

Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências Faculdade de Engenharia

Marina Meloni Gória Pastre

Desenvolvimento e aplicação de compósitos à base de TiO<sub>2</sub> e biomassas carbonáceas para remoção de poluentes orgânicos em água

> Rio de Janeiro 2023

Marina Meloni Gória Pastre

## Desenvolvimento e aplicação de compósitos à base de TiO2 e biomassas carbonáceas para remoção de poluentes orgânicos em água



Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Marcia Marques Gomes Coorientador: Prof. Dr. Deivisson Lopes Cunha

## CATALOGAÇÃO NA FONTE

## UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

Pastre, Marina Meloni Gória. Desenvolvimento e aplicação de compósitos à base de TiO <sub>2</sub> e biomassas carbonáceas para remoção de poluentes orgânicos em água / Marina Meloni Gória Pastre. – 2023. 170 f.
Orientadora: Marcia Marques Gomes. Coorientador: Deivisson Lopes Cunha. Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia.
1. Engenharia ambiental - Teses. 2. Água - Purificação - Teses. 3. Dióxido de titânio - Teses. 4. Poluentes - Teses. 5. Resíduos orgânicos - Teses. I. Gomes, Marcia Marques. II. Cunha, Deivisson Lopes. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia. IV. Título.

CDU 628.161.3

Bibliotecária: Júlia Vieira – CRB7/6022

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese, desde que citada a fonte.

Assinatura

Marina Meloni Gória Pastre

## Desenvolvimento e aplicação de compósitos à base de TiO<sub>2</sub> e biomassas carbonáceas para remoção de poluentes orgânicos em água

Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Curso de Doutorado em Engenharia Ambiental, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Tecnologias de Tratamento da Poluição Ambiental.

Aprovada em 19 de Dezembro de 2023

Banca examinadora:

Prof.<sup>a</sup> PhD Marcia Marques Gomes (Orientadora) Faculdade de Engenharia - UERJ

Dr. Deivisson Lopes Cunha (Coorientador) Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ/Shell)

Dra. Adriana Maria da Silva Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia - INMETRO

Prof.<sup>a</sup> Dra. Maria Cristina Canela Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF

Prof. <sup>a</sup> Dra Mônica Regina da Costa Marques Instituto de Química - UERJ

Prof.<sup>a</sup> Dra Nathalia Salles Vernin Gaudioso Faculdade de Engenharia - UERJ Rio de Janeiro

2023

# DEDICATÓRIA

Para Luiz Felipe e Isabella, porque cada escolha é uma renúncia.

#### AGRADECIMENTOS

A V+J, por serem luz em meu caminho hoje e sempre!

A você, Luiz Fernando Pastre, meu companheiro e porto seguro, agradeço por caminhar ao meu lado, mesmo que por caminhos nem sempre tranquilos, pela segurança emocional e pela ajuda constante em todas as etapas deste trabalho.

Aos meus familiares, em especial a minha mãe e ao meu irmão, pelo exemplo de amor e dedicação. Ao meu pai e minha avó Ivone, que já se foram, pelo apoio, oração e compreensão; na certeza de que um dia nos reencontraremos.

A todos os colegas do Laboratório de Biorremediação, Fitotecnologias e Inovação no Tratamento de Água e Efluentes-LABIFI da UERJ, que de alguma forma fizeram parte deste trabalho, pelo incentivo, discussões acadêmicas, almoços e cafés compartilhados. Gostaria de agradecer em especial ao técnico Químico Rodrigo Coutinho, por explicar a ciência analítica de uma forma simples e educativa. À Vanda; Priscila; professores André e Lia; Tadeu; Henrique; além de todos os alunos de iniciação científica, estudantes de mestrado e doutorado, e técnicos que passaram pelo LABIFI.

A minha orientadora, a Prof<sup>a</sup> Marcia Marques, agradeço a orientação profissional e pessoal, por acreditar no meu trabalho e em minhas capacidades. Obrigada pelo incentivo na melhoria contínua e no aperfeiçoamento do meu trabalho. Obrigada pela compreensão, paciência e apoio mostrados em todos estes anos. Obrigada pelo excelente ensinamento e inestimáveis contribuições.

Ao meu coorientador, o Dr. Deivisson Lopes Cunha, pelos ensinamentos ao longo desta jornada e pela paciência! Pelas instruções práticas e teóricas. Por colocar um freio quando eu queria ser um trem desgovernado. Pela confiança e a oportunidade de iniciar mais uma etapa cientista.

A toda equipe da Divisão de Metrologia de Materiais (DIMAT) do INMETRO e ao Instituto de Química da UERJ, pelas análises de caracterização realizadas neste estudo.

Agradeço também ao Dr. Wagner Bettiol e Dra. Raquel Ghini, meus exemplos para continuar seguindo na vida acadêmica.

Aos membros da banca examinadora, Dra. Adriana Maria da Silva, Dra. Maria Cristina Canela, Dra. Mônica Regina da Costa Marques Calderari, Dra. Nathalia Salles Vernin Gaudioso e Dra. Sandra Marcela Landi, pela sua disponibilidade e participação no aperfeiçoamento do trabalho. A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) pela bolsa de doutorado, à FAPERJ, CNPq e FINEP pelo inestimável apoio financeiro aos projetos da Profa. Marcia Marques que viabilizaram a presente pesquisa.

Nesse sentido, eu tive a melhor equipe para realizar este trabalho, pois ele é fruto da ajuda, do apoio e da colaboração de diversas pessoas. Obrigada a todos!

Soprattutto, non temete i momenti difficili, il meglio viene da lì *Rita Levi Montalcini* (1909-2012), Neurobióloga italiana, Prêmio Nobel de Medicina ou Fisiologia em 1986.

#### **RESUMO**

PASTRE, Marina Meloni Gória. *Desenvolvimento e aplicação de compósitos à base de TiO*<sub>2</sub> *e biomassas carbonáceas para remoção de poluentes orgânicos em água*. 2023. 170 f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

A dopagem de semicondutores com propriedades fotocatalíticas e materiais carbonáceos resultam em compósitos com características desejáveis para o tratamento de matrizes aquosas, devido à grande superfície de contato do componente adsorvente, aproximando o poluente do catalisador, além do potencial de expansão da absorção da radiação do espectro solar e de reciclabilidade. Ademais, as biomassas provenientes de diferentes resíduos agrícolas podem reduzir os custos de produção do compósito, tornando-os mais sustentáveis. O presente estudo produziu uma revisão sistemática com 107 artigos selecionados (832 entradas e 41 variáveis) sobre síntese e a eficiência de compósitos catalisadores à base de biomassas (BCPs) na remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos em água, revelando eficiência média de remoção e taxa de degradação fotocatalítica dos poluentes-alvo por todos os BCPs avaliados de 77,5  $\pm$  21,5% e  $0.06 \pm 0.17$  min<sup>-1</sup>, respectivamente. Além disso, conforme evidenciado na análise de componentes principais (PCA), o método de síntese de BCPs, temperatura de calcinação, área superficial e porosidade afetam as características morfológicas e estruturais dos BCPs, bem como sua atividade fotocatalítica. Ensaios experimentais foram realizados a partir de duas metodologias (impregnação e sol-gel) e calcinação em duas temperaturas (400 e 600 °C), produzindo compósitos de Ti e biomassas carbonáceas (biocarvões e casca de coco seca in natura). O compósito sintetizado pelo método sol-gel com temperatura de calcinação 400 °C envolvendo Ti e a biomassa de coco (TTiP-C400) apresentou desempenho superior nos ensaios preliminares de remoção do corante azul de metileno (MB) (91,4%) em comparação ao TiO2-P25 comercial (72%). Assim, compósitos TTiP-C foram sintetizados variando-se a razão Ti:coco (0:100; 25:75; 50:50; 75:25 e 100:0), temperatura (400 e 600 °C) e tipo de calcinação (com ou sem caixa de inox). As capacidades sortivas e fotocatalíticas foram estudadas frente ao corante MB e aos contaminantes de preocupação emergente (CEs) bisfenol S, carbamazepina, clonazepam e ácido perfluorooctanóico (BPS, CBZ, CZP e PFOA, respectivamente). Entre os materiais sem caixa de inox (BCPs), o melhor resultado foi obtido com BCP400 50:50, calcinação a 400°C e razão 50:50 (Ti:coco). Através do desenho experimental (DoE) com foco nas variáveis pH, concentração de catalisador e intensidade de radiação, o BCP400 50:50 removeu 91% de MB em 30 min, enquanto o TiO<sub>2</sub> comercial e TiO<sub>2</sub> sintetizado sem coco (T400), removeram 51,2% e 8,5%, respectivamente, em 30 min. O compósito BCP400 50:50 foi submetido à três testes de reuso, apresentando capacidade inferior de remoção de MB no terceiro ciclo devido provavelmente à saturação dos poros. Com relação aos compósitos produzidos em caixa de inox (BCP-I), o melhor (BCP600 25:75-I, calcinado a 600°C e razão Ti:coco de 25:75) foi utilizado com DoE com foco nas variáveis: pH, temperatura e razão adsorvato/adsorvente. A partir da otimização, obteve-se remoção de 99,2%, 98,7%, 99,3% e 2% de BPS, CBZ, CZP e PFOA em água ultrapura e 89,5%, 68,7%, 57,3% e 8,6% de BPS, CBZ, CZP e PFOA em efluente real, respectivamente. Os materiais selecionados foram caracterizados por difratometria de raios-X, FTIR, método BET, MEV e potencial de carga zero. De acordo com o DR-X, a indexação do BCP400 50:50 e do BCP600-25:75 ocorreram com as fases Titanato de Potássio e Potássio Magnésio Titânio Óxido, respectivamente. Os resultados sugerem que a adição de KOH na síntese pode inibir a transformação de fase do TiO<sub>2</sub>. Os compósitos calcinados em caixa de inox à 600 °C apresentaram maior área específica superficial e maior volume de poros, resultando em compósitos de melhor desempenho. Considerando as condições brandas de pirólise empregadas e o material carbonáceo proveniente de resíduos agrícolas, os compósitos sintetizados podem apresentar vantagens no custo de produção em comparação aos antecedentes. Constatou-se que a adsorção foi o fator predominante na remoção dos CEs, no entanto o papel da fotocatálise deve ser explorado como um aditivo à degradação desses contaminantes e na reciclagem.

