



CARLA ARNAUD DE AZEVEDO

FOTOCATALISADORES DE DIÓXIDO DE TITÂNIO DOPADOS COM METAIS DE TRANSIÇÃO: síntese, caracterização e aplicação na fotodegradação de fármacos

BELÉM – PARÁ
DEZEMBRO/2024

CARLA ARNAUD DE AZEVEDO

FOTOCATALISADORES DE DIÓXIDO DE TITÂNIO DOPADOS COM METAIS DE TRANSIÇÃO: síntese, caracterização e aplicação na fotodegradação de fármacos.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ), da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria

BELÉM – PARÁ
DEZEMBRO/2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A994f Azevedo, Carla Arnaud de.
 Fotocatalisadores de dióxido de titânio dopados com metais de
transição : síntese, caracterização e aplicação na fotodegradação de
fármacos / Carla Arnaud de Azevedo. — 2024.
 112 f. : il. color.

 Orientador(a): Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria
 Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará,
Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, Belém, 2024.

 1. Contaminantes emergentes. 2. Fotocatálise heterogênea.
 3. Dióxido de titânio. 4. Metais de transição. I. Título.

CDD 660.2

CARLA ARNAUD DE AZEVEDO

**FOTOCATALISADORES DE DIÓXIDO DE TITÂNIO DOPADOS COM METAIS
DE TRANSIÇÃO:** síntese, caracterização e aplicação na fotodegradação de fármacos.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ), da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Data da avaliação: ____/____/____

Banca examinadora

Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria
(PPGEQ/ITEC/UFPA - Orientador)

Prof. Dr. Davi do Socorro Barros Brasil
(PPGEQ/ITEC/UFPA – Membro Interno)

Profa. Dra. Ana Áurea Barreto Maia
(FEQ/ITEC/UFPA – Membro Externo)

Prof. Dr. Rafael Alves do Nascimento
(IFRO – Membro Externo)



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ATA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO PARA CONCESSÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, NA ÁREA DE DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS – **ENGENHARIA DE PROCESSOS INORGÂNICOS**, REALIZADA EM 27 DE DEZEMBRO DE 2024, TENDO INÍCIO ÀS 17:00 HORAS, APRESENTADA PELA CANDIDATA **CARLA ARNAUD DE AZEVEDO**, DIANTE DA BANCA EXAMINADORA CONSTITUÍDA PELO PRESIDENTE Prof. Dr. **LÊNIO JOSÉ GUERREIRO DE FARIA** – ORIENTADOR; E PELOS MEMBROS: Prof. Dr. **DAVI DO SOCORRO BARROS BRASIL**, Profa. Dra. **ANA ÁUREA BARRETO MAIA** E Prof. Dr. **RAFAEL ALVES DO NASCIMENTO**. A DISSERTAÇÃO INTITULADA **"FOTOCATALISADORES DE DIÓXIDO DE TITÂNIO DOPADOS COM METAIS DE TRANSIÇÃO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO NA FOTODEGRADAÇÃO DE FÁRMACOS"** FOI EXPOSTA EM SESSÃO PÚBLICA NO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA – PPGEQ/UFPa, POR VIDEOCONFERÊNCIA, PELA CANDIDATA DURANTE 45 MINUTOS. EM SEGUIDA FOI ARGÜIDO ORALMENTE PELOS MEMBROS DA BANCA, DEMONSTRANDO SUFICIÊNCIA DE CONHECIMENTO NO TEMA ABORDADO. A BANCA EXAMINADORA OPINOU DE FORMA FAVORÁVEL À **APROVAÇÃO** DA DISSERTAÇÃO COM AS RESTRIÇÕES: ACATAR AS SUGESTÕES DA BANCA EXAMINADORA PARA A MELHORIA DO TEXTO. NA FORMA REGULAMENTAR FOI LAVRADA A PRESENTE ATA, ASSINADA PELOS MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA E PELA CANDIDATA.

Belém, 27 de dezembro de 2024.

BANCA EXAMINADORA:

 Documento assinado digitalmente
LENIO JOSE GUERREIRO DE FARIA
Data: 14/01/2025 13:54:58-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

PRESIDENTE

Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria (PPGEQ/ITEC/UFPa - Orientador)

 Documento assinado digitalmente
DAVI DO SOCORRO BARROS BRASIL
Data: 16/01/2025 12:48:01-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

MEMBROS:

Prof. Dr. Davi do Socorro Barros Brasil (PPGEQ/ITEC/UFPa)

 Documento assinado digitalmente
ANA AUREA BARRETO MAIA
Data: 16/01/2025 10:07:54-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Da. Ana Áurea Barreto Maia (FEQ/ITEC/UFPa)

 Documento assinado digitalmente
RAFAEL ALVES DO NASCIMENTO
Data: 14/01/2025 15:16:42-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Rafael Alves do Nascimento (IFRO/RO)

 Documento assinado digitalmente
CARLA ARNAUD DE AZEVEDO
Data: 16/01/2025 14:49:57-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

CANDIDATA:

Carla Arnaud de Azevedo

Dedico este trabalho a todos aqueles que contribuíram para sua realização, em especial aos meus pais, Joana e Carlos, e também ao Prof. Dr. Nielson Ribeiro (*in memorian*).

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Joana e Carlos, que são as melhores pessoas e fizeram absolutamente tudo para que eu e meu irmão tivéssemos as melhores condições de vida imagináveis. Vocês chegaram até aqui junto comigo e, por isso e por tudo, serei eternamente grata. E ao meu irmão, Carlisson que sempre foi um grande apoio. Amo vocês.

Agradeço ao Lucas por todo amor, apoio, paciência e auxílio durante a produção deste trabalho. Agradeço também às pessoas queridas que tenho por perto, nos momentos bons e ruins, que torcem por mim todo o tempo e que sempre me lembram do porquê devo continuar.

Ao prof. Dr. Lênio Faria por aceitar me orientar neste trabalho, mesmo sob as condições mais adversas possíveis e que sempre esteve presente, seja para cobrar, apoiar, nos fazer rir ou ajudar com palavras de motivação.

Por fim, mas não menos importante, ao prof. Dr. Nielson Ribeiro (*in memoriam*) que foi a pessoa que abriu as portas do Laboratório de Catálise e Biorreatores (LABCAT) para mim ainda na graduação, me incentivou a entrar no mestrado, foi meu orientador e grande mestre, acreditou em mim em cada passo – grande ou pequeno, para frente ou para trás –, que sempre teve a minha gratidão e hoje tem a minha saudade. Esse trabalho foi concluído por ele e pelo projeto que iniciamos juntos e eu não consegui deixar de lado. Eternamente agradecida pelos conselhos, puxões de orelha, cafés, artigos, risadas, apoio e por ter sido alguém tão admirável.

Agradeço ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

“Temos que continuar aprendendo. Temos que estar abertos. E temos que estar prontos para espalhar nosso conhecimento a fim de chegar a uma compreensão mais elevada da realidade.” (Thich Nhat Hanh)

RESUMO

A fotocatalise heterogênea tem se mostrado promissora na remediação ecológica e no tratamento adequado de fármacos como contaminantes emergentes. Este estudo avaliou a atividade fotocatalítica de materiais sintetizados a partir da modificação da superfície do TiO_2 com metais de transição (cobre e cobalto) em concentrações de 0,5% e 1,5%, analisando as propriedades físicas, químicas e texturais dos materiais por análise de fisiossorção de N_2 (BET), difratometria de raios x (DRX), microscopia eletrônica de varredura em conjunto com espectroscopia raios x por energia dispersiva (MEV-EDS) e espectroscopia vibracional na região de infravermelho (iv) por transformada de Fourier (FT-IR). Os ensaios experimentais foram realizados em fotorreator anular com lâmpada de vapor de mercúrio UV, seguindo o planejamento Box-Behnken, para avaliar a influência da massa de catalisador ($50 - 150 \text{ mg.L}^{-1}$), concentração de fármaco ($2 - 8 \text{ mg.L}^{-1}$) e tempo de irradiação ($60 - 120 \text{ min}$) na fotodegradação de acetaminofeno (ACT) e diclofenaco sódico (DCF). Os resultados de BET indicaram que os materiais possuem estrutura mesoporosa com diâmetro médio dos poros de $14,52 \text{ nm}$. A caracterização por DRX confirmou a estrutura mista de anatásio e rutilo e ausência de picos dos óxidos metálicos. A análise de MEV revelou superfícies irregulares formadas por grãos disformes e pequenas partículas atribuídas aos óxidos metálicos. O FT-IR mostrou bandas de estiramento O-H e Ti-O, características de materiais fotocatalíticos. O fotocatalisador $\text{FTCu}_{1,5}$ foi escolhido para uso nos ensaios de fotodegradação dos fármacos devido à área superficial, porosidade e bom conteúdo de anatásio e cobre. Os ensaios de fotocatalise em comparação com os ensaios de fotólise apresentaram resultado superior, evidenciando a funcionalidade do fotocatalisador utilizado. Os percentuais de degradação chegaram a 100% para ambos os fármacos e a concentração da solução poluente apresentou um efeito negativo nas variáveis de resposta, indicando que a degradação aumenta com a redução da concentração inicial dessa solução. Os modelos polinomiais propostos apresentaram coeficiente de determinação (R^2) $> 0,9$ e boa capacidade preditiva. As análises de Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) e Função Desejabilidade indicaram que, é possível obter uma redução substancial na quantidade de fotocatalisador empregado, quando combinada com um ajuste adequado no tempo de irradiação. As condições ótimas dentro do domínio experimental para o ACT são $m_{\text{cat}} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $C_{\text{FA}} = 2 \text{ mg.L}^{-1}$ e $t_{\text{IRR}} = 75 \text{ minutos}$, resultando em $\text{Eff}_{\text{ACT}}(\%) = 99,05\%$ e para o DCF, as condições ótimas foram $m_{\text{cat}} = 72 \text{ mg.L}^{-1}$, $C_{\text{FA}} = 2 \text{ mg.L}^{-1}$ e $t_{\text{IRR}} = 65 \text{ minutos}$, resultando em $\text{Eff}_{\text{DCF}}(\%) = 90,39\%$. O fotocatalisador desenvolvido degradou de forma significativa os fármacos e demonstrou ser promissor para aplicações em fotocatalise.

Palavras-chave: Contaminantes emergentes; Fotocatalise heterogênea, Dióxido de titânio, Metais de transição; Acetaminofeno; Diclofenaco sódico.

ABSTRACT

Heterogeneous photocatalysis has shown promise in ecological remediation and in the adequate treatment of pharmaceuticals as emerging contaminants. This study evaluated the photocatalytic activity of materials synthesized from the modification of the TiO_2 surface with transition metals (copper and cobalt) at concentrations of 0.5% and 1.5%, analyzing the physical, chemical and textural properties of the materials by N_2 physisorption (BET) analysis, X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy–energy-dispersive X-ray spectrometry (SEM-EDS) and Fourier transform infrared (FT-IR). The experimental tests were carried out in an annular photoreactor with UV mercury lamp, following the Box-Behnken design, to evaluate the influence of catalyst mass ($50 - 150 \text{ mg.L}^{-1}$), drug concentration ($2 - 8 \text{ mg.L}^{-1}$) and irradiation time ($60 - 120 \text{ min}$) on the photodegradation of acetaminophen (ACT) and diclofenac sodium (DCF). The BET results indicated that the materials have a mesoporous structure with an average pore diameter of 14.52 nm. XRD characterization confirmed the mixed structure of anatase and rutile and the absence of metal oxide peaks. The SEM-EDS analysis revealed irregular surfaces formed by misshapen grains and small particles attributed to metal oxides. The FT-IR showed O-H and Ti-O stretching bands, characteristic of photocatalytic materials. The $\text{FTCu}_{1.5}$ photocatalyst was chosen for use in the photodegradation tests of the drugs due to its surface area, porosity and good anatase and copper content. The photocatalysis tests, in comparison with the photolysis tests, showed superior results, evidencing the functionality of the photocatalyst used. The degradation percentages reached 100% for both drugs and the concentration of the pollutant solution had a negative effect on the response variables, indicating that degradation increases with the reduction of the initial concentration of this solution. The proposed polynomial models presented a coefficient of determination (R^2) > 0.9 and good predictive capacity. The Response Surface Methodology (RSM) and Desirability Function analyses indicated that it is possible to obtain a substantial reduction in the amount of photocatalyst used, when combined with an adequate adjustment in the irradiation time. The optimal conditions within the experimental domain for ACT are $m_{\text{cat}} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{CFA} = 2 \text{ mg.L}^{-1}$ and $t_{\text{IRR}} = 75 \text{ minutes}$, resulting in $\text{Eff}_{\text{ACT}}(\%) = 99.05\%$ and for DCF, the optimal conditions were $m_{\text{cat}} = 72 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{CFA} = 2 \text{ mg.L}^{-1}$ and $t_{\text{IRR}} = 65 \text{ minutes}$, resulting in $\text{Eff}_{\text{DCF}}(\%) = 90.39\%$. The developed photocatalyst significantly degraded the drugs and demonstrated promise for photocatalysis applications.

Keywords: Emerging contaminants; Heterogeneous photocatalysis, Titanium dioxide, Transition metals; Acetaminophen; Diclofenac Sodium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Delineamento do fluxo de contaminantes orgânicos emergentes no meio ambiente	18
Figura 2 – Dados sobre o número estimado de fármacos detectados em águas superficiais, subterrâneas, de torneira e/ou potável no globo terrestre.	19
Figura 3 – Perspectiva geral dos Processos Oxidativos Avançados.	29
Figura 4 – Funcionamento básico da fotocatalise em meio aquoso.	34
Figura 5 – Esquema do mecanismo básico da fotocatalise heterogênea utilizando o semicondutor TiO_2	34
Figura 6 – Fluxograma representando as etapas de síntese dos fotocatalisadores.	44
Figura 7 – Aparato Experimental.	47
Figura 8 – Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 dos óxidos de titânio modificados (a) $\text{FTCo}_{0,5}$, (b) $\text{FTCo}_{1,5}$, (c) $\text{FTCu}_{0,5}$ e (d) $\text{FTCu}_{1,5}$	52
Figura 9 – Distribuição dos poros dos óxidos de titânio modificados (a) $\text{FTCo}_{0,5}$, (b) $\text{FTCo}_{1,5}$, (c) $\text{FTCu}_{0,5}$ e (d) $\text{FTCu}_{1,5}$	53
Figura 10 – Difratoograma de raios-x (DRX) do TiO_2 puro	54
Figura 11 – Difratoograma de raios-x (DRX) dos óxidos de titânio modificados (a) $\text{FTCo}_{0,5}$, (b) $\text{FTCo}_{1,5}$, (c) $\text{FTCu}_{0,5}$ e (d) $\text{FTCu}_{1,5}$	55
Figura 12 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos óxidos de titânio modificados (ampliação 6.000 vezes), (a) figura $\text{FTCo}_{0,5}$, (b) $\text{FTCo}_{1,5}$, (c) $\text{FTCu}_{0,5}$ e (d) $\text{FTCu}_{1,5}$	57
Figura 13 – Espectros de FT-IR dos óxidos modificados (a) $\text{FTCo}_{0,5}$, (b) $\text{FTCo}_{1,5}$, (c) $\text{FTCu}_{0,5}$ e (d) $\text{FTCu}_{1,5}$	59
Figura 14 – Cinética de fotólise do acetaminofeno em concentrações pré-definidas.	61
Figura 15 – Cinética de fotólise do diclofenaco em concentrações pré-definidas.	61
Figura 16 – Gráfico de Pareto para a variável de resposta $\text{Eff}_{\text{ACT}}(\%)$	66
Figura 17 – Distribuição dos resíduos (a) padronizados em função dos valores preditos para o ACT e (b) gráfico normal dos resíduos.	67
Figura 18 – Gráfico de Pareto para a variável de resposta $\text{Eff}_{\text{DCF}}(\%)$	69
Figura 19 – Distribuição dos resíduos (a) padronizados em função dos valores preditos para o DCF e (b) gráfico normal dos resíduos.	70
Figura 20 – Gráficos da superfície de resposta e curva de nível em função do $\text{Eff}_{\text{ACT}}(\%)$	71
Figura 21 – Gráficos da superfície de resposta e curva de nível em função do $\text{Eff}_{\text{DCF}}(\%)$	71
Figura 22 – Perfis da função desejabilidade para $\text{Eff}_{\text{ACT}}(\%)$	72
Figura 23 – Perfis da função desejabilidade para $\text{Eff}_{\text{DCF}}(\%)$	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Informações químicas sobre o acetaminofeno.....	23
Tabela 2 – Informações químicas sobre o diclofenaco sódico.	24
Tabela 3 – Valores do potencial padrão de redução (eV) das principais espécies oxidantes..	27
Tabela 4 – Etapas básicas de reações químicas envolvidas nos principais POA.	30
Tabela 5 – Fatores que influenciam as reações fotocatalíticas.	36
Tabela 6 – Aplicações da fotocatalise heterogênea e o TiO ₂ (puro e modificado) na degradação de fármacos em diversas matrizes.	39
Tabela 7 – Materiais utilizados nas sínteses dos fotocatalisadores e ensaios fotocatalíticos. .	43
Tabela 8 – Metodologia utilizada como base para síntese dos fotocatalisadores neste trabalho.	44
Tabela 9 – Nomenclatura dos fotocatalisadores sintetizados.	45
Tabela 10 – Variáveis do Planejamento Box-Behnken.	49
Tabela 11 – Matriz do Planejamento Box-Behnken.....	49
Tabela 12 – Área superficial (SBET) e volume de poros (VP) e diâmetro médio de poros (DP)	51
Tabela 13 – Diâmetro médio dos cristalitos.	56
Tabela 14 – Análise de Espectroscopia Raios-X por Energia Dispersiva.....	58
Tabela 15 – Modelos cinéticos para a fotólise dos fármacos.	62
Tabela 16 – Matriz de experimentos para a variável de resposta Eff(%) do acetaminofeno e diclofenaco sódico.	64
Tabela 17 – ANOVA para a variável de resposta Eff _{ACT} (%).	65
Tabela 18 – Efeitos significativos estimados para a variável de resposta Eff _{ACT} (%).....	66
Tabela 19 – Validação do modelo de Eff _{ACT} (%).	67
Tabela 20 – ANOVA para a variável de resposta Eff _{DCF} (%).	68
Tabela 21 – Efeitos significativos estimados para a variável de resposta Eff _{DCF} (%).....	68
Tabela 22 – Validação do modelo de Eff _{DCF} (%).	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACT	Acetaminofeno
AAS	Ácido acetilsalicílico
AINEs	Anti-inflamatórios não esteroides
A _{ACT}	Absorbância do acetaminofeno
A _{DCF}	Absorbância do diclofenaco sódico
BC	Banda de condução
BDDT	Brunauer-Deming-Deming-Teller
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BV	Banda de valência
CE	Contaminantes emergentes
CFA	Concentração da solução poluente
COX	Ciclooxigenases
C _{ACT}	Concentração do acetaminofeno
C _{DCF}	Concentração do diclofenaco sódico
DCF	Diclofenaco sódico
DRX	Difratometria de raios-X
EDS	Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva
Eff	Eficiência do processo de fotocatalise
ERO	Espécies reativas de oxigênio
ETE	Estação de tratamento de efluente
FDC	Funções de Distribuição Cumulativa
FT-IR	Infravermelho com transformada de Fourier
H ₀	Hipótese nula
HK	Horvath-Kawazoe
IUPAC	União internacional de química pura e aplicada
MCAT	Massa de fotocatalisador
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MSR	Metodologia de Superfície de Resposta
POA	Processos oxidativos avançados
PPCPs	Fármacos e produtos de uso pessoal
R ²	Coeficiente de determinação

SC	Semicondutor
SHE	Eletrodo padrão de hidrogênio
t_{IRR}	Tempo de irradiação
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 Motivação e contribuições do trabalho.....	14
1.2 Objetivos.....	15
1.2.1 Objetivo geral	15
1.2.2 Objetivos específicos.....	16
1.3 Organização do trabalho	16
2 REVISÃO DA LITERATURA	17
2.1 Contaminantes emergentes.....	17
2.2 Anti-inflamatórios não esteróides (AINEs).....	21
2.2.1 Acetaminofeno.....	22
2.2.2 Diclofenaco de sódio	23
2.3 Ocorrência e potenciais impactos dos fármacos no ambiente	24
2.4 Processos oxidativos avançados.....	27
2.5 Fotocatálise heterogênea	32
2.5.1 Mecanismo Reacional.....	33
2.5.2 Fotocatalisadores	37
2.5.3 Modificação do TiO ₂	38
3 MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1 Síntese dos fotocatalisadores	43
3.2 Caracterização química, física e morfológica dos fotocatalisadores.....	45
3.2.1 Fisiossorção de N ₂ (BET).....	45
3.2.2 Difractometria de raios-X (DRX).....	45
3.2.3 Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS) acoplada a de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	46
3.2.4 Espectroscopia Vibracional na Região de Infravermelho (IV) por Transformada de Fourier (FT-IR).....	46
3.3 Ensaios de fotodegradação de fármacos	46
3.3.1 Aparato experimental	46
3.3.2 Curvas de calibração.....	47
3.3.3 Fotólise	47
3.3.4 Fotocatálise.....	48
3.3.5 Planejamento Experimental Box-Behnken.....	49

4 RESULTADOS	51
4.1 Caracterização química e estrutural dos fotocatalisadores	51
4.1.1 Fisiossorção de N ₂ (BET)	51
4.1.2 Difratometria de raios-X (DRX).....	53
4.1.3 Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS) acoplada a de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	57
4.1.4 Espectroscopia Vibracional na Região de Infravermelho (IV) por Transformada de Fourier (FT-IR).....	58
4.2 Fotodegradação de fármacos	60
4.2.1 Fotólise direta dos fármacos	61
4.2.2 Fotocatálise dos fármacos.....	63
4.2.2.1 Avaliação da fotocatálise do acetaminofeno	64
4.2.2.2 Avaliação da fotocatálise do diclofenaco sódico.....	68
4.2.2.3 Análise de superfícies de resposta	70
4.2.2.4 Análise da função desejabilidade	72
5 CONCLUSÃO.....	74
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	76
REFERÊNCIAS	77
APÊNDICE A – GRÁFICOS DAS CORRIDAS EXPERIMENTAIS DE FOTOCATÁLISE PARA ACETAMINOFENO E DICLOFENACO SÓDICO	105
ANEXO A – VALORES CRÍTICOS DA DISTRIBUIÇÃO D (TESTE DE KOLMOGOROV-SMIRNOV)	112

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação e contribuições do trabalho

Nos últimos anos tem-se visto um crescente aumento nas preocupações ecológicas, chamando a atenção das pessoas principalmente para a presença e persistência de substâncias tóxicas conhecidas como Contaminantes Emergentes (CEs) nas matrizes aquáticas, incluindo produtos de higiene pessoal, fármacos, aditivos alimentícios, produtos veterinários, herbicidas, insumos industriais, entre outros (CHAUKURA; MAMA; MISHRA, 2017; EBELE; ABDALLAH; HARRAD, 2017; KAYODE-AFOLAYAN *et al.*, 2022; PARRA-SALDIVAR *et al.*, 2020). A introdução destes CEs, em particular os fármacos, no ambiente aquático tem origem antrópica, ocorrendo principalmente por meio de práticas domésticas e industriais, ampliando-se gradativamente com o crescimento populacional global e a urbanização, atraindo o foco de pesquisadores para este problema (BILAL *et al.*, 2019; PYLYPCHUK *et al.*, 2020).

Dada a abundância de estruturas químicas e propriedades específicas dos fármacos e seus metabólitos, não é possível fazer generalizações sobre o seu comportamento e o destino no meio ambiente aquático, mas diversos estudos concluem que os mais encontrados são os antibióticos, anti-inflamatórios, analgésicos, hormônios e antipsicóticos, alguns dos quais são considerados fármacos de livre acesso em pontos comerciais, a exemplo dos anti-inflamatórios paracetamol, diclofenaco de sódio e ácido acetilsalicílico (AAS), tendo um enormes volumes de vendas, pois não necessitam de prescrição médica (LI, 2014; LIMA *et al.*, 2017).

No mundo inteiro, a livre circulação de CEs em matrizes aquáticas já vem apresentando efeitos adversos sobre seres vivos (MILLER *et al.*, 2018; SEHONOVA *et al.*, 2017; VOLKOVA *et al.*, 2015), mesmo em concentrações baixíssimas, e um dos maiores obstáculos no controle destes contaminantes é a ausência de regulações específicas e padrões de qualidade estabelecendo níveis toleráveis no ambiente (NOGUERA-OVIEDO; AGA, 2016).

Nas situações em que os processos clássicos de tratamento de efluentes já alcançaram seus limites de eficácia, torna-se necessária a aplicação de tratamentos terciários ou polimentos finais. Até o momento, diversas técnicas de detecção e tratamento vem sendo desenvolvidas e aperfeiçoadas, visando a obtenção de informações mais precisas sobre o comportamento dos fármacos e seus subprodutos nas matrizes aquáticas, principalmente em estações de tratamento de efluentes (BUENO *et al.*, 2012; FERNÁNDEZ *et al.*, 2014; GROSSELI *et al.*, 2016), estações de tratamento de água (DIAS, 2014; KOERICH *et al.*, 2021; NAM *et al.*, 2014) e águas superficiais (BOTERO-COY *et al.*, 2018; DE SOUSA *et al.*, 2018; PIVETTA;

GASTALDINI, 2019; SOUSA *et al.*, 2019; WILLIAMS *et al.*, 2019), destacando-se o grupo de técnicas conhecidas como Processos Oxidativos Avançados (POAs).

Os POAs são métodos que se aplicam eficazmente no tratamento de compostos persistentes e são capazes de mineralizar total ou parcialmente compostos que comumente resistem aos tratamentos físicos, químicos e biológicos, por conta dos radicais altamente reativos que são gerados e capazes de oxidar uma ampla gama de substâncias orgânicas transformando-as em inorgânicas (COVINICH *et al.*, 2014; WANG; WANG; DIONYSIOU, 2023). Dentre estes métodos, a fotocatalise heterogênea e o uso de óxidos semicondutores como fotocatalisadores vem se apresentando como um processo relevante que alia reações de oxirredução induzidas pela radiação ultravioleta (possibilidade de aproveitamento e conversão da luz solar) e mostrado grande potencial na remediação ecológica. (QIAN *et al.*, 2019). O sistema TiO_2 -UV é um dos mais utilizados, gerando $\text{OH}^\bullet$, podendo ser usado em uma ampla gama de condições experimentais (AL-MAMUN *et al.*, 2019) e diversos estudos vem sendo conduzidos com o objetivo de melhorar o desempenho do tratamento através da modificação da superfície do TiO_2 .

Este trabalho busca explorar o impacto crucial da fotocatalise heterogênea na degradação dos fármacos acetaminofeno e diclofenaco sódico, mais detectados em corpos d'água e de difícil remoção por processos convencionais de tratamento. Para isso, utilizam-se fotocatalisadores avançados, desenvolvidos a partir da modificação estratégica da superfície do TiO_2 com cobre (Cu) e cobalto (Co), buscando potencializar a eficiência catalítica e oferecer soluções inovadoras para o enfrentamento de desafios ambientais relacionados à contaminação por resíduos farmacêuticos. O estudo associado a um planejamento estatístico levou em consideração a concentração do meio, a massa de fotocatalisador e tempo de irradiação ultravioleta (UV) avaliar tanto a eficácia do método de síntese do material quanto sua eficiência no processo de fotocatalise heterogênea, como uma opção promissora no tratamento e degradação de contaminantes emergentes.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Verificar a atividade fotocatalítica de compostos de TiO_2 com a superfície modificada por metais de transição no processo de degradação dos fármacos acetaminofeno e diclofenaco sódico em meio reacional simples.

1.2.2 Objetivos específicos

- a) Modificar a superfície do composto TiO_2 com cobre (Cu) e cobalto (Co);
- b) Caracterizar os materiais obtidos por meio das técnicas: Fisiossorção de N_2 (BET), Difratometria de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS) acoplada a de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Vibracional na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR);
- c) Estruturar um planejamento estatístico para avaliar e selecionar as melhores condições para aplicação da fotocatalise.
- d) Realizar reações de fotocatalise para a degradação de acetaminofeno e de diclofenaco sódico em meio reacional simples, determinando a eficiência do fotocatalisador e variáveis experimentais ideais.

1.3 Organização do trabalho

O capítulo 1 aborda uma breve introdução sobre o assunto, onde são apresentadas a motivação, as contribuições da dissertação, os objetivos e a forma de organização do trabalho.

O capítulo 2 apresenta uma revisão da literatura sobre poluentes orgânicos emergentes, com ênfase nos impactos ambientais causados pela descarga contínua de fármacos no meio ambiente, Processos Oxidativos Avançados (POAs), com foco nos aspectos gerais da fotocatalise relacionados ao mecanismo reacional, métodos de síntese e caracterização de óxidos utilizados como fotocatalisadores, aplicação no tratamento de efluentes contaminados com poluentes orgânicos emergentes e ferramentas de planejamento de experimentos, abordando a técnica de Box-Behnken.

O capítulo 3 contém informações sobre os materiais utilizados nas sínteses dos materiais, bem como nos ensaios fotocatalíticos, além das técnicas analíticas para caracterização e análise estatística dos experimentos. A discussão dos dados obtidos, apresentando os resultados das análises e ensaios experimentais através de gráficos, imagens, tabelas e com base em referências bem consolidadas é realizada no capítulo 4. Por fim, tem-se a conclusão do trabalho e sugestões para estudos futuros, seguido das referências bibliográficas.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Contaminantes emergentes

O surgimento de novas tecnologias, associado ao desenvolvimento acelerado das grandes metrópoles, vem incentivando o ser humano a produzir novos compostos químicos, o que resulta em uma série de problemas relacionados à preservação do meio ambiente e à saúde em geral (DUPOUY; POPPING, 2023). Dentro do atual cenário de preocupação ambiental, os Contaminantes Emergentes (CEs) constituem uma classe de compostos utilizados cotidianamente, porém suas rotas de uso e descarte não são monitoradas, fazendo com que sua descoberta, detecção e acompanhamento só fosse possível na última década, através do uso de novas tecnologias (DEY; BANO; MALIK, 2019; GASPERI *et al.*, 2014; PURI *et al.*, 2023).

Nas atuais circunstâncias, estima-se que existem milhares de substâncias químicas registradas que são classificadas como Contaminantes Emergentes, utilizadas sem qualquer tipo de controle e para diversos fins (GEISSEN *et al.*, 2015; TONG *et al.*, 2022), que poluem de maneira persistente o meio ambiente, interagem com a matéria orgânica e, de acordo com as condições do meio, são potencialmente mais tóxicos, resistentes, contribuindo para os processos de bioacumulação e biomagnificação (CHOO *et al.*, 2020).

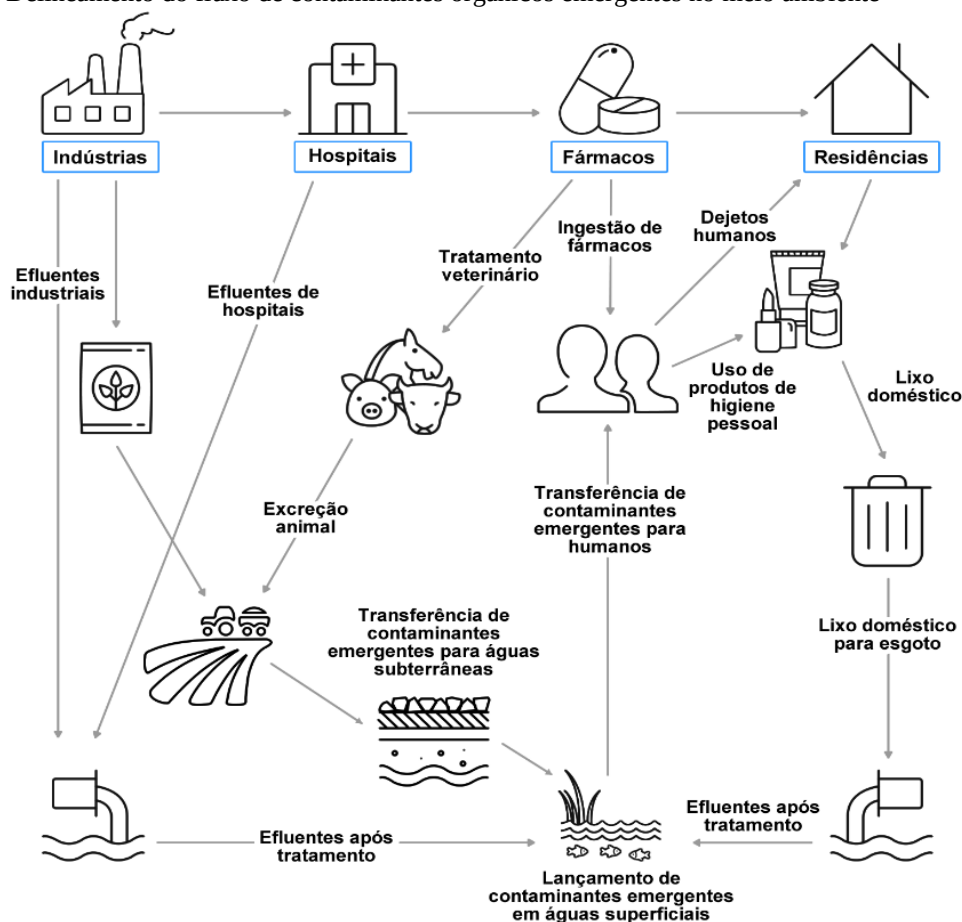
Por ser um tema de pesquisa relativamente recente, existem lacunas no conhecimento sobre destino, comportamento, efeitos, método de detecção, tecnologias e estações de tratamento adequadas para remoção eficiente destes CEs (GOGOI *et al.*, 2018), motivando a comunidade científica a trabalhar em novas técnicas e equipamentos para identificação destas substâncias, avaliação da influência e ações destas no meio ambiente, principalmente em meio aquático, visando medidas para tratamento, controle e destinação final adequada (GROSSELI, 2015; HEJNA *et al.*, 2022; SANGANYADO; KAJAU, 2022; SILVA *et al.*, 2016;).

O campo de estudo acerca de contaminantes emergentes e sua toxicidade é extenso, visto que mesmo em concentrações baixíssimas podem impactar adversamente nos organismos do meio contaminado. Os principais contaminantes estudados e difundidos na literatura são os fármacos e produtos de uso pessoal (PPCPs) (FENNIX-AGUDELO; MIRANDA-CASTRO, 2017; KAPLEY, 2019; MONTES-GRAJALES; CHATURVEDI *et al.*, 2021; PRASAD; VITHANAGE), hormônios esteroides (AVAR *et al.*, 2016; BHANDARI *et al.*, 2015; LECOMTE *et al.*, 2017), pesticidas (ACAYABA *et al.*, 2021; ALBUQUERQUE *et al.*, 2016; SNOW *et al.*, 2020), herbicidas (LAINI *et al.*, 2012; MICHAEL; SJOLLEMA *et al.*, 2014; OWEN; POWLES, 2010; TSAI, 2019), aditivos alimentares (AOUN, 2018; BIRCH *et al.*,

2015; DOUMMAR; KAHL *et al.*, 2018) e aditivos industriais, como retardantes de chama e plastificantes (IQBAL *et al.*, 2017; SINGH *et al.*, 2017; WEI *et al.*, 2015;), e efluentes de indústrias de segmentos têxtil, petroquímico, papel, borracha, surfactante e automotivo (DSIKOWITZKY; SCHWARZBAUER, 2014).

De maneira geral, as fontes de contaminação podem ser classificadas em pontuais e difusas (ou não pontuais). As fontes pontuais tratam de contaminantes que são liberados em um ponto específico, os quais podem ser demarcados e identificados espacialmente, tais como estações de tratamento de esgoto e locais de extração de minerais (NAIDU *et al.*, 2016). Por outro lado, as fontes difusas dificilmente conseguem ser vinculadas ao seu ponto de descarga inicial, tornando seu controle complexo e oneroso, visto que características importantes como concentração, composição e propriedades químicas ficam imprecisos (KHEZAMI *et al.*, 2024; LAPWORTH *et al.*, 2012). A Figura 1 apresenta um esquema simplificado da rota dos contaminantes emergentes, desde sua origem até sua descarga no meio ambiente.

Figura 1 – Delineamento do fluxo de contaminantes orgânicos emergentes no meio ambiente

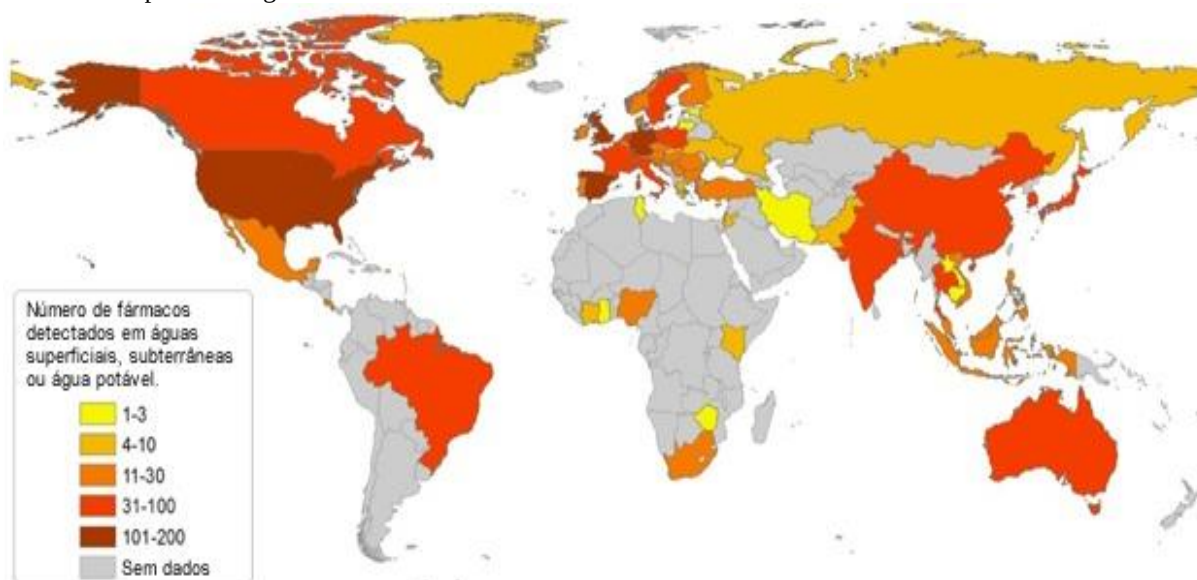


Fonte: Adaptado de Pal *et al.* (2014), Gomes *et al.* (2020) e Rath, Kumar e Show (2021);

O transporte e destino final dos contaminantes emergentes envolve uma compreensão maior da influência de fatores físicos (temperatura, radiação e condições hidrodinâmicas), químicos (pH e nutrientes dissolvidos), biológicos, além da interação entre as fases do meio e seus componentes (TONG *et al.*, 2022). Dentre as substâncias químicas supracitadas, destacam-se os fármacos, pois são constantemente despejados no ambiente em grandes quantidades, além de serem produzidos para apresentarem efeitos biológicos, não são facilmente biodegradáveis e apresentam alta solubilidade em água, particularmente os que são encontrados na urina e, portanto, também nas águas residuais (BALAKRISHNA *et al.*, 2017; KÜMMERER, 2008).

