZON, L. B.; PEDROSO, C. P.; MOURA, A. O.; COSTA, L. L.. Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 82, p. 219-224, 2008.

PENTEADO, V.; SILVA, R.. Síntese de catalisadores magnéticos a base de ZnO dopados com terbio. In: 8o Encontro de Iniciação Tecnológica e Inovação, 2018, Maringá. **Anais eletrônicos...** Maringá: UEM, 2018. Disponível em: <<http://www.eaiti.uem.br/eaiti2018/anais/artigos/81.pdf>>. Acesso: 27/04/2020

PENNINGTON, M. J.; ROTHMAN, J. A.; JONES, M. B.; MCFREDERICK, Q.S.; Gan, J.; TRUMBLE, J. T.. Effects of contaminants of emerging concern on *Megaselia scalaris* (Lowe, Diptera: phoridae) and its microbial community. **Sci. Rep.**, vol. 7, p. 8165, 2017

PIRES, A.; ALMEIDA, A.; CALISTO, V.; SCHNEIDER, R. J.; ESTEVES, V. I.; WRONA, F. J.; SOARES, A. M. V. M.; FIGUEIRA, E.; FREITAS, R.. Long-term exposure of polychaetes to caffeine: biochemical alterations induced in *Diopatra neapolitana* and *Arenicola marina*. **Environ Pollut.**, vol. 214, p. 456-463, 2016.

PIVETA, L. N.; SILVA, L. B.; GUIDONI, C. M.; GIROTTO, E.. Armazenamento e descarte de medicamentos por acadêmicos da área da saúde de uma universidade pública paranaense. **Semina: Ciências Biológicas e da Saúde**, v. 36, n. 1, p. 55-66, 2015

RIGUETO, C. V. T.; NAZARI, M. T.; SOUZA, C. F. de; CADORE, J. S.; BRIÃO, V. B.; PICCIN; J. S.. Alternative techniques for caffeine removal from wastewater: An overview of opportunities and challenges. **Journal of Water Process Engineering**, vol. 35, 2020.

RANGKOOY, H. A.; JAHANI, F.; AHANGAR, A. S.. Photocatalytic removal of xylene as a pollutant in the air using ZnO-activated carbon, TiO₂ -activated carbon, and TiO₂ /ZnOactivated carbon nanocomposites, **Environmental Health Engineering and Management Journal**, vol.7, ed. 1, p. 41–47, 2020

RODRIGUES, A. G.; CAETANO, G. G. I.; BORGES, M. B.; SANTOS, C. A.; CARDODO, G. S. Toxicidade por *Microcystis* em Goiás: estudos dos efeitos tóxicos em camundongos e *Artemias* salinas. **Revista da Universidade Católica de Goiás**, vol. 31 ed. 9, p. 1595-1606, 2004.

RODRÍGUEZ, J.; CANDAL, R. J.; SOLÍS, J.; ESTRADA, W.; BLESÁ, M. A.. El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. **Solar Safe Water**, p. 135 – 152, 2006

RODRÍGUEZ-REINOSO, F. The Role of carbon materials in heterogeneous catalysis. **Carbon**, vol. 36, p. 159-175, 1998.

ROMEIRO, A. I. da C.. **Fotocatálise com óxidos metálicos semicondutores na degradação de fármacos e pesticidas em água**. Coimbra: Universidade d Coimbra, 2018. Originalmente apresentada como tese de doutorado, Universidade d Coimbra, 2018. Disponível: < <https://estudogeral.sib.uc.pt/handle/10316/87461?locale=pt>>. Acesso: 22/04/2019

ROSADO, F. G. L.. Aplicação da ozonização e de processos oxidativos avançados na degradação dos fármacos paracetamol e dipirona presentes em efluentes aquosos simulados. 2014. 127 p. Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-Graduação em

Química, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2014.
Disponível: <
http://acervo.ufvjm.edu.br/jspui/bitstream/1/814/1/francisca_gabriela_lopes_rosado.pdf>.

ROSSETTO, E.; PETKOWICZ, D. I.; SANTOS, J. H. Z. dos; PERGHER, S. B. C.,
PENHA, F. G.. Bentonites impregnated with TiO₂ for photodegradation of methylene
blue, *Applied Clay Science*, vol. 48, p. 602–606, 2010.