Palavras-chave: Fotocatálise heterogênea; Adsorção; Dióxido de titânio; Compósito; Biomassas carbonáceas; Contaminantes de preocupação emergentes.

### ABSTRACT

PASTRE, Marina Meloni Gória. Development and application of  $TiO_2$  and carbonaceous biomass composites for organic pollutants removal in water. 2023. 170 p. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

The association of materials with adsorption and photocatalytic properties has been shown to be particularly efficient for the removal and degradation of toxic and nonbiodegradable molecules in aqueous matrices. Photocatalytic semiconductors doped with carbonaceous materials presents desirable properties with larger contact surface and high adsorption performance, bringing the pollutant closer to the catalyst, in addition to the possibility of expanding the absorption of solar spectrum radiation. Furthermore, biomass from agricultural waste can reduce the composite production costs, making them more sustainable. In this context, the present work resulted in a systematic review with 107 selected articles (832 entries and 41 variables). The synthesis of biomass-based composites (BCPs) and their removal efficiency towards organic and inorganic pollutants in water revealed an average efficiency removal and photocatalytic degradation rate of target pollutants by BCPs of 77.5  $\pm$  21.5% and  $0.064 \pm 0.174$  min<sup>-1</sup>, respectively. As evidenced from principal component analysis (PCA), the BCPs synthesis method, calcination temperature, surface area, and porosity affected the morphological and structural characteristics of BCPs as well as their photocatalytic activity. Experimental tests were carried out using two methodologies (impregnation and sol-gel) and two calcination temperatures (400 and 600 °C), producing composites formed by Ti and carbonaceous biomass (biochars and raw biomass coconut shells). The composite synthesized by the sol-gel method and calcination temperature of 400 °C with Ti and coconut biomass (TTiP-C400) showed superior performance in the preliminary MB dye removal tests (91.4%) compared to commercial P25-TiO<sub>2</sub> (72%). Thus, the TTiP-C composite was synthesized by varying the Ti:coconut ratio (0:100; 25:75; 50:50; 75:25 and 100:0), the temperature and type of calcination (400 and 600 ° C, with or without stainless steel case, respectively). The adsorption and photocatalytic capabilities of the composites were evaluated for methylene blue dye (MB) removal and the micropollutants bisphenol S, carbamazepine, clonazepam and perfluorooctanoic acid (BPS, CBZ, CZP and PFOA, respectively. Among the materials without stainless steel boxes (BCPs), the best result was BCP400 50:50, a composite calcined at 400°C and a 50:50 ratio (Ti:coconut). Through experimental design (DoE) focusing on the variables: pH, catalyst concentration and radiation intensity, BCP400 50:50 removed 91% of MB in 30 min, while commercial P25-TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> synthesized without coconut (T400) removed 51.2% and 8.5%, respectively, in 30min. The BCP400 50:50 was also subjected to three recycling tests, showing lower pollutant removal on the third cycle, probably due to pore saturation. Regarding composites produced in stainless steel boxes (BCP-I), the best composite (BCP600 25:75-I, calcined at 600°C and Ti:coconut ratio of 25:75) was submitted to the DoE focusing on the variables: pH, temperature and adsorbate/adsorbent ratio. From the optimized variables, 99.2%, 98.7%, 99.3% and 2% of BPS, CBZ, CZP and PFOA were removed from ultrapure water, and 89.5%, 68.7%, 57.3% and 8.6% of BPS, CBZ, CZP and PFOA were removed from real effluent, respectively. The selected materials were characterized by X-ray diffractometry, FTIR, BET method, SEM and pHpzc. According to DR-X, the indexation of BCP400 50:50 and BCP600-25:75 occurred with the Potassium Titanate and Potassium Magnesium Titanium Oxide phases, respectively. The results suggested that the addition of KOH during the synthesis

could inhibit the phase transformation of TiO<sub>2</sub>. The composites calcined in a stainless-steel box and at 600 °C showed a greater specific surface area and greater pore volume, resulting in betterperforming composites. Considering the mild pyrolysis conditions applied and the carbonaceous material from agricultural waste, the synthesized composites may have a significant advantage in production cost compared to available literature. The results revealed that adsorption is the predominant factor in the removal of micropollutants, however the role of photocatalysis must be explored as an additive to the degradation of these contaminants.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis; Titanium dioxide; Composite; Carbonaceous biomass; Contaminants of emerging concern.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma com as etapas desenvolvidas na tese. 26
Figura 2 - Representação esquemática dos caminhos pelos quais os contaminantes
emergentes alcançam o ambiente
Figura 3 - Fórmula estrutural e propriedades físico-químicas dos contaminantes de
preocupação emergente Clonazepam, Carbamazepina, Bisfenol S e Ácido perfluorooctanóico.
Figura 4 - Fórmula estrutural e propriedades físico-químicas do corante azul de metileno34
Figura 5 - Ativação de um semicondutor (TiO <sub>2</sub> ) durante a fotocatálise heterogênea
Figura 6 - Etapas primárias do mecanismo fotocatalítico
Figura 7 - Representação das estruturas (a) rutilo, (b) anatase e (c) broquita40
Figura 8 - Condições de operação e rendimento dos produtos advindos dos diferentes
processos termoquímicos45
Figura 9 - Foto do fruto coco (cocos nucifera)46
Figura 10 - Formas de Isotermas de Adsorção54
Figura 11 - Esquema do aparato experimental utilizado nos ensaios de remoção de corante
azul de metileno por fotocatálise heterogênea e fotólise63
Figura 12 - Descoloração (%) da solução de corante azul de metileno pelos biocarvões por
adsorção, após 96h na ausência de luz64
Figura 13 - Descoloração (%) de solução de corante azul de metileno (20 mg L <sup>-1</sup> ) após 30
min sem a presença de luz (adsorção) e com a presença de lâmpada de simulação do espectro
de radiação solar, pelos compósitos sintetizados e o controle (TiO <sub>2</sub> -P25)65
Figura 14 - Esquema do processo de preparo da biomassa de casca de coco seca71
Figura 15 - Fluxograma da síntese das amostras de BCPs72
Figura 16 - Difrator de Raio-X Brüker D8 Focus (DIMAT-INMETRO)74
Figura 17 - Miscroscópio Helios Nanolab 650 Dual Beam (INMETRO)75
Figura 18 - Equipamento espectrofotômetro UV-Vis HACH MR500077
Figura 19 - Micrografias das amostras de C400 (Ampliação de (a) 8000x e de (b) 30000x),
T400 (Ampliação de (c) 8 000x e de (d) 60000x) e BCP400-50:50 (Ampliação de (e) 8000x e
de (f) 60000x)
Figura 20 - Difratogramas de raios-X das amostras de BCP400-50:50 e T40082