A Figura 2 apresenta informações sobre a quantidade de fármacos encontrados em diversas fontes de água no mundo de acordo com uma pesquisa realizada nas regiões da África, Ásia, Europa, América Latina e América do Norte, em um período de amostragem de 1987 a 2013. No período de 1987 a 2001 foram registrados 1.281 estudos, número que aumentou para mais de 24.000 até 2010. De 2010 a 2013, observou-se uma queda nas publicações, registrando apenas 9.724 neste triênio (AUS DER BEEK *et al.*, 2016)

Figura 2 – Dados sobre o número estimado de fármacos detectados em águas superficiais, subterrâneas, de torneira e/ou potável no globo terrestre.



Fonte: Traduzido de Aus der Beek *et al.*, 2016; Hawash *et al.*, 2023.

A principal fonte de contaminação das águas com fármacos seguem sendo o sistema de esgoto urbano e os efluentes hospitalares, que carregam consigo uma alta carga de compostos tóxicos (ALKIMIN *et al.*, 2019; AUS DER BEEK *et al.*, 2016; TRAN *et al.*, 2018; XIE *et al.*, 2019). Embora muitos produtos químicos possuam regulamentação como substâncias perigosas, as estações convencionais de tratamento de águas residuais e de água potável

normalmente não são projetadas para tratar e remover a maioria dos contaminantes emergentes (MORIN-CRINI *et al.*, 2022). Conforme pode ser observado na Figura 2, com base nos dados disponíveis que foram publicados anteriormente a 2023, países como Espanha, Alemanha, França, Itália, Suíça, Portugal e Inglaterra detectaram alta quantidade de fármacos e produtos de uso pessoal em corpos aquáticos ao longo de seus territórios. Os países do continente asiáticos também apresentam muitos estudos e dados disponíveis, principalmente na China, Japão, Malásia e Coreia do Sul. No entanto, no resto do mundo, os estudos conduzidos são limitados ou podem estar ausentes, indicando que a detecção destas substâncias em algumas regiões em desenvolvimento é de interesse significativo neste campo de estudo (HAWASH *et al.*, 2023).

Alguns medicamentos de venda livre, como paracetamol e naproxeno comumente encontrados em águas residuais brutas tiveram a maior concentração nas Américas, estando entre os AINEs mais comumente utilizados nos Estados Unidos (REYES *et al.*, 2021). Chaves *et al.* (2020) relataram altas concentrações de paracetamol e metilparabeno, 1.716 ng.L^{-1} e 660 ng.L^{-1} , respectivamente, em um sistema fluvial brasileiro. Em algumas regiões da Ásia, Europa e América, os compostos antibióticos foram comumente detectados em concentrações elevadas em matrizes sólidas, chegando em concentrações de 20.600 ng.g^{-1} de norfloxacino em amostras de lodo de uma ETE (Estação de Tratamento de Efluentes) na China (WANG *et al.*, 2018). No geral, e conforme observado na Figura 2, a ocorrência generalizada de compostos PPCPs em matrizes sólidas foi verificada em vários países ao redor do mundo.

Ainda hoje, os compostos farmacêuticos são contaminantes que possuem baixa regulamentação ou controle quanto à sua descarga no ambiente, o que aumenta a urgência em busca de tecnológicas para remoção destas substâncias e melhorias na qualidade dos recursos hídricos (GADIPELLY *et al.*, 2014). No Brasil, questões como a precariedade do sistema de saneamento, carência de políticas públicas, ações ineficazes sobre o recolhimento de fármacos vencidos, falhas na fiscalização da comercialização e a inexistência de um planejamento baseado em critérios toxicológicos e ambientais vem resultando em um panorama crítico onde tem-se a descarga de grande quantidade de contaminantes nas matrizes aquáticas por conta do lançamento de esgoto doméstico não tratado - ou não adequadamente - em conjunto com efluentes industriais (CARTAXO *et al.*, 2020).

Nos últimos anos, diversas organizações internacionais elaboraram esquemas regulatórios para abordar a questão dos fármacos no meio ambiente, visando conscientizar o público dos riscos associados à essa exposição, porém, estes programas públicos têm sido na limitados aos países desenvolvidos. Além disso, embora vários produtos farmacêuticos tenham

sido listados para monitoramento, essa lista é limitada (KHASAWNEH; PALANIANDY, 2021). A partir dos estudos dos dados farmacocinéticos é possível entender como o composto original do fármaco, seus metabólitos e sua mistura ocorrem e se comportam no ambiente, fornecendo uma visão realista da situação a fim de se criarem estratégias para minimização do impacto no ambiente e atualizações regulatórias (LOPEZ *et al.*, 2022).

2.2 Anti-inflamatórios não esteróideais (AINEs)

O mecanismo de ação de um fármaco abrange etapas de absorção, distribuição, metabolismo e excreção e seu funcionamento adequado está relacionado a vários fatores, a exemplo do peso molecular, conformação estrutural, grau de ionização e lipossolubilidade relativa (BRUNTON; HILAL-DANDAN; KNOLLMANN, 2018). A geração do efeito desejado pode ser obtida a partir de doses e concentrações extremamente pequenas do fármaco, porém estas ainda envolvem um grande número de moléculas (RANG *et al.*, 2016). A maior parte do fármaco ingerido, após seu transporte pelas membranas, deixa o organismo através urina, fezes, bile ou secreções, inalterados ou como metabólitos polares (KUSUARA; SUGIYAMA, 2009).

Os anti-inflamatórios não esteroides (AINEs) fazem parte dos fármacos mais prescritos e utilizados no mundo, sendo os mais conhecidos o AAS, cetoprofeno, naproxeno, ibuprofeno, diclofenaco e acetaminofeno (paracetamol), possuindo a facilidade de serem ingeridos de diversas formas - incluindo comprimidos, injeções e géis - isoladamente ou em combinação com outras classes de medicamentos para tratamento de dores, inflamações e febre (MCGETTIGAN; HENRY, 2013). Ainda que possuam diferentes propriedades farmacocinéticas, geralmente os AINEs apresentam similaridades na sua estrutura química e todos são capazes de inibir as enzimas conhecidas como ciclooxigenases (COX) (BACCHI *et al.*, 2012). Estas enzimas possuem três isoformas, sendo as principais ciclooxigenase-1 (COX-1) e ciclooxigenase-2 (COX-2), estando diretamente relacionadas às reações de produção dos mediadores químicos prostaglandinas (PG) após estímulo inflamatório nos tecidos, resultando em efeitos fisiopatológicos no organismo (RICCIOTTI; FITZGERALD, 2011).

Embora a diferença seja tênue, os AINEs são divididos em dois grupos: os que inibem tanto a COX-1 quanto a COX-2 e os que agem inibindo apenas a COX-2 (DAY; GRAHAM, 2013). Todos os AINEs, incluindo os inibidores seletivos da COX-2, são antipiréticos, analgésicos e anti-inflamatórios, com exceção do acetaminofeno que é antipirético e analgésico,

mas possui baixíssima atividade anti-inflamatória (BRUNTON; HILAL-DANDAN; KNOLLMANN, 2018).

2.2.1 Acetaminofeno

O acetaminofeno, comercialmente conhecido como paracetamol, tem sido amplamente endossado como analgésico de primeira linha e atualmente é o analgésico mais usado em todo o mundo (VARASSI *et al.*, 2010). Este fármaco foi usado pela primeira vez na medicina por von Mering em 1893 (VON MERING, 1983), e, desde a década de 1950, tem sido um dos medicamentos sem necessidade de prescrição médica mais usado para dores de pequena intensidade (RANG *et al.*, 2016; VARRASSI *et al.*, 2010).

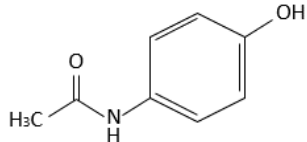
Quando se trata do seu mecanismo de ação, este tem efeitos anti-inflamatórios fracos, sendo absorvido rápida e quase completamente pelo trato gastrointestinal, metabolizado no fígado, possuindo uma meia vida plasmática curta, variando de 1 a 4 horas e excretado em sua maior parte na urina, sendo 90% conjugado em sulfato e glucuronídeo e apenas uma pequena quantidade sem sofrer metabolização (BRUNTON; HILAL-DANDAN; KNOLLMANN, 2018).

Seu uso é altamente recomendado no tratamento farmacológico da dor, sendo indicado para condições de dor crônica, a exemplo da osteoartrite (HOCHBERG *et al.*, 2012), enxaqueca (DERRY; MOORE, 2013) e dores de dente (BAILEY *et al.*, 2013), além de apresentar um nível de segurança favorável, quando administrado adequadamente, em comparação com outras opções disponíveis (ENNIS *et al.*, 2016). Por outro lado, por conta de sua venda livre e uso indiscriminado, a toxicidade do acetaminofeno é a segunda causa mais comum de transplante de fígado em todo o mundo e a mais comum nos EUA, sendo cerca de 50% dos casos overdoses não intencionais (AGRAWAL; KHAZAENI, 2021; CHIEW *et al.*, 2020).

Do ponto de vista químico, o paracetamol apresenta-se na forma de pó cristalino de coloração branca ou quase branca. A faixa de fusão desta substância é de 168 a 172°C e o pH em solução aquosa saturada é entre 5,3 e 6,5, apresentando-se como um composto estável em uma faixa de pH entre 4,0 e 7,0 a 25 °C, sendo estável à temperatura, luz e umidade (BORGES *et al.*, 2018; BRASIL, 2019; WINDHOLZ *et al.*, 1976). Quanto à solubilidade, é considerado ligeiramente solúvel em água (14 mg/L à 25 °C) e facilmente solúvel em álcool etílico. O pico de máxima absorção no ultravioleta em meio ácido é encontrado em uma faixa de 243 a 250 nm (JUNIOR *et al.*, 2017; MARTINELLO, 2005; SANTOS, 2003).

A Tabela 1 apresenta informações químicas sobre este composto.

Tabela 1 – Informações químicas sobre o acetaminofeno.

Nome do Composto	Fórmula molecular	Peso molecular	Estrutura molecular
N-acetil-p-aminofenol Acetaminofeno Paracetamol N-(4-Hidroxifenil)acetamida 4-Hidroxiacetanilida P-acetilaminofenol	$C_8H_9NO_2$	151,16 g/mol	

Fonte: Brasil (2019), Martinello (2005).

2.2.2 Diclofenaco de sódio

Sua atividade como anti-inflamatório foi avaliada pela primeira vez por Winter *et al* (WINTER; RISLEY; NUSS, 1962), através de modelos experimentais de inflamação aguda e uso de teste do edema de pata induzido por carragenina em ratos, o que chamou atenção por atingir um efeito significativo na inibição da formação do edema. Posteriormente, estudos para identificar suas ações anti-inflamatórias, analgésicas e antipiréticas foram realizados, relevando o diclofenaco de sódio como uma droga com alto potencial e boa tolerabilidade gastrointestinal (MENASSE *et al.*, 1978; SCHOLER *et al.*, 1986).

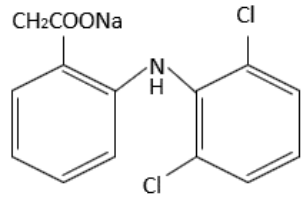
Este fármaco também apresenta venda livre, apresentando efeitos satisfatórios quanto utilizado no tratamento de dores físicas provenientes de doenças reumáticas (KOŁODZIEJSKA; KOŁODZIEJCZYK, 2018), dores agudas associadas à distensões, entorses e contusões (LIONBERGER; BRENNAN, 2010), dor nociceptiva e dores articulares crônicas (ATZENI; MASALA; SARZI-PUTTINI, 2018). Por apresentar rápida absorção, ampla ligação às proteínas e meia-vida relativamente curta, de 1 a 2 horas e é metabolizado no fígado em 4-hidroxiclofenaco e outras formas hidroxiladas. Assim como o paracetamol, também sofre reações de glicuronidação e sulfuração e, posteriormente, os metabólitos formados são excretados na urina (65%) e na bile (35%) (BRUNTON; HILAL-DANDAN; KNOLLMANN, 2018).

O composto apresenta-se na forma de pó cristalino de coloração branca ou quase branca, higroscópico, sendo ligeiramente solúvel em água (2,3 mg/L à 25 °C), solúvel em álcool etílico e facilmente solúvel em álcool metílico. A temperatura de fusão deste fármaco é aproximadamente 280 °C e o pH em solução aquosa saturada é entre 7,0 e 8,5 à 25 °C, mantendo-se estável se armazenado protegido da luz e em temperatura ambiente (BRASIL, 2019; STOEUF *et al.*, 2012). Quanto à absorção no ultravioleta, o pico de máxima absorção no

ultravioleta em meio ácido é encontrado em uma faixa de 275 a 280 nm (CORREIA *et al.*, 2020; KHASKHELI *et al.*, 2009; STOEFL *et al.*, 2012).

A Tabela 2 apresenta informações químicas sobre este composto.

Tabela 2 – Informações químicas sobre o diclofenaco sódico.

Nome do Composto	Fórmula molecular	Peso molecular	Estrutura molecular
Sal monossódico do ácido 2-[(2,6-diclorofenil) amino] benzenoacético Sal sódico [0-(2,6-dicloroanilino)fenil] acético Sódio [0-(2,6-diclorofenil) amino] fenil] acético Sódio [0-(2,6-dicloroanilino) fenil] acético 2-[2-(2,6-dicloroanilino)fenil]acetato de sódio	$C_{14}H_{10}Cl_2NO_2Na$	318,13 g/mol	

Fonte: Adeyeye e Li (1990); Brasil (2019).

2.3 Ocorrência e potenciais impactos dos fármacos no ambiente

No Brasil, um estudo realizado por Starling *et al.* (2018), apontou que uma matriz aquática avaliada na região norte do país, a qual detém os piores índices de atendimento com abastecimento e coleta de esgotos do país (BRASIL, 2019), apresenta concentrações de diclofenaco sódico (anti-inflamatório, analgésico e antipirético), citalopram (antidepressivo), amitriptilina (antidepressivo), carbamazepina (antiepilético), sertralina (antidepressivo), metoprolol (anti-hipertensivo) e propranolol (anti-hipertensivo) comparáveis com níveis encontrados em corpos aquáticos do continente europeu.

Muitos desses compostos são tóxicos, lipofílicos, persistentes devido ao influxo contínuo e sofrem bioacumulação, enquanto alguns são parcialmente metabolizados pelo organismo, porém seus metabólitos ainda ativos, caso sejam liberados no ambiente, também podem causar efeitos tóxicos (ACAYABA, 2017; EBELE; ABDALLAH; HARRAD, 2017; MONTAGNER; VIDAL, 2017). As concentrações em corpos hídricos são geralmente consideradas não tóxicas para humanos diretamente, porém afetam os organismos aquáticos de maneira severa e irreversível, visto que os efeitos biológicos destas substâncias são criticamente importantes e incluem alterações no sistema imune, processos regenerativos, anomalias

congenitas, disfunções da tireoide, redução da taxa de reprodução, comprometimento cerebral e outros impactos fisiológicos (HOEGER *et al.*, 2005; KOCK *et al.*, 2023; MARUYA *et al.*, 2014; MILLER *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2011). Esses efeitos também podem se estender aos animais terrestres, como roedores, répteis e animais domésticos (DORNE *et al.*, 2013).

De acordo com Sehonova *et al.* (2017), embora ainda faltem informações mais aprofundadas sob os efeitos dessas drogas em animais vertebrados aquáticos e sua possível toxicidade, sabe-se que o desenvolvimento de tecidos e órgãos em embriões e larvas pode ser criticamente alterado e/ou interrompido pela exposição a esses compostos.

Ji *et al.* (2013) avaliaram os efeitos de AINEs na transcrição gênica e produção de hormônios de peixes (*Danio rerio*) e observaram o aumento de 17-beta-estradiol e progesterona em fêmeas, enquanto que a taxa de testosterona em machos foi significativamente reduzida. Além disso, houve também aumento da transcrição do gene *cyp19a*, o qual está diretamente relacionado à conversão do androgênio em estrogênio e equilíbrio dos hormônios sexuais.

Stancova *et al.* (2013), analisaram a influência das misturas de fármacos no meio aquático em peixes Tenca (*Tinca tinca*), considerando que essas misturas resultam em interações químicas que alteram a toxicidade das substâncias individuais, e concluíram que para concentrações de misturas de diclofenaco, ibuprofeno e carbamazepina acima de 20 $\mu\text{g.L}^{-1}$ resultaram em alterações histopatológicas no fígado, rim, pele e brânquias. Em seus estudos, Cleuvers (2003) e Láng e Kôhidai (2012), através de testes em espécies aquáticas, confirmaram que o diclofenaco sódico apresenta maior toxicidade e efeitos negativos nestas espécies quando comparado com o ibuprofeno, outro AINE amplamente utilizado.

Sung *et al.* (2014) investigaram os impactos do ibuprofeno, acetaminofeno e sua mistura em camarões de água doce (*Neocaridina denticulate*) originários da Ásia. Seus resultados sugeriram que a exposição à uma mistura com uma concentração maior de acetaminofeno está associada à uma toxicidade maior e graves danos às células do fígado, podendo levar o organismo afetado à morte.

Ribas *et al.* (2014) exploraram os efeitos tóxicos *in vitro* de AINEs, mais especificamente diclofenaco, acetaminofeno e ibuprofeno, em linhagens monocíticas dos rins de um peixe de água doce (*Hoplias malabaricus*) e observaram que sinais de genotoxicidade ocorreram na presença de concentrações altas de diclofenaco (20 ng.L^{-1}) e intermediárias (0,25, 2,5 e 25 ng.L^{-1}) de acetaminofeno, além também de ibuprofeno, influenciando na produção de óxido nítrico, provocando alterações no DNA e degeneração do sistema imunológico das espécies afetadas.

Guiloski *et al.* (2017) observaram a influência de concentrações ambientais (0, 0,2, 2 e 20 $\mu\text{g.L}^{-1}$) de diclofenaco sódico em peixes de água doce (*Rhamdia quelen*) e seus resultados também mostraram uma reação de estresse oxidativo no fígado, além de alterações significativas no cérebro e sistema reprodutor destas espécies.

Galus *et al.* (2020) observaram que mesmo a exposição à concentrações relativamente baixas de acetaminofeno (0.1 $\mu\text{g.L}^{-1}$) pode induzir a mortalidade embrionária e anormalidades em embriões do peixe-zebra (*Danio rerio*). Testes realizados em diversas concentrações (0,05 –50 $\mu\text{g.L}^{-1}$) mostraram aumento relevante nas anormalidades e taxas de mortalidade por conta da inibição da atividade COX, o qual, por outro lado, em dosagens adequadas apresenta efeitos terapêuticos em humanos e mamíferos. Em um estudo similar, também sobre o efeito de acetaminofeno em embriões do peixe-zebra, Cedron *et al.* (2020) observaram grandes impactos teratogênicos, a exemplo da redução da pigmentação, produção de melanina, anormalidades morfológicas, má-formação craniana, edemas pericárdicos e elevados níveis de morte celular.

Duarte *et al.* (2023) detectaram a bioacumulação de compostos neuroativos (opióides, antiepiléticos, antipsicóticos, ansiolíticos e antidepressivos) em sete espécies de peixes coletadas em quatro diferentes estuários localizados em Portugal, com compostos sendo detectados em todos os cérebros de peixes e em 95% dos tecidos hepáticos e musculares. Salahinejad *et al.* (2023) concluíram que compostos neuroativos, a exemplo dos antiepiléticos, além de induzir neurotoxicidade e anormalidade comportamental em peixes, também interrompem os sistemas GABAérgico, glutamatérgico e serotoninérgico, bem como os neurotransmissores parassimpáticos em peixes, comprometendo gravemente espécies de peixes teleósteos, colocando em risco o ecossistema.

Ainda que estejam presentes em pequenas concentrações ambientais, essas pequenas quantidades podem contribuir para que a mistura tenha um efeito significativo no meio, visto que a ocorrência de exposição é crônica e não aguda (GALUS *et al.*, 2013). Os desafios na compreensão dos riscos potenciais da contaminação por fármacos no meio ambiente ainda apresentam limitações técnicas e discrepâncias entre os dados de concentração de laboratório e de campo (MILLER *et al.*, 2018). Um estudo mais amplo deve levar em consideração a concentração em sedimentos (GILROY *et al.*, 2012), flutuações espaciais e temporais (LUO *et al.*, 2014; MILLER *et al.*, 2015;), estado de ionização e características químicas da água do meio, que pode impactar diretamente a absorção na biota (KARLSSON *et al.*, 2017). As medições corretas das concentrações dessas substâncias em águas superficiais são uma alternativa útil e o um dos maiores focos de pesquisas até o momento (EBELE *et al.*, 2020; GOGOI *et al.*, 2018; KUMAR *et al.*, 2019; RIVA *et al.*, 2019). A partir disso, há um interesse

maior em estudar sobre o comportamento, efeitos, toxicidade, reações químicas envolvidas e como métodos para remoção eficiente desses fármacos, onde destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA), que vem apresentando grande potencial para tratamento e remoção de uma ampla gama de poluentes emergentes de ambientes aquáticos e terrestres (EL HADDAD *et al.*, 2014; KANAKARAJU *et al.*, 2018; MIRZAEI *et al.*, 2018).

2.4 Processos oxidativos avançados

Os POA constituem um grupo de métodos alternativos e eficientes na aceleração da oxidação de uma ampla faixa de compostos orgânicos e inorgânicos que são resistentes, tóxicos e não-biodegradáveis, (HODGES *et al.*, 2018). Os primeiros experimentos utilizando estas metodologias datam de 1894 (FENTON, 1894), porém só foram apresentados de maneira mais definida a partir dos estudos de Nakayama *et al.* (1979), Peyton *et al.* (1982) e Glaze *et al.* (1987), os quais aplicaram tratamentos com ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta em sistemas aquosos, enfatizando a importância do radical hidroxila na oxidação de componentes orgânicos.

De maneira geral, os POA produzem espécies transientes, como espécies reativas de oxigênio (ERO) ou radicais livres, como radical superóxido (O_2^-), hidroperoxila (HO_2^-), sulfato (SO_4^-), cloretos (Cl^+ , Cl_2) e hidroxila (HO^-), que contribuem no processo de degradação das substâncias poluentes (KANAKARAJU *et al.*, 2018; MIKLOS *et al.*, 2018) até que estas sejam completamente convertidas em CO_2 , H_2O e ácidos minerais ou sais inorgânicos, conforme a composição do poluente (JOSEPH *et al.*, 2009). O radical hidroxila apresenta como principal vantagem o seu alto valor de potencial redutivo (Tabela 3) de 2,80 eV em meio ácido, 1,80 eV em meio neutro e 1,55 eV em meio básico com base no Eletrodo Padrão de Hidrogênio (EPH), além de apresentar alta reatividade, taxas de velocidade de reação altas –na grandeza de $10^6 \sim 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ – e não-seletividade, o que é vantajoso para oxidação e decomposição de inúmeros compostos recalcitrantes (BUXTON *et al.*, 1988; LOURES *et al.*, 2013; WANG; XU, 2012).

Tabela 3 – Valores do potencial padrão de redução (eV) das principais espécies oxidantes.

		E° (Volts, 25°C)
Espécie		
Flúor - F_2		+ 3,03
Radical hidroxila - $HO^\bullet$		+ 2,80
Ozônio - O_3		+ 2,07
Peróxido de hidrogênio - H_2O_2		+ 1,78
Radical peridroxil - HO_2		+ 1,70

(Continua)

Tabela 3 – Valores do potencial padrão de redução (eV) das principais espécies oxidantes.

	(Conclusão)
Permanganato - MnO_4^-	+ 1,70
Dióxido de cloro - ClO_2	+ 1,57
Ácido hipocloroso - HClO	+ 1,49
Cloro - Cl_2	+ 1,36
Oxigênio - O_2	+ 1,23
Bromo - Br_2	+ 1,09
Iodo - I_2	+ 0,54

Fonte: Dorfman e Adams (1973); Kao *et al.* (2008).

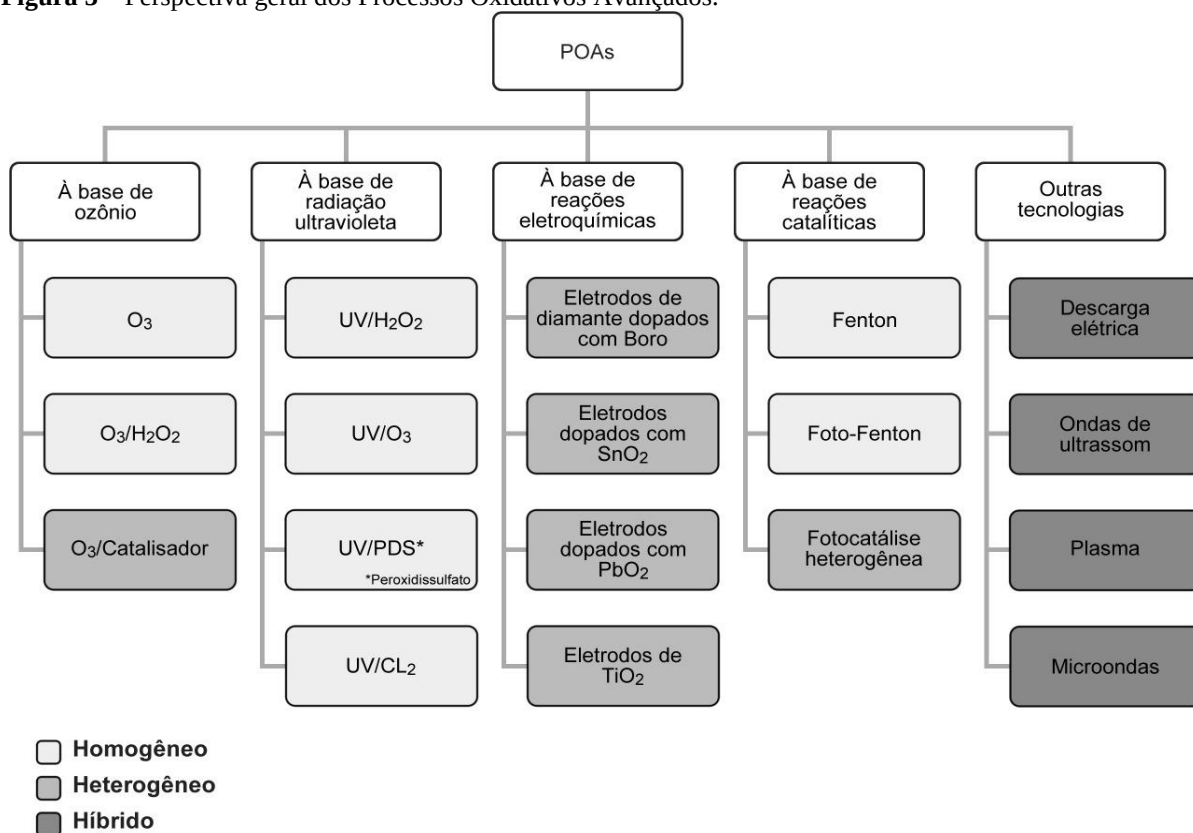
As reações químicas envolvendo o radical hidroxila ocorrem principalmente através de adição eletrofílica a compostos orgânicos contendo ligações π , abstração de hidrogênio (Equação 1) de grupos C-H, N-H ou HO, interações radical-radical (Equação 2) ou transferência direta de elétrons (Equação 3), resultando na produção de intermediários oxidados ou, caso as reações térmicas oxidativas sejam completas, dióxido de carbono, água e sais inorgânicos (LEGRINI *et al.*, 1993).



Para o tratamento de águas contaminadas com poluentes emergentes, inúmeras tecnologias de tratamento tradicionais e já bem estabelecidas são aplicadas, a exemplo de adsorção empregando vários adsorventes (CARMALIN; LIMA, 2018; CHENG *et al.*, 2021; SUN *et al.*, 2017; UMPIERRES *et al.*, 2018; YAASHIKAA *et al.*, 2019), reator anaeróbio de membrana (JI *et al.*, 2020), zonas húmidas construídas (ÁVILA *et al.*, 2015), biorreator termofílico (WIJEKOON *et al.*, 2014), coagulação (HE *et al.*, 2021; LI *et al.*, 2017), floculação (MELO-GUIMARÃES *et al.*, 2013), enzimas fúngicas (NGUYEN *et al.*, 2014; PRIMOŽIČ *et al.*, 2020; WU; CHEN; WEI, 2020), eletrocoagulação (OULEBSIR *et al.*, 2020) e combinação de tratamentos químicos (ACERO *et al.*, 2012). Infelizmente, é comum que nesses sistemas ocorra a geração de subprodutos tóxicos que requerem tratamento adicional ou apresentem baixa eficiência, visto que alguns efluentes não podem ser tratados apenas por processos tradicionais, pois apresentam alta concentração de compostos persistentes, a exemplo de hidrocarbonetos aromáticos que estão presentes a composição de inúmeros contaminantes emergentes (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017).

Os POA podem ser divididos de maneira simplista em homogêneos e heterogêneos (BIN; SYLWIA, 2012). A Figura 3 apresenta um esquema geral de categorização dos POA, que não deve ser visto como restrito, visto que existem muitas tecnologias envolvidas. Nesta os POA são divididos de acordo o tipo de sistema (homogêneo, heterogêneo e híbrido) e seu princípio básico (uso de ozônio, radiação UV, reações eletroquímicas, catalíticas ou físicas), considerando a natureza da fase em que ocorrem as reações químicas e a interação entre os reagentes e os catalisadores.

Figura 3 – Perspectiva geral dos Processos Oxidativos Avançados.



Fonte: Adaptado de Fast *et al.* (2017); Miklos *et al.* (2018).

Diferentemente dos processos tradicionais, quando os POA são aplicados no tratamento de águas residuais para remoção de substâncias poluentes, é esperado que a ação dos radicais como agentes oxidantes fortes removam a maior quantidade possível de poluentes, sem geração de subprodutos tóxicos, se caracterizando como uma tecnologia simples, segura, econômica, eficiente e *eco-friendly* (DENG; ZHAO, 2015). A associação de POA com outros tipos de tratamento, como físicos, químicos e/ou biológicos tem sido objeto de estudos, seja como pré-tratamento para ampliar a biodegradabilidade dos compostos e reduzir a toxicidade ou pós tratamento para eliminação de compostos persistentes, visando também a redução de custos, aproveitamento da eficiência de tratamentos já existentes, viabilização da aplicação em escala

industrial (MARCELINO, 2011; OLLER; MALATO; SANCHEZ-PEREZ, 2011). Porém, assim como ao utilizar qualquer outro método de tratamento, é importante realizar um estudo detalhado sobre os componentes orgânicos a serem degradados, avaliação de riscos e potencial formação de subprodutos, em caso de processo ineficiente e formação de substâncias mais tóxicas e menos biodegradáveis (ARAÚJO *et al.*, 2016; FATTA-KASSINOS; VASQUEZ; KÜMMERER, 2011; MÜLLER *et al.*, 2012).

Os POA mais estudados e que já possuem seus mecanismos bem avaliados e consolidados são os que envolvem o uso de ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta, como apresentado na Tabela 4. As reações de formação e comportamento dos radicais dependem de variáveis específicas e são influenciados por fatores como: projeto estrutural do sistema, qualidade da água, transferência de massa, hidrodinâmica, composição do contaminante a ser eliminado e geração de subprodutos (MIKLOS *et al.*, 2018). Este último é um fator crítico a ser levado em consideração durante a aplicação de POA e essa geração está diretamente relacionada ao tipo de radical, composição e condições físicas do meio e reações com outros oxidantes aplicados diretamente, como ozônio ou cloro (CHAPLIN, 2014; VON GUTEN; OLIVERAS, 1998).

Tabela 4 – Etapas básicas de reações químicas envolvidas nos principais POA.

(Continua)

Sistema	Reações	Referência
1. Processo Peroxone - Combinação de peróxido de hidrogênio e ozônio: H_2O_2/O_3 .	$H_2O_2 \rightleftharpoons H^+ + HO_2^-$ $HO_2^- + O_3 \rightarrow HO_2^* + O_3^{\bullet -}$ $HO_2^* \rightleftharpoons O_2^{\bullet -} + H^+$ $O_3^{\bullet -} + H^+ \rightleftharpoons HO_3^*$ $HO_3^* \rightarrow O_2 + HO^*$ $O_2^{\bullet -} + O_3 \rightarrow O_2 + O_3^{\bullet -}$ $H_2O_2 + 2O_3 \rightarrow 2HO^* + 3O_2$	Merenyi <i>et al.</i> (2010); Staehelin e Hoigné (1982)
2. Fotólise do peróxido de hidrogênio: Combinação de peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta: H_2O_2/UV .	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2HO^*$ $H_2O_2 + HO^* \rightarrow HO_2^* + H_2O$ $H_2O_2 + HO_2^* \rightarrow HO^* + O_2 + H_2O$ $2HO_2^* \rightarrow H_2O_2 + O_2$ $H_2O_2 + HO_2^- \rightarrow H_2O + HO^* + O_2$	Arslan-Alaton; Basar, (2011); Hunt e Taube (1952); Olmez-Hanci;
3. Combinação de peróxido de hidrogênio, ozônio e radiação ultravioleta: $H_2O_2/O_3/UV$.	$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O^*$ $O^* + H_2O \rightarrow HO^* + HO^*$ $H_2O_2 \rightleftharpoons HOO^- + H^+$ $O_3 + HOO^- \rightarrow HO^* + O_2^- + O_2$ $O_3 + O_2^{\bullet -} \rightarrow O_3^{\bullet -} + O_2$ $O_3^{\bullet -} + H_2O \rightarrow HO^* + HO^- + O_2$	Joseph <i>et al.</i> (2009); Prousek (1996).

Tabela 4 – Etapas básicas de reações químicas envolvidas nos principais POA.

(Conclusão)		
Sistema	Reações	Referência
4. Fenton - Combinação de peróxido de hidrogênio e íons ferrosos: H_2O_2/Fe^{2+} .	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^\bullet$ $+ HO^-$ $Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^\bullet$ $+ H^+$ $Fe^{2+} + HO_2^\bullet \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^{\bullet-}$ $Fe^{3+} + HO_2^\bullet \rightarrow Fe^{2+} + O_2$ $+ H^+$ $HO^\bullet + H_2O_2 \rightarrow HO_2^\bullet + H_2O$	Neyens e Baeyens (2004); Wang, Liu e Sun. (2012).
5. Foto-Fenton - Combinação de peróxido de hidrogênio, íons ferrosos ou férricos e radiação ultravioleta: H_2O_2/Fe^{2+} ou Fe^{3+}/UV .	$Fe^{3+} + H_2O + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + HO^\bullet$ $+ H^+$ $Fe^{3+} + H_2O_2 + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^\bullet$ $+ H^+$	Ameta <i>et al.</i> (2018).
6. Sono-Fenton - Combinação de peróxido de hidrogênio, íons ferrosos e ondas de ultrassom: $H_2O_2/Fe^{2+}/US$.	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^\bullet$ $+ HO^-$ $Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HOO^\bullet$ $+ H^+$ $Fe^{2+} + HO^\bullet \rightarrow Fe^{3+} + HO^-$ $Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe - O_2H^{2+}$ $+ H^+$ $Fe - O_2H^{2+} +))) \rightarrow Fe^{2+}$ $+ HOO^\bullet$	Pang <i>et al.</i> (2011).
7. Fotocatálise heterogênea - combinação de um fotocatalisador sólido e radiação ultravioleta: semicondutor/UV.	$SC + h\nu \rightarrow SC (e_{BC}^-, h_{BV}^+)$ $SC (e_{BC}^-, h_{BV}^+) \rightarrow SC$ $+ UV/Calor$ $SC (e_{BC}^-, h_{BV}^+) + A + D \rightarrow SC + A^{\bullet-}$ $+ D^{\bullet+}$	Bard (1980); Kisch (2011).

A: agente redutor / D: agente oxidante. / SC: semicondutor

Fonte: Adaptado de Salimi *et al.* (2017).

Há uma grande quantidade de estudos e um número crescente de tecnologias propostas e combinações de metodologias, o que representa um enorme desafio para uma avaliação crítica dos POA em relação aos seus custos operacionais, sustentabilidade e viabilidade geral. Além da utilidade em tratamento de águas superficiais, esses processos também são eficientes quando aplicados em efluentes industriais mais complexos, como de refinarias, petroleiras, alimentícias, químicas e farmacêuticas (ALJUBOURYA *et al.*, BOCZKAJ; FERNANDES; MAKOS, 2017; 2015; BOROWSKI, 2015; FERNANDES *et al.*, 2020; KRZEMINSKA *et al.*, 2017).

Dentre os POA, a fotocatalise heterogênea vem apresentando grande destaque em estudos recentes, principalmente quando aplicada na transformação de CO₂ em combustíveis e degradação oxidativa de contaminantes emergentes da água e do ar (DAHLAN, 2017; KUMAGAI; TAMAKI; ISHITANI, 2022; LEE; PALANIANDY; MOLINARI *et al.*, 2017; LI; PENG; PENG, 2016; MOLNAR, 2011; TU *et al.*, 2013), além da vantagem de poder utilizar a conversão de energia solar em energia química (HOQUE; GUZMAN, 2018), se mostrando como uma técnica que traz transformações úteis para abrandar o fenômeno de estresse energético mundial causado pelos impactos negativos do uso de combustíveis fósseis, além de ser promissora e eficiente em comparação aos outros POA (KOU *et al.*, 2017) na remediação ambiental de águas contaminadas.

2.5 Fotocatálise heterogênea

Os primeiros estudos sobre a fotocatalise heterogênea combinando um catalisador sólido e a presença de luz foram publicados na década de 60, por Doerffler e Hauffe (1964) e, posteriormente, tornou-se um tema mais atrativo após os estudos de Fujishima e Honda (1972) sobre a fotólise da água em eletrodos de TiO₂. Hoje, de acordo com a IUPAC (BRASLAVSKY *et al.*, 2011), a fotocatalise e o fotocatalisador são definidos, respectivamente, como:

Mudança na velocidade de uma reação química ou sua iniciação sob a ação da radiação ultravioleta, visível ou infravermelha na presença de uma substância – o fotocatalisador – que absorve a luz e está envolvida na transformação química dos parceiros da reação (BRASLAVSKY *et al.*, 2011, 967, tradução nossa).