RIBEIRO, K. D. F.; RODRIGUES, S. Uso de zeólitas na redução do teor do cátion níquel
de efluentes galvânicos. *Cerâmica Industrial*, v. 15, p. 5-6, 2010.

SAAVEDRA, N. L.; DELGADO, L. F. M.; RAMOS, J. A. L.; MARTINEZ, F. M..
Experimental data on the degradation of caffeine by photo-electro-fenton using BDD
electrodes at pilot plant. *Data Brief*, vol. 21, p. 1709-1715, 2018.

SACCO, O.; VAIANO, V.; MATARANGOLO, M.. ZnO supported on zeolite pellets as
efficient catalytic system for the removal of caffeine by adsorption and photocatalysis.
Separation and Purification Technology, vol. 193, p. 303-310, 2018.

SANTOS, A. L. P., SANTOS, C. de O.; ROSA, N. R.; SOUZA, P. de; MAZETO, T. K..
Efeito da cafeína no organismo. *Rev. Saberes*, vol. 3, p. 45-52, 2015.

SANTOS, A. V.; VIANA, M. M.; MEDEIROS, F. H. A.; MOHALLEM, N. D. S.. O
Incrível Mundo dos Materiais Porosos – Características, Propriedades e Aplicações. *Quím.
nova esc.*, vol. 38, n° 1, p. 4-11, 2016

SANTOS-SILVA, T. G; MONTAGNER, C. C.; MARTINEZ, C. B. R.. Evaluation of
caffeine effects on biochemical and genotoxic biomarkers in the neotropical freshwater
teleost *Prochilodus lineatus*. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, vol. 58, p.
237-242, 2018.

SCHMAL, M. *Catálise Heterogênea*. Rio de Janeiro: Synergia, 2012.

SCOTT,P.D.; COLEMAN, H. M.; KHAN, S.; LIM, R.; MCDONALD, J. A.; MONDON, J.; NEALE, P. A.; PROCHAZKA, E.; TREMBLAY, L. A.; WARNE, M. S. J.; LEUSCH, F. D. L.. Histopatologia, vitelogenina e carga química corporal em peixes mosquitos (*Gambusia holbrooki*) amostrados em seis rios recebendo um gradiente de estressores. **Sci. Total Environ**, vol. 616-617, p. 1638 - 1648, 2018

SERYOTKIN, Y.. High-pressure behavior of heu-type zeolites: x-ray diffraction study of clinoptilolite-Na. **Microporous And Mesoporous Materials**, vol. 235, p. 20-31, 2016.

SHI-QIAN, L.; PEI-JIANG, Z.; WAN-SHUN, Z.; SHENG, C.; HONG, P.. Effective photocatalytic decolorization of methylene blue utilizing ZnO/rectorite nanocomposite under simulated solar irradiation. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 616, p. 227-234, 2014.

SHINZATO, M. C.. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: revisão crítica. **Revista do Instituto Geológico**, vol. 27-28 (1/2), p. 65-78, 2007

SILVA, M. M. F.; OLIVEIRA, M. M., AVELINO, M. C.; FONSECA, M. G.; Almeida, R. K. S; SILVA FILHO, E. C.. Adsorption of an industrial anionic dye by modified-KSF-montmorillonite: Evaluation of the kinetic, thermodynamic and equilibrium data. **Chemical Engineering Journal**, vol. 203, p. 259-268, 2012.

SOBANA, N.; MURUGANANDAM, M.; SWAMINATHAN, M. Characterization of AC-ZnO photocatalytic activity on 4-acetylphenol degradation. **Catalysis Communications**, vol. 9, p. 262–268, 2008.

SOUSA, B. B. de; MOREIRA, A. J. M.; SILVA, G. P. da; FRESCHI, G. P. G.; BARBOSA, L. R.. Explorando energias alternativas para o processo de fotólise visando a degradação de fluxetina. In: Congresso Nacional do Meio Ambiente, 14^a, 2017, Poços de Caldas. **Anais eletrônicos...** Poços de Caldas: UNIFAL, 2017. Disponível em: <<http://www.meioambientepocos.com.br/anais-simposio/anais-simposio/trabalhos/128.pdf>> . Acesso em: 15 jan. 2020.