Figura 21 - Espectro na Região do Infravermelho dos compósitos BCP400-50:50, T400 e
C400
Figura 22 - Isotermas de adsorção-dessorção dos compositos 1400, BCP400 50:50 e C400.
Figura 23 - pH do ponto de carga zero (pHPZC) do compósito BCP400-50:50
<b>Figura 24</b> – Remoção do corante azul de metileno (20 mg $L^{-1}$ ) em (%) em ausência de luz
(barra azul) e na presença de luz (barra vermelha) usando diferentes compósitos
<b>Figura 25 -</b> Remoção do corante azul de metileno (40 mg $L^{-1}$ ) em (%) em ausência de luz
(barra azul) e na presença de luz (barra vermelha) usando diferentes compósitos
Figura 26 - Diagrama de Pareto para o processo de remoção de MB pelo BCP400 50:50, com
95% de confiança91
Figura 27 - Superfície de resposta na remoção de MB
Figura 28 - Perfil dos valores preditos/otimizados e da desejabilidade para o delineamento
composto central rotacional aplicado ao processo de remoção de MB pelo BCP400 50:5096
Figura 29 - Remoção de corante azul de metileno ao longo do tempo pelo BCP400 50:5098
Figura 30. Modelos cinéticos da Adsorção do azul de metileno calculado pela pseudo-
primeira ordem (a) e pseudo-segunda ordem (b)98
Figura 31 - Ajustes da Isoterma por Linearizações de acordo com os modelos de Langmuir
(a) e Freundlich (b)
Figura 32. Evolução da descoloração do azul de metileno (%) em função do número de ciclos
de tratamento
Figura 33. Imagens das etapas de síntese dos compósitos BCPs-I
Figura 34. Cromatógrafo em fase gasosa Acquity UPLC® (A) acoplado a espectrômetro de
massas XEVO TQD Triplo Quadrupolo (B) (LABIFI/UERJ)107
Figura 35. Micrografias das amostras de C600-I (Ampliação de (a) 8000x e de (b) 30000x),
T600-I (Ampliação de (c) 8 000x e de (d) 60000x) e BCP600 25:75-I (Ampliação de (e)
8000x e de (f) 60000x)
Figura 36. Isotermas de adsorção-dessorção dos compósitos C600-I, T600-I e BCP600
25:75-I
Figura 37. Espectro na Região do Infravermelho dos compósitos C600-I, BCP600 25:75-I e
Т600-І
Figura 38. Difratogramas de raios-X das amostras de BCP600-25:75-I e T600-I117
Figura 39. pH do ponto de carga zero (pH <sub>PCZ</sub> ) do compósito BCP400-50:50

Figura 40. Remoção dos contaminantes de preocupação emergente BPS, CBZ, CZP e PFOA
(400 µg L <sup>-1</sup> ) em (%) em ausência de luz usando diferentes compósitos119
Figura 41 – Remoção dos contaminantes de preocupação emergente BPS, CBZ, CZP e
PFOA (400 $\mu$ g L <sup>-1</sup> ) em (%) em presença de luz visível usando diferentes compósitos119
Figura 42 – Remoção dos contaminantes de preocupação emergente BPS, CBZ, CZP e
PFOA (400 µg L <sup>-1</sup> ) em (%) em ausência e presença de luz visível utilizando diferentes pHs
com o compósito BCP600 25:75-I121
Figura 43. Diagrama de Pareto para a remoção de BPS, CBZ, CZP e PFOAA pelo BCP600
25:75-I
Figura 44. Superfície de Resposta para BPS129
Figura 45. Superfície de Resposta para CBZ
Figura 46. Superfície de Resposta para CZP130
Figura 47. Perfil dos valores preditos/otimizados e da desejabilidade para o delineamento
composto central rotacional aplicado ao processo de remoção de MB pelo BCP400 50:50. 133
Figura 48. Remoção de BPS, CBZ, CZP e PFOA ao longo do tempo: BCP600 25:75-I 134
Figura 49. Modelos cinéticos da adsorção de bisfenol S(BPS), carbamazepina (CBZ) e
clonazepam (CZP) calculado pela pseudo-primeira ordem (PFO) (a) e pseudo-segunda ordem
(PSO) (b)
Figura 50. Isoterma de equilíbrio de adsorção para remoção de BPS, CBZ, CZP e PFOA,
para o compósito BCP600-25:75-I136
Figura 51. Ajustes da Isoterma por Linearizações de acordo com o modelo de Langmuir137
Figura 52. Ajustes da Isoterma por Linearizações de acordo com o modelo de Freundlich. 137
Figura 53. Teste de reuso do compósito BCP600-25:75-I para degradação de BPS, CBZ, CZP
e PFOA

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Potencial de redução de espécies comuns.	35
Tabela 2 - Sistemas típicos de processos oxidativos avançados	36
<b>Tabela 3</b> - Pesquisas publicadas sobre degradação de poluentes utilizando TiO2/biocarvões	
sintetizados por diversos métodos como fotocatalisador	48
Tabela 4 - Compilação de estudos que avaliaram a remoção de corante MB em água	
utilizando compósitos TiO2/biocarvões	68
Tabela 5 - Matriz do planejamento DCCR com os valores das variáveis codificadas	78
Tabela 6 - Área superficial específica (SBET), volume de poros e diâmetro de poros dos	
compósitos T400, TTIP400 50:50 e C400	85
Tabela 7 - Remoção de azul de metileno em função do planejamento experimental DCCR	
executado	89
Tabela 8 - Estimativa dos efeitos e coeficientes de regressão para a remoção de MB pelo	
BCP400 50:50, no intervalo de confiança de 95%	90
Tabela 9 - Análise de variância (ANOVA) para a remoção de azul de metileno (MB)	93
Tabela 10 - Eficiência de remoção de corante azul de metileno (MB) por diversos materiais	
sintetizados à base de TiO2 e biomassa carbonácea sob incidência de irradiação	97
Tabela 11 - Parâmetros obtidos a partir da linearização das isotermas de adsorção.	00
Tabela 12. Parâmetros otimizados do detector MS/MS para os analitos estudados1	07
Tabela 13. Relação entre a razão adsorvato/adsorvente e concentração de contaminantes de	
preocupação emergente (BPS, CBZ, CZP e PFOA) em solução, usada nos experimentos1	09
Tabela 14 - Matriz do planejamento DCCR com os valores das variáveis codificadas1	09
Tabela 15. Área superficial específica (SBET), volume de poros e diâmetro de poros dos	
compósitos C600-I, BCP600 25:75-I e T600-I1	14
Tabela 16. Variáveis e níveis aplicados ao DCCR para remoção de bisfenol S (BPS),	
carbamazepina (CBZ), clonazepam (CZP) e ácido perfluorooctanóico (PFOA) (real) pelo	
BCP600-25:75-I e dados experimentais1	22
Tabela 17 - Estimativa dos efeitos e coeficientes de regressão para a remoção de BPS, CBZ	',
CZP e PFOA pelo BCP400 50:50, no intervalo de confiança de 95%1	23
<b>Tabela 18.</b> Análise de variância (ANOVA) do modelo obtido ( $p \le 0.05$ ) para os	
contaminantes de preocupação emergente Bisfenol S (BPS), carbamazepina (CBZ),	
clonazepam (CZP) e ácido perfloroctanóico (PFOA)1	26

Tabela 19. Constantes cinéticas para remoção de bisfenol S(BPS), carbamazepina (C	BZ) e
clonazepam (CZP).	
Tabela 20. Parâmetros obtidos a partir da linearização das isotermas de adsorção	

# LISTA DE ABREVIAÇÕES E SIGLAS

BC	Banda de condução	
BET	Brunauer-Emmett-Teller	
BV	Banda de valência	
DoE	Planejamento experimental	
DRX	Difração de raios-X	
DSC	Análise térmica diferencial	
e	Elétron	
Eg	Energia de <i>band gap</i>	
FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Cloreto de ferro hexahidratado	
FH	Fotocatálise heterogênea	
h+	Lacuna	
$H_2O_2$	Peróxido de hidrogênio	
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Ácido fosfórico	
HO <sub>2</sub> °	Radical hidroperoxil	
HCl	Cloreto de hidrogênio	
HPLC	Cromatografia em fase líquida de alta eficiência	
hv	Energia de irradiação	
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia	
КОН	Hidróxido de potássio	
ΙΑΡΙΕΙ	Laboratório de Biorremediação, Fitotecnologias e Inovação no	
LADIN	Tratamento de Águas e Efluentes	
MB	Corante azul de metileno	
MEV	Microscopia eletrônica de varredura	
mg L <sup>-1</sup>	Microgramas por litro	
MM	Método mistura mecânica	
CEs	Conteminantes de presegunação emergente	
	Containmaines de préocupação emergente	
nm	Nanômetros	
nm ng L <sup>-1</sup>	Nanômetros Nanogramas por litro	

Ozônio
Radical superóxido
Íon hidroxila
Radical hidroxila
Resíduo de oliva
Polietilenoglicol (560-640)
Processos oxidativos avançados
Peroxila
Método Sol-gel
Análise termogravimétrica
Titânio
Dióxido de Titânio
Compósito dióxido de titânio e biocarvão
Dióxido de titânio comercial
Isopropóxido de titânio
Cromatografia em fase líquida de ultra eficiência acoplada a
espectrômetro de massas em tandem pólo
Radiação ultravioleta
Espectro do comprimento de onda do ultravioleta entre 320 a 400 nm
Óxido de Zinco