Substância capaz de produzir, por absorção de radiação ultravioleta, visível ou infravermelha, transformações químicas dos parceiros da reação, vindo repetidamente com eles para interações químicas intermediárias e regenerando sua composição química após cada ciclo de tais interações (BRASLAVSKY *et al.*, 2011, 967, tradução nossa).

Em linhas gerais, o funcionamento da fotocatalise heterogênea ocorre com a ativação de um fotocatalisador por luz (visível ou UV), produzindo radicais livres com alto poder oxidante que agem na degradação de compostos presentes no meio (YASMINA *et al.*, 2014). Em comparação com tratamentos convencionais, as reações fotocatalíticas heterogêneas têm grandes vantagens, como possibilidade de aproveitamento da luz solar, taxa de reação rápida e baixo consumo de energia da oxidação fotocatalítica heterogênea e condições de reação mais brandas do que as do processo de catálise térmica tradicional (WANG *et al.*, 2022).

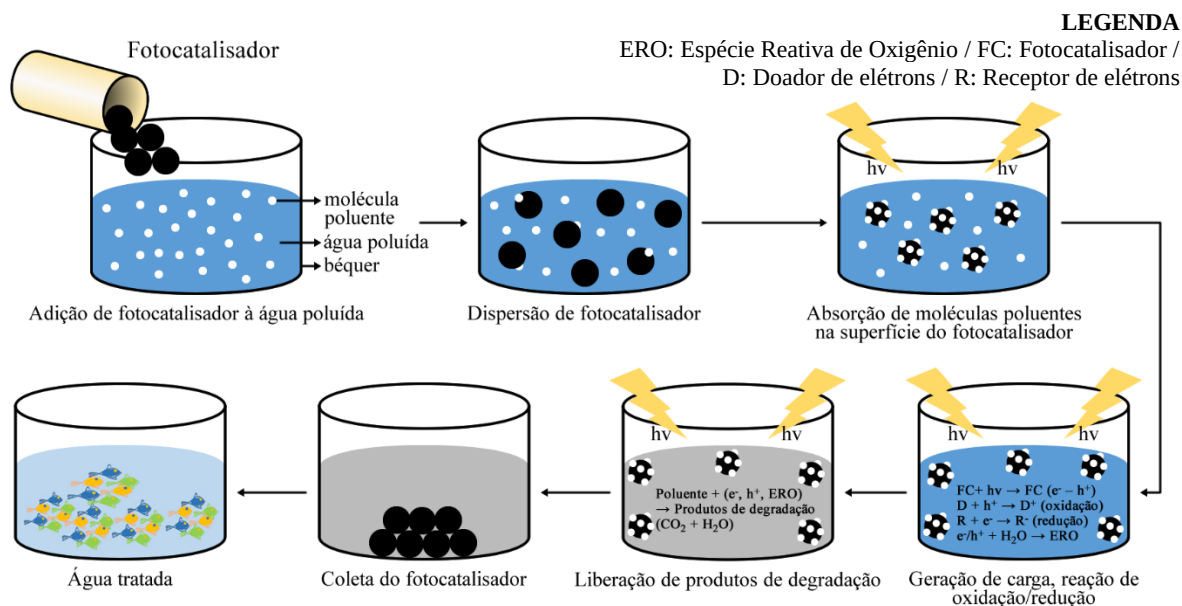
Embora novos fotocatalisadores e estratégias de modificação para aperfeiçoamento estejam sendo constantemente desenvolvidos, ainda existem lacunas de conhecimento significativas neste processo, principalmente no que tange o custo dos semicondutores para aplicação em larga escala, a velocidade de recombinação dos pares elétron-lacuna, desativação rápido da superfície do fotocatalisador reduzindo a taxa de reação cinética, descarte do fotocatalisador como resíduo secundário e a compreensão mais clara do mecanismo, cinética e termodinâmica do processo de fotocatalise heterogênea em condições de alta concentração de poluentes e alto fluxo de ar/água (YOUNIS; KIM, 2020).

As oportunidades e desafios na compreensão deste processo resultam em um grande volume de estudos conduzidos sobre a aplicação deste POA no tratamento de vários poluentes, o qual tem se mostrado como uma tecnologia promissora na remediação ambiental (AN; ZHU; AN, 2021; HENG *et al.*, 2021; IJAZ; ZAFAR, 2021; RAJBONGSHI, 2020; TIAN *et al.*, 2020; XIA *et al.*, 2021; YOUNIS; KIM, 2022).

2.5.1 Mecanismo Reacional

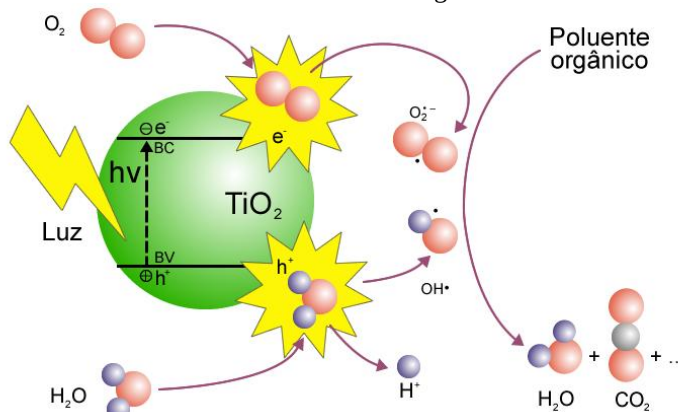
O sistema TiO_2/UV é o mecanismo mais comum e bem consolidado utilizado como modelo para descrever e explicar a degradação fotocatalítica de compostos orgânicos (XU *et al.*, 2008). Assim, conforme observado nas Figuras 4 e 5, com a incidência de luz, um fóton incide sobre a superfície do semicondutor com uma determinada quantidade de energia ($h\nu$) igual ou maior que a energia de *bandgap*, ocorre a excitação e promoção de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando uma lacuna (h^+) na banda de valência e criando o par elétron-lacuna (e^-h^+) (CHONG *et al.*, 2010; LIU *et al.*, 2012). Os pares elétron-lacuna se deslocam para a superfície do SC, onde, através de reações de oxidação e redução, reagem com as substâncias adsorvidas na superfície ou na solução (ZHANG *et al.*, 2019).

Figura 4 – Funcionamento básico da fotocatalíse em meio aquoso.



Fonte: Adaptado de Hermann (1999) e Thongam e Chaturvedi (2021)

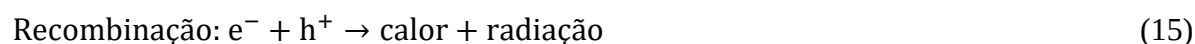
Figura 5 – Esquema do mecanismo básico da fotocatalíse heterogênea utilizando o semicondutor TiO_2 .



Fonte: Adaptado de Ibhaddon e Fitzpatrick (2013).

As reações do processo fotocatalítico utilizando TiO_2 como fotocatalisador descrito estão dispostas nas Equações 4 a 15 (AL-MAMUN *et al.*, 2019; KONSTANTINOU; ALBANIS, 2004):





Inicialmente, sob a presença de luz UV com energia adequada, um elétron é excitado da banda de valência do TiO_2 para a banda de condução (Equação 4). Posteriormente, o portador de carga da lacuna da banda de valência (h_{BV}^+) participa de reações de oxidação com OH^- e H_2O , gerando radicais $\text{OH}^\bullet$ (Equações 5 e 6), os quais são os principais responsáveis pela degradação dos compostos orgânicos. As Equações 7 e 8 apresentam a reação de redução com o oxigênio disponível, removendo o elétron da BC e formando o radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), posteriormente reagindo com um próton e gerando o radical hidropéroxido ($\text{HO}_2^\bullet$) (AL-MAMUN *et al.*, 2019; CHATTERJEE; DASGUPTA, 2005).

As formações e reações destes radicais na superfície do TiO_2 (Equações 7 - 14) levam à degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos, onde as reações de redução são úteis para remoção de íons tóxicos dissolvidos, enquanto as de oxidação agem para mineralizar compostos orgânicos tóxicos dissolvidos (RAJBONGSHI, 2020).

Por outro lado, assim como os pares elétron-lacuna atuam na redução e oxidação dos substratos adsorvidos na superfície do fotocatalisador, durante a migração para a superfície eles também podem recombinar-se entre si, fazendo com que o elétron retorne a BV, dissipando a energia em forma de luz e calor (Equação 15) e limitando a atividade fotocatalítica. Este processo de recombinação é intensificado por impurezas ou defeitos na estrutura do fotocatalisador (QIAN *et al.*, 2018). Com base no mecanismo de ação supracitado é desejável que a recombinação do par elétron-lacuna seja reduzida e a mineralização seja elevada (OHTANI, 2013; OLATUNDE; KUVAREGA; ONWUDIWE, 2020).

Além da recombinação, outros fatores operacionais influenciam diretamente na cinética das reações, apresentando efeitos significativos na eficiência do processo de fotocatalise, como apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 – Fatores que influenciam as reações fotocatalíticas.

Fator	Aspecto
Morfologia	Forma de haste, flor, placa, espigões, triangulares, hexagonais, tubos ocos, forma de bola
Defeitos moleculares	Lacunas, defeitos na rede, defeitos no cristal
Superfície	Porosidade, rugosidade, carga, ligações
Doping	Não-metal, metal, metal de terras raras
Composição elementar	Unário, binário, terciário, múltiplo
Tamanho	Micrometro, macrômetro, nanômetro, picômetro
Propriedades óticas	Comprimento de onda de absorção, comprimento de onda de emissão, gap de energia
Parâmetros de reação	Tipo e concentração de poluentes, pH, concentração de catalisador, tempo e intensidade de irradiação, temperatura e pressão
Dimensionalidade do material	1D, 2D, 3D
Propriedades estruturais	Héteroestruturas, funcionalizações, <i>core-shell</i> , redes metalorgânicas, camadas

Fonte: Adaptado de Thongam e Chaturvedi (2021).

Dentre estes, um dos principais é o pH do meio de reação, pois influencia a produção de moléculas oxidativas e a interação do catalisador-poluinte. Estudos indicam que o aumento do pH resulta na presença de íons OH^- extras e a redução do pH implica em mais íons H^+ . Os semicondutores como os óxidos ZnO , SnO_2 e TiO_2 tem melhor funcionamento quando em meio com pH quase neutro ($\text{pH} \approx 7,0$) devido às suas cargas de superfície e distribuição de nanopartículas na suspensão, pois a superfície do catalisador em pH básico fica desprotonada e em pH ácido fica protonada (THONGAM; CHATURVEDI, 2021). Quando sob iluminação UV, o TiO_2 demonstra um alto poder oxidante em valores mais baixos de pH, porém há também redução na velocidade da reação tende a diminuir. Em valores altos de pH, os elétrons da BV tornam-se mais condutores e em valores baixos, as lacunas tornam-se menos eficazes (AHMAD *et al.*, 2016).

Quanto à temperatura, as reações fotocatalíticas podem ser conduzidas em uma faixa de 20 - 80 °C, onde observa-se um aumento linear da taxa de reação com o aumento da temperatura (MOZIA; TOMASZEWSKA; MORAWSKI, 2005). Ainda de acordo com os estudos de Mozia (2010), a seleção do ponto ótimo da intensidade luminosa também é importante e apontou a seguinte relação: para uma faixa de 0 a 20 mW.cm^{-2} , a taxa de reação aumenta linearmente com a intensidade da luz; para uma intensidade média de 25 mW.cm^{-2} , a taxa de reação está relacionada à raiz quadrada da intensidade da luz e, por fim, para altas intensidades a taxa de reação é independente deste fator.

Em suma, a atividade fotocatalítica é um efeito resultante do ajuste de vários parâmetros interdependentes, com ênfase no pH (NGUYEN *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2016), intensidade e tempo de irradiação (BEHNAJADY *et al.*, 2006; JIA *et al.*, 2016), temperatura (GHASEMI

et al., 2016) e estrutura do fotocatalisador (FAN *et al.*, 2016; RAJI *et al.* 2018; ZHENG *et al.*, 2019).

2.5.2 Fotocatalisadores

Diversos tipos de materiais sólidos podem ser utilizados como catalisadores em diferentes tipos de reações químicas. No contexto da fotocatalise heterogênea, esses materiais frequentemente são multicomponentes, ou seja, são compostos por mais de um componente funcional (AUGUGLIARO *et al.*, 2019).

Na fotocatalise heterogênea, a estrutura cristalina do catalisador desempenha um papel fundamental. Para que o processo de absorção de energia luminosa e a subsequente geração de pares elétron-lacuna (e^-h^+) ocorram, é essencial que o material apresente uma rede cristalina ordenada. Isso porque a regularidade estrutural facilita a movimentação de elétrons excitados e lacunas eletrônicas gerados pela absorção de fótons, promovendo as reações químicas desejadas (AUGUGLIARO *et al.*, 2019; KOE *et al.*, 2020).

Por outro lado, em materiais com estruturas amorfas, embora a absorção de radiação luminosa possa ocorrer, a desordem estrutural impede a eficiente separação e transporte dos pares elétron-lacuna. Isso reduz significativamente a capacidade do material de promover reações fotocatalíticas. No entanto, avanços recentes têm explorado a possibilidade de melhorar a eficiência de estruturas amorfas na fotocatalise. Revisões sobre o papel de materiais amorfos e suas propriedades têm sido investigadas com vistas a expandir as fronteiras da fotocatalise heterogênea (SUN *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2021).

Nesse conjuntura, existem parâmetros intrínsecos e extrínsecos ao semicondutor fotocatalítico que influenciam a cinética e os mecanismos das reações fotocatalíticas, sendo os intrínsecos: fase cristalográfica, face cristalina exposta, tamanho do cristalito e a presença/ausência de dopantes, impurezas, vacâncias e diferentes estados de superfície, enquanto que os extrínsecos abrangem o meio onde ocorre a reação e condições fotocatalíticas como pH da solução, poluente e sua concentração inicial, presença de impurezas no sistema, intensidade luminosa, dosagem do catalisador e vazão. (FRIEDMANN *et al.* 2010).

Os materiais utilizados como fotocatalisadores são usualmente semicondutores, os quais possuem duas regiões energéticas bem definidas, sendo uma banda de valência (BV) preenchida e uma banda de condução vazia, separadas por um intervalo definido como *bandgap* (FRIEHS, 2016; TATARCHUK *et al.*, 2018). De acordo com a teoria das bandas, a extensão do intervalo entre as bandas de valência e condução dos semicondutores, quando em comparação com

metais e isolantes, está em uma faixa apropriada (entre 1 e 4 eV) para a aplicação em fotocatalise. No caso do óxido TiO_2 , as vagas de oxigênio são compensadas adotando o estado de oxidação 3^+ com um número equivalente de átomos de titânio, assim esses íons Ti^{3+} atuam como doadores de elétrons e o material é um semicondutor do tipo n (HERNÁNDEZ-RAMIREZ; MEDINA-RAMIREZ, 2015).

O TiO_2 é um semicondutor que tem sido amplamente investigado por causa de sua alta absorção ultravioleta e alta estabilidade, principalmente na forma de pó suspenso ou suportados em matrizes aquosas. Se apresenta em três formas cristalinas diferentes: anatásio, rutilo (mais estável) e brookita (incomum e instável) (IERVOLINO *et al.*, 2020). Além do TiO_2 , outro fotocatalisador com propriedades semelhantes é o ZnO , o qual possui forte capacidade de oxidação, boas propriedades fotocatalíticas, grande energia de ligação de éxciton livres e baixo custo se comparado com TiO_2 (VAIANO; IERVOLINO; RIZZO, 2018).

Por outro lado, a aplicação destes fotocatalisadores tradicionais tem suas limitações, a exemplo da necessidade de irradiação UV para ativação e alta taxa de recombinação dos pares elétron-lacuna (HUANG *et al.*, 2017), além disso, as partículas nanométricas de TiO_2 possuem facilidade em formar aglomerados, o que limita extremamente a aplicação (LI; LI; ZHOU, 2020), surgindo a necessidade de métodos de modificação e/ou síntese que aprimorem a atividade fotocatalítica de materiais já existentes. Visando melhorar a atividade fotocatalítica sob luz-visível, métodos de dopagem de fotocatalisadores com metais (segunda-geração), não-metálicos (terceira-geração) ou sua combinação em héteroestruturas com outros semicondutores são técnicas bem consolidadas na literatura (IERVOLINO; VAIANO; RIZZO, 2018; KUMARI *et al.*, 2022; LETTIERI *et al.*, 2021; PARK *et al.*, 2013; RIMOLDI *et al.*, 2019; SHICHAO *et al.*, 2015; SIMSEK *et al.*, 2018; ZHAO *et al.*, 2022).

2.5.3 Modificação do TiO_2

O TiO_2 pode ser sintetizado e modificado por vários métodos que incluem, principalmente, o método de precipitação, solvotérmico, sonoquímico, fotodeposição, sol-gel, microemulsão, micro-ondas, pirólise por spray e síntese eletroquímica (TATARCHUK *et al.*, 2018). Estes métodos, além da melhoria da atividade fotocatalítica, podem trazer outros benefícios, como ajuste das características morfológicas e texturais – melhorando a capacidade de adsorção de poluentes –, bem como a estabilização das partículas para evitar fenômenos de sinterização e agregação (DAHL; LIU; YIN, 2014).

O método sol-gel é o mais utilizado, onde o preparo de nanopartículas é feito através da dissolução de um precursor em um solvente, formando uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido (sol) por hidrólise ou alcoólise, posteriormente convertido em gel. O processo sol-gel tem as vantagens de alta pureza e uniformidade, porém há desvantagens como uso de uma alta quantidade de solvente, obtenção de um precursor de qualidade (no caso do TiO_2 , normalmente utiliza-se o isopropóxido de titânio) e a necessidade de um pós-tratamento sob altas temperaturas, resultando em um alto custo final (ZHANG *et al.*, 2019)

No método de fotodeposição, os íons agem como precursores em solução aquosa são reduzidos por elétrons fotoexcitados para formar nanopartículas na superfície do catalisador. A dopagem com íons metálicos apresenta vantagens como a geração de níveis adicionais de energia entre a banda de valência e a banda de condução, alterando as propriedades de absorção na região de luz visível devido à diminuição da energia de *bandgap* do semicondutor não dopado. Por conta disso, vários metais são analisados nos estudos da síntese de fotocatalisadores ativos sob luz visível (IERVOLINO *et al.*, 2020).

Atualmente, os materiais metálicos usados para modificar o TiO_2 incluem metais preciosos (ouro, prata, platina), metais de terras raras (cério, lantânio, érbio) (XIE *et al.*, 2018) e metais de transição (cromo, ferro, cobalto e cobre), como apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 – Aplicações da fotocatalise heterogênea e o TiO_2 (puro e modificado) na degradação de fármacos em diversas matrizes.

(Continua)				
Fármaco	Matriz	Características do sistema	Conclusões relevantes	Referência
Ibuprofeno Diclofenaco Naproxeno	Solução aquosa ultrapura	Uso de TiO_2 puro sob irradiação com lâmpada Xenon (1 kW) e temperatura controlada.	Diclofenaco e naproxeno apresentaram cerca de 75% de degradação sob fotólise, enquanto na fotocatalise o ibuprofeno apresentou aumento no % de remoção e índice de degradabilidade após o processo.	Méndez-Arriaga; Esplugas; Giménez, (2008)
Amoxilina Carbamazepina Diclofenaco (e a mistura)	Solução aquosa e água residual de uma ETE.	Uso de TiO_2 puro, iluminado por lâmpada fluorescente de luz negra (125 W).	A taxa de degradação foi avaliada em termos de medidas de carbono orgânico total, onde o tempo de meia vida em águas residuais foi lento (86,6 min) em comparação com a mistura em água destilada ($t_{1/2} = 46,5$ min), provavelmente devido à interferência de outros compostos presentes na água residual. O diclofenaco apresentou a taxa de remoção mais alta.	Rizzo <i>et al.</i> (2009)

Tabela 6 – Aplicações da fotocatalise heterogênea e o TiO₂ (puro e modificado) na degradação de fármacos em diversas matrizes.

(Continuação)				
Fármaco	Matriz	Características do sistema	Conclusões relevantes	Referência
Sulfaclorpiridazina Sulfapiridina Sulfisoxazol.	Solução aquosa	Uso de TiO ₂ puro, sob luz visível (lâmpada de vapor de mercúrio) e temperatura controlada.	A cinética de degradação fotocatalítica ocorreu de maneira eficiente, com remoção de no mínimo 85% após 60 min irradiação, observando significativa influência do pH da solução no % de degradação.	Yang <i>et al.</i> (2010)
Diclofenaco	Solução de água deionizada, amostras de águas subterrâneas e água residual de uma ETE.	Uso de TiO ₂ puro e radiação UV-A, além de fluxo constante de oxigênio e temperatura controlada.	Observou-se a influência do tempo de irradiação, tipo de fotocatalisador, razão catalisador/substrato e matriz de água no processo. Como os níveis de substâncias são baixos, sua degradação ocorre rapidamente em condições brandas. Testes de ecotoxicidade indicaram que os organismos podem ser mais sensíveis aos subprodutos da degradação do que ao fármaco.	Achilleos <i>et al.</i> (2010)
Acetaminofeno	Solução aquosa	Uso de TiO ₂ puro com quatro lâmpadas UV ($\lambda_{\max}$ = 365 nm), fluxo de oxigênio e temperatura constante.	Os resultados indicaram que o acetaminofeno não sofre fotólise, mas degrada lentamente na presença de oxigênio e catalisador. Aumento de TiO ₂ eleva a taxa de reação e conversão global, com formação de intermediários como hidroquinona e benzoquinona.	Moctezuma <i>et al.</i> (2012)
Acetaminofeno	Solução aquosa	Uso de TiO ₂ em forma imobilizada (suporte em esferas de vidro) e radiação UV.	O TiO ₂ mostrou uma boa atividade fotocatalítica para a remoção do fármaco, atingindo entre 99% de remoção após 4 h de irradiação, para todas as concentrações utilizadas.	Borges <i>et al.</i> (2015)
Ibuprofeno	Solução aquosa	Uso de TiO ₂ dopado com bismuto e níquel e radiação solar.	O TiO ₂ foi dopado com 0,25–1% de bismuto e níquel, alcançando eficiências de fotodegradação de 89% e 78% após 6h de irradiação. Menores concentrações de metal dopante resultaram nas melhores características do fotocatalisador.	Bhatia e Dhir (2016)

Tabela 6 – Aplicações da fotocatalise heterogênea e o TiO₂ (puro e modificado) na degradação de fármacos em diversas matrizes.

Fármaco	Matriz	Características do sistema	Conclusões relevantes	(Conclusão) Referência
Carbamazepina Diclofenaco	Solução aquosa ultrapura	Uso de TiO ₂ dopado com carbono, luz visível de tungstênio de alta pressão de 150 W ($\lambda > 400$ nm), controle de temperatura, agitação e fluxo de oxigênio.	O C-TiO ₂ , na fase anatásio, apresentou boa absorção na região visível, sendo adequado para uso com energia solar. Na fotocatalise, alcançou remoção de 99% dos fármacos, seguindo cinética de primeira ordem, com otimização dos parâmetros pela metodologia de superfície de resposta.	Surenjan <i>et al.</i> (2017)
Ibuprofeno	Solução aquosa ultrapura, efluente de indústria farmacêutica e água residual de uma ETE.	Uso de TiO ₂ e radiação UV-LED.	A taxa de remoção foi de 90% na solução aquosa ultrapura e no efluente industrial, mas apenas 18% no efluente pós-ETE, devido a espécies interferentes. O pH alcalino também prejudicou a remoção do fármaco.	Jallouli <i>et al.</i> (2018)
Naproxeno	Solução aquosa	Uso de TiO ₂ dopado com níquel, cobre e ferro e radiação UV.	O TiO ₂ foi dopado com concentrações de 1-2,5% e os resultados mostraram eficiência de degradação de 100%, 87% e 85% para ferro, cobre e níquel a 1%, respectivamente, após 6h de irradiação. Observou-se que uma maior concentração de metal dopante segrega na superfície do TiO ₂ e diminui a atividade fotocatalítica.	Hinojosa-Reyes <i>et al.</i> , (2019)
Ibuprofeno	Solução aquosa	Uso do TiO ₂ puro e dopado com íons de cobalto e luz visível e luz UV-C.	A dopagem com cobalto aumentou significativamente a área superficial e a atividade fotocatalítica sob luz visível, alcançando 98% de degradação do fármaco, contra 22,25% do TiO ₂ comercial puro após 300 min. Sob luz UV-C, ambos alcançaram 98% de remoção após 240 min.	Çağlar yilmaz <i>et al.</i> , (2021)
Ciprofloxacino	Solução aquosa	Uso de TiO ₂ puro e dopado com manganês e cobalto (em conjunto), sob radiação UV.	O TiO ₂ dopado com 0,4% de metais obteve 95,92% de degradação, superior aos 78,77% do TiO ₂ puro. A fotodegradação foi mais eficiente no pH 5–6.	Tasleem <i>et al.</i> (2023)

Fonte: Autora (2024).

A modificação da superfície do TiO_2 implica na quebra de ligações Ti-O da estrutura anatásio para formar a estrutura rutilo, de forma que o efeito intensificador ou inibidor da atividade fotocatalítica induzida pela presença dos aditivos depende da sua capacidade de se infiltrar na rede cristalina do TiO_2 , criando assim vacâncias de oxigênio ou íons Ti^{3+} intersticiais, respectivamente. Por exemplo, os óxidos de cobre, níquel e ferro, entre outros, demonstraram aumentar eficientemente a taxa de atividade fotocatalítica através da formação de vacâncias de oxigênio (GENNARI; PASQUEVICH, 1999; HINOJOSA-REYES *et al.*, 2019).

O TiO_2 dopado com cobre e cobalto tem sido alvo de diversos estudos. Em especial, porque o cobre (Cu) é um metal de transição útil como dopante para o TiO_2 , considerando que seu raio atômico (126 nm) é semelhante ao do titânio (140 nm), dessa forma ele se infiltra rapidamente, capturando e transferindo elétrons fotoexcitados na superfície do TiO_2 . Além disso, observou-se que a adição de cobre à matriz de TiO_2 pode ter o benefício de reduzir a recombinação dos portadores de carga (ALBAIDANI *et al.*, 2023).

O cobalto (Co) também aparece como um candidato promissor para este processo por conta da semelhança do tamanho dos cátions, assim, a substituição de íons Ti^{4+} por Co^{2+} e/ou Co^{3+} na rede cristalina é altamente provável (EL MRAGUI *et al.*, 2019). Como alguns outros metais de transição, o cobalto exibe vários estados de oxidação possíveis (Co^{2+} , Co^{3+} e Co^{4+}), bem como vários tipos de coordenações, incluindo octaédrica, apresentando diferentes estados de spin (MARIANO *et al.*, 2020). Ademais, por ser um material ferromagnético, pode conferir propriedades magnéticas e melhorar as características semicondutoras do TiO_2 (CHO *et al.*, 2004).

No futuro, com o avanço de estudos mais aprofundados sobre a síntese e modificação de materiais fotocatalíticos, espera-se um aprimoramento significativo nos métodos de fabricação e na escolha de partículas dopantes adequadas. A compreensão mais detalhada dos mecanismos envolvidos no espectro eletrônico e nas interações entre os dopantes e a matriz de TiO_2 permitirá otimizar a eficiência dos processos fotocatalíticos. Com isso, é possível que se alcancem melhorias nas taxas de degradação de poluentes e na conversão de energia solar sob luz visível. Além disso, espera-se um aumento na estabilidade dos nanomateriais dopados com TiO_2 , o que contribuirá para uma maior durabilidade e aplicabilidade desses materiais em processos de tratamento ambiental e outras tecnologias sustentáveis.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese dos fotocatalisadores

Os fotocatalisadores foram preparados a partir da adaptação do método de fotodeposição de Hammad *et al.* (2020). A Tabela 7 apresenta os reagentes e equipamentos utilizados nas sínteses.

Tabela 7 – Materiais utilizados nas sínteses dos fotocatalisadores e ensaios fotocatalíticos.

Reagente	Especificação	Fornecedor
Dióxido de titânio	Fórmula molecular: TiO_2 . Massa molar: $79,87 \text{ g.mol}^{-1}$. Mistura das fases rutilo e anatásio. Tamanho das partículas: menor que 100 nm.	Sigma Aldrich
Nitrato de cobalto (II) hexahidratado	Fórmula molecular: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Massa molar: $291,03 \text{ g.mol}^{-1}$.	Êxodo Científica
Nitrato de cobre (II) trihidratado	Fórmula molecular: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Massa molar: $241,60 \text{ g.mol}^{-1}$.	Êxodo Científica
Lâmpada de vapor de mercúrio	Potência: 80 W. Fluxo luminoso: 3.500 lm. Temperatura de cor: 4.000 K.	Kian
Reator fotocatalítico em escala de laboratório	Recipiente de vidro encamisado. Volume: 1,5 L.	Goés Vidros
Agitador magnético	Potência: 250 W.	Marconi
Luva para lâmpada	Tubo de quartzo.	JPN/Tensão Brasil
Caixa fechada	Madeira. Dimensões: 40x30x40cm	Artesanal
Estufa de secagem e esterelização	Temperatura máxima: $250 \text{ }^\circ\text{C}$	Biodont
Banho ultratermostático	Potência: 2.100 W. Faixa de temperatura: $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ a $+120 \text{ }^\circ\text{C}$.	Quimis
pHmetro digital	Faixa de pH 0 – 14 e precisão de $\pm 0,01$	Bel Engineering
Espectrofotômetro UV-Vis	Faixa de comprimento de onda: 190 nm a 1.100 nm.	Shimadzu

Fonte: Autora (2024).

A fotodeposição de cobre e cobalto na superfície do TiO_2 foi realizada através de incidência de radiação UV, com a finalidade de reduzir o Cu^{2+} a Cu^0 e Co^{2+} a Co^0 , conforme

adaptação da metodologia proposta por Hammad *et al.* (2020), conforme detalhado na Tabela 8.

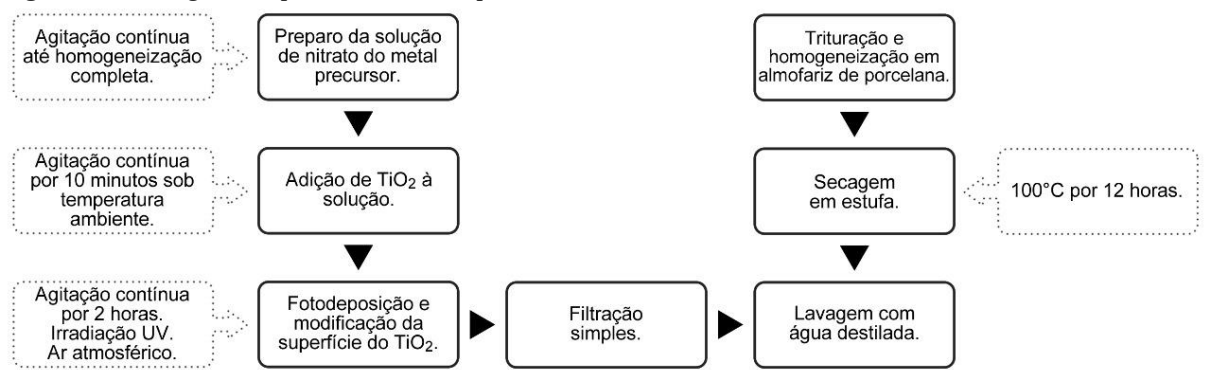
Tabela 8 – Metodologia utilizada como base para síntese dos fotocatalisadores neste trabalho.

	Hammad et al. (2020)	Este trabalho (2024)
Metal(is) precursor(es)	Prata (Ag)	Cobre (Cu) e Cobalto (Co)
Concentração	1, 2, 3, 4 e 5%	0,5 e 1,5%
Formas do TiO ₂	Anatásio Anatásio + Rutilo Rutilo	Anatásio + Rutilo
Lâmpada	Lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão	Lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão
Posição da lâmpada	Anular	Anular
Condições de preparo	Fluxo de argônio Agitação contínua pH ajustado com NaHCO ₃	Ar ambiente Agitação contínua pH natural
Período	2 horas	2 horas

Fonte: Autora (2024).

Inicialmente prepararam-se soluções de Cu(NO₃)₂.3H₂O e Co(NO₃)₂.6H₂O, precursores dos metais desejados, com concentrações (% m/v) de 0,5 e 1,5%. Posteriormente, adicionou-se a quantidade adequada de TiO₂ (fórmula comercial), submetendo o sistema à agitação magnética por 10 minutos. A fonte de radiação UV foi mantida inserida na solução - fixa no interior de um tubo de quartzo acoplado no centro do recipiente - na posição vertical em relação ao béquer, por 2 horas, sob agitação contínua e ar atmosférico. Após este período, o material obtido foi filtrado, lavado com água destilada e seco em estufa a 100 °C por 12 horas. Em seguida, foi triturado e homogeneizado manualmente com auxílio de almofariz de porcelana. A Figura 6 apresenta o fluxograma da síntese dos fotocatalisadores.

Figura 6 – Fluxograma representando as etapas de síntese dos fotocatalisadores.



Fonte: Autora (2024).

Os fotocatalisadores serão nomeados de acordo com a Tabela 9.

Tabela 9 – Nomenclatura dos fotocatalisadores sintetizados.

Fotocatalisador	Concentração da solução do metal precursor
FTCo _{0,5}	Cobalto (Co) - 0,5%
FTCo _{1,5}	Cobalto (Co) - 1,5%
FTCu _{0,5}	Cobre (Cu) - 0,5%
FTCu _{1,5}	Cobre (Cu) - 1,5%

Fonte: Autora (2024).

3.2 Caracterização química, física e morfológica dos fotocatalisadores

As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

3.2.1 Fisiossorção de N₂ (BET)

As informações relacionadas aos dados de área superficial, volume e tamanho de poros foi obtido através da análise de área superficial em equipamento específico. Inicialmente as amostras foram tratadas sendo condicionadas em estufa à vácuo, modelo TE 395 (TECNAL) a 105 °C por 12 h. Após atingir equilíbrio em temperatura ambiente, as amostras foram pesadas e dispostas no equipamento analisador de área superficial por adsorção física, modelo ASAP 2020 Plus (Micromeritics), por aproximadamente 6 horas em temperatura de 250 °C até atingir a pressão constante (~3 umHg).

3.2.2 Difratometria de raios-X (DRX)

Os dados dos difratogramas de raios x foram obtidos através do equipamento difratômetro, modelo X'Pert-MPD (Philips Analytical X Ray), utilizando-se a radiação proveniente da camada K α do ânodo de cobre, com comprimento de onda igual a 1,54056 Å. As configurações utilizadas para a realização das análises foram: varredura no ângulo 2 θ de 10 a 90°, com passo de 1 grau a cada segundo, e os elétrons foram acelerados no tubo de raios-X estabelecendo-se uma tensão de 40 kV e corrente de 40 mA.

3.2.3 Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS) acoplada a de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Inicialmente houve a dispersão das amostras em lâmina de vidro e fixação com fita adesiva de carbono, recoberta com camada de ouro de aproximadamente 2 μm , utilizando equipamento *Sputter Coater*, modelo K450 (EMITECH). Os dados e eletromicrografias foram obtidos após empregando-se um microscópio eletrônico de varredura, modelo Leo 440i (LEO *Electron Microscopy*) equipado com detector de energia dispersiva de raios X, modelo 6070 (Oxford). As análises foram realizadas com 20 kV de tensão e corrente de 100 pA.

3.2.4 Espectroscopia Vibracional na Região de Infravermelho (IV) por Transformada de Fourier (FT-IR)

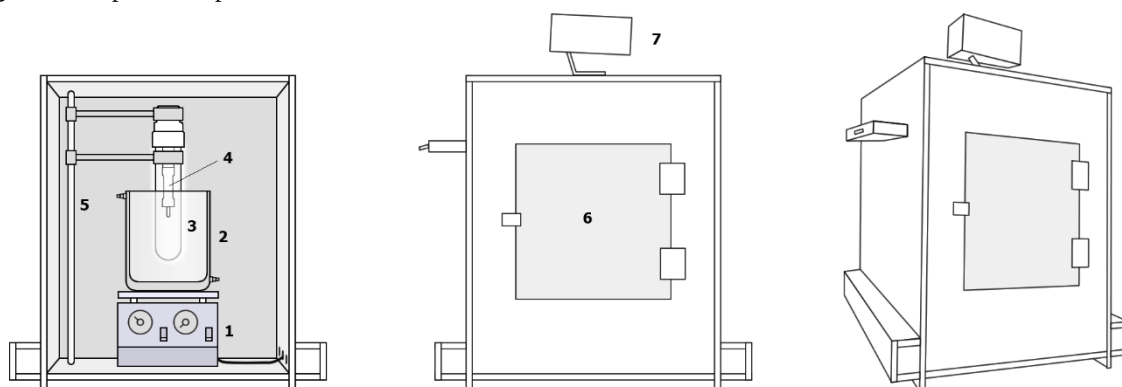
Os espectros de IV foram obtidos utilizando-se um espectrômetro FT-IR, modelo Nicolet 6700 (*Thermo Scientific*) com acessório SNAP-IN *BasePlate* para medidas de transmitância, empregando-se o método de pastilhas de KBR e as seguintes configurações: varredura de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras por espectro. A partir desses dados, foi gerada uma matriz com os espectros obtidos para os materiais.

3.3 Ensaios de fotodegradação de fármacos

3.3.1 Aparato experimental

Para o processo de fotodeposição do óxido de titânio com os metais e para avaliação da fotodegradação de fármacos em escala de bancada, foi construído um reator anular com lâmpada ultravioleta de vapor de mercúrio (Kian, 80 W), conforme apresentado na Figura 7, sendo um recipiente em forma de béquer cilíndrico de vidro (borossilicato) encamisado, com 16,5 cm de diâmetro, 10,8 cm de altura e volume útil total de 1,5 L.

Um reservatório de madeira - com dimensões adequadas para comportar todo o equipamento - foi utilizado para realização dos experimentos, a fim de manter a lâmpada como única fonte de luz, fixa no interior de um tubo de quartzo acoplado no centro do reator. A agitação do meio reacional foi realizada com auxílio de agitação magnética e a temperatura ambiente controlada através de conexão com banho termostático (Quimis).

Figura 7 – Aparato Experimental.**LEGENDA**

1. AGITADOR MAGNÉTICO / 2. REATOR FOTOCATALÍTICO / 3. TUBO DE QUARTZO / 4. LÂMPADA DE VAPOR DE MERCÚRIO / 5. SUPORTE METÁLICO / 6. CAIXA DE MADEIRA COM ABERTURA-FECHAMENTO MANUAL / 7. REATOR DA LÂMPADA.

Fonte: Autora (2024).