SOUZA, V. C. de. Estudo das propriedades de zeólitas naturais modificadas por tratamentos ácidos e/ou básicos. 2018. 180 f. Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/26502/1/Estudopropriedadesze%C3%B3litas_Souza_2018.pdf>.

SOUZA, V. C. de; VILLARROEL-ROCHA, J.; ARAÚJO, M. J. G. de; SAPAG, K.; Pergher, Sibebe B. C.. Modificação de zeólita Clinoptilolita natural por meio de tratamento combinado (ácido-alcálico). **Perspectiva**, v. 43, n.163, p. 85-97, 2019.

SPAZZINI, F. C. R.. **Efeito da oxidabilidade e susceptibilidade eletrofílica de compostos orgânicos aromáticos e fármacos em suas degradações por fotocatalise mediada por TiO₂**. Bauru: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2018. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2018. Disponível: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/157283/spazzini_fcr_me_bauru.pdf?sequence=3;isAllowed=y>. Acesso: 23/03/2020

STARLING, M. C. V. M.; SOUZA, P. P.; PERSON, A. L.; AMORIM, C. C.; CRIQUET, J.. Intensification of UV-C treatment to remove emerging contaminants by UVC/H₂O₂ and UV-C/S₂O₈²⁻: Susceptibility to photolysis and investigation of acute toxicity. **Chem. Eng. J.**, vol. 376, 2019.

SZABÓ, R. K.; MEGYERI, Cs.; ILLÉS, E.; GAJDA-SCHRANTZ, K.; MAZELLIER, P.; DOMBO, A. Phototransformation of ibuprofen and ketoprofen in aqueous solutions. **Chemosphere**, v.84, p. 1658-1663, 2011.

TAVARES, C.; KIMIKO, R.. SakataCafeína para o Tratamento de Dor. **Rev. Bras. Anestesiol.**, vol. 62, ed. 3, p. 387-401, 2012.

TERAN, F.. Aplicação de fotocatalise heterogênea e homogênea para a remoção de cor em efluentes provenientes de indústria de procesamento de couro. **Revista Monografias Ambientais - REMOA**, v.14, n.3, p.3316-3325, 2014.

TERRA, S. D. V.; GOULART, B. V.; FAGUNDES, P. M. L. Li.; NADALETI, D. H. S.; KONDO, M. M.. Photodegradation of dipyrone by heterogeneous catalysis using TiO_2/UV . **Research, Society and Development**, v. 9, n.1. 2019.

TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. D. F. Processos Oxidativos Avançados: Conceitos teóricos. **Caderno temático UNICAMP**, Campinas, v. 3, Agosto 2004.

TEIXEIRA, S.; MARTINS, P. M.; LANCEROS-MÉNDEZ, S.; KÜHN, K.; CUNIBERTI, G. Reusability of photocatalytic TiO_2 and ZnO nanoparticles immobilized in poly(vinylidene difluoride)-co-trifluoroethylene. **Applied Surface Science**, v. 384, p. 497–504, 2016

TEIXEIRA, S. C. G.; CANELA, M. C.. Degradação do pesticida Padron® por processos fotoquímicos utilizando luz artificial e solar. **Quim. Nova**, vol. 30, nº. 8, p. 1830-1834, 2007.

TORRES, N. H. T.; AMÉRICO, J. H. P.; FERREIRA, L. F. R.; NAZATO, C.; MARANHO, L. A.; VILCA, F. Z.; TORNISIELO, V. L. Fármacos no ambiente - revisão. **REA – Revista de estudos ambientais**, v.14, n. 4, p. 67-75, 2012.

TREACY, M. M.; HIGGINS, J. B.. **Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites**. 4 ed. Amsterdam: Elsevier, 2001.

TURCHI, C. S.; OLLIS, D. F.. Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack. **Journal of catalysis**, vol. 122, p. 178-192, 1990.

UÇAR, M.. Adsorption of chlorophenolic compounds on activated clinoptilolite. **Adsorption Science & Technology**, vol. 37, p. 664–679, 2019.

ULLAH, R.; LIU, C.; PANEZAI, H.; GUL, A.; SUN, J.; WU, X.. Controlled crystal phase and particle size of loaded- TiO_2 using clinoptilolite as support via hydrothermal method for degradation of crystal violet dye in aqueous solution. **Arabian Journal of Chemistry** vol. 13, ed. 2, p. 4092-4101, 2020.