# SUMÁRIO

INTRODUÇÃO2	21
CONTEXTUALIZAÇÃO E JUSTIFICATIVA2	21
ESTRUTURAÇÃO DO TRABALHO2	25
OBJETIVO2	27
Objetivo Geral2	27
Objetivos específicos2	27
CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA2	28
1.1 CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE EM AMBIENTES	
AQUÁTICOS E SISTEMAS DE TRATAMENTO2	28
1.1.1 Fármacos e Aditivos plásticos em ambientes aquáticos e sistemas de tratamento.3	30
1.2 Corantes em águas e sistemas de tratamento	33
1.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	34
1.3.1 Fotocatálise Heterogênea	36
1.3.2 Fotocatalisadores de Dióxido de Titânio	39
1.4 MÉTODOS PARA APERFEIÇOAR A ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO TIO24	1
1.5 NOVA TENDÊNCIA: COMPÓSITOS FOTOCATALÍTICOS À BASE DE TIO2 E	
BIOMASSAS CARBONÁCEAS4	13
1.5.1 Fontes de biomassa para compósitos TiO2/biomassa4	14
1.6 SÍNTESE DE COMPÓSITOS TIO2/BIOMASSA4	ŀ7
1.7 ADSORÇÃO EM COMPÓSITOS À BASE DE TIO2/BIOMASSA5	52
1.7.1 Fatores que influenciam o processo de adsorção5	52
1.8 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO5	54
1.8.1 Isoterma de Langmuir5	55
1.8.2 Isoterma de Freundlich5	55
1.9 CINÉTICA DE ADSORÇÃO5	56
1.9.1 Modelos cinéticos5	57
CAPÍTULO 2 - SÍNTESE E APLICAÇÃO DE COMPÓSITOS À BASE DE TIO2 E	
BIOMASSAS CARBONÁCEAS EM ENSAIOS SORTIVOS E DE FOTOCATÁLISE	
HETEROGÊNEA5	59
JUSTIFICATIVA	59
2.1 METODOLOGIA	59

2.1.1 Materiais	59
2.1.2 Seleção de biocarvões	60
2.1.3 Síntese dos compósitos TiO2/biocarvões	60
2.1.4 Seleção de compósitos TiO2/biocarvões	61
2.2 RESULTADOS	63
2.2.1 Seleção de biocarvões com corante - ensaios sortivos	63
2.2.2 Descoloração do corante azul de metileno com compósitos	64
2.3 CONCLUSÕES PRELIMINARES	69
CAPÍTULO 3 - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS À BA	<b>ASE DE</b>
TIO2 E CASCA DE COCO PARA APLICAÇÃO EM ENSAIOS SORTIVOS	EDE
FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	70
JUSTIFICATIVA	70
3.1 METODOLOGIA	70
3.1.1 Materiais	70
3.1.2 Preparo da biomassa de casca de coco (C)	70
3.1.3 Síntese dos compósitos TiO <sub>2</sub> /C	71
3.1.4 Caracterização dos materiais	73
3.1.5 Ensaios preliminares de remoção de corante MB em água	76
3.1.6 Planejamento e otimização de experimentos (DOE) para remoção de co	orante MB
ет água	77
3.1.7 Cinética de Remoção de corante MB	79
3.1.8 Equilíbrio de Remoção de MB	79
3.1.9 Reuso do BCP400 50:50	79
3.2 RESULTADOS	80
3.2.1 Caracterização dos materiais	80
3.2.2 Ensaios preliminares de remoção de corante MB	86
3.2.3 Planejamento experimental (DOE) para remoção de corante MB	
3.2.4 Discussão	96
3.2.5 Estudos cinéticos de adsorção	97
3.2.6 Estudos de isotermas de adsorção	
3.2.7 Reuso do compósito BCP400 50:50	100
3.3 CONCLUSÃO	101

CAPÍTULO 4 - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS À BA	ASE DE
TIO2 E BIOMASSA DE COCO PARA APLICAÇÃO EM ENSAIOS SORTI	VOS E DE
FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	
JUSTIFICATIVA	
4.1 METODOLOGIA	
4.1.1 Materiais	103
4.1.2 Síntese dos compósitos	103
4.1.3 Ensaios preliminares de remoção de contaminantes de preocupação em	iergente em
água	105
4.1.4 Instrumento cromatográfico e condições analíticas	106
4.1.5 Planejamento e otimização de experimentos (DOE) para remoção de	
contaminantes de preocupação emergente em água	108
4.1.6 Caracterização dos materiais	110
4.1.7 Cinética de Remoção de contaminantes de preocupação emergente	110
4.1.8 Equilíbrio de Remoção de contaminantes de preocupação emergente	111
4.1.10 Aplicação em efluente real	111
4.2 RESULTADOS	111
4.2.1 Caracterização dos materiais	111
4.2.2 Testes preliminares de remoção dos contaminantes de preocupação em	ergente
selecionados	118
4.2.3 Planejamento experimental (DOE) para remoção dos contaminantes de	2
preocupação emergente selecionados	121
4.2.4 Escolha dos valores críticos ou valores otimizados	132
4.2.5 Estudo cinético	133
4.2.6 Equilíbrio de Remoção	136
4.2.7 Remoção de contaminantes de preocupação emergente de efluente real	138
4.3 CONCLUSÃO	
CONCLUSÕES	141
RECOMENDAÇÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	
REFERÊNCIAS	

### **INTRODUÇÃO**

## CONTEXTUALIZAÇÃO E JUSTIFICATIVA

Nas últimas décadas, a presença de substâncias classificadas como contaminantes de preocupação emergente (CEs) em corpos d'água superficiais e subterrâneos, tais como pesticidas, fármacos, hormônios, organoclorados, entre outros, têm despertado o interesse da sociedade e da comunidade científica (GULGUNDI; SHETTY, 2018; QU et al., 2018; MISHRA et al., 2023; PURI; GANDHI; KUMAR, 2023). Estudos realizados em diversos países incluindo Austrália, Brasil, China, Inglaterra, Espanha, México, EUA, dentre outros, revelaram a presença de CEs em matrizes aquosas, o que demonstra que os tratamentos de água e esgoto convencionais geralmente não proporcionam a completa remoção desses compostos (LINDQVIST; TUHKANEN; KRONBERG, 2005; FENG et al., 2011; STARLING; AMORIM; LEÃO, 2019; LEI et al., 2021; LLAMAS et al., 2022; AGUILAR-AGUILAR et al., 2023; HE et al., 2023). Isto se deve ao fato de que as tecnologias atuais de tratamento de águas não são projetadas especificamente para remover tais substâncias, o que promove a baixa eficiência na eliminação destes poluentes (NGHIEM; SCHÄFER; ELIMELECH, 2005).

Em matrizes aquosas, estes contaminantes surgem, principalmente, a partir do descarte de efluentes industriais e/ou domésticos e, mesmo sob concentrações baixas (ng L<sup>-1</sup> a pg L<sup>-1</sup>), podem provocar efeitos nocivos em organismos vivos (PATEL et al., 2019). As propriedades físico-químicas desses compostos variam consideravelmente, mesmo dentro das mesmas categorias, sendo que muitos CEs apresentam anéis aromáticos e grupamento cíclico em sua estrutura química, sendo considerados compostos persistentes ou de difícil degradação (MIRZAEI; LEONARDI; NERI, 2016). Dessa forma, diversos efeitos à saúde humana e ambiental relatados referem-se à toxicidade a longo prazo e a proliferação de algas, além de bioacumulação e resistência antimicrobiana (GONDI et al., 2022). A dificuldade de identificação e análise de CEs em água também se deve aos níveis baixos (ng L<sup>-1</sup> –  $\mu$ g L<sup>-1</sup>) em que se encontram no ambiente.

Portanto, tendo-se em vista a grave ameaça que os CEs representam para o meio ambiente e seu potencial risco à saúde humana, o desenvolvimento de técnicas de remoção eficientes e econômicas está se tornando uma necessidade urgente. Nesse sentido, diversos métodos têm sido investigados e aplicados para remover os CEs de matrizes aquosas, incluindo adsorção (NASCIMENTO et al., 2022), degradação fotocatalítica (CUNHA et al., 2019; ALFRED et al., 2020), ozonização (CUNHA et al., 2022), nanofiltração (NGHIEM; SCHÄFER; ELIMELECH, 2005), sistema de wetland contínuo seguido por reator fotocatalítico (MAJUMDER; BHATNAGAR; KUMAR GUPTA, 2023), oxidação eletroquímica (SOUZA-CHAVES et al., 2022), bem como degradação biológica (VATS, 2022). Dentre as diversas tecnologias de tratamento de água, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) tornam-se uma boa estratégia para a remoção de CEs que permanecem na água, pois se baseiam na geração de espécies químicas altamente reativas e não seletivas, capazes de degradar poluentes recalcitrantes aos tratamentos convencionais, ao invés de transferi-los de fase (ANDREOZZI et al., 1999; LOURES et al., 2013; OTURAN; AARON, 2014).