3.3.2 Curvas de calibração

A curva de calibração é um gráfico que relaciona absorbância (em um comprimento de onda fixo) e concentração. Para cada fármaco, preparou-se uma curva de calibração para garantir a precisão da análise. Para a construção da curva, foram preparadas soluções de concentrações conhecidas e a partir destas e foram medidas as absorbâncias no comprimento de onda ($\lambda_{\text{máx}}$) do acetaminofeno e do diclofenaco, considerados 243 nm e 278 nm, respectivamente. Foi construído o gráfico de concentração (C) versus absorbância (A), verificando-se a linearidade dos dados através da equação da reta e coeficiente de determinação (R^2), conforme explicitado na Equações 16 e 17, onde A corresponde à absorbância e C à concentração.

$$A_{\text{ACT}} = 0,0542C_{\text{ACT}} + 0,0625 \quad R^2 = 0,9977 \quad (16)$$

$$A_{\text{DCF}} = 0,0129C_{\text{DCF}} + 0,0109 \quad R^2 = 0,9997 \quad (17)$$

3.3.3 Fotólise

Para estudo da degradação dos fármacos sem ação do fotocatalisador, realizaram-se ensaios de fotólise no reator. Os experimentos foram realizados em duplicata, considerando as concentrações de 1 mg.L⁻¹, 2 mg.L⁻¹, 5 mg.L⁻¹, 8 mg.L⁻¹, 10 mg.L⁻¹ e 20 mg.L⁻¹, respeitando os limites de detecção dos aparelhos de análise. Preparou-se a solução do fármaco e manteve-se sob agitação por 30 minutos no escuro para atingir o equilíbrio de adsorção, posteriormente a

irradiação artificial UV foi ligada, mantendo-se assim por 60 minutos sob agitação contínua. A temperatura manteve-se controlada em 25 °C e o pH natural das soluções, sendo 6,8 para o acetaminofeno e 5,8 para o diclofenaco sódico.

Após início do processo de fotólise, as amostras foram retiradas em intervalos de 10 minutos e as concentrações foram determinadas via espectrofotometria utilizando cubetas de quartzo com caminho ótico de 1 cm para fazer a leitura das soluções em espectrofotômetro UV/Visível (Shimadzu, UV-1800).

Para estudo da cinética de fotólise, foram empregados os modelos de ordem zero, primeira ordem e pseudo-primeira ordem, conforme Equações 18 – 20, respectivamente, onde k e k' representam as constantes cinéticas real e aparente das reações.

$$[C] - [C_0] = -kt \quad (18)$$

$$\ln[C] = \ln[C_0] - kt \quad (19)$$

$$\ln[C] = \ln[C_0] - k't \quad (20)$$

3.3.4 Fotocatálise

Para estudo da degradação dos fármacos sob ação do fotocatalisador, os experimentos foram realizados conforme planejamento com delineamento Box-Behnken descrito no tópico 3.3.5. Preparou-se a solução do fármaco e manteve-se sob agitação por 30 minutos no escuro para atingir o equilíbrio de adsorção, posteriormente a irradiação artificial UV foi ligada. Sob agitação constante, a temperatura manteve-se controlada em 25°C e o pH natural das soluções.

Após início do processo de fotocatálise, as amostras foram retiradas em intervalos de tempos pré-determinados de 10 minutos, sendo coletadas com auxílio de seringa com filtro acoplado (membrana de PVDF e diâmetro de poro de 45 µm), a fim de separar o catalisador da solução para determinação da absorbância da mesma.

As concentrações foram determinadas via espectrofotometria utilizando cubetas de quartzo com caminho ótico de 1 cm para fazer a leitura das soluções em espectrofotômetro UV/Visível (Shimadzu, UV-1800). A eficiência do processo de fotocatálise foi determinada a partir da razão $\frac{C}{C_0}$, onde C_0 corresponde à concentração inicial do fármaco e C à concentração final, ambas medidas em um determinado tempo t_i do processo.

3.3.5 Planejamento Experimental Box-Behnken

Um planejamento estatístico Box-Behnken com 3 fatores, 3 níveis e 3 réplicas no ponto central, totalizando 15 ensaios foi selecionado para o estudo de otimização do catalisador que melhor atendeu as características necessárias para uso nesta função. Os valores das variáveis independentes (massa de fotocatalisador (m_{cat}), concentração da solução poluente (C_{FA}) e tempo de irradiação (t_{IRR})) foram escolhidos com base em trabalhos já consolidados na literatura (FRANÇA, 2011; MOREIRA; CAMPOS; FRESCHI, 2018; YANG; YU; RAY, 2008). As variáveis independentes e dependentes estão listadas na Tabela 10, enquanto a Tabela 11 apresenta a matriz do planejamento utilizada para os fármacos. A variável dependente Y foi definida como a Eficiência do Processo de Fotocatálise (Eff %)

Tabela 10 – Variáveis do Planejamento Box-Behnken.

Variáveis independentes	Nível		
	Baixo	Intermediário	Alto
X_1 : massa de fotocatalisador - m_{cat} (mg. L ⁻¹)	50	100	150
X_2 : concentração da solução poluente - C_{FA} (mg. L ⁻¹)	2	5	8
X_3 : tempo de irradiação (min) - t_{IRR} (min)	60	90	120
Variáveis codificadas	-1	0	1

Tabela 11 – Matriz do Planejamento Box-Behnken.

Ensaio	Ordem de execução	Variáveis codificadas			Variáveis reais		
		X_1	X_2	X_3	m_{cat} (mg. L ⁻¹)	C_{FA} (mg. L ⁻¹)	t_{IRR} (min)
1	4°	-1	-1	0	50	2	90
2	12°	1	-1	0	150	2	90
3	7°	-1	1	0	50	8	90
4	10°	1	1	0	150	8	90
5	6°	-1	0	-1	50	5	60
6	11°	1	0	-1	150	5	60
7	5°	-1	0	1	50	5	120
8	8°	1	0	1	150	5	120
9	3°	0	-1	-1	100	2	60
10	2°	0	1	-1	100	8	60
11	14°	0	-1	1	100	2	120
12	9°	0	1	1	100	8	120
13	13°	0	0	0	100	5	90
14	1°	0	0	0	100	5	90
15	15°	0	0	0	100	5	90

A Equação 21 expressa a equação polinomial que representa este planejamento.

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 \quad (21)$$

Onde Y é a variável dependente, b_0 é o ponto de interseção, b_1 a b_{33} são os coeficientes de regressão e X_1 , X_2 e X_3 são as variáveis independentes selecionadas de experimentos preliminares. Foi apresentado também os gráficos da superfície de resposta e de contorno para a eficiência do processo de fotocatalise em função da massa de fotocatalisador, concentração da solução poluente e tempo de irradiação. Concomitantemente, aplicaram-se as Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) e Função Desejabilidade para avaliar as relações entre os fatores e a resposta de interesse, permitindo obter as condições operacionais que conduzam ao valor ótimo.

4 RESULTADOS

4.1 Caracterização química e estrutural dos fotocatalisadores

4.1.1 Fisiossorção de N₂ (BET)

Para avaliação da área superficial (S_{BET}) e da distribuição do volume de poros nos óxidos modificados, utilizou-se os métodos BET, BJH e HK. Os resultados apresentados na Tabela 12 mostram que houve um discreto aumento na área superficial das 4 amostras em comparação com o TiO₂ puro, sendo os maiores valores encontrados nas amostras FTCO_{0,5} e FTCu_{1,5}.

Tabela 12 – Área superficial (S_{BET}) e volume de poros (VP) e diâmetro médio de poros (DP)

Amostra	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _P (cm ³ .g ⁻¹)	D _P (nm)
TiO ₂	56,01	0,09	5,2
FTCO _{0,5}	76,36	0,35	14,39
FTCO _{1,5}	73,88	0,33	14,60
FTCu _{0,5}	62,11	0,28	14,67
FTCu _{1,5}	74,36	0,34	14,42

Para avaliar as características porosas dos materiais, foram plotadas as isotermas de adsorção, conforme apresentado na Figura 8. Segundo a classificação atualizada pela IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) em Thommes *et al.* (2015) e pela teoria de Brunauer-Deming-Deming-Teller (BDDT) (1940), as isotermas obtidas são do tipo IVa, típicas de sólidos com estruturas mesoporosas. Essas estruturas são caracterizadas por poros com diâmetros na faixa de 2 a 50 nm e pela formação de multicamadas durante o processo de adsorção.

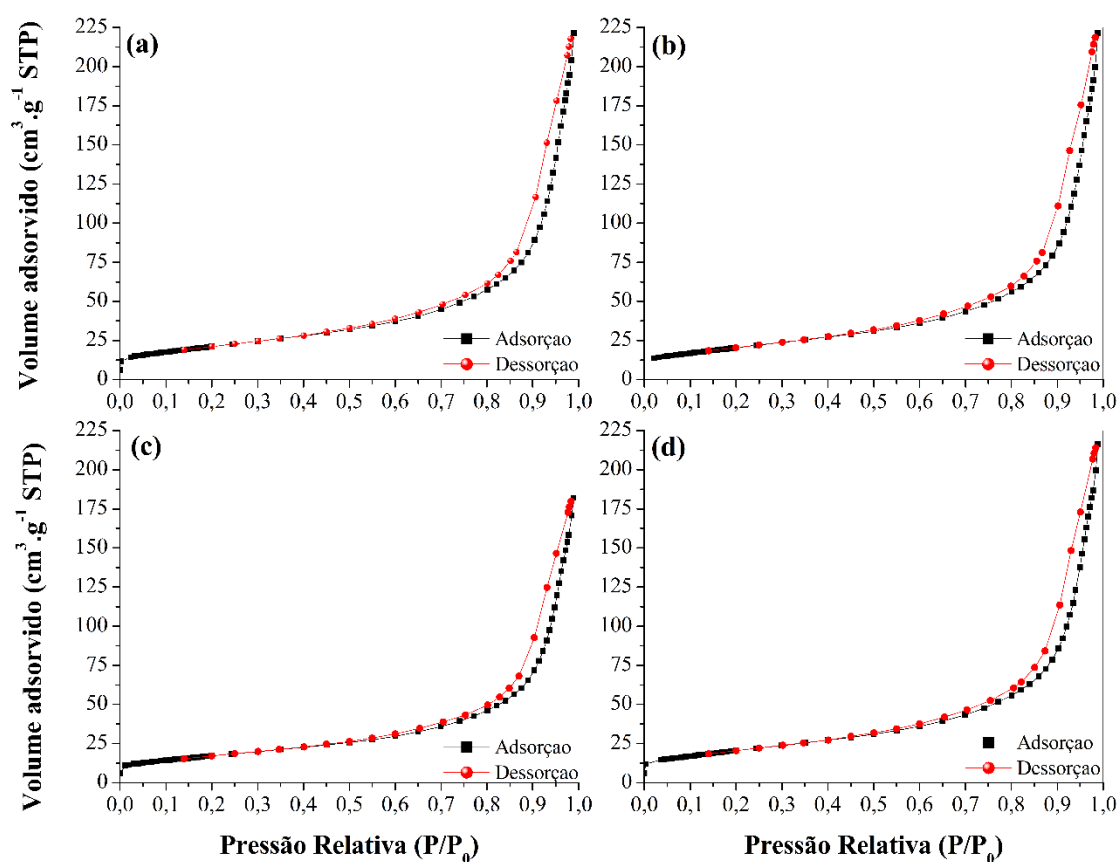
Além disso, observa-se a presença de um loop de histerese do tipo H3 entre os processos de adsorção e dessorção, característico de materiais com poros de forma irregular ou em fenda. Na parte inicial da isoterma, ocorre a adsorção em monocamadas e multicamadas, enquanto a presença do loop de histerese está associada ao fenômeno de condensação capilar nos mesoporos durante a adsorção, e à evaporação de líquido durante a dessorção (BRESCHIA; VASCONCELOS, 2022; SING *et al.*, 1985).

Os mesoporos responsáveis por esse comportamento de histerese são classificados como do tipo B, segundo Boer, e geralmente apresentam formas não uniformes e tamanhos irregulares (AL-TAWHEEL *et al.*, 2019; LOWELL; SHIELDS, 1984). Isso indica que a morfologia porosa

dos materiais é predominantemente mesoporosa, sem contribuição expressiva de microporos (poros < 2 nm) ou macroporos (poros > 50 nm).

Essas observações confirmam que os materiais sintetizados possuem uma estrutura porosa adequada para aplicações que demandam mesoporosidade, como em processos catalíticos e adsorventes.

Figura 8 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ dos óxidos de titânio modificados (a) FTCu_{0,5}, (b) FTCu_{1,5}, (c) FTCu_{0,5} e (d) FTCu_{1,5}.



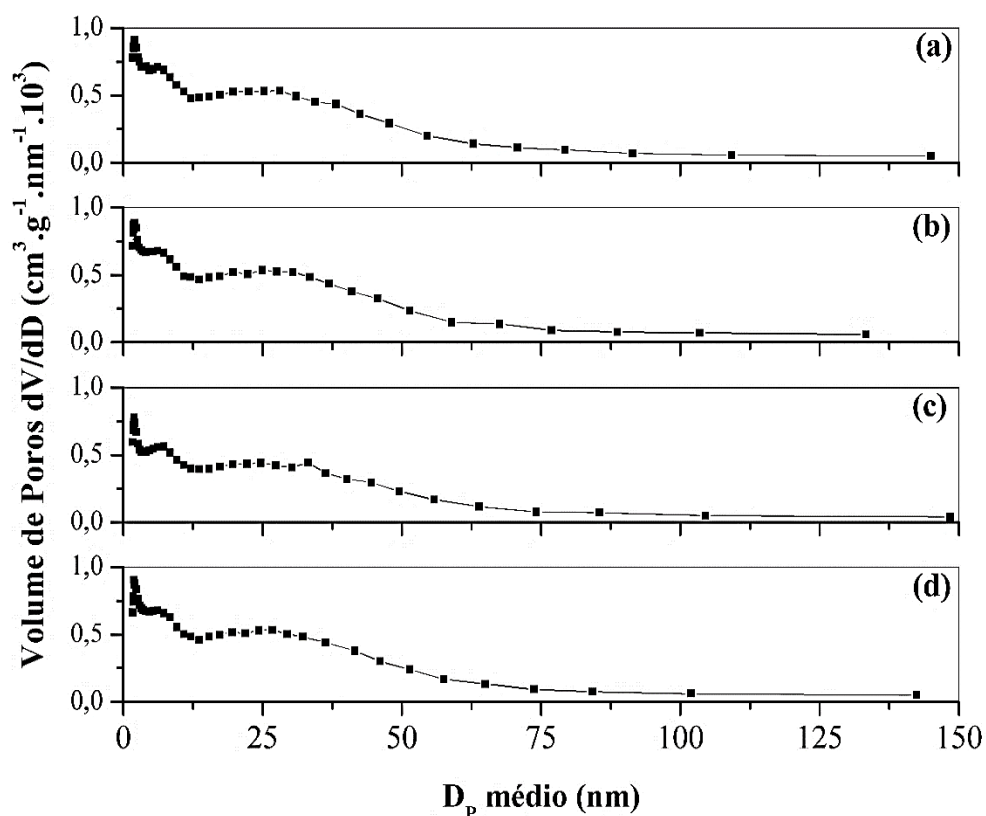
A Figura 9 apresenta a distribuição do volume de poros nos sólidos, determinada por meio do método BJH (BARRETT, JOYNER; HALENDA, 1951). Os resultados indicam que o diâmetro médio dos poros (DP) das amostras é de 14,52 nm, o que caracteriza essas estruturas como mesoporosas, conforme a classificação da IUPAC.

No gráfico de distribuição de poros, observa-se que pelo menos 67,5% do volume de poros está concentrado na faixa correspondente a mesoporos. Para a amostra FTCu_{0,5}, essa proporção atinge 70%, destacando a predominância dessa categoria de porosidade.

Entre as amostras analisadas, a FTCu_{0,5} apresentou o menor valor de área superficial. Esse comportamento pode estar associado à formação de um material com maior grau de

cristalinidade e ao aumento no tamanho dos cristalitos. A redução da área superficial em materiais mais cristalinos é um fenômeno frequentemente relatado na literatura, especialmente em estudos de modificação estrutural do TiO_2 . Resultados similares foram documentados em outros trabalhos relacionados à caracterização estrutural e textural de TiO_2 modificado (AL-TAWEEL *et al.*, 2019; LIU; LI; LI, 2010; SILVA; MAGALHÃES; SANSIVIERO, 2010; SILVA; LANSARIN; MORO, 2013; WANG *et al.*, 2012). Esses estudos destacam a relação entre as condições de síntese, o aumento da cristalinidade e as alterações na textura e área superficial dos materiais.

Figura 9 – Distribuição dos poros dos óxidos de titânio modificados (a) $\text{FTCo}_{0,5}$, (b) $\text{FTCo}_{1,5}$, (c) $\text{FTCu}_{0,5}$ e (d) $\text{FTCu}_{1,5}$



4.1.2 Difractometria de raios-X (DRX)

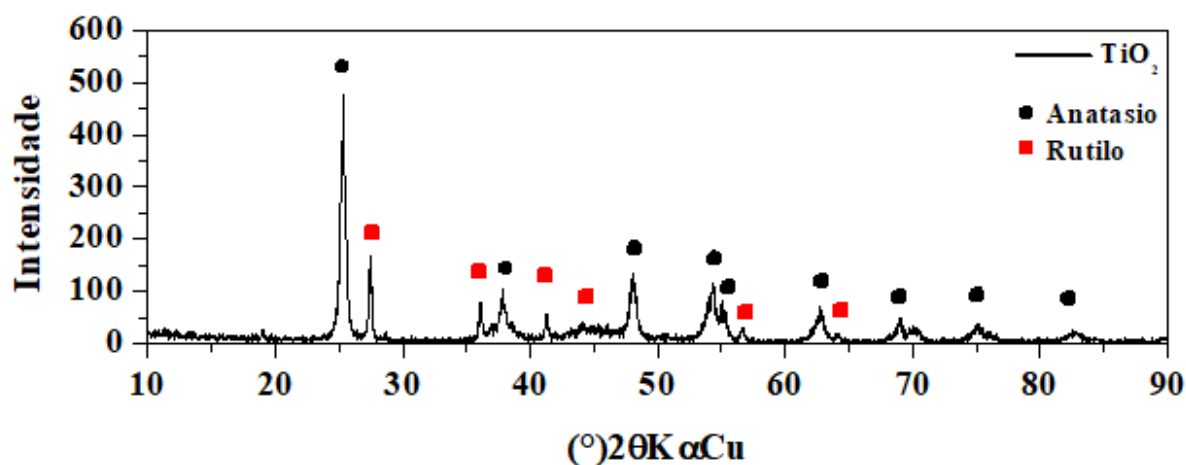
As Figuras 10 e 11 apresentam os difratogramas de raios X do TiO_2 puro e dos óxidos modificados com cobalto e cobre, respectivamente. A análise das fases cristalinas foi realizada com base na indexação fornecida pelo *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), permitindo a identificação das estruturas presentes.

Os resultados confirmam uma composição cristalina mista contendo as fases anatásio e rutilo. O principal pico de difração foi atribuído à fase anatásio, associado ao plano cristalográfico (101) com espaçamento interplanar de $d = 3,52 \text{ \AA}$, observado em $2\theta = 25,32^\circ$. Dependendo do eixo de referência utilizado, o plano cristalográfico da família (011) pode ser considerado equivalente ao (101).

Além disso, foram identificados outros picos de difração nos ângulos 2θ de $37,92^\circ$, $48,08^\circ$, $54,04^\circ$ e $55,08^\circ$, corroborando a presença de uma estrutura cristalina tetragonal, de acordo com o padrão ICDD nº 01-084-1286. Esses resultados são consistentes com estudos prévios descritos na literatura científica, que também reportaram a coexistência das fases anatásio e rutilo em estruturas similares de TiO_2 (HERNANDEZ-DEL CASTILLO; RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, 2022; LEE; RHEE; CHOI, 2012; SOKOIDANTO; TAUFIK; SALEH, 2020; TORO *et al.*, 2020; VARMA *et al.*, 2021).

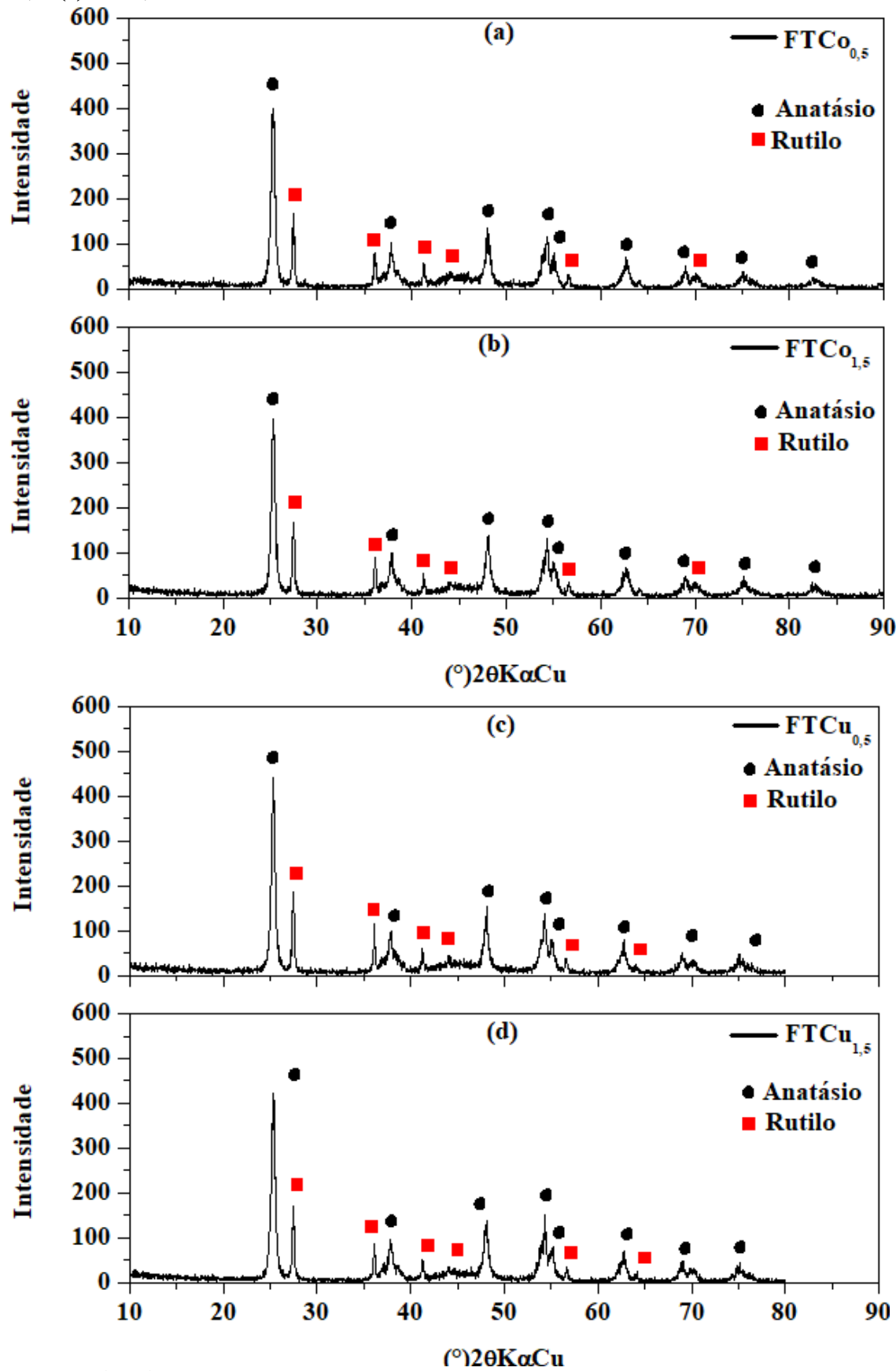
Os difratogramas são essencialmente iguais para todos os materiais, não sendo possível notar picos correspondentes à presença dos óxidos de cobalto ou de cobre na estrutura do material, independente da concentração utilizada, bem como nenhum pico de impureza, indicando que os dopantes de íons metálicos estão bem dispersos dentro da matriz de TiO_2 (BIBI *et al.*, 2023; KHALILZADEH; FATEMI, 2016; LASSOUED *et al.*, 2018; MANSOUR, FARHA, KOTKATA; 2019) ou que tanto o cobalto quanto o cobre se segregam em formas de espinélios, formando uma fase separada de superfície amorfa ou uma fase cristalina com partículas de tamanho muito pequenos, ficando abaixo do nível de detecção do equipamento (LA ROSA-TORO *et al.*, 2006; ÇAĞLAR YILMAZ *et al.*, 2021).

Figura 10 – Difratograma de raios-x (DRX) do TiO_2 puro



Fonte: Autora (2024)

Figura 11 – Difratoograma de raios-x (DRX) dos óxidos de titânio modificados (a) $\text{FTCo}_{0,5}$, (b) $\text{FTCo}_{1,5}$, (c) $\text{FTCu}_{0,5}$ e (d) $\text{FTCu}_{1,5}$



Fonte: Autora (2024)

Nos difratogramas também pode-se observar que os picos de difração mostraram considerável alargamento, indicando, assim, a característica nanométrica das partículas dos óxidos modificados. Quanto à intensidade dos picos, os mais intensos/agudos corroboram a natureza cristalina dos materiais, sendo essencial para a atividade fotocatalítica, de tal forma que a alta cristalinidade diminui a possibilidade de recombinação (CARNEIRO *et al.*, 2011; JOHN; PALATY; SHARMA, 2020). Na escala nanométrica, a fase anatásio é mais estável em comparação com as fases rutilo e brookita (BARNARD; ZAPOL, 2004).

O diâmetro médio do cristalito (d_{hkl}) para as amostras foi calculado à partir da Equação de Scherrer descrita abaixo.

$$d_{hkl} = \frac{K\lambda}{B \cdot \cos\theta} \quad (18)$$

Onde θ é o ângulo de Bragg e K e λ são constantes correspondentes ao fator de forma (considerado 0,9 para nanopartículas esféricas) e ao comprimento da onda da radiação $K\alpha$ do ânodo de cobre igual a 1,54056 Å. O parâmetro B é a largura na meia altura do pico de maior intensidade e seu valor é obtido a partir dos gráficos de DRX.

A Tabela 13 apresenta os parâmetros do valor de d_{hkl} para a amostra pura de TiO_2 e para os óxidos modificados.

Tabela 13 – Diâmetro médio dos cristalitos.

Amostra	d_{hkl} (nm)
TiO_2	23,98
FTCo _{0,5}	15,96
FTCo _{1,5}	16,96
FTCu _{0,5}	17,69
FTCu _{1,5}	16,96

Fonte: Autora (2024).

A deposição de metais na superfície do TiO_2 puro resultou na redução do diâmetro dos cristalitos, como evidenciado pelo discreto alargamento dos picos de DRX apresentados na Figura 11. Esse comportamento indica não apenas uma diminuição no tamanho dos cristalitos, mas também um aumento na quantidade de defeitos estruturais.

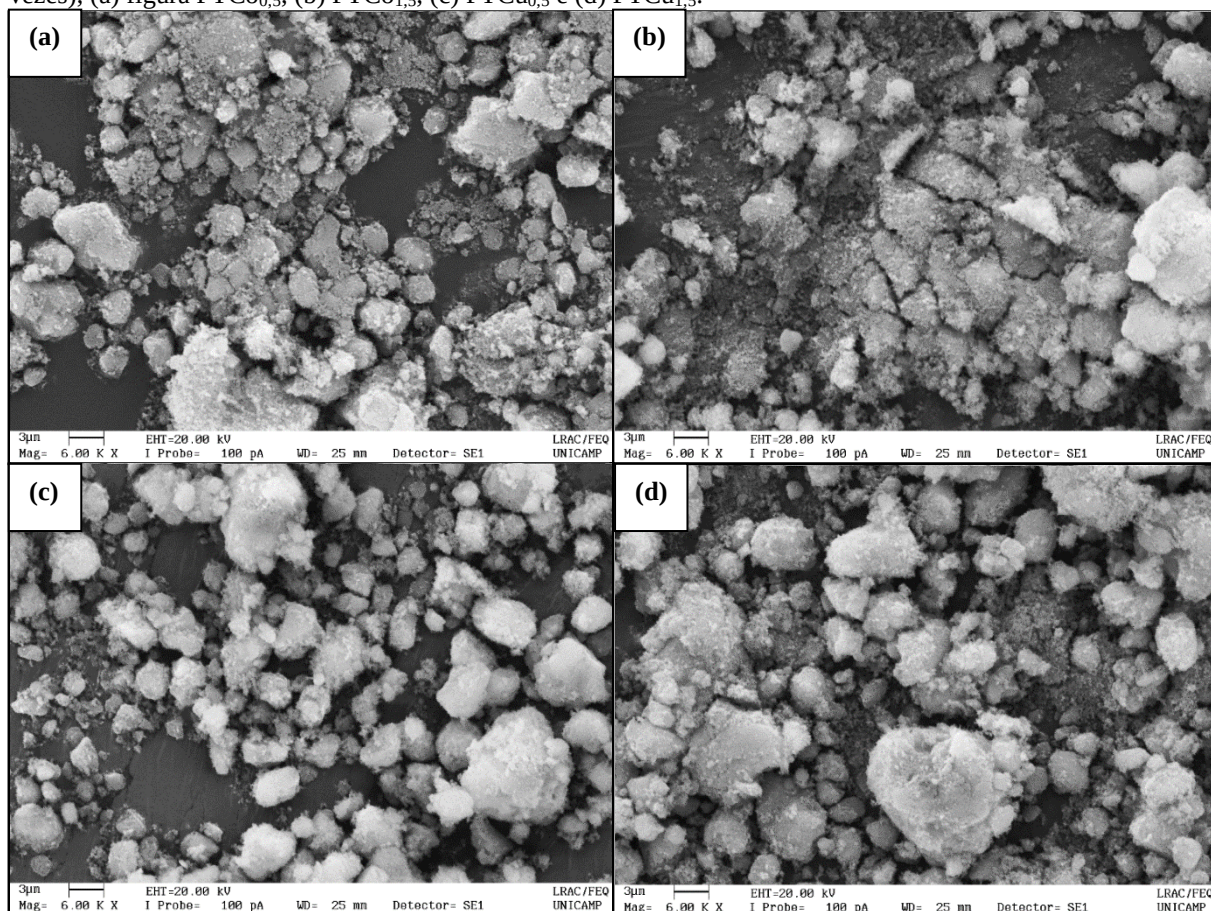
Adicionalmente, observa-se uma redução na intensidade dos picos de difração nas amostras dopadas em comparação com as amostras puras. Esse efeito sugere uma possível degradação da qualidade estrutural ou perda de cristalinidade do TiO_2 decorrente do processo de fotodeposição (CHOUDHURY; DEY; CHOYDHURY, 2013).

4.1.3 Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS) acoplada a de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 12 são apresentadas as micrografias dos óxidos de titânio modificados com cobre e cobalto, observando-se as características morfológicas dos materiais.

Os materiais analisados são compostos por numerosos nanocristalitos, que, em alguns casos, se agrupam em aglomerados maiores, originando estruturas mesoporosas. No entanto, a análise visual realizada por MEV não permitiu confirmar a estrutura exata das partículas, possivelmente devido às limitações da amostragem utilizada.

Figura 12 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos óxidos de titânio modificados (ampliação 6.000 vezes), (a) figura $\text{FTCo}_{0,5}$, (b) $\text{FTCo}_{1,5}$, (c) $\text{FTCu}_{0,5}$ e (d) $\text{FTCu}_{1,5}$.



Fonte: Autora (2024).

Conforme observado na Figura 12 (a–d), as morfologias dos materiais de TiO_2 apresentam grãos de aparência disforme, formados por pequenos fragmentos que geram superfícies irregulares. Essas partículas menores depositadas na superfície foram atribuídas à

presença de cobre e cobalto, introduzidos durante o processo de fotodeposição. Apesar disso, o processo não alterou significativamente a morfologia ou a agregação geral das partículas, o que é coerente com a baixa porcentagem de metal depositado.

Resultados semelhantes foram relatados por Santos (2017) ao sintetizar, tratar e dopar partículas de TiO_2 para aplicações em fotocatalise. De forma semelhante, Hammad *et al.* (2020) também observaram que, no método de fotodeposição utilizado neste trabalho, embora os íons metálicos estivessem bem dispersos na superfície do TiO_2 , houve sobreposição de nanopartículas e partículas maiores, resultando em aglomeração e aumento geral das partículas, além de maior irregularidade no material.

As análises de EDS, conforme Tabela 14, confirmaram a presença de cobalto e cobre nas amostras, com concentrações máximas, em percentual atômico (% atômico), de 0,13% e 0,30% nas amostras $\text{FTCo}_{0,5}$ e $\text{FTCu}_{1,5}$, respectivamente.

Tabela 14 – Análise de Espectroscopia Raios-X por Energia Dispersiva

Amostra	Composição
$\text{FTCo}_{0,5}$	% O = 77,65 / % Ti = 22,30 / % Co = 0,05
$\text{FTCo}_{1,5}$	% O = 77,52 / % Ti = 22,35 / % Co = 0,13
$\text{FTCu}_{0,5}$	% O = 77,20 / % Ti = 22,69 / % Cu = 0,11
$\text{FTCu}_{1,5}$	% O = 76,10 / % Ti = 23,60 / % Cu = 0,30

Fonte: Autora (2024).

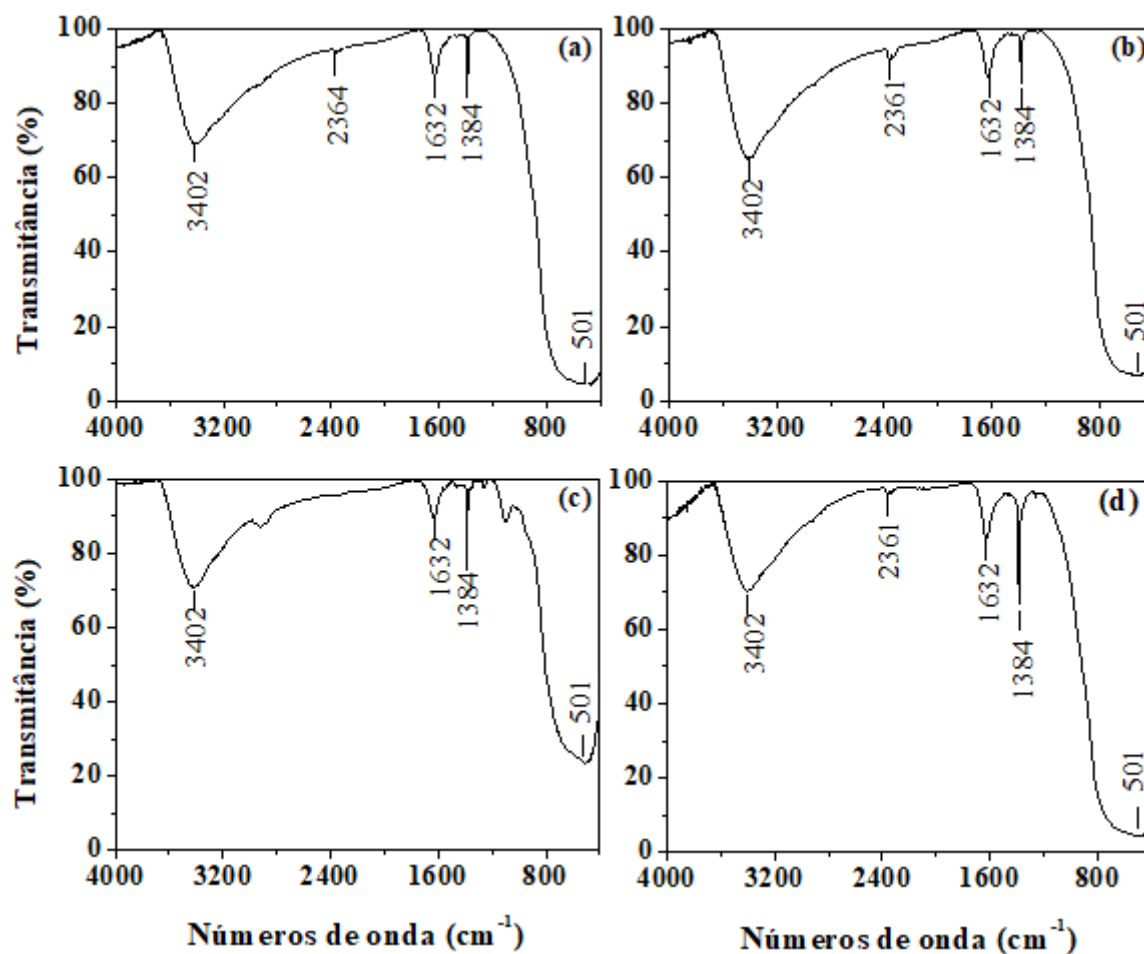
Esses resultados podem ser atribuídos às etapas de filtração e lavagem durante o processo de fotodeposição, momentos em que há maior probabilidade de redução na concentração de metais depositados na superfície do sólido. Como consequência, é possível que a solução sobrenadante do processo contenha quantidades expressivas de íons metálicos. Além disso, sugere-se que a presença de oxigênio durante o processo de fotodeposição pode dificultar a fixação dos íons metálicos na superfície do TiO_2 em solução aquosa, conforme também observado por Hammad *et al.* (2020).

4.1.4 Espectroscopia Vibracional na Região de Infravermelho (IV) por Transformada de Fourier (FT-IR)

A Figura 13 apresenta os espectros FT-IR dos materiais sintetizados em um intervalo de bandas de absorção entre $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, auxiliando na identificação dos grupos funcionais de superfície.

Em todos os materiais observa-se uma banda de estiramento O-H na região 3700 – 3200 cm^{-1} , notando-se que as bandas em 3402 cm^{-1} são largas e relativas ao grupo funcional hidroxila, as quais podem ser resultado da superposição das bandas de vibração dos grupos hidroxilas presentes, bem como da ressonância de Fermi a partir das vibrações de estiramento das moléculas de água presentes, confirmada a partir da existência de uma banda em torno de 1632 cm^{-1} (TAKEUCHI *et al.*, 2005).

Figura 13 – Espectros de FT-IR dos óxidos modificados (a) $\text{FTCo}_{0,5}$, (b) $\text{FTCo}_{1,5}$, (c) $\text{FTCu}_{0,5}$ e (d) $\text{FTCu}_{1,5}$.



Fonte: Autora (2024).

As bandas de absorção observadas próximo ao ponto 2361 cm^{-1} são resultantes do CO₂ presentes na atmosfera durante a reação para dopagem dos metais no TiO₂, enquanto as bandas de estiramento C=O e do grupo Ti-OH aparecem nos picos 1384 e 1632 cm^{-1} , respectivamente (AL-TAWEEL *et al.*, 2019; MANSOUR, FARHA, KOTKATA; 2019).