ULLATTIL, S. G.; PERIYAT, P.; NAUFAL, B.; LAZAR, M. A.. Self-Doped ZnO Microrods - High Temperature Stable Oxygen Deficient Platforms for Solar Photocatalysis. **Ind. Eng.Chem. Res.**, vol. 55, p. 6413–6421, 2016.

USEPA – United States Environmental Protection Agency (1996) Indicators of the Environmental Impacts of Transportation, United States Environmental Protection Agency.

VAN BOECKEL, T. P.; GANDRA, S.; ASHOK, A.; CAUDRON, Q; GRENFELL, B. T; LEVIN, S. A.; LAXMINARAYAN, R.. Global antibiotic consumption 2000 to 2010: an analysis of national pharmaceutical sales data. **Doenças Infecciosas Lancet**, vol.14, ed. 8 , p. 742-750, 2014.

VÉLEZ, V. P. P.; ESQUIVEL-HERNÁNDEZ, G.; CIPRIANI-AVILA, I.; MORA-ABRIL, E.; CISNEROS, J. F.; ALVARADO, A.; ABRIL-ULLOA, V.. Emerging Contaminants in Trans-American Waters. **Rev. Ambient. Água**, vol. 14, n. 6, 2019.

VIEZBICKE, B. D.; PATEL, S.; DAVIS, B. E.; BIRNIE, D. P.. Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. **Phys. Status Solidi Basic Res**, vol. 252, ed. 8, p. 1700–1710, 2015.

VOHRA, M.S.; DAVIS, A. P. **Photocatalytic oxidation: the process and its practical applications**. Proceedings of the twenty-fifth Mid-Atlantic Industrial Waste Conference. Edited by Allen P. Davis. University of Maryland, 1993

WANG, C.; MOORE, N.; BIRCHER, K.; ANDREWS, S.; Hofmann, R.. Full-scale comparison of UV/H₂O₂ and UV/Cl₂ advanced oxidation: the degradation of micropollutant surrogates and the formation of disinfection byproducts. **Water Res.**, vol. 161, p. 448-458, 2019

WANG, C.; SHI, H.; LI, Y. Synthesis and characterization of natural zeolite supported Cr-doped TiO₂ photocatalysts. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 10, p. 4328-4333, 2012.

WANG, K.; HSIEH, Y.; CHOU, M.; CHANG, C.. Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 21, ed. 1, p. 1-8, 1999.

WANG, P. F.; LI, Z. H.; ZHU, Y. M.. Research on the direct doping effect of silicon on cubic boron nitride ceramics by UV–Vis diffuse reflectance. **Materials Chemistry and Physics**, v. 123, p. 356-359, 2010.

WANG, S; PENG, Y.. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, vol. 156, p. 11–24, 2010.

YANG, S.; LACH-HAB, M.; BLAISTEN-BAROJAS, E.; LI, X.; KAREN; V. L.. Machine learning study of the heulandite family of zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 130, ed. 1–3, pag. 309-313, 2010.

YELIZ Y.. Characterization of two natural zeolites for geotechnical and geoenvironmental applications. **Applied Clay Science**, vol. 50, p.130–136, 2010

ZHANG, Y.; DUAN, L.; WANG, B.; LIU, C. S.; JIA, Y.; ZHAI, N.; BLANEY, L.; YU, G.. Efficient multiresidue determination method for 168 pharmaceuticals and metabolites: Optimization and application to raw wastewater, wastewater effluent, and surface water in Beijing, China. **Environmental Pollution**, volume 261, 114113, 2020

ZHAO, L.; YU, J.. Controlled synthesis of highly dispersed TiO₂ nanoparticles using SBA-15 as hard template. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 304, ed 1, p. 84-91, 2006.

ZHU, F.; ZHENG, Y.; ZHANG, B.; DAI, Y.. A critical review on the electrospun nanofibrous membranes for the adsorption of heavy metals in water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 401, 2021.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F.. Mecanismo de fotodegradação de composto orgânico catalisador por TiO₂. **Química Nova**, vol. 21, p. 319-325, 1998.