A fotocatálise heterogênea (FH) destaca-se como um processo oxidativo avançado que envolve reações redox induzidas pela radiação na superfície de semicondutores (catalisadores), sendo bastante promissor não apenas no tratamento em geral de matrizes aquosas, como também no tratamento de esgoto e efluentes industriais diversos (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; AHMAD et al., 2016), além de ser utilizado na remoção de contaminantes de preocupação emergente em meio aquoso e purificação de água (IERVOLINO et al., 2020).

O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), dentre todos os semicondutores, constitui-se um dos fotocatalisadores mais estudados com a finalidade de degradação e/ou mineralização de poluentes em matrizes aquosas (PELAEZ et al., 2012). O TiO<sub>2</sub> possui baixo custo, estabilidade térmica e química em uma ampla faixa de pH, e insolubilidade em água (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; IBHADON; FITZPATRICK, 2013). No entanto, o catalisador possui algumas limitações, como o fato de ser ativado somente por radiação ultravioleta (elevada energia de *band gap*), o que corresponde a apenas 3 a 4% do espectro solar que atinge a superfície terrestre, elevando os custos operacionais do tratamento devido à necessidade de fontes artificiais de radiação ultravioleta (KIM; KAN, 2016; PEÑAS-GARZÓN et al., 2019). Outro inconveniente encontra-se na remoção do fotocatalisador após o tratamento, em razão do seu tamanho nanométrico (HASHIMOTO; IRIE; FUJISHIMA, 2005; LEARY; WESTWOOD, 2011).

Com o propósito de melhorar a remoção de CEs em matrizes aquosas, têm-se adotado tecnologias hibridas de tratamento, como a utilização de adsorção e fotocatálise, a combinação de TiO<sub>2</sub> com materiais carbonáceos provenientes de resíduos agrícolas têm atraído a atenção da comunidade científica como uma estratégia promissora para aprimorar a eficiência do fotocatalisador (DJELLABI et al., 2019; FAZAL et al., 2020; MINH et al., 2020a). O material carbonáceo serve como suporte à nanopartícula de TiO<sub>2</sub>, fornecendo uma alta densidade de sítios de adsorção para os CEs e os aproximam da superfície ativa do semicondutor. Alguns autores relatam que a matriz carbonácea pode, ainda, diminuir da recombinação do par elétron-

lacuna (LEARY; WESTWOOD, 2011; MATOS, 2016), fazendo com que a superfície do catalisador se mantenha ativa por mais tempo. Ademais, a utilização de biomassas provenientes de resíduos agrícolas promove a geração de valor agregado a um rejeito e os torna ambientalmente adequados (MINH et al., 2020a).

A escolha da biomassa, bem como o método de síntese, o tipo de precursor dos semicondutores, e o tratamento térmico influenciam a formação do compósito. Dentre as várias rotas de síntese de compósitos à base de TiO<sub>2</sub> e biomassas carbonáceas (BCPs), as mais comuns são os métodos sol-gel, síntese hidrotérmica e co-precipitação (CUI et al., 2020). Além disso, a dopagem ou produção de compósitos que contenham estes óxidos, pode ocorrer durante os processos de síntese citados, ou partindo dos semicondutores já preparados, fazendo a junção com outros compostos por meio de mistura mecânica, deposição química a vapor, eletrodeposição, ou outro método, dependendo do objetivo, recursos disponíveis e facilidade (PASTRE; CUNHA; MARQUES, 2023).

Uma outra importante variável da produção desses materiais é o tratamento térmico, necessário tanto para secagem e cristalização do TiO<sub>2</sub> quanto para a calcinação da biomassa. No caso do TiO<sub>2</sub>, a temperatura pode influenciar o tamanho, cristalinidade, estabilidade, e proporção de suas formas alotrópicas (LEARY; WESTWOOD, 2011; PASTRE; CUNHA; MARQUES, 2023). Quanto à biomassa, o controle de temperatura de calcinação influencia na composição elementar, na quantidade e tipos de grupos funcionais de superfície, na hidrofilicidade/hidrofobicidade, na hibridização dos átomos de carbono presentes na estrutura, porosidade e formação dos radicais orgânicos (AHMAD et al., 2014; DO MINH et al., 2020).

Apesar dos avanços nos estudos utilizando compósitos formados a partir de biomassa e TiO<sub>2</sub> para remoção de contaminantes de preocupação emergente, ainda há muito que se explorar a respeito desses materiais a fim de torná-los viáveis para aplicações em larga escala. Dentre os fatores necessários ao avanço na aplicação de novos compósitos, destacam-se:

- (i) necessidade de investigação da remoção de contaminantes de preocupação emergente utilizando concentrações que se aproximem de valores observados em matrizes aquosas reais já reportados na literatura, de relevância ambiental (μg L<sup>-1</sup>), pois os mesmos são escassos;
- (ii) avaliação da remoção de contaminantes de preocupação emergente em mistura, pois a presença de mais de um poluente na solução pode interferir na remoção dos CEs;
- (iii) utilização de estudos de modelagem e otimização para a remoção de poluentes, e,
- (iv) priorização de estudos voltados à síntese de novos materiais economicamente viável, simples e com potencial para produção em larga escala (*scaling-up*);

Com base nestes argumentos, o presente trabalho propõe a associação do fotocatalisador TiO<sub>2</sub> com biocarvões e biomassas carbonáceas em apenas uma etapa de calcinação e em condições brandas de temperatura (abaixo de 600 °C) para a formação do compósito BCP. Além disso, pretende-se com esse estudo estabelecer correlações entre as propriedades dos materiais com algumas variáveis que influenciam o processo de remoção através da otimização de processos (DoE), como: concentração do catalisador, pH da solução, temperatura da solução e irradiação com simulação de luz solar (SS). Por fim, os materiais foram aplicados para remoção da mistura de quatro contaminantes de preocupação emergente de preocupação emergente, sendo eles, o plastificante bisfenol S, o antiepilético carbamazepina, o ansiolítico clonazepam, o aditivo plástico ácido perfluorooctanóico (PFOA), além do corante azul de metileno.

Os compósitos produzidos nesta tese são importantes para aplicações práticas porque (i) propõem o desenvolvimento de materiais sob diversas variáveis de síntese com o propósito de influir nas características químicas e físicas das amostras, na tentativa de melhorar sua eficiência sem a necessidade de emprego de diversas etapas térmicas e longos tempos de calcinação, o que reduz os custos do processo, (ii) emprega duas tecnologias de tratamento (adsorção e fotodegradação) em um único material, sendo capazes de adsorver e degradar contaminantes de preocupação emergente orgânicos em água, (iii) flexibilidade de utilização do compósito para a remoção de mais de um micropoluente com características físico-químicas distintas, e (iv) diminuição dos custos de produção do compósito através da utilização de resíduos da agricultura disponíveis em abundância e a um baixo custo.

### ESTRUTURAÇÃO DO TRABALHO

O texto está estruturado em cinco capítulos. O Capítulo 1 refere-se as considerações iniciais sobre o tema, o Objetivo Geral e os Objetivos Específicos da pesquisa. O Capítulo 2 apresenta uma revisão da literatura sobre os Processos Oxidativos Avançados (POAs), fotocatalisador TiO<sub>2</sub>, biomassas carbonáceas como suporte para fotocatalisadores, métodos de síntese de compósitos BCP, além da adsorção em compósitos BCPs. O Capítulo 3 apresenta a abordagem metodológica utilizada para a síntese de compósitos TiO<sub>2</sub>/biocarvões e TiO<sub>2</sub>/coco, com os resultados e conclusões dos ensaios preliminares de remoção de corante azul de metileno. O Capítulo 4 aborda a metodologia utilizada para a síntese de compósitos TiO<sub>2</sub>/coco, a otimização dos parâmetros experimentais para a avaliação de remoção de corante em água, bem como a caracterização dos materiais e resultados, conforme apresentado na **Figura 1**. O Capítulo 5 aborda a metodologia empregada para a síntese de compósitos TiO<sub>2</sub>/coco em caixa de inox, a otimização dos parâmetros experimentais para a avaliação de remoção de poluentes orgânicos (i.e. bisfenol S, carbamazepina, clonazepam e PFOA) em água, bem como a caracterização em efluente real, reutilização dos materiais e resultados obtidos, conforme apresentado na **Figura 1**.