As bandas vibracionais identificadas nos espectros de absorção localizadas na região entre 900 – 400 cm^{-1} são atribuídas às bandas de estiramento Ti-O e de dobramento Ti-O-Ti. Dentro dessa faixa, destaca-se um pico característico em torno de 500 cm^{-1} , associado à fração

de rutilo presente no material (EL-SHERBINY *et al.*, 2014; JOHN; PALATY; SHARMA, 2020; LASSOUED *et al.*, 2018; YU *et al.*, 2006).

A intensidade dessas bandas varia dependendo da composição das amostras, com um aumento mais discreto observado nas amostras dopadas com cobalto e um aumento mais pronunciado nas amostras dopadas com cobre. Essa variação está diretamente relacionada às quantidades de óxidos metálicos presentes em cada material. As bandas fornecem informações qualitativas e quantitativas fundamentais, tanto para identificar a presença de metais dopados na superfície do TiO₂ quanto para analisar a presença de grupos hidroxila na superfície das amostras.

A presença de grupos hidroxila desempenha um papel crucial na fotocatalise, pois contribui significativamente para melhorar a atividade fotocatalítica. Esses grupos interagem com os pares elétron-lacuna (e^-h^+), ajudando a inibir o processo de recombinação, que é um dos principais fatores limitantes na eficiência fotocatalítica (WANG *et al.*, 2012). Além disso, os grupos hidroxila podem atuar como sítios ativos, facilitando a geração de espécies reativas de oxigênio, como radicais hidroxila ($\bullet OH$), que são fundamentais em reações de degradação de poluentes e outros compostos orgânicos.

Assim, a análise FTIR confirmou a presença de fases cristalinas e dopantes, mostrando também o aumento das intensidades das bandas, especialmente nas amostras com maior conteúdo de óxidos metálicos, refletindo a modificação estrutural e superficial promovida pelos dopantes, que pode ser explorada para aprimorar o desempenho do TiO₂.

O método de fotodeposição utilizado neste estudo apresentou-se como uma boa alternativa aos métodos tradicionais e considerando os resultados das técnicas de caracterização apresentadas, o fotocatalisador FTCu_{1,5} foi o escolhido para a fotodegradação dos fármacos, considerando alta área superficial, porosidade, além de conteúdo de anatásio e metal precursor satisfatório. Concluiu-se que estes fatores em conjunto podem resultar no melhor desempenho fotocatalítico na degradação de cada fármaco, promovendo com mais eficácia a formação de espécies reativas de oxigênio (ERO) e a redução da ocorrência do processo de recombinação.

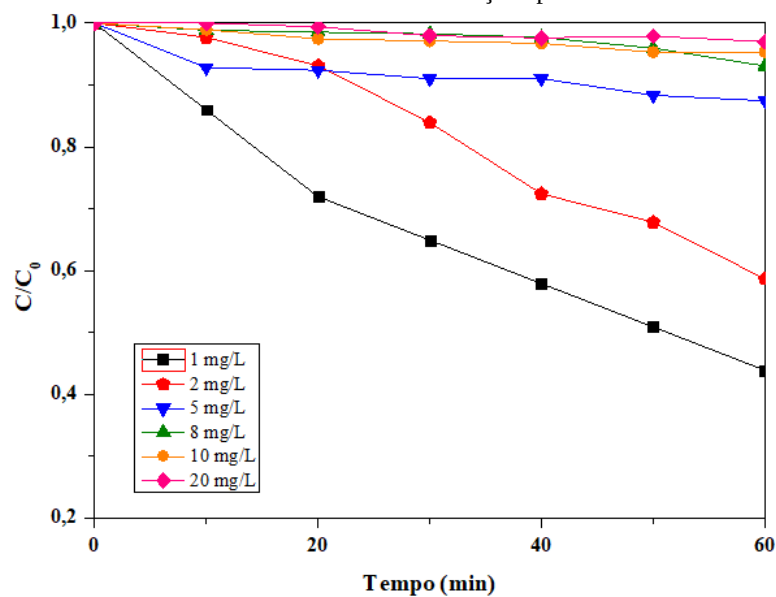
4.2 Fotodegradação de fármacos

Nesta seção do presente trabalho são apresentados os resultados obtidos a partir dos ensaios de fotólise e fotocatalise dos fármacos acetaminofeno e diclofenaco sódico.

4.2.1 Fotólise direta dos fármacos

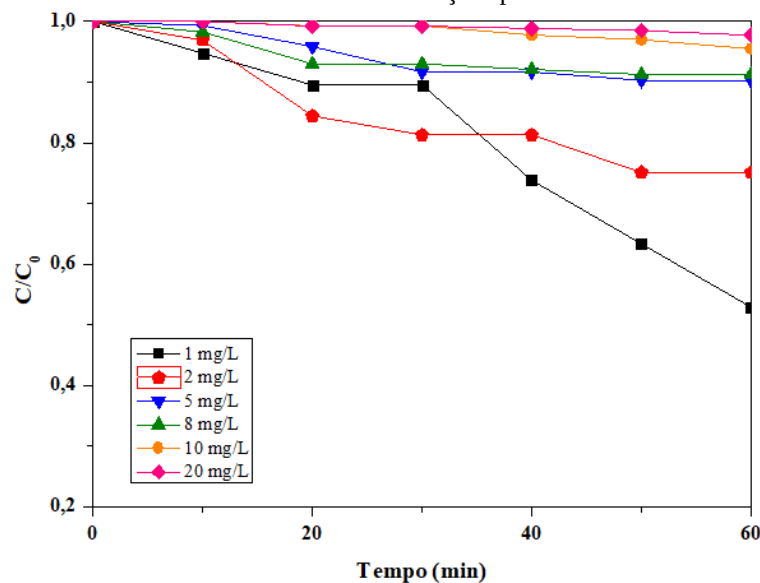
As Figuras 14 e 15 apresentam os gráficos de degradação do acetaminofeno e do diclofenaco sódico, respectivamente, quando submetidos ao processo de fotólise. Os resultados obtidos são expressos pela concentração normalizada (C/C_0) em função do tempo de processo, conforme as concentrações de solução utilizadas.

Figura 14 – Cinética de fotólise do acetaminofeno em concentrações pré-definidas.



Fonte: Autora (2024).

Figura 15 – Cinética de fotólise do diclofenaco em concentrações pré-definidas.



Fonte: Autora (2024).

Observa-se que para as condições estudadas, as velocidades de degradação dos fármacos reduzem conforme o aumento da concentração inicial, obtendo um percentual de degradação de 56% e 3% para as concentrações de 1 mg.L⁻¹ e 20 mg.L⁻¹ de acetaminofeno, respectivamente. A degradação do diclofenaco sódico sob fotólise seguiu um perfil similar, alcançando 47% e 2% para as concentrações de 1 mg.L⁻¹ e 20 mg.L⁻¹.

Adicionalmente, as modelagens cinéticas propostas pelos modelos de ordem zero, primeira ordem e pseudo-primeira ordem permitiram calcular os principais parâmetros cinéticos e determinar o modelo mais adequado para ajuste dos dados experimentais obtidos, conforme apresentado na Tabela 15 abaixo.

Tabela 15 – Modelos cinéticos para a fotólise dos fármacos.

Fármaco	Concentração (mg.L ⁻¹)	Modelo	Coefficiente de determinação (R ²)	Constante de velocidade da reação (k)*	t _{1/2} (min)	Degradação (%)
Acetaminofeno	1	$[ACT] = 0,526e^{-0,0139t}$	0,9964	0,0139	49,96	56,14
	2	$[ACT] = 0,8026e^{-0,0078t}$	0,9630	0,0078	88,47	41,39
	5	$[ACT] = 4,1051e^{-0,0026t}$	0,9143	0,0026	267,62	12,58
	8	$[ACT] = 6,3745e^{-0,00091t}$	0,9082	0,0009	763,38	6,95
	10	$[ACT] = 10,1753e^{-0,0009t}$	0,9683	0,0009	774,46	4,71
	20	$[ACT] = 20,9501e^{-0,0005t}$	0,9443	0,0005	1003,17	3,00
Diclofenaco	1	$[DS] = 1,4806e^{-0,0087t}$	0,9043	0,0087	79,58	47,12
	2	$[DS] = 2,4883e^{-0,0054t}$	0,9173	0,0054	126,85	24,92
	5	$[DS] = 5,5891e^{-0,0020t}$	0,9442	0,0020	345,88	9,71
	8	$[DS] = 8,8450e^{-0,0019t}$	0,9367	0,0019	362,71	9,64
	10	$[DS] = 10,3280e^{-0,0006t}$	0,9349	0,0006	1130,75	4,51
	20	$[DS] = 20,3953e^{-0,0003t}$	0,9386	0,0003	2106,83	2,28

*Unidade da constante k para reações de ordem zero: mg.L⁻¹.min⁻¹, para ordem um e pseudo-primeira ordem: min⁻¹.

Fonte: Autora (2024).

Os parâmetros encontrados indicam que nestas condições o processo de fotólise do acetaminofeno e do diclofenaco seguem uma cinética de primeira ordem. Estas conclusões são compatíveis com estudos já consolidados da literatura (BANIAMER et al., 2018; BOLTON et al., 1996; BOLTON et al., 2001; JOHN et al., 2021; LARA-PÉREZ et al., 2020; MUGUNTHAN et al., 2019), onde em processos fotoinduzidos, considerando poluentes em baixas concentrações, geralmente a cinética de reação segue desta forma. Observa-se que a constante de taxa de reação para cada um dos experimentos diminui à medida que a

concentração inicial do reagente aumenta, confirmando que a reação de fotólise dos fármacos segue uma cinética de primeira ordem.

Este resultado pode ser corroborado pelos estudos de Metolina (2018), onde foi observado que o fármaco bacitracina zínica, que possui comprimento de onda máximo em 254 nm (similar ao do acetaminofeno), apresentou uma maior sensibilidade ao processo de fotólise direta sob radiação UV-C de 20,4 W e concentração inicial de 50 mg.L⁻¹, atingindo a degradação máxima em 80 minutos. Fatores como rigidez e conjugação da estrutura molecular do fármaco, bem como concentração, pH e temperatura da solução também influenciam diretamente no rendimento quântico de fluorescência (LAKOWICZ, 2006).

Oppenländer (2007) discutiu sobre a influência da concentração inicial e do coeficiente de absorção molar no processo de fotólise em meio aquoso. Neste caso, pode-se inferir que para a faixa de concentração de (1 – 20 mg.L⁻¹), há influência direta da concentração inicial, onde para concentrações mais altas, pode haver a rápida formação de intermediários durante o tratamento com POA, competindo pelos radicais OH• disponíveis. Ademais, resultados similares foram encontrados por Katsumata (2014), a qual atribuiu este comportamento de fotodegradação lenta e diretamente dependente da concentração inicial à fotólise do acetaminofeno ocorrendo com menor rendimento quântico, o qual é definido pela razão entre o total de fótons que degradam o composto pelo total de fótons absorvidos no processo.

4.2.2 Fotocatálise dos fármacos

O processo de otimização estatística dos dados foi realizado através do planejamento de Box-Behnken combinado com a Metodologia de Superfície de Resposta e a Função Desejabilidade para obter a condição de maximização da eficiência do processo de fotocatalise – Eff (%). Para tanto, assumiu-se que as variáveis independentes são contínuas e controláveis por experimentos com erros considerados insignificantes (KINCL; TURK; VREČER, 2005). Todos os resultados obtidos foram analisados com o auxílio do software Statistica® 14.0 com o nível de significância $\alpha = 0,05$ (confiança igual a 95%).

A Tabela 16 apresenta a matriz de experimentos da eficiência de degradação Eff(%) do acetaminofeno de acordo com os ensaios realizados. Os resultados foram obtidos a partir da concentração normalizada (C/C_0) em função do tempo de processo, conforme as condições estabelecidas. Os gráficos dos ensaios experimentais estão dispostos no Apêndice A.

Dentro das condições operacionais avaliadas, observou-se que houve uma variação de 70,77% a 100% para a degradação do acetaminofeno e de 26,78 a 100% para o diclofenaco

sódico, demonstrando que o conjunto de variáveis analisadas no planejamento exerce influência sobre a degradação do efluente. Ao comparar com os resultados obtidos para a fotólise (Tabela 15), nota-se um aumento significativo na degradação dos dois fármacos, indicando o bom funcionamento do fotocatalisador utilizado.

Resultados similares de testes de fotocatalise para o acetaminofeno foram encontrados por França (2011), que utilizou 100 mg.L⁻¹ de TiO₂ comercial em uma solução com concentração de 10 mg.L⁻¹, obtendo 78% de degradação em duas horas. Os valores da degradação do diclofenaco foram semelhantes aos obtidos por Calza *et al.* (2006), onde utilizou-se 100 mg.L⁻¹ TiO₂ P25 em uma solução com concentração de 10 mg.L⁻¹ de fármaco, alcançando 44,80% de degradação em duas horas de processo.

Tabela 16 – Matriz de experimentos para a variável de resposta Eff(%) do acetaminofeno e diclofenaco sódico.

Ensaio	Variáveis codificadas			Variáveis reais			Variável de resposta	
	X ₁	X ₂	X ₃	m _{cat} (mg. L ⁻¹)	C _{FA} (mg. L ⁻¹)	t _{IRR} (min)	Eff _{ACT} (%)	Eff _{DCF} (%)
1	-1	-1	0	50	2	90	100,00*	73,95
2	1	-1	0	150	2	90	100,00*	100,00*
3	-1	1	0	50	8	90	73,50	45,40
4	1	1	0	150	8	90	93,60	87,95
5	-1	0	-1	50	5	60	87,64	84,24
6	1	0	-1	150	5	60	91,48	82,68
7	-1	0	1	50	5	120	100,00*	96,84
8	1	0	1	150	5	120	99,02	99,84
9	0	-1	-1	100	2	60	99,80	100,00*
10	0	1	-1	100	8	60	70,77	30,73
11	0	-1	1	100	2	120	99,31	100,00*
12	0	1	1	100	8	120	98,90	92,12
13	0	0	0	100	5	90	92,60	26,78
14	0	0	0	100	5	90	93,42	27,24
15	0	0	0	100	5	90	93,87	28,23

*Os valores da variável de resposta obtidos para esses ensaios se apresentaram abaixo do nível de detecção do aparelho, o que pode ser associado à solução extremamente diluída ou sem absorbância significativa no comprimento de onda medido.

Fonte: Autora (2024).

4.2.2.1 Avaliação da fotocatalise do acetaminofeno

A Tabela 17 apresenta a análise de variância (ANOVA) dos dados, considerando variáveis lineares e quadráticas, bem como suas interações lineares, para o acetaminofeno. A robustez do modelo proposto foi avaliada usando o coeficiente de determinação (R²) e análise

de resíduos. O valor encontrado foi $R^2 = 0,9612$ indicando que apenas 3,88% não é explicado pelo modelo de regressão proposto.

Tabela 17 – ANOVA para a variável de resposta $Eff_{ACT}(\%)$.

Fator	SQ	GL	MQ	F	p
X_1	65,90	1	65,90	7,01	0,045502*
X_1^2	0,62	1	0,62	0,06	0,807761
X_2	485,78	1	485,78	51,72	0,000810*
X_2^2	13,76	1	13,76	1,46	0,280162
X_3	282,51	1	282,51	30,07	0,002750*
X_3^2	2,54	1	2,54	0,27	0,625352
X_1X_2	101,00	1	101,00	10,75	0,021976*
X_1X_3	5,81	1	5,81	0,62	0,467284
X_2X_3	204,78	1	204,78	21,80	0,005487*
Erro residual	46,97	5	9,39		
Total SQ	1210,94	14			

$R^2 = 0,9612$

SQ: Soma dos quadrados, GL: Graus de liberdade, MQ: Média quadrática, F: Estatística de Fisher-Snedecor, p: Probabilidade de significância (nível descritivo).

*Valores significativos para $\alpha \leq 0,05$.

Fonte: Autora (2024).

Ainda de acordo com o teste de Fisher-Snedecor, o efeito dos fatores é considerado como significativo se os valores de F calculado apresentarem valores superiores ao F tabelado, nesse caso pressupondo 95% de confiança. O valor de $F_{0,05; 1; 5} = 6,61$. Dessa maneira os valores de p menor que 0,05 e de F encontrados corroboram a afirmação de que para a variável de resposta Eff_{ACT} , as variáveis individuais lineares e as interações X_1X_2 e X_2X_3 apresentam significância estatística.

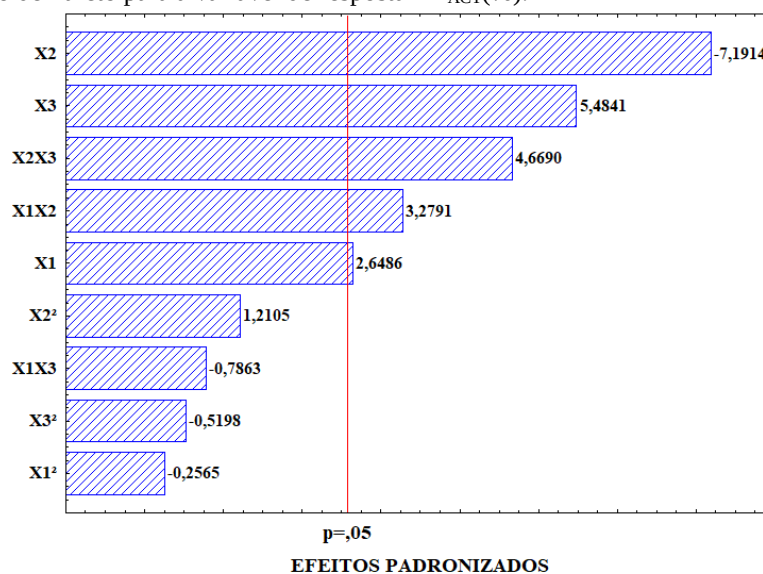
A Tabela 18 mostra os efeitos e interações significativas para Eff_{ACT} e indica que a concentração da solução poluente (X_2) tem um efeito negativo nesta resposta, indicando que a eficiência de degradação aumenta conforme à redução da concentração inicial.

Os demais fatores, massa de fotocatalisador (X_1) e tempo de irradiação (X_3), além das interações, apresentaram um efeito positivo, indicando que os aumentos individual e combinado destas variáveis trabalham a favor da variável de resposta, de forma que a degradação do efluente aumenta conforme o aumento destas variáveis. De forma geral, ao aumentar-se a massa de fotocatalisador e o tempo de irradiação, há um aumento da quantidade de sítios ativos disponíveis e da possibilidade de reações ocorrerem nestes sítios, o que possibilita a melhoria da eficiência da reação, mostrando uma sinergia entre essas duas variáveis. Esses efeitos podem ser visualizados na Figura 16.

Tabela 18 – Efeitos significativos estimados para a variável de resposta $\text{Eff}_{\text{ACT}}(\%)$.

Fator	Efeito	Coefficiente	Erro Padrão do Coeficiente
Média	90,56	92,83	0,88
X_1	5,74	2,87	1,08
X_2	-15,58	-7,79	1,08
X_3	11,88	5,94	1,08
X_1X_2	10,05	5,02	1,53
X_2X_3	14,31	7,15	1,53

Fonte: Autora (2024).

Figura 16 – Gráfico de Pareto para a variável de resposta $\text{Eff}_{\text{ACT}}(\%)$.

Fonte: Autora (2024).

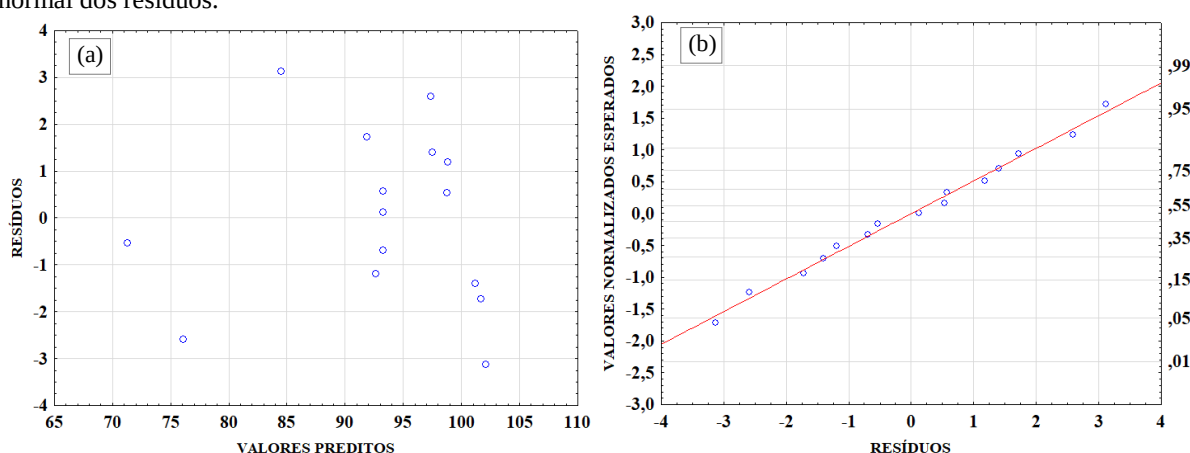
O comprimento de cada barra no gráfico indica o efeito padronizado desse fator na resposta. O coeficiente negativo para o componente à direita da linha de referência indica um efeito antagônico à variável de resposta, enquanto que os positivos apresentam um efeito favorável. Estes resultados estão de acordo com informações reportadas na literatura (KHASAWNEH *et al.*, 2021; SHEIKH ASADI; MALAKOOTIAN, 2019), sugerindo que o acetaminofeno apresentou boas taxas de degradação em condições médias, e as variáveis massa de catalisador e tempo de irradiação apresentaram um efeito favorável à eficiência do processo.

O modelo polinomial proposto para $\% \text{Eff}_{\text{ACT}}$ em função das variáveis codificadas e dos coeficientes de regressão estimados de acordo com as variáveis significativas, está apresentado na Equação 22.

$$Y_{\text{ACT}} = 92,83 + 2,87X_1 - 7,79X_2 + 5,94X_3 + 5,02X_1X_2 + 7,15X_2X_3 \quad (22)$$

Para avaliação do modelo foi conduzida uma análise dos resíduos, examinando tanto a amplitude quanto a distribuição desses resíduos em relação aos valores preditos. Essa avaliação permitiu verificar a dispersão dos resíduos, identificando possíveis padrões ou desvios, assegurando que não houvesse nenhuma concentração ou tendência sistemática. Na Figura 17(a - b), observa-se que a distribuição dos resíduos segue uma distribuição normal e aleatória, indicando que os resíduos são independentes, de acordo com os pressupostos da estatística paramétrica.

Figura 17 – Distribuição dos resíduos (a) padronizados em função dos valores preditos para o ACT e (b) gráfico normal dos resíduos.



Fonte: Autora (2024).

Para validação do modelo, foi realizado também o teste de normalidade de Kolmogorov-Smirnov, conforme apresentado na Tabela 19.

Tabela 19 – Validação do modelo de $Eff_{ACT}(\%)$.

Modelo	Kolmogorov-Smirnov		R^2
	D_{CALC}	D_{TAB}	
Y_{ACT}	0,2381	0,3376	0,9612

Fonte: Autora (2024).

O valor de D é a estatística do teste que mede a maior diferença absoluta entre as funções de distribuição cumulativa (FDC) da amostra e da distribuição teórica. A Tabela dos valores críticos de D para 95% de confiança está no Anexo A. Logo, como o D calculado foi menor que o D tabelado, considerando o nível de significância $\alpha = 0,05$, os dados indicam alinhamento com a hipótese nula (H_0), não havendo evidências suficientes para rejeitá-la. Assim, a distribuição dos resíduos segue a normalidade e o modelo é apropriado para as condições deste estudo.

4.2.2.2 Avaliação da fotocatalise do diclofenaco sódico

A Tabela 20 apresenta a análise de variância (ANOVA) dos dados do diclofenaco sódico, considerando variáveis lineares e quadráticas, bem como suas interações lineares. O valor de R^2 foi igual a 0,9343, indicando que apenas 6,57% não é explicado pelo modelo proposto.

Tabela 20 – ANOVA para a variável de resposta $Eff_{DCF}(\%)$.

Fator	SQ	GL	MQ	F	p
X_1	613,20	1	613,20	3,58	0,117119
X_1^2	3278,32	1	3278,32	19,13	0,007197*
X_2	1732,99	1	1732,99	10,11	0,024538*
X_2^2	1420,04	1	1420,04	8,28	0,034646*
X_3	1038,43	1	1038,43	6,060	0,057117
X_3^2	4189,84	1	4189,84	24,44	0,004305*
X_1X_2	68,06	1	68,06	0,39	0,556235
X_1X_3	5,20	1	5,20	0,03	0,868567
X_2X_3	942,03	1	942,03	5,49	0,066005
Erro residual	856,87	5	171,37		
Total SQ	13044,41	14			

$R^2 = 0,9343$

SQ: Soma dos quadrados, GL: Graus de liberdade, MQ: Média quadrática, F: Estatística de Fisher-Snedecor, p: Probabilidade de significância (nível descritivo).

*Valores significativos para $\alpha \leq 0,05$.

Fonte: Autora (2024).

Considerando o teste de Fisher-Snedecor para 95% de confiança, o valor de $F_{0,05; 1; 5} = 6,61$. Dessa maneira os valores de p menor que 0,05 e de F encontrados indicam que para a variável Eff_{DCF} , apenas as variáveis quadráticas e a variável linear X_1 é significativa.

A Tabela 21 mostra os efeitos significativos para Eff_{DCF} , indicando que, assim como para o acetaminofeno, a concentração da solução poluente (X_2) tem um efeito negativo nesta variável de resposta, indicando que a degradação aumenta com a redução da concentração inicial dessa solução. Esse comportamento está de acordo com outros trabalhos já consolidados na literatura (ACHILLEOS *et al.*, 2010).

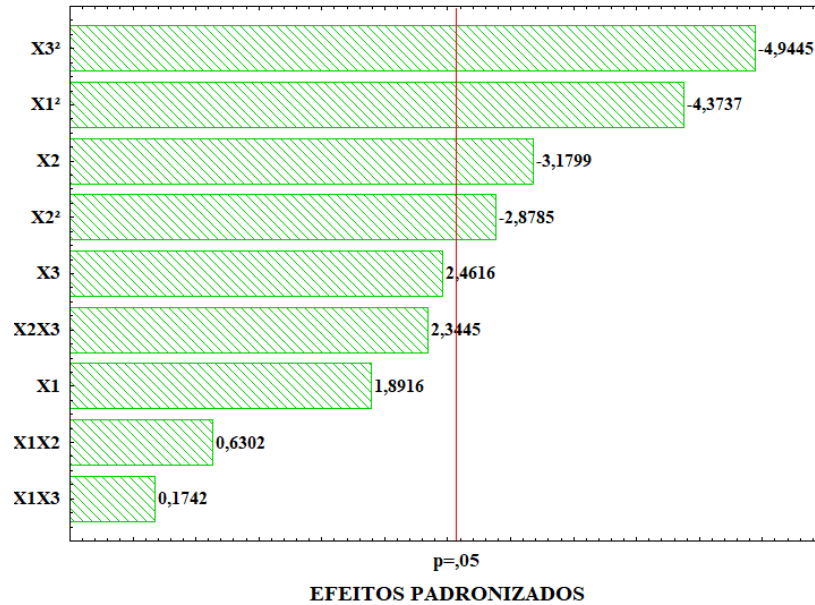
Tabela 21 – Efeitos significativos estimados para a variável de resposta $Eff_{DCF}(\%)$.

Fator	Efeito	Coefficiente	Erro Padrão do Coeficiente
Média	82,81	82,81	3,77
X_1^2	-29,79	-14,90	3,40
X_2	-29,44	-14,72	4,62
X_2^2	-19,61	-9,80	3,40
X_3^2	-33,69	-16,84	3,40

Fonte: Autora (2024).

Os demais fatores foram significativos em suas formas quadráticas, porém com efeito negativo. A partir do Gráfico de Pareto da Figura 18, visualizam-se os efeitos padronizados dos fatores na variável $\text{Eff}_{\text{DCF}}(\%)$.

Figura 18 – Gráfico de Pareto para a variável de resposta $\text{Eff}_{\text{DCF}}(\%)$.



Fonte: Autora (2024).

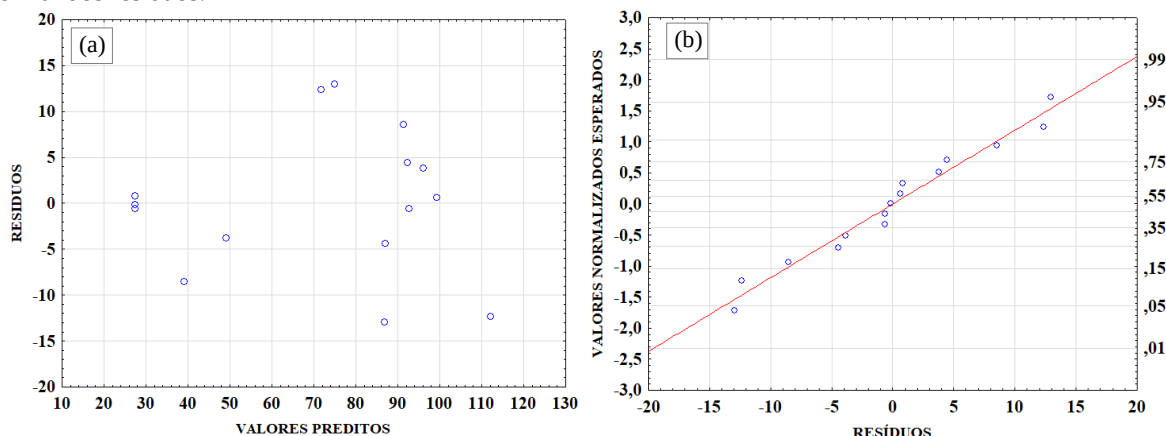
O comprimento de cada barra no gráfico indica o efeito padronizado desse fator na resposta. As barras para X_1 , X_3 , X_1X_2 , X_1X_3 e X_2X_3 , posicionadas à esquerda da linha de referência e com coeficientes inferiores em relação aos demais termos, indicam que estas variáveis não tiveram influência significativa. Os coeficientes negativos para os componentes à direita da linha de referência indicaram um efeito indesejável à variável de resposta.

O modelo polinomial proposto para $\% \text{Eff}_{\text{DCF}}$ está na Equação 23, em função das variáveis codificadas e dos coeficientes de regressão estimados para as variáveis significativas.

$$Y_{\text{DCF}} = 82,81 - 14,72X_2 - 14,90X_1^2 - 9,80X_2^2 - 16,84X_3^2 \quad (23)$$

Na análise de resíduos na Figura 19 (a – b), observa-se que a distribuição dos resíduos segue uma distribuição normal e aleatória, não apresentando comportamento tendencioso ou sistemático, o que confirma a independência dos resíduos.

Figura 19 – Distribuição dos resíduos (a) padronizados em função dos valores preditos para o DCF e (b) gráfico normal dos resíduos.



Fonte: Autora (2024).

Para validação do modelo, foi realizado também o teste de normalidade de Kolmogorov-Smirnov, conforme apresentado na Tabela 22.

Tabela 22 – Validação do modelo de $\text{Eff}_{\text{DCF}}(\%)$.

Modelo	Kolmogorov-Smirnov		R^2
	D_{CALC}	D_{TAB}	
Y_{DCF}	0,2400	0,3376	0,9343

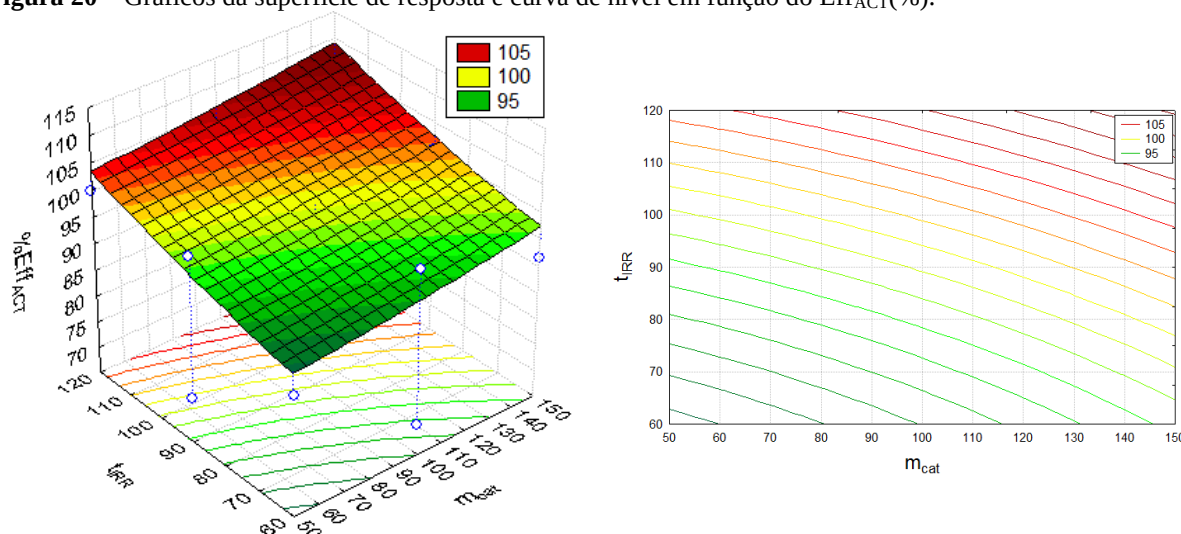
Fonte: Autora (2024).

Como o D calculado foi menor que o D tabelado, considerando o nível de significância de $\alpha = 0,05$, isso indica que os dados estão de acordo com a hipótese nula H_0 e não há evidências suficientes para rejeitá-la. Portanto, os resíduos seguem uma distribuição normal e o modelo é preditivo.

4.2.2.3 Análise de superfícies de resposta

Na Figura 20, foi ilustrada no eixo Z a variável de resposta ($\% \text{Eff}_{\text{ACT}}$) e no eixo X e Y as variáveis de interesse m_{cat} e t_{IRR} para o acetaminofeno, respectivamente. Para tanto, manteve-se a variável C_{FA} constante em seu menor valor, igual a 2 mg.L^{-1} .

Figura 20 – Gráficos da superfície de resposta e curva de nível em função do $\text{Eff}_{\text{ACT}}(\%)$.

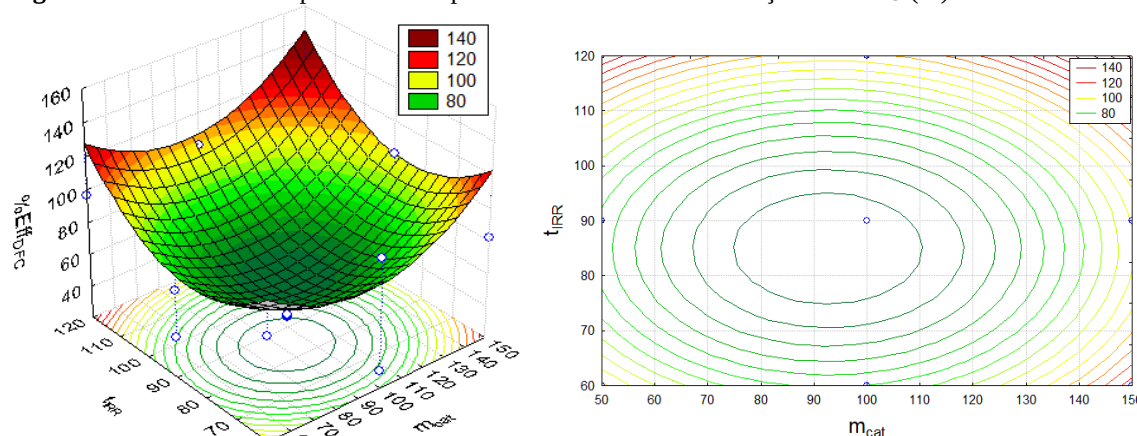


Fonte: Autora (2024).

Observa-se que para uma ampla faixa de tempo (t_{IRR}), ótimos resultados de $\% \text{Eff}_{\text{ACT}} (> 90\%)$ podem ser obtidos utilizando uma quantidade mínima de massa de fotocatalisador (m_{cat}). Para melhor visualização desses efeitos, nota-se que a faixa de cor amarela até a cor vermelha em um tom mais intenso representa a região do ponto ótimo de melhor rendimento, com $\% \text{Eff}_{\text{ACT}}$ próximo a 100%. Pode-se inferir também que existe uma transição suave das regiões verdes para as regiões amarelas e, finalmente, para a região vermelha, corroborando os dados de que o aumento simultâneo e gradual de m_{cat} e t_{IRR} promovem um aumento em $\% \text{Eff}_{\text{ACT}}$.

Na Figura 21, tem-se a análise de superfície de resposta e contorno para o diclofenaco, em que se empregaram as mesmas condições do acetaminofeno: no eixo Z a variável de resposta ($\% \text{Eff}_{\text{DCF}}$) e no eixo X e Y as variáveis de interesse m_{cat} e t_{IRR} , respectivamente. Para tanto, manteve-se a variável C_{FA} constante em seu menor valor, igual a 2 mg.L^{-1} .

Figura 21 – Gráficos da superfície de resposta e curva de nível em função do $\text{Eff}_{\text{DCF}}(\%)$.



Fonte: Autora (2024).

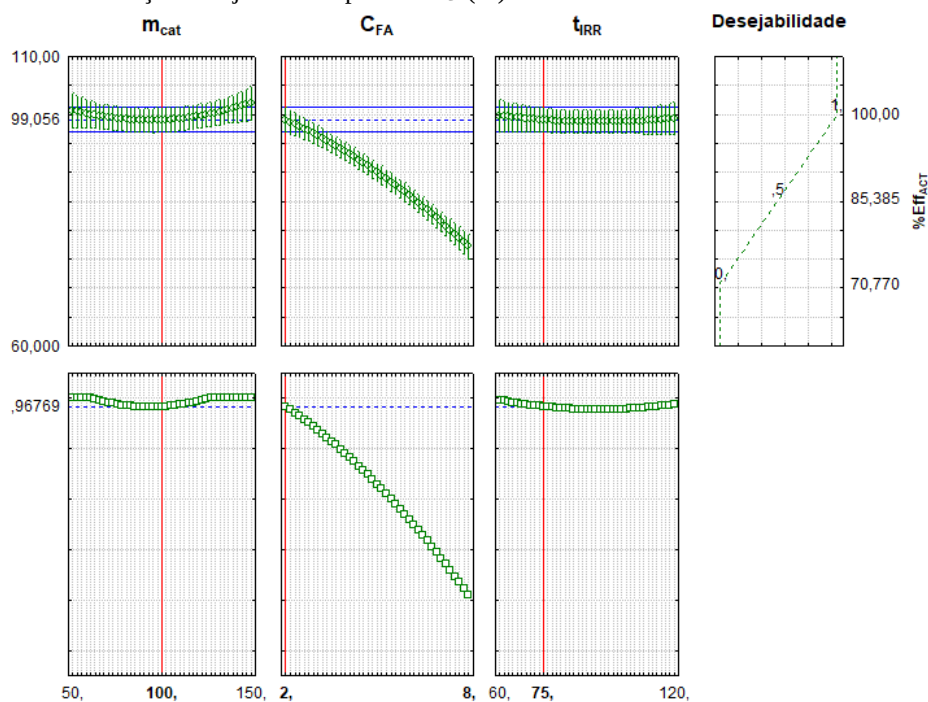
Neste caso, os pontos de melhores desempenhos estão localizados próximos às bordas, a partir da faixa verde em tom mais claro. Observa-se que tanto para pontos de máxima e mínima das variáveis em destaque, há um desempenho alto, sugerindo que se pode trabalhar com uma baixa massa de fotocatalisador em um período de tempo curto e os resultados serão favoráveis. A superfície é côncava, com um mínimo no centro e valores crescentes nas bordas, seguindo um padrão quadrático.