Como Apêndices, são citados o certificado do Prêmio de 2° melhor poster em uma conferência internacional (Apêndice A) e as publicações geradas no período de execução da tese (Apêndice B).

Figura 1 - Fluxograma com as etapas desenvolvidas na tese.



Fonte: A autora, 2023.

### **OBJETIVO**

#### **Objetivo Geral**

Desenvolver e avaliar novos compósitos à base de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e biomassas carbonáceas quanto a capacidade de adsorção e fotocatálise heterogênea para remoção de contaminantes de preocupação emergente orgânicos em água ultrapura, como modelo para o tratamento de efluentes.

### **Objetivos específicos**

a) Conduzir uma revisão sistemática sobre aspectos da síntese e eficiência de compósitos à base de semicondutores (TiO<sub>2</sub> e/ou ZnO) e biomassas na remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos em água;

 b) Selecionar a(s) biomassa(s) carbonáceas mais apropriadas para a produção de compósitos com TiO<sub>2</sub> para posterior uso em tratamento de matrizes aquosas;

c) Sintetizar novos compósitos à base de TiO<sub>2</sub> e biomassas selecionadas utilizando as técnicas de sol-gel e mistura mecânica, em diferentes temperaturas de calcinação;

 d) Avaliar o desempenho dos compósitos sintetizados na remoção de corante azul de metileno e contaminantes de preocupação emergente selecionados em água ultrapura através da adsorção e fotocatálise heterogênea, comparando-os ao TiO<sub>2</sub>-P25 (catalisador comercial);

e) Avaliar o efeito dos parâmetros experimentais nos ensaios de remoção de corante e contaminantes de preocupação emergente em água ultrapura, com o(s) melhor(es) compósito(s), por meio de desenho experimental (DoE) para otimização de processos;

f) Avaliar a viabilidade de utilização do material em efluente real, bem como reutilização, e caracterizar os materiais que apresentarem os melhores desempenhos nos ensaios de tratabilidade.

## CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 1.1 CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE EM AMBIENTES AQUÁTICOS E SISTEMAS DE TRATAMENTO

Nos últimos anos, um grupo de contaminantes conhecidos coletivamente como contaminantes de preocupação emergente (CEs), têm atraído considerável atenção da comunidade cientifica devido à sua disseminação no meio ambiente e à falta de conhecimento sobre seus impactos no ecossistema e na saúde humana (KUMAR et al., 2022). O termo contaminante emergente se refere à compostos que não possuem padrão regulatório, isto é, cujos limites máximos de concentração em águas de abastecimento e efluentes ainda não foram estabelecidos, mas que geram preocupação com relação aos possíveis efeitos deletérios para o ecossistema e para a vida humana (LUO et al., 2014). São poluentes atualmente não incluídos em programas de monitoramento de rotina e podem ser candidatos à regulamentação futura dependendo de sua (eco)toxicidade, efeitos potenciais à saúde, percepção pública e frequência de ocorrência no meio ambiente (CUNHA; MENDES; MARQUES, 2019). Estes contaminantes de preocupação emergente não são necessariamente produtos químicos novos, pois incluem compostos que muitas vezes estiveram presentes no meio ambiente, mas cuja presença e importância só agora estão sendo avaliadas (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

São considerados emergentes uma grande variedade de compostos, incluindo poluentes orgânicos persistentes (POPs), como éteres difenílicos polibromados (PBDEs; usados em retardantes de chama e espuma de móveis), plásticos e outros contaminantes orgânicos globais, como os compostos perfluorados (PFCs), fármacos, incluindo um amplo conjunto de medicamentos como os antidepressivos (por exemplo, clonazepam), antiepiléticos (por exemplo, carbamazepina) medicamentos para hipertensão arterial, analgésicos e anti-inflamatórios (por exemplo, dipirona, ibuprofeno), bactericidas (por exemplo, triclosan), bloqueadores solares; bem como pesticidas organoclorados, e alquilfenóis, capazes de modular as funções hormonais normais e a síntese de esteróides em organismos aquáticos (KUMAR et al., 2022).

Diversos estudos recentes detectaram os contaminantes de preocupação emergente em águas residuais, águas subterrâneas e águas superficiais (CUNHA; MENDES; MARQUES, 2019). Estes compostos entram no ambiente aquático por diferentes rotas, incluindo o descarte indevido de medicamentos vencidos, parcialmente utilizados ou alterados, excreção de

metabólitos que não são eliminados no processo de tratamento de esgotos, uso em indústrias, escoamento de águas agrícolas e pecuárias, aterros sanitários, fossas sépticas e atividade doméstica com descarga direta de águas tratadas ou brutas de estações de tratamento de águas residuais industriais, hospitais, transbordamento/vazamento de esgoto, lixiviados de aterros sanitários, além do escoamento superficial de áreas agrícolas ou urbanas onde as águas residuais ou esterco com resíduos são aplicados para atividades de irrigação (KOKKINOS; MANTZAVINOS; VENIERI, 2020). Isto se deve ao fato de que estes compostos ainda não estão incluídos na atual legislação de tratamento de águas, o que faz com que as estações de tratamento de águas (ETAs) não se destinam explicitamente a eliminá-los. Como resultado, foi demonstrado que as ETEs removem apenas uma parte desses contaminantes, como diclofenaco ou carbamazepina (<25% remoção) (KUMAR et al., 2022). Descargas contínuas destes compostos fornecem aos ecossistemas aquáticos níveis crônicos, podendo atingir níveis sub-letais (PRASSE et al., 2015). A Figura 2 mostra uma representação esquemática dos caminhos pelos quais os contaminantes de preocupação emergente alcançam o ambiente.

Dentre os contaminantes de preocupação emergente, os fármacos e os aditivos plásticos têm recebido atenção especial em razão da grande variedade de compostos disponíveis, do seu elevado consumo e consideráveis concentrações encontradas em diferentes ambientes aquáticos (PACHECO FERREIRA, 2014; CUNHA et al., 2019; CUNHA; MENDES; MARQUES, 2019; MESTRE; CARVALHO, 2019; PATEL et al., 2019; FANG et al., 2020; FEIJOO; KAMALI; DEWIL, 2023). Em função da sua bioatividade, os CEs podem manifestar toxicidade crônica em organismos aquáticos, mesmo em concentrações inferiores a 1 ng L<sup>-1</sup> (CUNHA; ARAUJO; MARQUES, 2017; HUANG et al., 2020; CUNHA et al., 2022).



PPCPs

Vitaminas

Plásticos

gasosa

Figura 2 - Representação esquemática dos caminhos pelos quais os contaminantes emergentes alcançam o ambiente.



Fonte: Adaptado de KUMAR et al., 2022.

#### 1.1.1 Fármacos e Aditivos plásticos em ambientes aquáticos e sistemas de tratamento

A pandemia de COVID-19 mudou abruptamente a rotina de bilhões de pessoas em todo o mundo, que foram forçadas a se isolar, interromper os estudos e emprego, além de presenciar a morte de entes queridos, convivendo com o medo constante de doenças potencialmente fatais (GILI et al., 2021). Essas mudanças afetaram a saúde mental dos profissionais de saúde e do restante população, causando aumento da depressão, ansiedade, insônia, e transtornos de estresse pós-traumático (DIEZ-QUEVEDO et al., 2021). Neste cenário, há fortes indícios de que o uso de medicamentos psicoativos cresceu nesses últimos anos (GILI et al., 2021b).

Dentre os fármacos utilizados para o tratamento de insônia e depressão, destacam-se a classe dos benzodiazepínicos. O clonazepam (CZP) tornou-se um dos medicamentos mais

populares desta classe, conhecido popularmente como Rivotril®, sendo prescrito para o tratamento da ansiedade, alterações de humor, distúrbios do sono, epilepsia, convulsões e transtornos de pânico em adultos e crianças (SACHDEVA; SINGH; AGRAWAL, 2021). O CZP é metabolizado quase inteiramente no sistema hepático; entretanto, sabe-se que 2% são excretados inalterados na urina e eventualmente entram no sistema de esgoto (LEI et al., 2021). Além disso, o descarte inadequado e a automedicação fazem com que esses medicamentos também atinjam as matrizes aquosas devido à eficiência limitada de estações convencionais de tratamento de águas residuais que não são projetadas para remover esta classe de contaminantes (CUNHA et al., 2019).

A carbamazepina (CBZ) é um anticonvulsivante pouco hidrossolúvel e de primeira escolha nos tratamentos da epilepsia psicomotora e neuralgia do nervo trigêmeo (WEBMD, ). Atualmente a CBZ é consumida em grandes quantidades em todo o mundo, com um crescimento no consumo estimado de 742 toneladas em 1995 para 1.214 toneladas em 2015 (OLDENKAMP; BEUSEN; HUIJBREGTS, 2019). Após sua administração oral, 72% e 99% de CBZ é absorvida e metabolizada pelo corpo humano, respectivamente, enquanto o restante é descartado na rede de esgoto (ZHANG; GEISSEN; GAL, 2008).