4.2.2.4 Análise da função desejabilidade

Avaliou-se a desejabilidade global utilizando-se um fator de grade de 40 pontos para cada resposta e expoentes s e t da função iguais a 1. Inicialmente, a resposta é convertida em uma função de desejabilidade particular que varia de 0 a 1. O valor desejável para a resposta é igual a 1 e o indesejável é igual a 0.

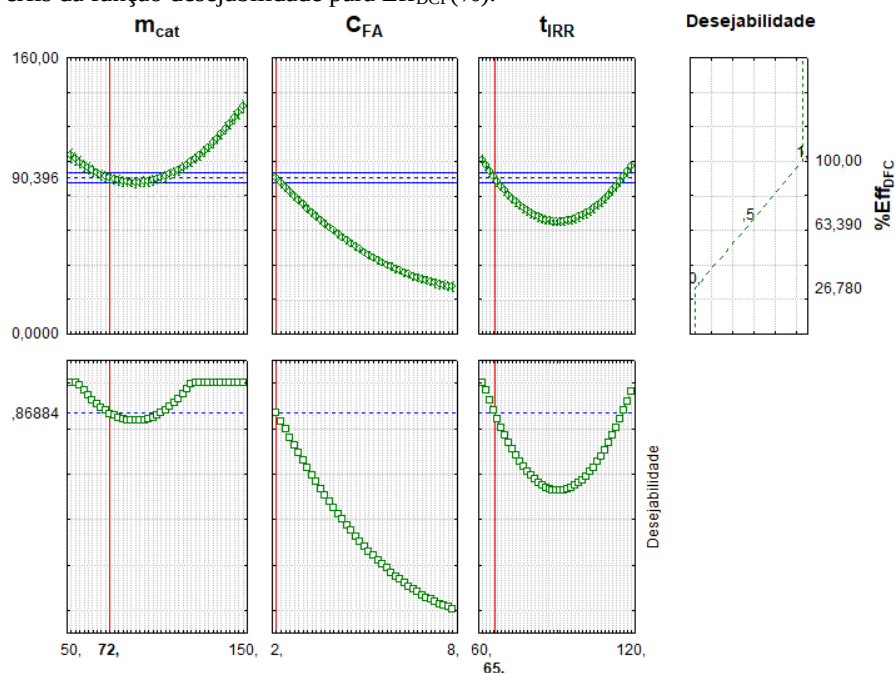
Nas Figuras 22 e 23, os resultados indicam que a otimização, dentro do domínio e das condições experimentais, ocorreu em conformidade com as discussões do tópico anterior.

Figura 22 – Perfis da função desejabilidade para $\text{Eff}_{\text{ACT}}(\%)$.



Fonte: Autora (2024).

Figura 23 – Perfis da função desejabilidade para $\text{Eff}_{\text{DCF}}(\%)$.



Fonte: Autora (2024).

As condições ótimas dentro do domínio experimental para o acetaminofeno são $m_{\text{cat}} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $C_{\text{FA}} = 2 \text{ mg.L}^{-1}$ e $t_{\text{IRR}} = 75$ minutos, resultando em $\text{Eff}_{\text{ACT}}(\%) = 99,05\%$ e com o valor de desejabilidade global igual a 0,9676. Para o diclofenaco sódico, as condições ótimas foram $m_{\text{cat}} = 72 \text{ mg.L}^{-1}$, $C_{\text{FA}} = 2 \text{ mg.L}^{-1}$ e $t_{\text{IRR}} = 65$ minutos, resultando em $\text{Eff}_{\text{DCF}}(\%) = 90,39\%$ e com o valor de desejabilidade global de 0,8688. Ambos os coeficientes de desejabilidade são considerados aceitáveis e excelentes (AKHNAZAROVA; KAFAROV, 1982). Estes resultados concordam com os apresentados na análise de superfícies de resposta.

De modo geral, pode-se inferir que os modelos propostos e as análises estatísticas foram conduzidos em conformidade com as condições estabelecidas no planejamento experimental Box-Behnken para os ensaios de fotocatalise com o fotocatalisador $\text{FTCu}_{1,5}$. Esses modelos demonstraram alta preditividade, ajustando de forma satisfatória os dados de degradação do acetaminofeno e do diclofenaco sódico. Os modelos apresentaram R^2 superiores a 0,9, indicando boa capacidade preditiva, e a análise de resíduos confirmou a normalidade e a adequação às hipóteses estatísticas. Além disso, a análise da função de desejabilidade revelou-se uma ferramenta eficaz para determinar o ponto ótimo de maximização da variável de resposta.

5 CONCLUSÃO

O método de fotodeposição demonstrou ser uma alternativa eficiente aos métodos tradicionais de dopagem de metais em TiO_2 . Os resultados das técnicas de caracterização confirmaram sua eficácia e mostraram consistência com dados disponíveis na literatura científica.

Os resultados de DRX evidenciaram o pico principal em $2\theta = 25,32^\circ$, referente ao plano (101) da fase cristalina anatásio. Esse polimorfo, reconhecido como a face termodinamicamente mais estável da anatásio em escala nanométrica, apresenta atividade fotocatalítica aprimorada. A análise de BET revelou que os materiais possuem diâmetro médio de poros de 14,52 nm, classificados como mesoporos. Além disso, conforme análise MEV, os grãos apresentaram morfologia disforme e superfície irregular, características atribuídas à presença dos metais utilizados no processo de fotodeposição. Por sua vez, a análise de FTIR identificou em todos os materiais sintetizados uma banda de estiramento O-H na região de $3700\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$, associada ao grupo funcional hidroxila, com uma banda específica em 3402 cm^{-1} .

Entre os fotocatalisadores sintetizados, o $\text{FTCu}_{1,5}$ destacou-se como a melhor opção para os ensaios de fotodegradação de fármacos e foi selecionado para os ensaios de fotocatalise com os fármacos. Essa escolha baseou-se em uma combinação de propriedades estruturais e químicas que lhe conferem um desempenho fotocatalítico superior.

As análises estatísticas realizadas para a proposição e validação do modelo, assim como para a determinação das condições ótimas de operação do processo, apresentaram resultados altamente satisfatórios. O modelo polinomial desenvolvido para descrever o comportamento de degradação dos dois fármacos revelou excelente capacidade de predição, com $R^2 > 0,9$.

A aplicação da função de desejabilidade permitiu a integração das múltiplas variáveis do processo, resultando na maximização da eficiência de degradação dos compostos alvo, com degradação acima de 90% para os dois fármacos. Os resultados indicaram que nos casos deste estudo, é possível obter uma redução substancial na quantidade de fotocatalisador empregado, quando combinada com um ajuste adequado no tempo de irradiação. Essa abordagem oferece uma estratégia viável para minimizar o consumo de materiais, reduzindo custos operacionais e impactos ambientais, sem comprometer a eficácia do tratamento.

No contexto do presente estudo, o processo de fotodeposição utilizado para a síntese do fotocatalisador mostrou-se altamente eficiente, permitindo a obtenção de materiais com propriedades fotocatalíticas otimizadas. O fotocatalisador desenvolvido demonstrou ser

particularmente promissor para aplicações em fotocatalise, dada sua capacidade de promover a degradação significativa dos fármacos em condições experimentais simples.

Portanto, os resultados obtidos neste trabalho não apenas confirmam o potencial do fotocatalisador produzido, mas também destacam a relevância de métodos estatísticos para otimizar processos e avaliar a viabilidade de tecnologias emergentes no tratamento de efluentes. Esses avanços reforçam a contribuição do estudo para o desenvolvimento de soluções mais eficientes e sustentáveis no enfrentamento de problemas ambientais.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados encontrados neste trabalho, algumas direções podem ser propostas para estudos futuros:

- a) Aprimorar as condições de síntese e modificação do fotocatalisador, avaliando variáveis significativas como temperatura, fluxo de ar, pH do meio e tipo de material dopante;
- b) Investigar variáveis adicionais que possam influenciar os resultados de fotocátalise obtidos, permitindo uma análise mais abrangente e robusta, como pH, tipo de fonte de luz, concentração do efluente e meio reacional composto;
- c) Realizar experimentos semelhantes em diferentes cenários, como a fotocátalise de outros contaminantes emergentes, a exemplo dos herbicidas ou outros fármacos, como hormônios e antibióticos;
- d) Realizar análises específicas para identificar a formação de produtos intermediários e a taxa de mineralização;
- e) Realizar análises de ecotoxicidade do efluente após os tratamentos aplicados para avaliar as eficácias dos mesmos;
- f) Realizar experimentos de recuperação e reuso do fotocatalisador ao longo de vários ciclos para verificar a eficiência fotocatalítica residual após cada uso e estimar a vida útil do material;
- g) Investigar alterações estruturais, químicas ou morfológicas no fotocatalisador após o reuso, por meio de técnicas como difratometria de raios-X (DRX), espectroscopia vibracional na região de infravermelho (IV) por Transformada de Fourier (FT-IR) ou microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Esses estudos não apenas complementaríamos os resultados apresentados, mas também forneceriam informações fundamentais para a implementação prática do processo de fotocátalise heterogênea em escala industrial, contribuindo para sua sustentabilidade e eficiência a longo prazo.

REFERÊNCIAS

- ACAYABA, Raphael D.'Anna *et al.* Occurrence of pesticides in waters from the largest sugar cane plantation region in the world. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 9824–9835, 2021. DOI: 10.1007/s11356-020-11428-1
- ACERO, Juan L. *et al.* Coupling of adsorption, coagulation, and ultrafiltration processes for the removal of emerging contaminants in a secondary effluent. **Chemical Engineering Journal**, v. 210, p. 1–8, 2012. DOI: 10.1016/j.cej.2012.08.043
- ACHILLEOS, Antigoni *et al.* Factors affecting diclofenac decomposition in water by UV-A/TiO₂ photocatalysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 161, n. 1–2, p. 53–59, 2010. DOI: 10.1016/j.cej.2010.04.020
- ADEYEYE, Christianah M.; LI, Pui-Kai. Diclofenac sodium. *In*: FLOREY, Klaus (ed.) **Analytical profiles of drug substances**. Academic Press, 1990. p. 123–144. (Vol. 19).
- AGRAWAL, Suneil; KHAZAENI, Babak. Acetaminophen toxicity. *In*: **Statpearls [Internet]**. Treasure Island (FL): StatPearls Publishing, 2024. PMID: 28722946
- AHMAD, Rizwan *et al.* Photocatalytic systems as an advanced environmental remediation: Recent developments, limitations and new avenues for applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 4, p. 4143–4164, 2016. DOI: 10.1016/j.jece.2016.09.009
- ALBAIDANI, K. *et al.* Structural, electronic and optical characteristics of TiO₂ and Cu-TiO₂ thin films produced by sol-gel spin coating. **Ceramics International**, v. 49, n. 22, p. 36265–36275, 2023. DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.08.309
- ALBUQUERQUE, Anjaina F. *et al.* Pesticides in Brazilian freshwaters: a critical review. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 18, n. 7, p. 779–787, 2016. DOI: 10.1039/c6em00268d
- ALJUBOURYA, Dheaa Al Deen Atallah *et al.* Comparative study of advanced oxidation processes to treat petroleum wastewater. **Hungarian Journal of Industry and Chemistry**, p. 97–101, 2015. DOI: 10.1515/hjic-2015-0016
- ALKIMIN, G. D. *et al.* Effects of diclofenac and salicylic acid exposure on *Lemna minor*: Is time a factor? **Environmental research**, v. 177, p. 108609, 2019. DOI: 10.1016/j.envres.2019.108609
- AL-MAMUN, M. R. *et al.* Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, p. 103248, 2019. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103248
- AL-TAWEEL, Saja S. *et al.* The influence of titanium dioxide nanofiller ratio on morphology and surface properties of TiO₂/chitosan nanocomposite. **Results in Physics**, v. 13, p. 102296, 2019. DOI: 10.1016/j.rinp.2019.102296

AMETA, Rakshit *et al.* Fenton and photo-Fenton processes. In: **Advanced oxidation processes for waste water treatment**. Academic Press, 2018. p. 49-87. DOI: 10.1016/B978-0-12-810499-6.00003-6

AN, Zixin; ZHU, Shilong; AN, Zesheng. Heterogeneous photocatalytic reversible deactivation radical polymerization. **Polymer Chemistry**, v. 12, n. 16, p. 2357–2373, 2021. DOI: 10.1039/d1py00130b

ARAÚJO, Karla Santos de *et al.* Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente & Água**, v. 11, p. 387-401, 2016. DOI: 10.4136/ambi-agua.1862

ARZATE, S. *et al.* Effect of residence time on micropollutant removal in WWTP secondary effluents by continuous solar photo-Fenton process in raceway pond reactors. **Chemical Engineering Journal**, v. 316, p. 1114–1121, 2017. DOI: 10.1016/j.cej.2017.01.089

ATZENI, Fabiola; MASALA, Ignazio Francesco; SARZI-PUTTINI, Piercarlo. A review of chronic musculoskeletal pain: central and peripheral effects of diclofenac. **Pain and therapy**, v. 7, p. 163–177, 2018.

AUGUGLIARO, Vincenzo *et al.* Heterogeneous photocatalysis and catalysis: An overview of their distinctive features. **Heterogeneous photocatalysis**, p. 1–24, 2019. DOI: 10.1016/b978-0-444-64015-4.00001-8

AUS DER BEEK, Tim *et al.* Pharmaceuticals in the environment—Global occurrences and perspectives. **Environmental toxicology and chemistry**, v. 35, n. 4, p. 823–835, 2016. DOI: 10.1002/etc.3339

AVAR, Péter *et al.* β -Estradiol and ethinyl-estradiol contamination in the rivers of the Carpathian Basin. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, p. 11630–11638, 2016. DOI: 10.1007/s11356-016-6276-2

ÁVILA, Cristina *et al.* Emerging organic contaminant removal in a full-scale hybrid constructed wetland system for wastewater treatment and reuse. **Ecological Engineering**, v. 80, p. 108-116, 2015. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2014.07.056

BACCHI, Simona *et al.* Clinical pharmacology of non-steroidal anti-inflammatory drugs: a review. **Anti-Inflammatory & Anti-Allergy Agents in Medicinal Chemistry (Formerly Current Medicinal Chemistry-Anti-Inflammatory and Anti-Allergy Agents)**, v. 11, n. 1, p. 52–64, 2012. DOI: 10.2174/187152312803476255

BAILEY, Edmund *et al.* Ibuprofen and/or paracetamol (acetaminophen) for pain relief after surgical removal of lower wisdom teeth. **Cochrane Database of Systematic Reviews**, n. 12, 2013. DOI: 10.1002/14651858.CD004624.pub2

BALAKRISHNA, Keshava *et al.* A review of the occurrence of pharmaceuticals and personal care products in Indian water bodies. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 137, p. 113-120, 2017. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2016.11.014

BARD, Allen J. Photoelectrochemistry. **Science**, v. 207, n. 4427, p. 139-144, 1980. DOI: 10.1126/science.207.4427.139

BARNARD, Amanda S.; ZAPOL, Peter. Predicting the energetics, phase stability, and morphology evolution of faceted and spherical anatase nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 48, p. 18435-18440, 2004.

BARRETT, Elliott P.; JOYNER, Leslie G.; HALENDA, Paul P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951. DOI: 10.1021/ja01145a126

BEHNAJADY, M. A.; MODIRSHAHLA, N.; HAMZAVI, R. Kinetic study on photocatalytic degradation of CI Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst. **Journal of hazardous materials**, v. 133, n. 1–3, p. 226–232, 2006. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.10.022

BHANDARI, Ramji K. *et al.* Effects of the environmental estrogenic contaminants bisphenol A and 17 α -ethinyl estradiol on sexual development and adult behaviors in aquatic wildlife species. **General and comparative endocrinology**, v. 214, p. 195–219, 2015. DOI: 10.1016/j.ygcen.2014.09.014

BHATIA, Vibhu; DHIR, Amit. Transition metal doped TiO₂ mediated photocatalytic degradation of anti-inflammatory drug under solar irradiations. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 4, n. 1, p. 1267-1273, 2016. DOI: 10.1016/j.jece.2016.01.032

BIBI, Sidra *et al.* Cu-doped mesoporous TiO₂ photocatalyst for efficient degradation of organic dye via visible light photocatalysis. **Chemosphere**, v. 339, p. 139583, 2023. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.139583

BILAL, Muhammad *et al.* Biocatalytic degradation/redefining “removal” fate of pharmaceutically active compounds and antibiotics in the aquatic environment. **Science of the Total Environment**, v. 691, p. 1190–1211, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.07.224

BIŃ, Andrzej K.; SOBERA-MADEJ, Sylwia. Comparison of the advanced oxidation processes (UV, UV/H₂O₂ and O₃) for the removal of antibiotic substances during wastewater treatment. **Ozone: science & engineering**, v. 34, n. 2, p. 136-139, 2012. DOI: 10.1080/01919512.2012.650130

BIRCH, G. F. *et al.* Emerging contaminants (pharmaceuticals, personal care products, a food additive and pesticides) in waters of Sydney estuary, Australia. **Marine pollution bulletin**, v. 97, n. 1-2, p. 56-66, 2015. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2015.06.038

BOCZKAJ, Grzegorz; FERNANDES, André. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. **Chemical engineering journal**, v. 320, p. 608-633, 2017. DOI: 10.1016/j.cej.2017.03.084

BOCZKAJ, Grzegorz; FERNANDES, André; MAKOŚ, Patrycja. Study of different advanced oxidation processes for wastewater treatment from petroleum bitumen production at basic pH. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 31, p. 8806-8814, 2017. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b01507

BOLTON, James R. et al. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric-and solar-driven systems (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 73, n. 4, p. 627-637, 2001. DOI: 10.1351/pac200173040627

BOLTON, James R. et al. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation processes. **Journal of advanced oxidation technologies**, v. 1, n. 1, p. 13-17, 1996. DOI: 10.1515/jaots-1996-0104

BORGES, M. E. *et al.* Supported photocatalyst for removal of emerging contaminants from wastewater in a continuous packed-bed photoreactor configuration. **Catalysts**, v. 5, n. 1, p. 77-87, 2015. DOI: 10.3390/catal5010077

BORGES, Rosivaldo S. *et al.* Avanços Químicos no planejamento e desenvolvimento de derivados do paracetamol. **Química Nova**, v. 41, p. 1167–1177, 2018.

BOTERO-COY, Ana Maria *et al.* An investigation into the occurrence and removal of pharmaceuticals in Colombian wastewater. **Science of the Total Environment**, v. 642, p. 842-853, 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.06.088

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. **Farmacopeia Brasileira. Volume II - Monografias**: Insumos Farmacêuticos e Especialidades. 6ª ed. [S. l.] Brasília. 2019. 1504 p.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Regional. Secretaria Nacional de Saneamento – SNS. **Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento – SNIS: Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos – 2017**. Brasília: SNS/MDR, 2019.

BRASLAVSKY, Silvia E. *et al.* Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011). **Pure and Applied Chemistry**, v. 83, n. 4, p. 931–1014, 2011. DOI: 10.1351/pac-rec-09-09-36

BRESCIA, E. A.; VASCONCELOS, W. L. Revisão teórica da interconectividade de materiais porosos hierárquicos - caracterização por adsorção física. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, Viçosa – MG, BR, v. 8, n. 1, p. 13502–01, 2022. DOI: 10.18540/jcecvl8iss1pp13502-01-15e

BRUNAUER, Stephen *et al.* On a theory of the van der Waals adsorption of gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, n. 7, p. 1723-1732, 1940. DOI: 10.1021/ja01864a025

BRUNTON, Laurence L.; HILAL-DANDAN, Randa; KNOLLMANN, Björn C. **As Bases Farmacológicas da Terapêutica de Goodman e Gilman**. 13ª ed. Porto Alegre: Artmed Editora, 2018.

BUENO, M. J. M. *et al.* Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: two years pilot survey monitoring. **Environmental Pollution**, v. 164, p. 267–273, 2012. DOI: 10.1016/j.envpol.2012.01.038

BUXTON, George V. *et al.* Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}-$ in Aqueous Solution. **Journal of physical and chemical reference data**, v. 17, n. 2, p. 513–886, 1988. DOI: 10.1063/1.555805

ÇAĞLAR YILMAZ, Hatice *et al.* Preparation and characterization of Co doped TiO₂ for efficient photocatalytic degradation of Ibuprofen. **Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry**, v. 8, n. 2, p. 553-566, 2021. DOI: 10.18596/jotcsa.855107

CALZA, Paola *et al.* Photocatalytic degradation study of diclofenac over aqueous TiO₂ suspensions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 67, n. 3-4, p. 197-205, 2006. DOI: 10.1016/j.apcatb.2006.04.02

CARMALIN, Sophia A.; LIMA, Eder C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 150, p. 1-17, 2018. DOI: DOI: 10.1016/j.ecoenv.2017.12.026

CARNEIRO, Joana T. *et al.* How phase composition influences optoelectronic and photocatalytic properties of TiO₂. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 5, p. 2211–2217, 2011. DOI: 10.1021/jp110190a

CARTAXO, Amanda da S. B. *et al.* Contaminantes emergentes presentes em águas destinadas ao consumo humano: ocorrência, implicações e tecnologias de tratamento. **Brazilian Journal of development**, v. 6, n. 8, p. 61814–61827, 2020. DOI: 10.34117/bjdv6n8-559

CEDRON, Vanessa P. *et al.* Acetaminophen affects the survivor, pigmentation and development of craniofacial structures in zebrafish (*Danio rerio*) embryos. **Biochemical Pharmacology**, v. 174, p. 113816, 2020. DOI: 10.1016/j.bcp.2020.113816

CHAPLIN, Brian P. Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 16, n. 6, p. 1182–1203, 2014. DOI: 10.1039/c3em00679d

CHATTERJEE, Debabrata; DASGUPTA, Shimanti. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 6, n. 2–3, p. 186–205, 2005. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2005.09.001

CHATURVEDI, Preeti *et al.* Prevalence and hazardous impact of pharmaceutical and personal care products and antibiotics in environment: A review on emerging contaminants. **Environmental Research**, v. 194, p. 110664, 2021. DOI: 10.1016/j.envres.2020.110664

CHAUKURA, Nhamo; MAMBA, Bhekhe B.; MISHRA, Shivani B. Porous materials for the sorption of emerging organic pollutants from aqueous systems: the case for conjugated microporous polymers. **Journal of water process engineering**, v. 16, p. 223-232, 2017. DOI: 10.1016/j.jwpe.2017.02.001

CHAVES, Marisa de Jesus Silva *et al.* Pharmaceuticals and personal care products in a Brazilian wetland of international importance: Occurrence and environmental risk assessment. **Science of the Total Environment**, v. 734, p. 139374, 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.139374

CHENG, Ning *et al.* Adsorption of emerging contaminants from water and wastewater by modified biochar: A review. **Environmental Pollution**, v. 273, p. 116448, 2021. DOI: 10.1016/j.envpol.2021.116448

CHERIF, Yassine *et al.* Facile Synthesis of Gram-Scale Mesoporous Ag/TiO₂ Photocatalysts for Pharmaceutical Water Pollutant Removal and Green Hydrogen Generation. **ACS omega**, v. 8, n. 1, p. 1249-1261, 2022. DOI: 10.1021/acsomega.2c06657

CHIEW, Angela L. *et al.* Hepatotoxicity in a child following an accidental overdose of liquid paracetamol. **Clinical toxicology**, v. 58, n. 11, p. 1063-1066, 2020. DOI: 10.1080/15563650.2020.1722150

CHO, J. H. *et al.* Enhanced ferromagnetism in Co-doped TiO₂ powders. **physica status solidi (b)**, v. 241, n. 7, p. 1537–1540, 2004. DOI: 10.1002/pssb.200304658

CHONG, Meng Nan *et al.* Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. **Water research**, v. 44, n. 10, p. 2997-3027, 2010. DOI: 10.1016/j.watres.2010.02.039

CHOO, Gyojin *et al.* Legacy and emerging persistent organic pollutants in the freshwater system: Relative distribution, contamination trends, and bioaccumulation. **Environment international**, v. 135, p. 105377, 2020. DOI: 10.1016/j.envint.2019.105377

CHOUDHURY, Biswajit; DEY, Munmun; CHOUDHURY, Amarjyoti. Defect generation, d-d transition, and band gap reduction in Cu-doped TiO₂ nanoparticles. **International Nano Letters**, v. 3, p. 1-8, 2013. DOI: 10.1186/2228-5326-3-25

CLEUVERS, Michael. Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. **Toxicology letters**, v. 142, n. 3, p. 185–194, 2003. DOI: 10.1016/S0378-4274(03)00068-7

CORREIA, João Vítor *et al.* Determinação das condições cromatográficas para a análise de diclofenaco, ibuprofeno e naproxeno em efluentes. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 6, p. 33624–33629, 2020.

COVINICH, L. G. *et al.* Advanced oxidation processes for wastewater treatment in the pulp and paper industry: a review. **American Journal of Environmental Engineering**, v. 4, n. 3, p. 56–70, 2014. DOI: 10.5923/j.ajee.20140403.03

DAHL, Michael; LIU, Yiding; YIN, Yadong. Composite titanium dioxide nanomaterials. **Chemical reviews**, v. 114, n. 19, p. 9853-9889, 2014. DOI: 10.1021/cr400634p

DAY, Richard O.; GRAHAM, Garry G. Non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs). **Bmj**, v. 346, 2013. DOI: 10.1136/bmj.f3195

DE SOUSA, Diana Nara Ribeiro *et al.* Spatio-temporal evaluation of emerging contaminants and their partitioning along a Brazilian watershed. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 4607-4620, 2018. DOI: 10.1007/s11356-017-0767-7

DENG, Yang; ZHAO, Renzun. Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. **Current Pollution Reports**, v. 1, p. 167–176, 2015. DOI: 10.1007/s40726-015-0015-z

DERRY, Sheena; MOORE, R. Andrew. Paracetamol (acetaminophen) with or without an antiemetic for acute migraine headaches in adults. **Cochrane database of systematic reviews**, n. 4, 2013. DOI: 10.1002/14651858.CD008040.pub3

DEY, Saptarshi; BANO, Farhat; MALIK, Anushree. Pharmaceuticals and personal care product (PPCP) contamination—a global discharge inventory. *In: Pharmaceuticals and personal care products: waste management and treatment technology*. Butterworth-Heinemann, 2019. p. 1–26.

DIAS, R. V. A. **Avaliação da ocorrência de microcontaminantes emergentes em sistemas de abastecimento de água e da atividade estrogênica do estinilestradiol**. 2014. Dissertação de Mestrado (Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

DOERFFLER, Wolfgang; HAUFFE, Karl. Heterogeneous photocatalysis I. The influence of oxidizing and reducing gases on the electrical conductivity of dark and illuminated zinc oxide surfaces. **Journal of Catalysis**, v. 3, n. 2, p. 156-170, 1964. DOI: 10.1016/0021-9517(64)90123-x

DORFMAN, Leon M.; ADAMS, Gerald E. **Reactivity of the hydroxyl radical in aqueous solutions**. Washington, DC: US Department of Commerce, National Bureau of Standards, 1973.

DORNE, J. L. *et al.* Recent advances in the risk assessment of melamine and cyanuric acid in animal feed. **Toxicology and applied pharmacology**, v. 270, n. 3, p. 218–229, 2013. DOI: 10.1016/j.taap.2012.01.012

DOUMMAR, Joanna; AOUN, Michel. Assessment of the origin and transport of four selected emerging micropollutants sucralose, Acesulfame-K, gemfibrozil, and iohexol in a karst spring during a multi-event spring response. **Journal of contaminant hydrology**, v. 215, p. 11–20, 2018. DOI: 10.1016/j.jconhyd.2018.06.003

DSIKOWITZKY, Larissa; SCHWARZBAUER, Jan. Industrial organic contaminants: identification, toxicity and fate in the environment. **Environmental Chemistry Letters**, v. 12, n. 3, p. 371–386, 2014. DOI: 10.1007/s10311-014-0467-1

DUARTE, Irina A. *et al.* Neuroactive pharmaceuticals in estuaries: occurrence and tissue-specific bioaccumulation in multiple fish species. **Environmental Pollution**, v. 316, p. 120531, 2023. DOI: 10.1016/j.envpol.2022.120531

DUPOUY, Eleonora; POPPING, Bert. Emerging contaminants. In: **Present Knowledge in Food Safety**. Academic Press, 2023. p. 267-269. DOI: 10.1016/B978-0-12-819470-6.00047-0

EBELE, Anekwe Jennifer *et al.* Occurrence, seasonal variation and human exposure to pharmaceuticals and personal care products in surface water, groundwater and drinking water in Lagos State, Nigeria. **Emerging Contaminants**, v. 6, p. 124–132, 2020. DOI: 10.1016/j.emcon.2020.02.004

EBELE, Anekwe Jennifer; ABDALLAH, Mohamed Abou-Elwafa; HARRAD, Stuart. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. **Emerging contaminants**, v. 3, n. 1, p. 1-16, 2017. DOI: 10.1016/j.emcon.2016.12.004

EL HADDAD, Mohammadine *et al.* Use of Fenton reagent as advanced oxidative process for removing textile dyes from aqueous solutions. **J Mater Environ Sci**, v. 5, n. 3, p. 667–674, 2014. ISSN: 2028-2508

EL MRAGUI, Abderrahim *et al.* Synthesis of Fe-and Co-doped TiO₂ with improved photocatalytic activity under visible irradiation toward carbamazepine degradation. **Materials**, v. 12, n. 23, p. 3874, 2019. DOI: 10.3390/ma12233874

EL-SHERBINY, Samya *et al.* Synthesis, characterization and application of TiO₂ nanopowders as special paper coating pigment. **Applied Nanoscience**, v. 4, p. 305–313, 2014. DOI: 10.1007/s13204-013-0196-y

ENNIS, Zandra Nymand *et al.* Acetaminophen for chronic pain: a systematic review on efficacy. **Basic & clinical pharmacology & toxicology**, v. 118, n. 3, p. 184-189, 2016. DOI: 10.1111/bcpt.12527

FAN, Zhenghua *et al.* Solvothermal synthesis of hierarchical TiO₂ nanostructures with tunable morphology and enhanced photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 360, p. 298–305, 2016. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.11.021

FAST, Sara Ann *et al.* A critical evaluation of advanced oxidation processes for emerging contaminants removal. **Environmental Processes**, v. 4, p. 283-302, 2017. DOI: 10.1007/s40710-017-0207-1

FATTA-KASSINOS, Despo; VASQUEZ, Marlen I.; KÜMMERER, Klaus. Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes—degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency. **Chemosphere**, v. 85, n. 5, p. 693–709, 2011. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.06.082

FENG, Shichao *et al.* Double-shelled plasmonic Ag-TiO₂ hollow spheres toward visible light-active photocatalytic conversion of CO₂ into solar fuel. **Appl Materials**, v. 3, n. 10, 2015. DOI: 10.1063/1.4930043

FENTON, Henry John Horstman. LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v. 65, p. 899-910, 1894. DOI: 10.1039/ct8946500899

FERNANDES, André *et al.* Synergistic effect of TiO₂ photocatalytic advanced oxidation processes in the treatment of refinery effluents. **Chemical Engineering Journal**, v. 391, p. 123488, 2020. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123488

FERNÁNDEZ, M. *et al.* Seasonal occurrence and removal of pharmaceutical products in municipal wastewaters. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 495–502, 2014. DOI: 10.1016/j.jece.2014.01.023

FRANÇA, Marcela D. **Degradação de paracetamol empregando tecnologia oxidativa avançada baseada em fotocatalise heterogênea usando irradiação artificial e solar**. 2011. Dissertação de Mestrado (Química). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG, 2011.

FRIEDMANN, Donia; MENDIVE, Cecilia; BAHNEMANN, Detlef. TiO₂ for water treatment: parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 3–4, p. 398–406, 2010. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.05.014

FRIEHS, Elsa *et al.* Toxicity, phototoxicity and biocidal activity of nanoparticles employed in photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 29, p. 1–28, 2016. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2016.09.001

FUJISHIMA, Akira; HONDA, Kenichi. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972. DOI: 10.1038/238037a0

GADIPELLY, Chandrakanth *et al.* Pharmaceutical industry wastewater: review of the technologies for water treatment and reuse. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 29, p. 11571–11592, 2014. DOI: 10.1021/ie501210j

GALUS, Michal *et al.* Chronic, low concentration exposure to pharmaceuticals impacts multiple organ systems in zebrafish. **Aquatic toxicology**, v. 132, p. 200–211, 2013. DOI: 10.1016/j.aquatox.2012.12.021

GALUS, Michal *et al.* Prostaglandins prevent acetaminophen induced embryo toxicity in zebrafish (*Danio rerio*). **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 80, p. 103463, 2020. DOI: 10.1016/j.etap.2020.103463

GASPERI, Johnny *et al.* Micropollutants in urban stormwater: occurrence, concentrations, and atmospheric contributions for a wide range of contaminants in three French catchments. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 8, p. 5267–5281, 2014. DOI: 10.1007/s11356-013-2396-0

GEISSEN, Violette *et al.* Emerging pollutants in the environment: a challenge for water resource management. **International soil and water conservation research**, v. 3, n. 1, p. 57–65, 2015. DOI: 10.1016/j.iswcr.2015.03.002

GENNARI, Fabiana C.; PASQUEVICH, Daniel M. Enhancing effect of iron chlorides on the anatase-rutile transition in titanium dioxide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 7, p. 1915–1921, 1999. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb02016.x

GILROY, Ève A. M. *et al.* Behaviour of pharmaceuticals in spiked lake sediments—effects and interactions with benthic invertebrates. **Chemosphere**, v. 86, n. 6, p. 578–584, 2012. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.10.022

GLAZE, W. H.; KANG, J.-W.; CHAPIN, D. H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. **Ozone: Science & Engineering**, v. 9, n. 4, 1987. DOI: 10.1080/01919518708552148

GOGOI, Anindita *et al.* Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: a review. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 6, p. 169-180, 2018. DOI: 10.1016/j.gsd.2017.12.009

GOMES, Inês B. *et al.* Emerging contaminants affect the microbiome of water systems—strategies for their mitigation. **NPJ Clean Water**, v. 3, n. 1, p. 39, 2020. DOI: 10.1038/s41545-020-00086-y

GROSSELI, Guilherme Martins. **Contaminantes emergentes em estações de tratamento de esgoto aeróbia e anaeróbia**. 2016. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016.

GUILOSKI, Izonete Cristina *et al.* Effects of environmentally relevant concentrations of the anti-inflammatory drug diclofenac in freshwater fish *Rhamdia quelen*. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 139, p. 291-300, 2017. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2017.01.053

HAMMAD, Ahmed *et al.* Photodeposition conditions of silver cocatalyst on titanium oxide photocatalyst directing product selectivity in photocatalytic reduction of carbon dioxide with water. **Catalysis Letters**, v. 150, p. 1081-1088, 2020. DOI: 10.1007/s10562-019-02997-z

HAN, Jie *et al.* Comparative photocatalytic degradation of estrone in water by ZnO and TiO₂ under artificial UVA and solar irradiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 213, p. 150-162, 2012. DOI: 10.1016/j.cej.2012.09.066

HASSAAN, Mohamed A.; EL NEMR, Ahmed. Advanced oxidation processes for textile wastewater treatment. **International Journal of Photochemistry and Photobiology**, v. 2, n. 3, p. 85-93, 2017. DOI: 10.11648/j.ijpp.20170203.13

HAWASH, Hamada B. *et al.* Occurrence and spatial distribution of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the aquatic environment, their characteristics, and adopted legislations. **Journal of Water Process Engineering**, v. 52, p. 103490, 2023. DOI: 10.1016/j.jwpe.2023.103490

HE, Zhenkai *et al.* Effects of suspended particulate matter from natural lakes in conjunction with coagulation to tetracycline removal from water. **Chemosphere**, v. 277, p. 130327, 2021. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.130327

HEJNA, Monika; KAPUŚCIŃSKA, Dominika; AKSMANN, Anna. Pharmaceuticals in the aquatic environment: A review on eco-toxicology and the remediation potential of algae. **International journal of environmental research and public health**, v. 19, n. 13, p. 7717, 2022. DOI: 10.3390/ijerph19137717

HENG, Zeng Wei *et al.* An overview of the recent advances of carbon quantum dots/metal oxides in the application of heterogeneous photocatalysis in photodegradation of pollutants towards visible-light and solar energy exploitation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 3, p. 105199, 2021. DOI: 10.1016/j.jece.2021.105199

HERNANDEZ-DEL CASTILLO, P. C.; RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, V. Efficient Visible Photocatalytic Degradation of 4-CP Herbicide Using Immobilized TiO₂: Ni on Glass Substrates. **Topics in Catalysis**, v. 65, n. 9–12, p. 1139–1148, 2022. DOI: 10.1007/s11244-022-01679-2

HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, Aracely; MEDINA-RAMÍREZ, Iliana. (Eds.) **Photocatalytic semiconductors: Synthesis, Characterization, and Environmental Applications**. 1. Ed. [S. l.]: Springe, 2015. DOI: 10.1007/978-3-319-10999-2 ISBN: 978-3-319-10999-2

HERRMANN, Jean-Marie. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis today**, v. 53, n. 1, p. 115-129, 1999. DOI: 10.1016/S0920-5861(99)00107-8

HINOJOSA-REYES, Mariana *et al.* Promotional effect of metal doping on nanostructured TiO₂ during the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol and naproxen sodium as pollutants. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 100, p. 130-139, 2019. DOI: 10.1016/j.mssp.2019.04.050

HOCHBERG, Marc C. *et al.* American College of Rheumatology 2012 recommendations for the use of nonpharmacologic and pharmacologic therapies in osteoarthritis of the hand, hip, and knee. **Arthritis care & research**, v. 64, n. 4, p. 465–474, 2012. DOI: 10.1002/acr.21596

HODGES, Brenna C.; CATES, Ezra L.; KIM, Jae-Hong. Challenges and prospects of advanced oxidation water treatment processes using catalytic nanomaterials. **Nature nanotechnology**, v. 13, n. 8, p. 642–650, 2018. DOI: 10.1038/s41565-018-0216-x

HOEGER, Birgit *et al.* Water-borne diclofenac affects kidney and gill integrity and selected immune parameters in brown trout (*Salmo trutta* f. *fario*). **Aquatic toxicology**, v. 75, n. 1, p. 53-64, 2005. DOI: 10.1016/j.aquatox.2005.07.006

HOQUE, Md Ariful; GUZMAN, Marcelo I. Photocatalytic activity: experimental features to report in heterogeneous photocatalysis. **Materials**, v. 11, n. 10, p. 1990, 2018. DOI: 10.3390/ma11101990

HUANG, Liwen *et al.* Facile and large-scale preparation of N doped TiO₂ photocatalyst with high visible light photocatalytic activity. **Materials Letters**, v. 209, p. 585-588, 2017. DOI: 10.1016/j.matlet.2017.08.092

HUNT, John P.; TAUBE, Henry. The photochemical decomposition of hydrogen peroxide. Quantum yields, tracer and fractionation effects. **Journal of the American Chemical Society**, v. 74, n. 23, p. 5999-6002, 1952. DOI: 10.1021/ja01143a052

IBHADON, Alex Omo; FITZPATRICK, Paul. Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications. **Catalysts**, v. 3, n. 1, p. 189-218, 2013. DOI: 10.3390/catal3010189

IERVOLINO, Giuseppina *et al.* Limitations and prospects for wastewater treatment by UV and visible-light-active heterogeneous photocatalysis: a critical review. In: MUÑOZ-BATISTA, M.; NAVARRETE MUÑOZ, A.; LUQUE, R. (eds.) **Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances**. Cham: Springer, 2020. p. 225–264. (Topics in Current Chemistry Collections). DOI: 10.1007/978-3-030-49492-6_7

IERVOLINO, Giuseppina; VAIANO, Vincenzo; RIZZO, Luigi. Visible light active Fe-doped TiO₂ for the oxidation of arsenite to arsenate in drinking water. **Chemical Engineering Transactions**, v. 70, p. 1573-1578, 2018. DOI: 10.3303/cet1870263

IJAZ, Mohsin; ZAFAR, Maria. Titanium dioxide nanostructures as efficient photocatalyst: Progress, challenges and perspective. **International Journal of Energy Research**, v. 45, n. 3, p. 3569–3589, 2021. DOI: 10.1002/er.6079

IQBAL, Mehreen *et al.* Legacy and emerging flame retardants (FRs) in the freshwater ecosystem: A review. **Environmental research**, v. 152, p. 26–42, 2017. DOI: 10.1016/j.envres.2016.09.024

JALLOULI, Nabil *et al.* Heterogeneous photocatalytic degradation of ibuprofen in ultrapure water, municipal and pharmaceutical industry wastewaters using a TiO₂/UV-LED system. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 976–984, 2018. DOI: 10.1016/j.cej.2017.10.045

JENA, Anirudha *et al.* Microwave assisted synthesis of nanostructured titanium dioxide with high photocatalytic activity. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 49, n. 20, p. 9636–9643, 2010. DOI: 10.1021/ie101226b

Jl, Jing *et al.* Anaerobic membrane bioreactors for treatment of emerging contaminants: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 270, p. 110913, 2020. DOI: 10.1016/j.jenvman.2020.110913

Jl, Kyunghye *et al.* Effects of non-steroidal anti-inflammatory drugs on hormones and genes of the hypothalamic-pituitary-gonad axis, and reproduction of zebrafish. **Journal of hazardous materials**, v. 254, p. 242-251, 2013. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.03.036

JIA, Zhe *et al.* Photocatalytic degradation and absorption kinetics of cibacron brilliant yellow 3G-P by nanosized ZnO catalyst under simulated solar light. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 60, p. 267-274, 2016. DOI: 10.1016/j.jtice.2015.10.012

JOHN, Anu K.; PALATY, Shiny; SHARMA, Sreekala S. Greener approach towards the synthesis of titanium dioxide nanostructures with exposed {001} facets for enhanced visible light photodegradation of organic pollutants. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31, p. 20868–20882, 2020. DOI: 10.1007/s10854-020-04602-1

JOHN, Prasenna et al. Enhanced photocatalytic performance of visible light driven TiO₂/g-C₃N₄ for degradation of diclofenac in aqueous solution. **Environmental Technology & Innovation**, v. 22, p. 101412, 2021. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2009.04.052

JOSEPH, Collin G. *et al.* Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: a short review. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 16, n. 5, p. 583–589, 2009. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2009.02.002

JUNIOR, E. J. A. G. *et al.* Validação de método analítico para a quantificação de paracetamol em solução oral por espectrofotometria no UV. **Rev Virtual Quim**, v. 9, n. 4, p. 1747-59, 2017. DOI: 10.21577/1984-6835.20170101

KAHL, Stefanie *et al.* Emerging biodegradation of the previously persistent artificial sweetener acesulfame in biological wastewater treatment. **Environmental science & technology**, v. 52, n. 5, p. 2717-2725, 2018. DOI: 10.1021/acs.est.7b05619

KANAKARAJU, Devagi; GLASS, Beverley D.; OELGEMÖLLER, Michael. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. **Journal of environmental management**, v. 219, p. 189-207, 2018. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.04.103

KAO, C. M. *et al.* Application of potassium permanganate as an oxidant for in situ oxidation of trichloroethylene-contaminated groundwater: a laboratory and kinetics study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, n. 3, p. 919-927, 2008. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.09.116

KARLSSON, Maja V. *et al.* Novel approach for characterizing pH-dependent uptake of ionizable chemicals in aquatic organisms. **Environmental science & technology**, v. 51, n. 12, p. 6965-6971, 2017. DOI: 10.1021/acs.est.7b01265

KATSUMATA, Caroline Pereira. **Degradação de fármacos em meio aquoso por meio de fotólise e peroxidação fotoassistida**. 2014. 118 f. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2018.

KAYODE-AFOLAYAN, Shola D.; AHUEKWE, Eze F.; NWINYI, Obinna C. Impacts of pharmaceutical effluents on aquatic ecosystems. **Scientific African**, v. 17, 2022. DOI: 10.1016/j.sciaf.2022.e01288.

KHALILZADEH, Alireza; FATEMI, Shohreh. Spouted bed reactor for VOC removal by modified nano-TiO₂ photocatalytic particles. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 115, p. 241-250, 2016. DOI: 10.1016/j.cherd.2016.10.004

KHASAWNEH, Omar Fawzi Suleiman; PALANIANDY, Puganeshwary. Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 150, p. 532-556, 2021. DOI: 10.1016/j.psep.2021.04.045

KHASAWNEH, Omar Fawzi Suleiman et al. Removal of acetaminophen using Fe₂O₃-TiO₂ nanocomposites by photocatalysis under simulated solar irradiation: optimization study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 104921, 2021. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104921

KHASKHELI, Abdul Rauf *et al.* Simpler and faster spectrophotometric determination of diclofenac sodium in tablets, serum and urine samples. **Pakistan Journal of Analytical and Environmental Chemistry**, v. 10, n. 1-2, p. 53-58, 2009. DOI: 10.1016/j.farmac.2005.05.011

KHEZAMI, Farah *et al.* Occurrence of contaminants of emerging concern and pesticides and relative risk assessment in Tunisian groundwater. **Science of the Total Environment**, v. 906, p. 167319, 2024. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.167319

KINCL, M.; TURK, S.; VREČER, F. Application of experimental design methodology in development and optimization of drug release method. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 291, n. 1–2, p. 39–49, 2005. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2004.07.041

KISCH, Horst. Semiconductor photocatalysis—mechanistic and synthetic aspects. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 52, n. 3, p. 812-847, 2013. DOI: 10.1002/anie.201201200

KOCK, A. *et al.* Emerging challenges of the impacts of pharmaceuticals on aquatic ecosystems: A diatom perspective. **Science of the Total Environment**, v. 878, p. 162939, 2023. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.162939

KOE, Weng Shin *et al.* An overview of photocatalytic degradation: photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 3, p. 2522-2565, 2020. DOI: 10.1007/s11356-019-07193-5

KOERICH, Pamela *et al.* Determinação de contaminantes emergentes no rio lontra (salto do lontra–paraná). **Biodiversidade**, v. 20, n. 1, 2021.

KOŁODZIEJSKA, Justyna; KOŁODZIEJCZYK, Michał. Diclofenac in the treatment of pain in patients with rheumatic diseases. **Reumatologia/Rheumatology**, v. 56, n. 3, p. 174–183, 2018.

KONSTANTINOU, Ioannis K.; ALBANIS, Triantafyllos A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, n. 1, p. 1-14, 2004. DOI: 10.1016/j.apcatb.2003.11.010

KOU, Jiahui *et al.* Selectivity enhancement in heterogeneous photocatalytic transformations. **Chemical reviews**, v. 117, n. 3, p. 1445-1514, 2017. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00396

KRZEMIŃSKA, Dorota; NECZAJ, Ewa; BOROWSKI, Gabriel. Advanced oxidation processes for food industrial wastewater decontamination. **Journal of Ecological Engineering**, v. 16, n. 2, 2015. DOI: 10.12911/22998993/1858

KUMAGAI, Hiromu; TAMAKI, Yusuke; ISHITANI, Osamu. Photocatalytic systems for CO₂ reduction: metal-complex photocatalysts and their hybrids with photofunctional solid materials. **Accounts of Chemical Research**, v. 55, n. 7, p. 978-990, 2022. DOI: 10.1021/acs.accounts.1C00705

- KUMAR, Manish *et al.* Vulnerability of urban waters to emerging contaminants in India and Sri Lanka: resilience framework and strategy. **APN Science Bulletin**, 2019. DOI : 10.30852/sb.2019.799
- KUMARI, M. L. A. *et al.* Mechanochemical synthesis of ternary heterojunctions TiO₂ (A)/TiO₂ (R)/ZnO and TiO₂ (A)/TiO₂ (R)/SnO₂ for effective charge separation in semiconductor photocatalysis: A comparative study. **Environmental Research**, v. 203, p. 111841, 2022. DOI: 10.1016/j.envres.2021.111841
- KÜMMERER, Klaus (ed.). **Pharmaceuticals in the environment: sources, fate, effects and risks**. 3. ed. [S. l.]: Springer, 2008. DOI: 10.1007/978-3-540-74664-5 ISBN: 978-3-540-74664-5
- KUSUHARA, Hiroyuki; SUGIYAMA, Yuichi. In vitro-in vivo extrapolation of transporter-mediated clearance in the liver and kidney. **Drug metabolism and pharmacokinetics**, v. 24, n. 1, p. 37-52, 2009. DOI: 10.2133/dmpk.24.37
- LA ROSA-TORO, A. *et al.* Preparation and characterization of copper-doped cobalt oxide electrodes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 47, p. 24021-24029, 2006. DOI: 10.1021/jp0642903
- LAINI, Alex *et al.* Herbicide contamination and dispersion pattern in lowland springs. **Science of the total environment**, v. 438, p. 312-318, 2012. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.08.080
- LAKOWICZ, J. R. **Principles of fluorescence spectroscopy**. University of Maryland School of Medicine Baltimore, 960 p., 2006. ISBN: 0-387-31278-1
- LÁNG, Júlia; KÓHIDAI, László. Effects of the aquatic contaminant human pharmaceuticals and their mixtures on the proliferation and migratory responses of the bioindicator freshwater ciliate Tetrahymena. **Chemosphere**, v. 89, n. 5, p. 592-601, 2012. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.05.058
- LAPWORTH, D. J. *et al.* Emerging organic contaminants in groundwater: a review of sources, fate and occurrence. **Environmental pollution**, v. 163, p. 287-303, 2012. DOI: /10.1016/j.envpol.2011.12.034
- LARA-PÉREZ, C. *et al.* Photocatalytic degradation of diclofenac sodium salt: adsorption and reaction kinetic studies. **Environmental Earth Sciences**, v. 79, n. 11, p. 277, 2020. DOI: 10.1007/s12665-020-09017-z
- LASSOUE, Mohamed Saber *et al.* Synthesis and characterization of Co-doped nano-TiO₂ through co-precipitation method for photocatalytic activity. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, p. 8914-8922, 2018. DOI: 10.1007/s10854-018-8910-x
- LECOMTE, Sylvain *et al.* Emerging estrogenic pollutants in the aquatic environment and breast cancer. **Genes**, v. 8, n. 9, p. 229, 2017. DOI: 10.3390/genes8090229

LEE, Chang Hyo; RHEE, Seung Woo; CHOI, Hyung Wook. Preparation of TiO₂ nanotube/nanoparticle composite particles and their applications in dye-sensitized solar cells. **Nanoscale research letters**, v. 7, p. 1-5, 2012. DOI: 10.1186/1556-276X-7-48

LEE, Chee Mei; PALANIANDY, Pugeseshwary; DAHLAN, Irvan. Pharmaceutical residues in aquatic environment and water remediation by TiO₂ heterogeneous photocatalysis: a review. **Environmental Earth Sciences**, v. 76, p. 1-19, 2017. DOI: 10.1007/s12665-017-6924-y

LEGRINI, Oliveros; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical reviews**, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993. DOI: 10.1021/cr00018a003

LETTIERI, Stefano *et al.* Charge carrier processes and optical properties in TiO₂ and TiO₂-based heterojunction photocatalysts: A review. **Materials**, v. 14, n. 7, p. 1645, 2021. DOI: 10.3390/ma14071645

LI, Kan; PENG, Bosi; PENG, Tianyou. Recent advances in heterogeneous photocatalytic CO₂ conversion to solar fuels. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 11, p. 7485-7527, 2016. DOI: 10.1021/acscatal.6b02089

LI, Na *et al.* Removal of antibiotic resistance genes from wastewater treatment plant effluent by coagulation. **Water research**, v. 111, p. 204-212, 2017. DOI: 10.1016/j.watres.2017.01.010

LI, Ruixiang; LI, Tian; ZHOU, Qixing. Impact of titanium dioxide (TiO₂) modification on its application to pollution treatment—a review. **Catalysts**, v. 10, n. 7, p. 804, 2020. DOI: 10.3390/catal10070804

LI, Wai Chin. Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. **Environmental pollution**, v. 187, p. 193-201, 2014. DOI: 10.1016/j.envpol.2014.01.015

LIMA, Diego Roberto Sousa *et al.* Fármacos e desreguladores endócrinos em águas brasileiras: ocorrência e técnicas de remoção. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, p. 1043-1054, 2017. DOI: 10.1590/S1413-41522017165207

LIONBERGER, David R.; BRENNAN, Michael J. Topical nonsteroidal anti-inflammatory drugs for the treatment of pain due to soft tissue injury: diclofenac epolamine topical patch. **Journal of pain research**, p. 223-233, 2010. DOI: 10.2147/jpr.s13238

LIU, Tong-xu; LI, Xiang-zhong; LI, Fang-bai. Enhanced photocatalytic activity of Ce³⁺-TiO₂ hydrosols in aqueous and gaseous phases. **Chemical engineering journal**, v. 157, n. 2-3, p. 475-482, 2010. DOI: 10.1016/j.cej.2009.12.010

LIU, Wu-Jun *et al.* Composite Fe₂O₃ and ZrO₂/Al₂O₃ photocatalyst: preparation, characterization, and studies on the photocatalytic activity and chemical stability. **Chemical Engineering Journal**, v. 180, p. 9-18, 2012. DOI: 10.1016/j.cej.2011.10.085

LOPEZ, Francisco J. *et al.* Removal efficiency for emerging contaminants in a WWTP from Madrid (Spain) after secondary and tertiary treatment and environmental impact on the Manzanares River. **Science of the Total Environment**, v. 812, p. 152567, 2022. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.152567

LOURES, Carla C. A. *et al.* Advanced oxidative degradation processes: fundamentals and applications. **International Review of Chemical Engineering**, v. 5, n. 2, p. 102-120, 2013. ISSN: 2035-1755

LOWELL, S.; SHIELDS, Joan E. **Powder Surface Area and Porosity**. 2 ed. New York: Chapman and Hall Ltd., 1984. 234 p. DOI: 10.1007/978-94-009-5562-2 ISBN: 9780412252402

LUO, Yunlong *et al.* A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the total environment**, v. 473, p. 619-641, 2014. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.12.065

MALAKOOTIAN, M. *et al.* Photocatalytic degradation of metronidazole from aquatic solution by TiO₂-doped Fe³⁺ nano-photocatalyst. **International journal of environmental science and technology**, v. 16, p. 4275–4284, 2019. DOI: 10.1007/s13762-018-1836-2

MANSOUR, S. A.; FARHA, A. H.; KOTKATA, M. F. Sol–Gel Synthesized Co-Doped Anatase TiO₂ Nanoparticles: Structural, Optical, and Magnetic Characterization. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 29, p. 1375-1382, 2019. DOI: 10.1007/s10904-019-01102-6

MARCELINO, Rafaela Brito Portela. **Aplicação de Processos Oxidativos Avançados para o tratamento de efluente da produção de antibióticos**. 2014. 137 f. Dissertação de Mestrado (Saneamento) — Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

MARIANO, Jose F. M. L. *et al.* Structural and magnetic properties of P25 TiO₂ nanoparticles doped by Co. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 501, p. 166442, 2020. DOI: 10.1016/j.jmmm.2020.166442

MARTINELLO, Thiago. **Desenvolvimento de comprimidos de paracetamol de 500mg fabricados por compressão direta utilizando o planejamento estatístico de mistura**. 2005. 134 f. Dissertação de Mestrado (Produção e Controle Farmacêuticos) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

MARUYA, Keith A. *et al.* The Mussel Watch California pilot study on contaminants of emerging concern (CECs): synthesis and next steps. **Marine pollution bulletin**, v. 81, n. 2, p. 355-363, 2014. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2013.04.023

MCGETTIGAN, Patricia; HENRY, David. Use of non-steroidal anti-inflammatory drugs that elevate cardiovascular risk: an examination of sales and essential medicines lists in low-, middle-, and high-income countries. **PLoS medicine**, v. 10, n. 2, p. e1001388, 2013. DOI: 10.1371/journal.pmed.1001388

MELO-GUIMARÃES, Anemir *et al.* Removal and fate of emerging contaminants combining biological, flocculation and membrane treatments. **Water science and technology**, v. 67, n. 4, p. 877-885, 2013. DOI: 10.2166/wst.2012.640

MENASSE, R. *et al.* Pharmacological properties of diclofenac sodium and its metabolites. **Scandinavian Journal of Rheumatology**, v. 7, n. sup22, p. 5–16, 1978. DOI: 10.3109/03009747809097211

MÉNDEZ-ARRIAGA, Fabiola; ESPLUGAS, Santiago; GIMÉNEZ, Jaime. Photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with TiO₂ and simulated solar irradiation. **Water research**, v. 42, n. 3, p. 585-594, 2008. DOI: 10.1016/j.watres.2007.08.002

MERENYI, Gabor *et al.* Reaction of ozone with hydrogen peroxide (peroxone process): a revision of current mechanistic concepts based on thermokinetic and quantum-chemical considerations. **Environmental science & technology**, v. 44, n. 9, p. 3505-3507, 2010. DOI: 10.1021/es100277d

METOLINA, P. **Degradação do antibiótico bacitracina zíncica em meio aquoso através de processos oxidativos avançados**. 2018. 197 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

MICHAEL, Pippa J.; OWEN, Mechelle J.; POWLES, Stephen B. Herbicide-resistant weed seeds contaminate grain sown in the Western Australian grainbelt. **Weed Science**, v. 58, n. 4, p. 466-472, 2010. DOI: 10.1614/ws-d-09-00082.1

MIKLOS, David B. *et al.* Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment—A critical review. **Water research**, v. 139, p. 118-131, 2018. DOI: 10.1016/j.watres.2018.03.042

MILLER, Thomas H. *et al.* A review of the pharmaceutical exposome in aquatic fauna. **Environmental Pollution**, v. 239, p. 129-146, 2018. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.04.012

MILLER, Thomas H. *et al.* Pharmaceuticals in the freshwater invertebrate, *Gammarus pulex*, determined using pulverised liquid extraction, solid phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Science of the Total Environment**, v. 511, p. 153-160, 2015. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.12.034

MIRZAEI, Roya *et al.* Occurrence and fate of most prescribed antibiotics in different water environments of Tehran, Iran. **Science of the total environment**, v. 619, p. 446-459, 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.07.272

MOCTEZUMA, Edgar *et al.* Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism. **Journal of hazardous materials**, v. 243, p. 130-138, 2012. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.10.010

MOLINARI, Alessandra *et al.* Degradation of emerging concern contaminants in water by heterogeneous photocatalysis with Na₄W₁₀O₃₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 203, p. 9-17, 2017. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.09.031

MOLNÁR, Árpád. Efficient, selective, and recyclable palladium catalysts in carbon– carbon coupling reactions. **Chemical reviews**, v. 111, n. 3, p. 2251-2320, 2011. DOI: 10.1021/cr100355b

MONTAGNER, Cassiana C.; VIDAL, Cristiane; ACAYABA, Raphael D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, p. 1094-1110, 2017. DOI: 10.21577/0100-4042.20170091

MONTES-GRAJALES, Diana; FENNIX-AGUDELO, Mary; MIRANDA-CASTRO, Wendy. Occurrence of personal care products as emerging chemicals of concern in water resources: A review. **Science of the Total Environment**, v. 595, p. 601-614, 2017. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.03.286

MOREIRA, Ailton José; CAMPOS, Lilian Oliveira; FRESCHI, Gian Paulo Giovanni. Aplicação da lâmpada de descarga de mercúrio sem eletrodo para degradação do paracetamol. **Acta Brasiliensis**, v. 2, n. 3, p. 100-105, 2018. DOI: 10.22571/2526-4338110

MORIN-CRINI, Nadia *et al.* Worldwide cases of water pollution by emerging contaminants: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 20, n. 4, p. 2311-2338, 2022. DOI: 10.1007/s10311-022-01447-4

MOZIA, Sylwia. Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review. **Separation and purification technology**, v. 73, n. 2, p. 71-91, 2010. DOI: 10.1016/j.seppur.2010.03.021

MOZIA, Sylwia; TOMASZEWSKA, Maria; MORAWSKI, Antoni W. Photocatalytic degradation of azo-dye Acid Red 18. **Desalination**, v. 185, n. 1-3, p. 449-456, 2005. DOI: 10.1016/j.desal.2005.04.050

MÜLLER, Alexander *et al.* Identification of ozonation by-products of 4-and 5-methyl-1H-benzotriazole during the treatment of surface water to drinking water. **Water research**, v. 46, n. 3, p. 679-690, 2012. DOI: 10.1016/j.watres.2011.11.033

NAIDU, Ravi *et al.* Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management. **Chemosphere**, v. 154, p. 350-357, 2016. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.03.068

NAKAYAMA, S. *et al.* Improved ozonation in aqueous systems. **Ozone: Science & Engineering**, v. 1, n. 2, 119–131, 1979. DOI: 10.1080/01919517908550839

NAM, Seung-Woo *et al.* Occurrence and removal of selected micropollutants in a water treatment plant. **Chemosphere**, v. 95, p. 156-165, 2014. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.08.055

NASR, Maryline *et al.* Recent progress on titanium dioxide nanomaterials for photocatalytic applications. **ChemSusChem**, v. 11, n. 18, p. 3023–3047, 2018. DOI: 10.1002/cssc.201800874

NEYENS, E.; BAEYENS, JJJoHm. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous materials**, v. 98, n. 1-3, p. 33-50, 2003. DOI: 10.1016/s0304-3894(02)00282-0

NGUYEN THI THU, Trang *et al.* Synthesis, characterisation, and effect of pH on degradation of dyes of copper-doped TiO₂. **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 11, n. 3, p. 226–238, 2016. DOI: 10.1080/17458080.2015.1053541

NGUYEN, Luong N. *et al.* Removal of pharmaceuticals, steroid hormones, phytoestrogens, UV-filters, industrial chemicals and pesticides by *Trametes versicolor*: role of biosorption and biodegradation. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 88, p. 169-175, 2014. DOI: 10.1016/j.ibiod.2013.12.017

NOGUERA-OVIEDO, Katia; AGA, Diana S. Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment. **Journal of hazardous materials**, v. 316, p. 242-251, 2016. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.04.058

OHTANI, Bunsho. Titania photocatalysis beyond recombination: A critical review. **Catalysts**, v. 3, n. 4, p. 942-953, 2013. DOI: 10.3390/catal3040942

OLATUNDE, Olalekan C.; KUVAREGA, Alex T.; ONWUDIWE, Damian C. Photo enhanced degradation of contaminants of emerging concern in waste water. **Emerging Contaminants**, v. 6, p. 283-302, 2020. DOI: 10.1016/j.emcon.2020.07.006

OLLER, Isabel; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, JAb. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review. **Science of the total environment**, v. 409, n. 20, p. 4141-4166, 2011. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2010.08.061

OLMEZ-HANCI, Tugba; ARSLAN-ALATON, Idil; BASAR, Gulcan. Multivariate analysis of anionic, cationic and nonionic textile surfactant degradation with the H₂O₂/UV-C process by using the capabilities of response surface methodology. **Journal of hazardous materials**, v. 185, n. 1, p. 193-203, 2011. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.09.018

OPPENLÄNDER, Thomas. **Photochemical purification of water and air: advanced oxidation processes (AOPs)-principles, reaction mechanisms, reactor concepts**. John Wiley & Sons, 383 p., 2007. ISBN 3-527-30563-7

OULEBSIR, Aimad *et al.* Treatment of artificial pharmaceutical wastewater containing amoxicillin by a sequential electrocoagulation with calcium salt followed by nanofiltration. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 6, p. 104597, 2020. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104597

PAL, Amrita *et al.* Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle. **Environment international**, v. 71, p. 46-62, 2014. DOI: 10.1016/j.envint.2014.05.025

PANG, Yean Ling; ABDULLAH, Ahmad Zuhairi; BHATIA, Subhash. Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater. **Desalination**, v. 277, n. 1-3, p. 1-14, 2011. DOI: 10.1016/j.desal.2011.04.049

PARK, Hyunwoong *et al.* Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 15, p. 1-20, 2013. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.10.001

PARRA-SALDIVAR, R. *et al.* Sources of Pharmaceuticals in Water. In: PÉREZ SOLNOSA, S. *et al.* (eds.) **Interaction and Fate of Pharmaceuticals in Soil-Crop Systems**. [S. l.]: Springer, 2020. v. 103. (The Handbook of Environmental Chemistry).

PEYTON, Gary R. *et al.* Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 1. General principles and oxidation of tetrachloroethylene. **Environmental Science & Technology**, v. 16, n. 8, p. 448-453, 1982. DOI: 10.1021/es00102a004

PIVETTA, Glaucia G.; GASTALDINI, Maria do C. C. Presence of emerging contaminants in urban water bodies in southern Brazil. **Journal of Water and Health**, v. 17, n. 2, p. 329-337, 2019. DOI: 10.2166/wh.2019.092

PRASAD, Majeti Narasimha Vara; VITHANAGE, Meththika; KAPLEY, Atya (eds.). **Pharmaceuticals and personal care products: waste management and treatment technology: emerging contaminants and micro pollutants**. 1 ed. Butterworth-Heinemann, 2019. ISBN: 978-0-12-816189-0

PRIMOŽIČ, Mateja *et al.* Immobilized laccase in the form of (magnetic) cross-linked enzyme aggregates for sustainable diclofenac (bio) degradation. **Journal of Cleaner Production**, v. 275, p. 124121, 2020. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.124121

PROUSEK, Josef. Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. Photochemical Processes. **Chemické listy**, v. 90, n. 5, p. 307-315, 1996.

PURI, Mehak; GANDHI, Kavita; KUMAR, M. Suresh. Emerging environmental contaminants: A global perspective on policies and regulations. **Journal of Environmental Management**, v. 332, p. 117344, 2023.

PYLYPCHUK, Ievgen V. *et al.* Removal of diclofenac, paracetamol, and carbamazepine from model aqueous solutions by magnetic sol-gel encapsulated horseradish peroxidase and lignin peroxidase composites. **Nanomaterials**, v. 10, n. 2, p. 282, 2020. DOI: 10.3390/nano10020282

QIAN, Ruifeng *et al.* Charge carrier trapping, recombination and transfer during TiO₂ photocatalysis: An overview. **Catalysis Today**, v. 335, p. 78-90, 2019. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.10.053

RAJBONGSHI, Biju Mani. Photocatalyst: mechanism, challenges, and strategy for organic contaminant degradation. In: HUSSAIN, C. M.; MISHRA, A. K. **Handbook of Smart Photocatalytic Materials**. 1 ed. Elsevier, 2020. p. 127-149. ISBN: 9780128190524

RAJI, R.; SIBI, K. S.; GOPCHANDRAN, K. G. ZnO: Ag nanorods as efficient photocatalysts: Sunlight driven photocatalytic degradation of sulforhodamine B. **Applied Surface Science**, v. 427, p. 863-875, 2018. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.09.050

RANG, H. P. *et al.* **Rang & Dale Farmacologia**. 8 ed. [S. l.]: Elsevier, 2016.

RATHI, B. Senthil; KUMAR, P. Senthil; SHOW, Pau-Loke. A review on effective removal of emerging contaminants from aquatic systems: Current trends and scope for further research. **Journal of hazardous materials**, v. 409, p. 124413, 2021. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124413

REYES, Nash Jett D. G. *et al.* Pharmaceutical and personal care products in different matrices: occurrence, pathways, and treatment processes. **Water**, v. 13, n. 9, p. 1159, 2021. DOI: 10.3390/w13091159

RIBAS, João Luiz Coelho *et al.* Effects of anti-inflammatory drugs in primary kidney cell culture of a freshwater fish. **Fish & shellfish immunology**, v. 40, n. 1, p. 296-303, 2014. DOI: 10.1016/j.fsi.2014.07.009

RICCIOTTI, Emanuela; FITZGERALD, Garret A. Prostaglandins and inflammation. **Arteriosclerosis, thrombosis, and vascular biology**, v. 31, n. 5, p. 986-1000, 2011. DOI: 10.1161/atvbaha.110.207449

RIMOLDI, Luca *et al.* Insights on the photocatalytic degradation processes supported by TiO₂/WO₃ systems. The case of ethanol and tetracycline. **Catalysis Today**, v. 328, p. 210-215, 2019. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.11.035

RIVA, Francesco *et al.* Risk assessment of a mixture of emerging contaminants in surface water in a highly urbanized area in Italy. **Journal of Hazardous Materials**, v. 361, p. 103-110, 2019. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.07.099

RIZZO, Luigi *et al.* Heterogenous photocatalytic degradation kinetics and detoxification of an urban wastewater treatment plant effluent contaminated with pharmaceuticals. **Water research**, v. 43, n. 16, p. 4070-4078, 2009. DOI: 10.1016/j.watres.2009.06.046

SALAHINEJAD, Arash *et al.* Effects of common antiepileptic drugs on teleost fishes. **Science of The Total Environment**, v. 866, p. 161324, 2023. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.161324

SALIMI, Maryam *et al.* Contaminants of emerging concern: a review of new approach in AOP technologies. **Environmental monitoring and assessment**, v. 189, p. 1-22, 2017. DOI: 10.1007/s10661-017-6097-x.

SANGANYADO, Edmond; KAJAU, Tatenda A. The fate of emerging pollutants in aquatic systems: An overview. **Emerging Freshwater Pollutants**, p. 119-135, 2022. DOI: 10.1016/B978-0-12-822850-0.00002-8.

SANTOS, Lidiaine Maria dos *et al.* **Síntese e caracterização de TiO₂ com modificações superficiais para aplicação em fotocatalise heterogênea**. 2017. 135 f. Tese de Doutorado (Química) — Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química, 2017.

SANTOS, Luciana O. **Estudo comparativo entre as técnicas de voltametria em pulso diferencial, espectrofotometria no ultravioleta e visível e cromatografia líquida de alta eficiência como metodologias analíticas no doseamento da substância química Paracetamol**. 2003. 105 f. Dissertação de Mestrado (Vigilância Sanitária) — Fundação Oswaldo Cruz, Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde, Rio de Janeiro, 2003.

SCHecter, Arnold *et al.* Perfluorinated compounds, polychlorinated biphenyls, and organochlorine pesticide contamination in composite food samples from Dallas, Texas, USA. **Environmental health perspectives**, v. 118, n. 6, p. 796-802, 2010. DOI: 10.1289/ehp.0901347

SHEIKH ASADI, Amir Mohammad; MALAKOOTIAN, Mohammad. Preparation and characterization of Fe/TiO₂ in the presence of ionic liquid to optimize the photocatalytic degradation of acetaminophen using the response surface methodology. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 16, p. 14878-14889, 2019. DOI: 10.1007/s10854-019-01859-z.

SCHOLER, Dietrich W. *et al.* Pharmacology of diclofenac sodium. **The American journal of medicine**, v. 80, n. 4, p. 34-38, 1986. DOI: 10.1016/0002-9343(86)90077-X

SEHONOVA, Pavla *et al.* Toxicity of naproxen sodium and its mixture with tramadol hydrochloride on fish early life stages. **Chemosphere**, v. 188, p. 414-423, 2017. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.08.151

SILVA, R. F. *et al.* Identificação e quantificação de contaminantes emergentes em estações de tratamento de esgoto. **Rev. Virtual Quim.**, v. 8, n. 3, 702–715, 2016. ISSN 1984-6835

SILVA, Shirley Santana; MAGALHÃES, Fabiano; SANSIVIERO, Maria Terezinha C. Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO₂: testes fotocatalíticos. **Química nova**, v. 33, p. 85-89, 2010. DOI: 10.1590/s0100-40422010000100016

SILVA, William Leonardo da; LANSARIN, Marla Azário; MORO, Celso Camilo. Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO₂ dopados com metais. **Química nova**, v. 36, p. 382-386, 2013. DOI: 10.1590/s0100-40422013000300006

SIMSEK, Esra Bilgin *et al.* Graphene oxide based heterojunction TiO₂–ZnO catalysts with outstanding photocatalytic performance for bisphenol-A, ibuprofen and flurbiprofen. **Journal of industrial and engineering chemistry**, v. 59, p. 115-126, 2018. DOI: 10.1016/j.jiec.2017.10.014

SING, Kenneth SW. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and applied chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985. DOI: 10.1351/pac198557040603

SINGH, Pardeep *et al.* Current and emerging trends in bioremediation of petrochemical waste: a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 3, p. 155-201, 2017. DOI: 10.1080/10643389.2017.1318616

SJOLLEMA, Sascha B. *et al.* Hazard and risk of herbicides for marine microalgae. **Environmental Pollution**, v. 187, p. 106-111, 2014. DOI: 10.1016/j.envpol.2013.12.019

SNOW, Daniel D. *et al.* Detection, occurrence, and fate of emerging contaminants in agricultural environments (2020). **Water Environment Research**, v. 92, n. 10, p. 1741-1750, 2020. DOI: 10.1002/wer.1429

SOKOIDANTO, H.; TAUFIK, A.; SALEH, R. Structural and optical study of Cu-doped TiO₂ nanoparticles synthesized by co-precipitation method. **Journal of Physics: Conference Series**. v. 1442, p. 012008, 2020. DOI: 10.1088/1742-6596/1442/1/012008

SOUSA, João C. G. *et al.* Monitoring of the 17 EU Watch List contaminants of emerging concern in the Ave and the Sousa Rivers. **Science of the Total Environment**, v. 649, p. 1083-1095, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.08.309

STAEHELIN, Johannes; HOIGNE, Juerg. Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. **Environmental Science & Technology**, v. 16, n. 10, p. 676-681, 1982. DOI: 10.1021/es00104a009

STANCOVA, Vlasta *et al.* Effects of mixture of pharmaceuticals on early life stages of tench (*Tinca tinca*). **BioMed Research International**, v. 2014, 2014. DOI: 10.1155/2014/253468

STARLING, Maria Clara V.M.; AMORIM, Camila C.; LEÃO, Mônica Maria D. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **Journal of hazardous materials**, v. 372, p. 17–36, 2019. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.04.043

STOEF, Paulo Roberto *et al.* Characterization and qualification of diclofenac sodium as a secondary standard/Caracterizacao e qualificacao de diclofenaco de sodio como padrao secundario. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 34, n. 1, p. 89–96, 2012.

SUN, Ken *et al.* Sorption and retention of diclofenac on zeolite in the presence of cationic surfactant. **Journal of hazardous materials**, v. 323, p. 584-592, 2017. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.08.026

SUN, Shaodong *et al.* Amorphous TiO₂ nanostructures: synthesis, fundamental properties and photocatalytic applications. **Catalysis Science & Technology**, v. 9, n. 16, p. 4198-4215, 2019. DOI: 10.1039/c9cy01020c

SUNG, Hung-Hung *et al.* Acute toxicity of mixture of acetaminophen and ibuprofen to Green Neon Shrimp, *Neocaridina denticulate*. **Environmental toxicology and pharmacology**, v. 38, n. 1, p. 8-13, 2014. DOI: 10.1016/j.etap.2014.04.014

SURENJAN, Anupama *et al.* Synthesis, characterization and performance of visible light active C-TiO₂ for pharmaceutical photodegradation. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 5, n. 1, p. 757-767, 2017. DOI: 10.1016/j.jece.2016.12.044

TAKEUCHI, Masato *et al.* Investigations of the structure of H₂O clusters adsorbed on TiO₂ surfaces by near-infrared absorption spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 15, p. 7387-7391, 2005.

TASLEEM, Fouzia; KHAN, Mansoor; KHAN, Aziz Ahmed; IMRAN, Muhammad; SABIR, Nadim. Photo-catalytic Degradation of Ciprofloxacin using Manganese and Cobalt Co-Doped Titanium Dioxide Nanoparticles (Mn-Co-TiO₂). **Pharmaceutical Communications**, [S. l.], v. 2, n. 01, p. 03–18, 2023. DOI: 10.55627/pharma.002.01.0245.