A presença desses fármacos em matrizes aquosas apresenta-se como uma preocupação devido ao seu potencial tóxico para o ecossistema e os seres humanos, sendo considerados, portanto, contaminantes de preocupação emergente, pois sua presença no meio ambiente ainda não é regulamentada e adequadamente monitorada (KUMAR et al., 2022).

Dentre outros CEs encontram-se também o Bisfenol S (BPS) e o PFOA. Desde a regulamentação rigorosa sobre o uso e aplicação de BPA, o BPS foi desenvolvido e aplicado como um 'substituto seguro de BPA' (LOGANATHAN et al., 2023). A excelente estabilidade térmica de produtos contendo BPS resultaram na produção de quase 1.000 a 10.000 toneladas deste produto em muitos países europeus (ECHA, 2015). A solubilidade do BPS em água (1774 mg L<sup>-1</sup>) é 12 vezes maior que a do BPA (146,0 mg L<sup>-1</sup>), o que sugere que o BPS existe principalmente em ambientes aquosos (Agência de Proteção Ambiental dos EUA, 2012U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (U.S. EPA) & SYRACUSE RESEARCH CORP., 2012). Foi relatado que a descarga de efluentes da estação de tratamento de águas residuais é a principal fonte de BPS ao meio ambiente (LEE et al., 2015). Embora existam extensos estudos sobre a geração, destino, impacto potencial e riscos ecológicos relacionados ao BPS no meio aquático, ainda faltam pesquisas sobre como efetivamente removê-lo do ambiente aquático. O BPS possui um grupo O=S=O, o que o torna mais difícil de decompor por microrganismos e outras vias químicas do que o BPA (CATENZA et al., 2021).

Nas últimas décadas, as substâncias alquílicas per e polifluoradas (PFAS) tornaram-se um tópico de alta relevância na literatura ambiental (NZERIBE et al., 2019; PONTIUS, 2019; ZANGO et al., 2023). Eles são amplamente utilizados em indústrias, na produção de polímeros, retardadores de fogo, espumas formadoras de filme aquoso – AFFF ("Aqueous Film Forming Foam") e revestimentos repelentes de óleo e água. Em 2009, o PFOA e o PFOS foram incluídos como poluentes orgânicos persistentes na Convenção de Estocolmo (SÜHNHOLZ et al., 2021). Devido a esta multiplicidade de aplicações, bem como à sua elevada persistência e biorresistência, os PFAS têm sido detectados mundialmente em águas subterrâneas em concentrações de até µg L<sup>-1</sup> (SÜHNHOLZ et al., 2021), sendo que em locais onde produtos contendo PFAS foram usados para combate a incêndios, as concentrações em matrizes aquosas podem atingir a faixa de mg L<sup>-1</sup> (BANZHAF et al., 2017).

As propriedades farmacológicas e físico-químicas dos produtos farmacêuticos variam consideravelmente, mesmo dentro das mesmas categorias, sendo que diversos produtos apresentam anéis aromáticos e grupamento cíclico em sua estrutura química (**Figura 3**), sendo considerados compostos persistentes ou de difícil degradação (MIRZAEI et al., 2016).

**Figura 3** - Fórmula estrutural e propriedades físico-químicas dos contaminantes de preocupação emergente Clonazepam, Carbamazepina, Bisfenol S e Ácido perfluorooctanóico.

Nome	Clonazepam	Carbamazepina
Substância		O NH <sub>2</sub>
Fórmula	$C_{15}H_{10}ClN_3O_3$	$C_{15}H_{12}N_{2}O$
	5-(2-Chlorophenyl)-7-nitro-	
IUPAC	1,3-dihydro-1,4-	5H-dibenzo[b,f]azepine-5-
nomenclatura	benzodiazepin-2-one	carboxamide
CAS	1622-61-3	298-46-4
Abreviação	CZP	CBZ
Massa molar	315,715 (g mol <sup>-1</sup> )	236,269 (g mol <sup>-1</sup> )
рКа	11,21	15,96
		<b>_</b>
Nome	Bisfenol S	Ácido perfluorooctanóico
Substância	HO O OH	F F F F F F O F F F F F F F O F F F F F
Fórmula	$C_{12}H_{10}O_4S$	$C_8HF_{15}O_2$
		· · · · ·

IUPAC	4-(4-	
nomenclatura	hydroxyphenyl)sulfonylphenol	ácido perfluoro-octanoico
CAS	80-09-1	335-67-1
Abreviação	BPS	PFOA
Massa molar	250,275	414,07
рКа	8,2	2-3

A presença desses contaminantes de preocupação emergente no ecossistema aquático pode causar grande vulnerabilidade ecológica, incluindo interação com sistemas endócrinos de espécies de alto nível, resistência microbiológica reduzida e acúmulo no solo, plantas e animais, entre muitas outras preocupações (HUANG et al., 2020). Portanto, a regulamentação sobre esses compostos é vital para o meio ambiente e a saúde, a fim de monitorar e mitigar seus efeitos adversos.

Devido ao fato de que os sistemas de tratamento de água e efluentes atuais não erradicarem completamente os contaminantes de preocupação emergente, diversas tecnologias têm sido estudadas durante as últimas décadas a fim de eliminá-los, incluindo métodos físicos, químicos e biológicos. A utilização de duas ou mais tecnologias de tratamento também tem se tornado promissora, como tratamento de membrana com microfiltração e osmose reversa, adoção simultânea de ultrafiltração por membrana e adsorção de carvão ativado, e tecnologias de oxidação avançadas associadas à adsorção (LIU et al., 2023).

### 1.2 Corantes em águas e sistemas de tratamento

O corante orgânico é um dos contaminantes mais prevalentes no meio ambiente, sendo produzidos geralmente para as indústrias têxteis, de borracha, na fabricação de papel e como corante alimentício (YAGUB et al., 2014). Esses tipos de compostos têm como características uma excelente estabilidade química, boa solubilidade em água, forte coloração e estrutura aromática complexa, sendo difíceis de serem decompostos naturalmente (VATS, 2022). A presença desses contaminantes na água pode restringir a obtenção de luz e oxigênio na água, levando a uma séria ameaça à sobrevivência de organismo aquático (VATS, 2022).

O azul de metileno (MB) é um corante frequentemente utilizado como composto modelo para poluentes orgânicos em águas residuais, sendo também aplicado na microbiologia e como sensibilizador na foto-oxidação de poluentes orgânicos. O MB classifica-se com um corante orgânico, catiônico, solúvel em água e corante citológico (**Figura 4**). O MB possui uma variedade de aplicações, sendo que seu uso original no setor têxtil envolve o tingimento de algodão, seda e lã. A exposição aguda ao MB pode causar efeitos prejudiciais à saúde como aumento do batimento cardíaco, dor de cabeça intensa, náuseas, vômitos, diarreia e necrose do tecido humano (OLADOYE et al., 2022). Efluentes que contêm MB são altamente coloridos e causam poluição hídrica grave (VATS, 2022).

Nome	Azul de Metileno	
	H <sub>3</sub> C <sub>N</sub> CH <sub>3</sub>	
Composto	ĊH <sub>3</sub> CI <sup>-</sup> ĊH <sub>3</sub>	
Fórmula	$C_{16}H_{18}N_3SCl$	
IUPAC nomenclatura	3,7-bis(Dimethylamino)-phenothiazin-5-ium chloride	
CAS	61-73-4	
Abreviação	MB	
Massa molar	319,85	
рКа	3,8	

Figura 4 - Fórmula estrutural e propriedades físico-químicas do corante azul de metileno.

As técnicas convencionais de tratamento de águas residuais têm se mostrado ineficientes para a completa remoção de corantes em água devido principalmente às propriedades físicoquímicas de uma grande variedade destas substâncias (CUNHA et al., 2019; GESELS et al., 2021). Além disso, a transformação desses contaminantes em compostos químicos intermediários pode tornar as águas residuais tratadas ainda mais perigosas (ALFRED et al., 2020).

Diversas tecnologias de tratamento têm sido estudadas e desenvolvidas como alternativa aos tratamentos convencionais. Dentre estas, técnicas modernas e eficientes, como processos de oxidação avançada (POAs), apresentam-se como um pré-tratamento alternativo, diminuindo a toxicidade e favorecendo a biodegradabilidade antes da aplicação de processos convencionais biológicos (HE et al., 2021), ou como pós-tratamento para a degradação de substâncias nãobiodegradáveis presentes em efluentes tratados por processos biológicos (IERVOLINO et al., 2020).