TATARCHUK, Tetiana *et al.* Photocatalysis: activity of nanomaterials. In: HUSSAIN, C. M.; MISHRA, A. K. (eds.) **Nanotechnology in environmental science**. 1 ed. [S. l.]: John Wiley & Sons, 2018. p. 209–292. DOI: 10.1002/9783527808854.ch8

THOMMES, Matthias *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and applied chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015. DOI: 10.1515/pac-2014-1117

THONGAM, Debika Devi; CHATURVEDI, Harsh. Advances in nanomaterials for heterogeneous photocatalysis. **Nano Express**, v. 2, n. 1, p. 012005, 2021. DOI: 10.1088/2632-959X/abeb8d

TIAN, Dongqi *et al.* Heterogeneous photocatalyst-driven persulfate activation process under visible light irradiation: From basic catalyst design principles to novel enhancement strategies. **Chemical Engineering Journal**, v. 428, p. 131166, 2022. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131166

TONG, Xuneng *et al.* Source, fate, transport and modelling of selected emerging contaminants in the aquatic environment: Current status and future perspectives. **Water Research**, v. 217, p. 118418, 2022. DOI: 10.1016/j.watres.2022.118418

TORO, Roberta Grazia *et al.* Study of the effect of titanium dioxide hydrosol on the photocatalytic and mechanical properties of paper sheets. **Materials**, v. 13, n. 6, p. 1326, 2020. DOI: 10.3390/ma13061326

TRAN, Ngoc Han; REINHARD, Martin; GIN, Karina Yew-Hoong. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. **Water research**, v. 133, p. 182-207, 2018. DOI: 10.1016/j.watres.2017.12.029

TSAI, Wen-Tien. Trends in the use of glyphosate herbicide and its relevant regulations in Taiwan: A water contaminant of increasing concern. **Toxics**, v. 7, n. 1, p. 4, 2019. DOI: 10.3390/toxics7010004

TU, Wenguang *et al.* An in situ simultaneous reduction-hydrolysis technique for fabrication of TiO₂-graphene 2D sandwich-like hybrid nanosheets: graphene-promoted selectivity of photocatalytic-driven hydrogenation and coupling of CO₂ into methane and ethane. **Advanced functional materials**, v. 23, n. 14, p. 1743-1749, 2013. DOI: 10.1002/adfm.201202349

UMPIERRES, Cibele S. *et al.* Microwave-activated carbons from tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) seed for efficient removal of 2-nitrophenol from aqueous solutions. **Environmental technology**, v. 39, n. 9, p. 1173-1187, 2018. DOI: 10.1080/09593330.2017.1323957

VAIANO, V.; IERVOLINO, G.; RIZZO, L. Cu-doped ZnO as efficient photocatalyst for the oxidation of arsenite to arsenate under visible light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 238, p. 471-479, 2018. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.07.026

VARMA, K. S. *et al.* Photocatalytic degradation of levofloxacin by Cu doped TiO₂ under visible LED light. **Advances in Wastewater Treatment II**, v. 102, p. 182-98, 2021. DOI: 10.21741/9781644901397-7

VARRASSI, Giustino *et al.* Pharmacological treatment of chronic pain—the need for CHANGE. **Current medical research and opinion**, v. 26, n. 5, p. 1231-1245, 2010. DOI: 10.1185/03007991003689175

VOLKOVA, Kristina *et al.* Developmental exposure of zebrafish (*Danio rerio*) to 17 α -ethinylestradiol affects non-reproductive behavior and fertility as adults, and increases anxiety in unexposed progeny. **Hormones and behavior**, v. 73, p. 30-38, 2015. DOI: 10.1016/j.yhbeh.2015.05.014

VON GUNTEN, Urs; OLIVERAS, Yvonne. Advanced oxidation of bromide-containing waters: bromate formation mechanisms. **Environmental Science & Technology**, v. 32, n. 1, p. 63–70, 1998. DOI: 10.1021/es970477j

VON MERING, J. Beitrage zur Kenntniss der antipyretica. **Ther Monatsch**, v. 7, p. 577-587, 1893.

WANG, Bing *et al.* Amorphous inorganic semiconductors for the development of solar cell, photoelectrocatalytic and photocatalytic applications. **Chemical Society Reviews**, v. 50, n. 12, p. 6914-6949, 2021. DOI: 10.1039/d0cs01134g.

WANG, Chuan *et al.* Heterogeneous photo-Fenton reaction catalyzed by nanosized iron oxides for water treatment. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, 2012. DOI: 10.1155/2012/801694

WANG, Guohong *et al.* Enhanced photocatalytic activity of powders (P25) via calcination treatment. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, 2012. DOI: 10.1155/2012/265760

WANG, Huijiao; WANG, Yujue; DIONYSIOU, Dionysios D. Advanced oxidation processes for removal of emerging contaminants in water. **Water**, v. 15, n. 3, p. 398, 2023. DOI: 10.3390/w15030398

WANG, Huijie *et al.* A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 43, n. 2, p. 178-214, 2022. DOI: 10.1016/s1872-2067(21)63910-4

WANG, Jian Long; XU, Le Jin. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application. **Critical reviews in environmental science and technology**, v. 42, n. 3, p. 251-325, 2012. DOI: 10.1080/10643389.2010.507698

- WANG, Kunping *et al.* Decomposition of two haloacetic acids in water using UV radiation, ozone and advanced oxidation processes. **Journal of hazardous materials**, v. 162, n. 2-3, p. 1243-1248, 2009. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.06.012
- WANG, Shuang *et al.* Validation and use of in vivo solid phase micro-extraction (SPME) for the detection of emerging contaminants in fish. **Chemosphere**, v. 85, n. 9, p. 1472-1480, 2011. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.08.035
- WANG, Yuwen *et al.* Monitoring, mass balance and fate of pharmaceuticals and personal care products in seven wastewater treatment plants in Xiamen City, China. **Journal of hazardous materials**, v. 354, p. 81-90, 2018. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.04.064
- WEI, Gao-Ling *et al.* Organophosphorus flame retardants and plasticizers: sources, occurrence, toxicity and human exposure. **Environmental pollution**, v. 196, p. 29-46, 2015. DOI: 10.1016/j.envpol.2014.09.012
- WEN, Jiuqing *et al.* Photocatalysis fundamentals and surface modification of TiO₂ nanomaterials. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, n. 12, p. 2049-2070, 2015. DOI: 10.1016/s1872-2067(15)60999-8
- WIJEKOON, Kaushalya C. *et al.* A novel membrane distillation–thermophilic bioreactor system: Biological stability and trace organic compound removal. **Bioresource technology**, v. 159, p. 334-341, 2014. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.02.088
- WILLIAMS, Mike *et al.* Emerging contaminants in a river receiving untreated wastewater from an Indian urban centre. **Science of the Total Environment**, v. 647, p. 1256-1265, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.08.084
- WINDHOLZ, Martha *et al.* **The Merck index. An encyclopedia of chemicals and drugs**. 9 ed. New Jersey: Merck & Co., 1976. ISBN: 978-0911910261
- WINTER, Charles A.; RISLEY, Edwin A.; NUSS, George W. Carrageenin-induced edema in hind paw of the rat as an assay for antiinflammatory drugs. **Proceedings of the society for experimental biology and medicine**, v. 111, n. 3, p. 544–547, 1962. DOI: 10.3181/00379727-111-27849
- WU, Ying; CHEN, Yingying; WEI, Na. Biocatalytic properties of cell surface display laccase for degradation of emerging contaminant acetaminophen in water reclamation. **Biotechnology and bioengineering**, v. 117, n. 2, p. 342-353, 2020. DOI: 10.1002/bit.27214
- XIA, Yang *et al.* Single-atom heterogeneous photocatalysts. **Chem Catalysis**, v. 1, n. 6, p. 1173-1214, 2021. DOI: 10.1016/j.checat.2021.08.009
- XIE, Kefeng *et al.* The electronic structure and optical properties of anatase TiO₂ with rare earth metal dopants from first-principles calculations. **Materials**, v. 11, n. 2, p. 179, 2018. DOI: 10.3390/ma11020179

XIE, Haiwen *et al.* Pharmaceuticals and personal care products in water, sediments, aquatic organisms, and fish feeds in the Pearl River Delta: Occurrence, distribution, potential sources, and health risk assessment. **Science of the total Environment**, v. 659, p. 230-239, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.222

XU, Hua *et al.* Hierarchical chlorine-doped rutile TiO₂ spherical clusters of nanorods: Large-scale synthesis and high photocatalytic activity. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, n. 9, p. 2516-2522, 2008. DOI: 10.1016/j.jssc.2008.06.019

YAASHIKAA, P. R. *et al.* Advances in production and application of biochar from lignocellulosic feedstocks for remediation of environmental pollutants. **Bioresource technology**, v. 292, p. 122030, 2019. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.122030

YANG, Hai *et al.* Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO₂: A case of sulfa drugs. **Catalysis Today**, v. 153, n. 3-4, p. 200-207, 2010. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.02.068

YANG, Liming; LIYA, E. Yu; RAY, Madhumita B. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis. **Water research**, v. 42, n. 13, p. 3480-3488, 2008. DOI: 10.1016/j.watres.2008.04.023

YASMINA, Mokhbi *et al.* Treatment heterogeneous photocatalysis; factors influencing the photocatalytic degradation by TiO₂. **Energy Procedia**, v. 50, p. 559-566, 2014. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.06.068

YOUNIS, Sherif A.; KIM, Ki-Hyun. Heterogeneous photocatalysis scalability for environmental remediation: opportunities and challenges. **Catalysts**, v. 10, n. 10, p. 1109, 2020. DOI: 10.3390/catal10101109

YU, Jiaguo *et al.* Effects of pH on the microstructures and photocatalytic activity of mesoporous nanocrystalline titania powders prepared via hydrothermal method. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 258, n. 1-2, p. 104-112, 2006. DOI: 10.1016/j.molcata.2006.05.036

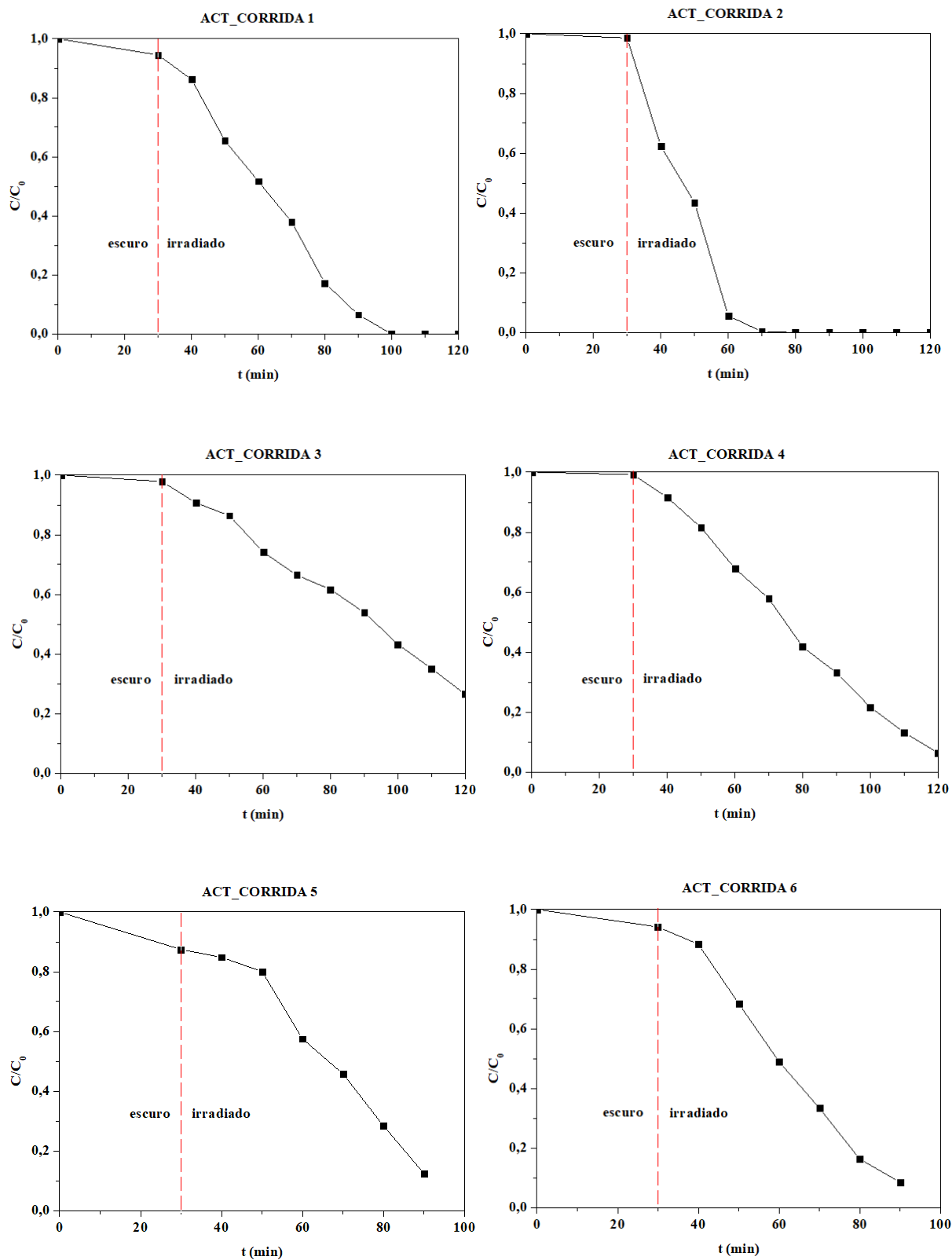
ZHANG, Fubao *et al.* Recent advances and applications of semiconductor photocatalytic technology. **Applied Sciences**, v. 9, n. 12, p. 2489, 2019. DOI: 10.3390/app9122489

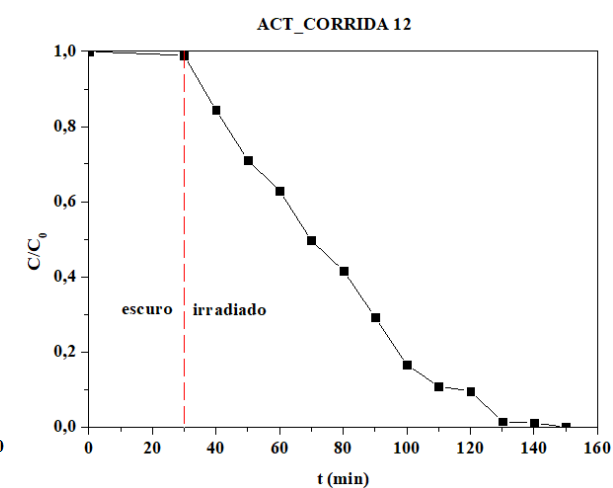
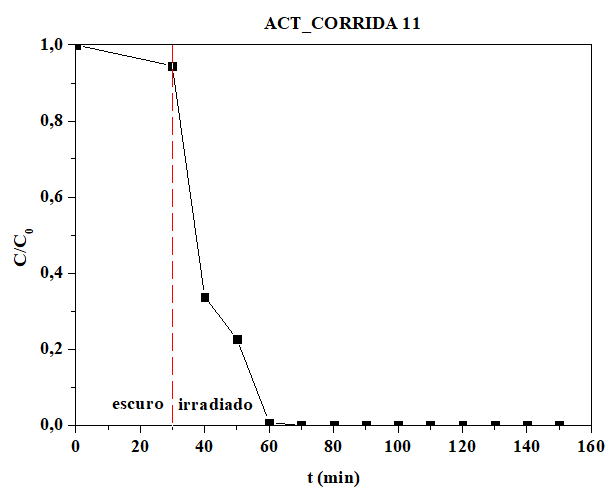
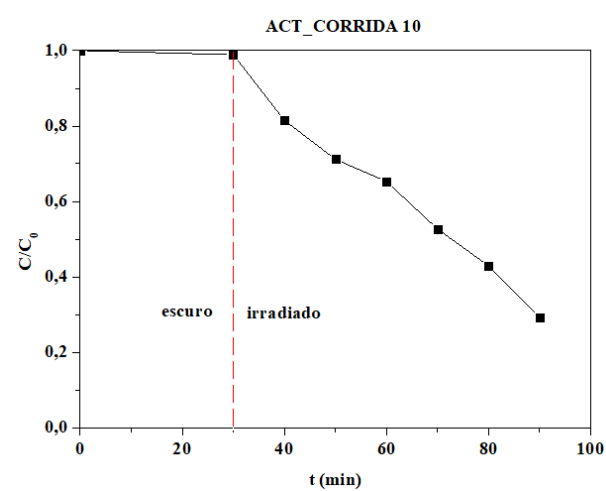
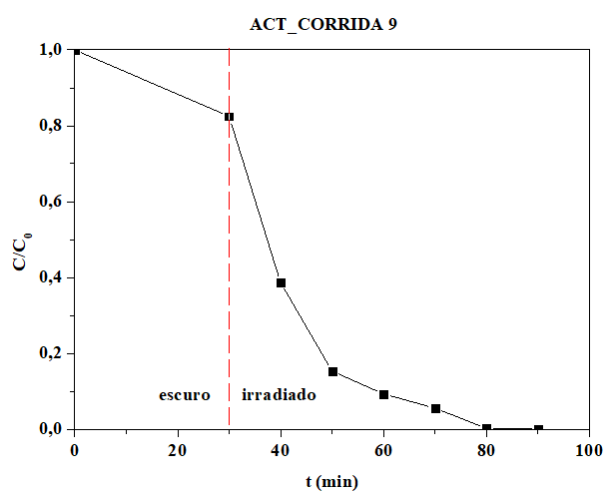
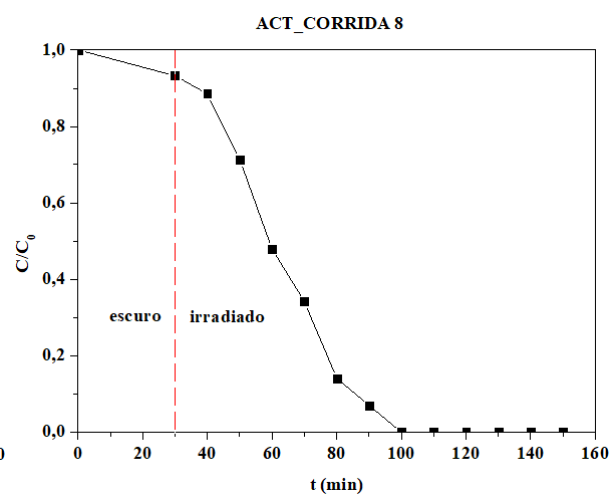
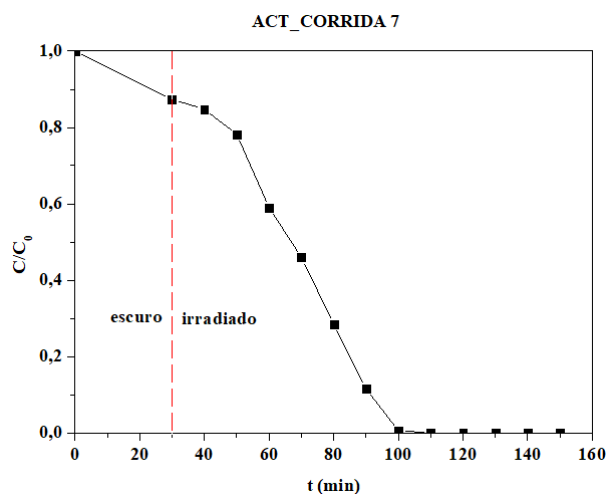
ZHAO, Yue *et al.* Classification and catalytic mechanisms of heterojunction photocatalysts and the application of titanium dioxide (TiO₂)-based heterojunctions in environmental remediation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, p. 108077, 2022. DOI: 10.1016/j.jece.2022.108077

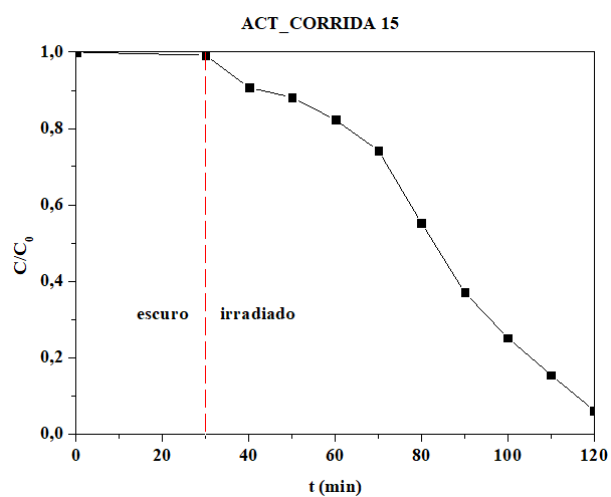
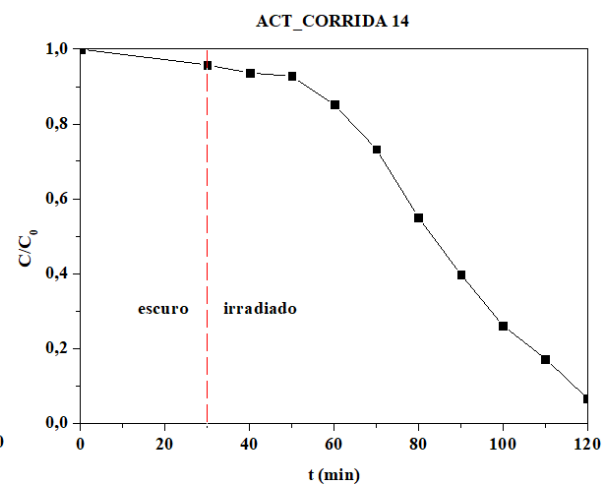
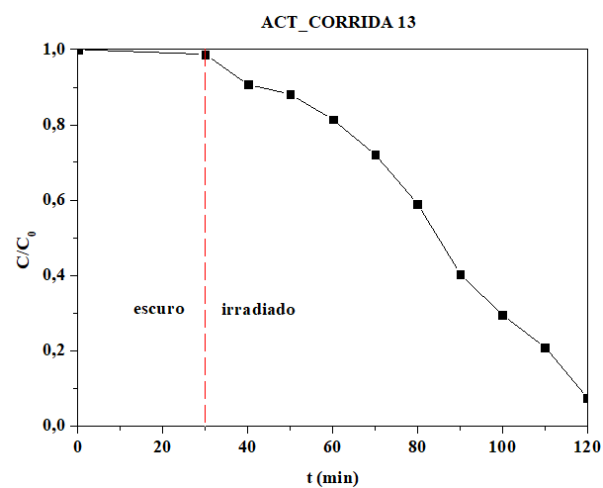
ZHENG, Yajun *et al.* Microscale flower-like magnesium oxide for highly efficient photocatalytic degradation of organic dyes in aqueous solution. **RSC advances**, v. 9, n. 13, p. 7338-7348, 2019. DOI: 10.1039/c8ra10385b

APÊNDICE A – GRÁFICOS DAS CORRIDAS EXPERIMENTAIS DE FOTOCATÁLISE PARA ACETAMINOFENO E DICLOFENACO SÓDICO

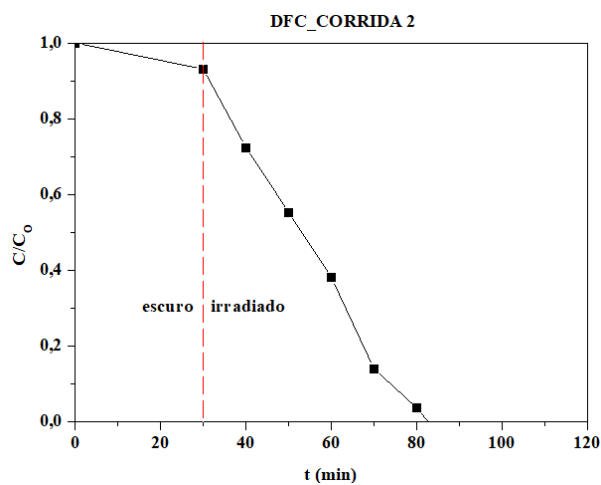
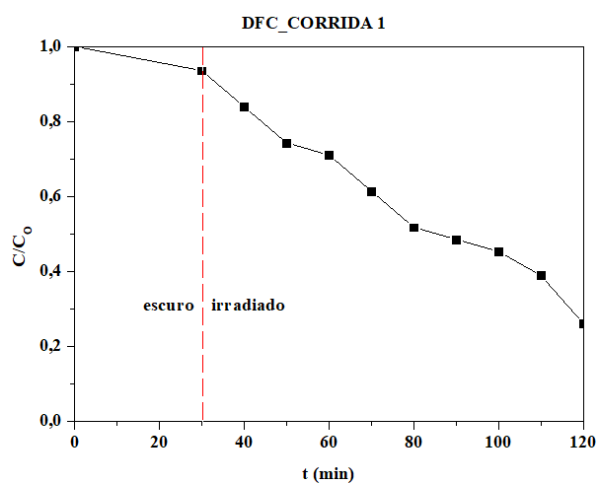
ACETAMINOFENO

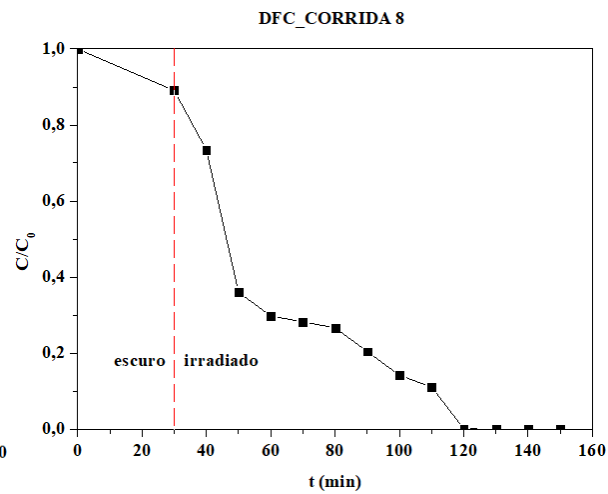
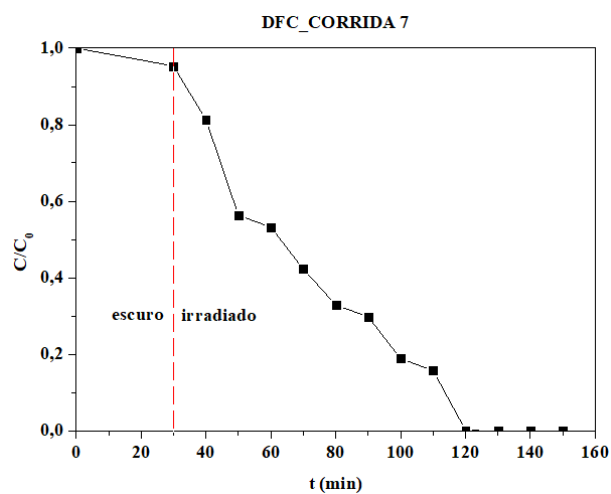
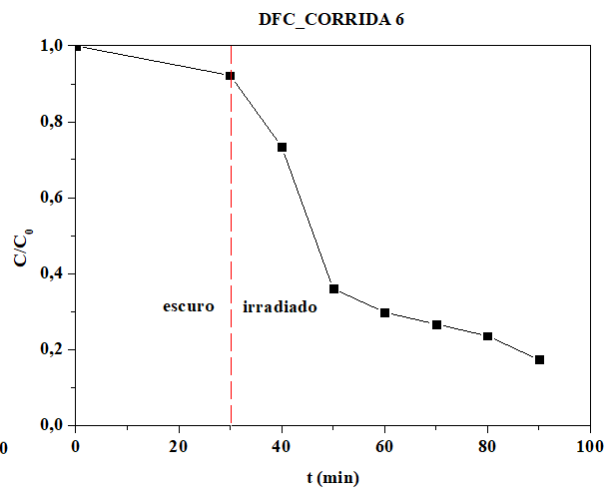
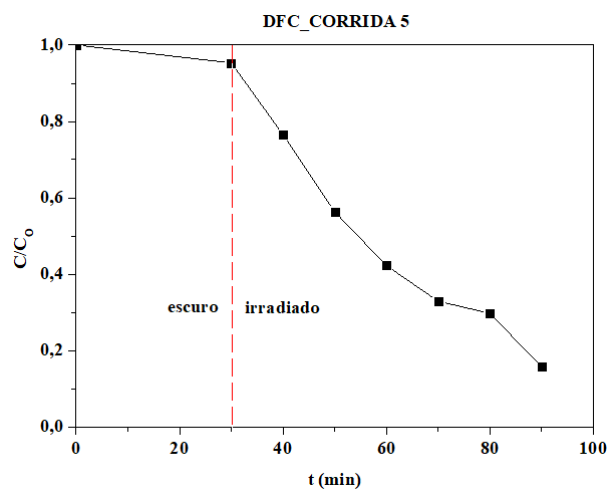
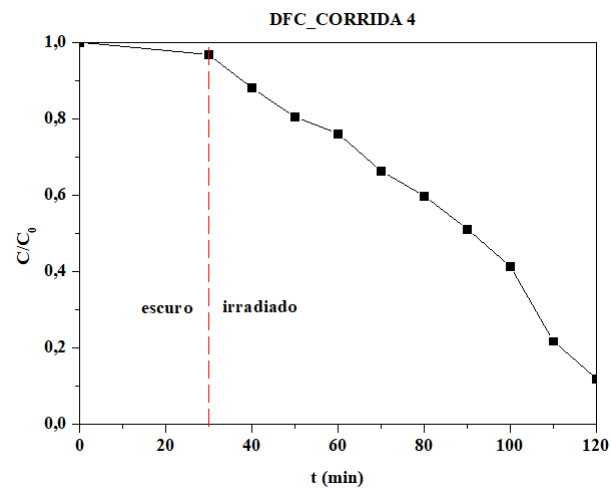
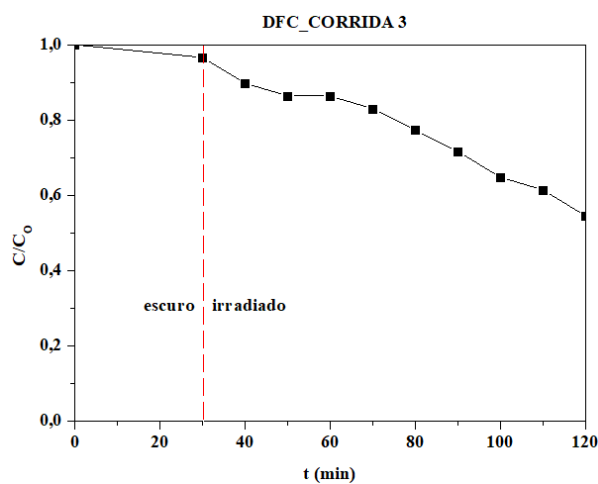


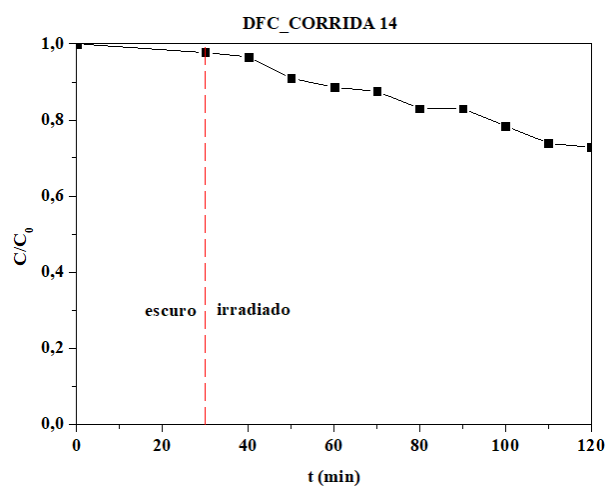
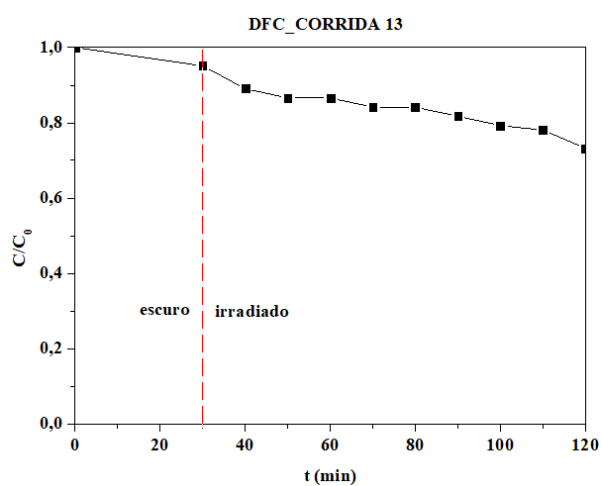
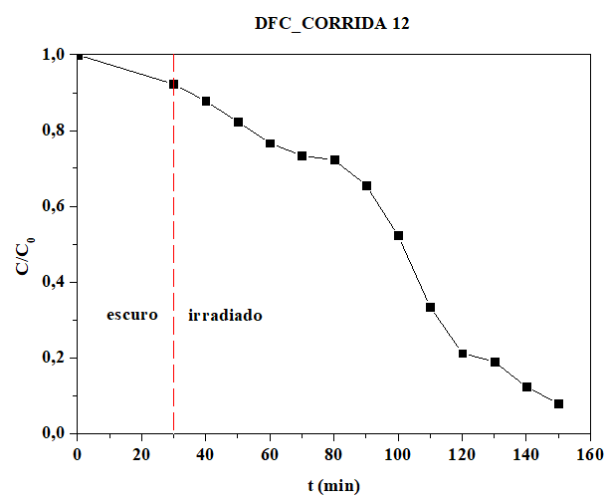
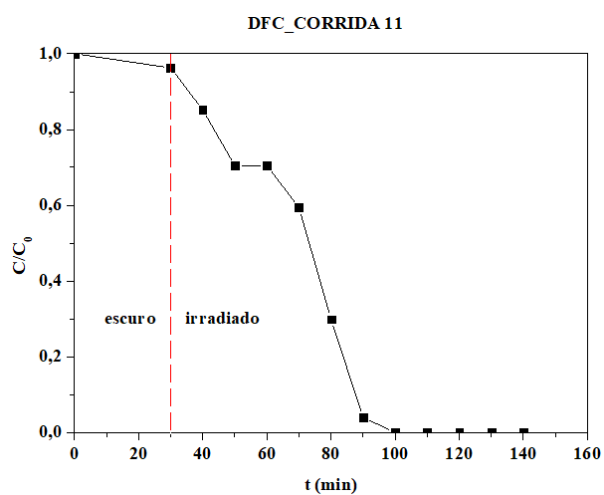
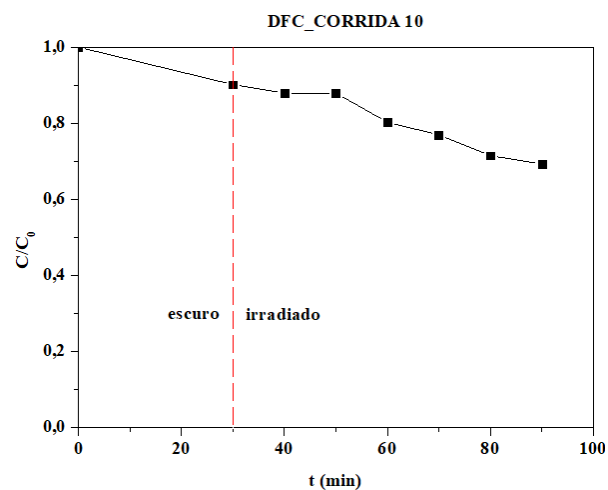
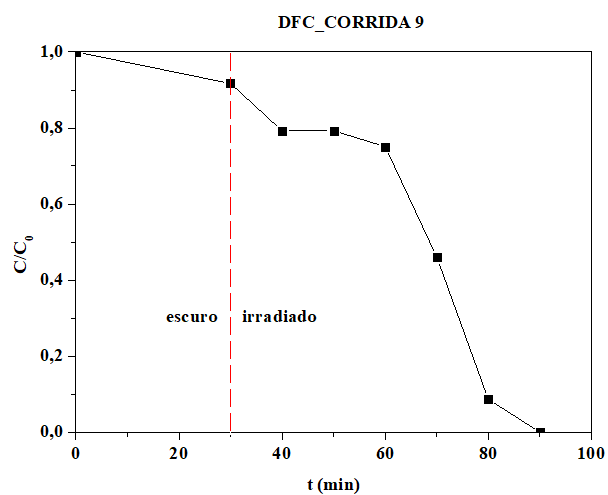


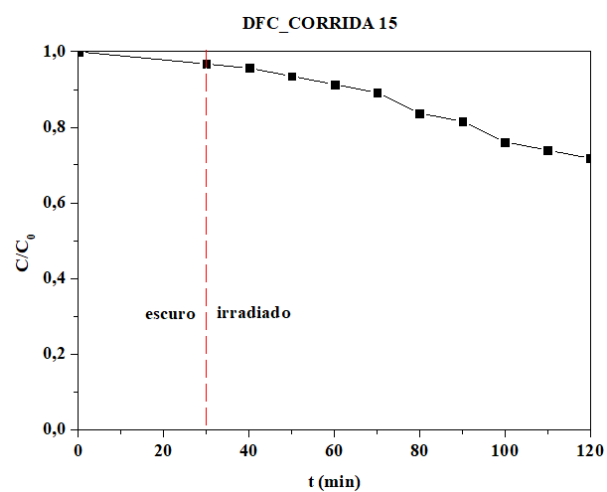


DICLOFENACO SÓDICO









ANEXO A – VALORES CRÍTICOS DA DISTRIBUIÇÃO D (TESTE DE KOLMOGOROV-SMIRNOV)

n	α				
	0.20	0.10	0.05	0.02	0.01
1	0.900	0.95	0.975	0.990	0.995
2	0.684	0.776	0.842	0.900	0.929
3	0.565	0.636	0.708	0.785	0.829
4	0.493	0.565	0.624	0.689	0.734
5	0.447	0.509	0.563	0.627	0.669
6	0.410	0.468	0.519	0.577	0.617
7	0.381	0.436	0.483	0.538	0.576
8	0.358	0.410	0.454	0.407	0.542
9	0.339	0.387	0.430	0.480	0.513
10	0.323	0.369	0.409	0.457	0.489
11	0.308	0.352	0.391	0.437	0.468
12	0.296	0.338	0.375	0.419	0.449
13	0.285	0.325	0.361	0.404	0.432
14	0.275	0.314	0.349	0.390	0.418
15	0.266	0.304	0.338	0.377	0.404
16	0.258	0.295	0.327	0.366	0.392
17	0.250	0.286	0.318	0.355	0.381
18	0.244	0.279	0.309	0.346	0.371
19	0.237	0.271	0.301	0.337	0.361
20	0.232	0.265	0.294	0.329	0.352

n	α				
	0.20	0.10	0.05	0.02	0.01
21	0.226	0.259	0.287	0.321	0.344
22	0.221	0.253	0.281	0.314	0.337
23	0.216	0.247	0.275	0.307	0.330
24	0.212	0.242	0.269	0.301	0.323
25	0.208	0.238	0.264	0.295	0.317
26	0.204	0.233	0.259	0.290	0.311
27	0.200	0.229	0.254	0.284	0.305
28	0.197	0.225	0.250	0.279	0.300
29	0.193	0.221	0.246	0.275	0.295
30	0.190	0.218	0.242	0.270	0.290
31	0.187	0.214	0.238	0.266	0.285
32	0.184	0.211	0.234	0.262	0.181
33	0.182	0.208	0.231	0.258	0.277
34	0.179	0.205	0.227	0.254	0.273
35	0.177	0.202	0.224	0.251	0.269
36	0.174	0.199	0.221	0.247	0.265
37	0.172	0.196	0.218	0.244	0.262
38	0.170	0.194	0.215	0.241	0.258
39	0.168	0.191	0.213	0.238	0.255
40	0.165	0.189	0.210	0.235	0.252