### **1.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

O conceito de processo oxidativo avançado (POA) foi estabelecido por GLAZE e colaboradores (1987) e envolve a geração *in situ* de espécies altamente reativas que, sob determinadas condições, podem degradar substâncias orgânicas constituídas de estruturas
químicas e grupos funcionais complexos à substâncias menos tóxicas e/ou mais facilmente biodegradáveis, de forma não seletiva, levando, em alguns casos, à completa mineralização desses compostos transformando-os em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (PERA-TITUS et al., 2004).

Um dos radicais mais atuante em POAs é a hidroxila (OH•), que são espécies altamente reativas, capazes de degradar moléculas orgânicas de forma não-seletiva e com um potencial de redução bastante elevado ( $E_0=2,80$  V) (**Tabela 1**). Os principais mecanismos de reação de radicais (OH•) com poluentes orgânicos envolvem reações de transferência de elétrons, abstração de prótons e adição eletrofílica a ligações duplas e a anéis aromáticos (ANDREOZZI et al., 1999; GLIGOROVSKI et al., 2015). O poder de oxidação deste radical é superado apenas pelo flúor.

Espécies	Potencial de redução
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Radical peridroxila	1,70
Permanganato de Potássio	1,68
Dióxido de Cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36

**Tabela 1** - Potencial de redução de espécies comuns.

Fonte: Adaptado de Parsons & Williams, 2004.

Os POAs constituem uma ampla variedade de métodos, podendo ser divididos em dois grupos: processos homogêneos e heterogêneos. Os primeiros ocorrem numa única fase e utilizam ozônio, peróxido de hidrogênio ou reagente de Fenton como geradores de radicais. Os segundos utilizam semicondutores na forma sólida como catalisadores (dióxido de titânio, óxido de zinco, entre outros). A **Tabela 2** apresenta os principais POAs empregados até o momento.

Tipo de Processo	Sem irradiação	Com irradiação		
	<b>O</b> 3	O <sub>3</sub> /UV		
	$O_3/H_2O_2$	$H_2O_2/UV$		
Homogêneo	O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup>	$O_3/H_2O_2/UV$		
-	$H_2O_2/Fe^{2+}$ (Fenton)	$O_3/H_2O_2/Fe^{2+}/UV$		
		Ultrassom/UV		
Hataragânaa	Eletro-Fenton	Catalisador/UV		
neterogeneo		Catalisador/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV		

 Tabela 2 - Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.

Fonte: Adaptado de HUANG et al., 1993.

Dentre os métodos fotoquímicos, a fotocatálise heterogênea tem sido bastante estudada tanto com o catalisador em suspensão (KONSTANTINOU; ALBANIS, 2004; ZHANG; LEI, 2008), como imobilizado em materiais suporte (CUNHA et al., 2018; ABARNA; PREETHI; RAJARAJESWARI, 2019; ALFRED et al., 2020).

#### 1.3.1 Fotocatálise Heterogênea

Os fenômenos fotocatalíticos foram inicialmente relatados por Goodeve & Kitchener (1938) ao observarem o fotobranqueamento de corantes pela atividade do dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) sob irradiação UV (GOODEVE; KITCHENER, 1938). Neste contexto, Fujishima e Honda se destacaram em 1972 com o trabalho relatando a decomposição fotocatalítica da água em eletrodos de TiO<sub>2</sub> (PROCESS, 2005). A partir daí, o TiO<sub>2</sub>, um material tradicionalmente utilizado para pigmentação, se tornou um dos catalisadores mais estudados e utilizados em aplicações fotocatalíticas (HASHIMOTO; IRIE; FUJISHIMA, 2005).

Atualmente, a síntese e aplicação de diversos fotocatalisadores, os mecanismos de cinética e degradação dos contaminantes, os efeitos dos parâmetros operacionais, e a desinfecção da água por fotocatálise heterogênea tem sido sistematicamente investigados e revistos (BLANCO-GALVEZ; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ; MALATO-RODRÍGUEZ, 2007; CHAKRABARTI et al., 2008; AKPAN; HAMEED, 2009; CHONG et al., 2010; IERVOLINO et al., 2020).

A fotocatálise heterogênea (FH) baseia-se na degradação de contaminantes mediada por semicondutores, como por exemplo, TiO<sub>2</sub>, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdS, e ZnS, que são ativados por radiação, geralmente do espectro ultravioleta (LOURES et al., 2013). Especificamente sobre o catalisador TiO<sub>2</sub>, o processo de foto-indução que ocorre no semicondutor sob irradiação de luz UV ou parte da luz solar pode ser observado na **Figura 5**. De acordo com a Equação (1), quando

a energia de irradiação (*hv*) é igual ou superior à energia de ativação (*band gap*) do semicondutor ( $E_g = 3.2 \text{ eV}$  no caso do TiO<sub>2</sub>), um elétron, e<sup>-</sup>, pode migrar da banda de valência, BV, para a banda de condução, BC, deixando uma lacuna, h<sup>+</sup> (HOFFMANN et al., 1995; CHEN et al., 2005). Como consequência, as lacunas (h+) que escapam à recombinação direta (Equação (2)) alcançam a superfície do catalisador e reagem com íons hidroxila (OH<sup>-</sup>) adsorvidos na superfície ou água (H<sub>2</sub>O), formando radicais hidroxila (OH•) (Equação (3 e 4)) (CHEN et al., 2005). Os radicais OH• possuem caráter oxidante, sendo capazes de degradar moléculas orgânicas adsorvidas na superfície do catalisador.

$$TiO_2 + hv \to e^- + h^+ \tag{1}$$

$$h^+ + e^- \to calor \tag{2}$$

$$h^+ + OH^- \to OH^o \tag{3}$$

$$h^+ + H_2 0 \to H_2 0^+ \to H^+ + 0 H^o \tag{4}$$

Adicionalmente, os elétrons (e<sup>-</sup>) presentes na banda de condução, reduzem o O<sub>2</sub> adsorvido, formando o radical superóxido (O<sub>2</sub><sup>o-</sup>), o que reduz a probabilidade de recombinação do par elétron-lacuna (Equação (5) (GRELA et al., 2001). O radical O<sub>2</sub><sup>o-</sup> é bastante ativo e capaz de gerar novas espécies de radicais, conforme apresentado nas Equações (6 a 9) (BAHNEMANN; MUNEER; HAQUE, 2007):

$$e^- + O_2 \to O_2^{\circ-}$$
 (5)

$$O_2^{\circ-} + H^+ \to HO_2^{\circ} \tag{6}$$

$$O_2^{\circ-} + HO_2^{\circ} \to OH^{\circ} + O_2 + H_2O_2 \tag{7}$$

$$2HO_2^\circ \to O_2 + H_2O_2 \tag{8}$$

$$e^- + H_2 O_2 \to OH^- + OH^\circ \tag{9}$$



Figura 5 - Ativação de um semicondutor (TiO<sub>2</sub>) durante a fotocatálise heterogênea.

Legenda: hv - energia de irradiação; Eg - energia de ativação (band gap) do semicondutor; BC - banda de condução do semicondutor; BV - banda de valência do semicondutor; e<sup>-</sup> - elétron; h<sup>+</sup> - lacuna; H<sub>2</sub>O - água; OH•- radical hidroxila; O<sub>2</sub> - oxigênio; O<sub>2</sub><sup>o-</sup> - radical superóxido.
Fonte: adaptado de Hoffmann et al., 1995; Linsebigler, Lu e Yates, 1995.

O processo de recombinação entre elétron e lacuna e a competição entre outros possíveis caminhos para as cargas fotogeradas influenciam diretamente a eficiência do catalisador (SCARPELLI et al., 2018), como apresentado na **Figura 6**. O elétron gerado (e<sup>-</sup>) pode sofrer recombinação com a lacuna (h<sup>+</sup>) tanto na superfície (recombinação superficial) como no volume (recombinação mássica), liberando a energia absorvida em forma de calor (HOFFMANN et al., 1995). Esse processo impede as possíveis reações químicas que possam ocorrer na solução, pois invalida os sítios oxidantes e redutores. A probabilidade e a taxa dos processos de transferência de carga para elétrons e lacunas dependem das respectivas posições das bordas das bandas de valência e condução (valor de *band gap*) e do potencial redox dos adsorbatos (LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995).

Os processos descritos acima são fenômenos que ocorrem na superfície do catalisador, portanto, a estrutura morfológica e eletrônica do material, o potencial redox e a polaridade dos adsorbato, assim como o equilíbrio catalisador-adsorbato, interferem nos mecanismos e na eficiência das reações fotocatalíticas (LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995). Desta forma, uma estratégia para aumentar a eficiência das reações de degradação de compostos orgânicos é aperfeiçoar as propriedades fotocatalíticas do semicondutor, através da dopagem com íons metálicos ou não-metálicos, com o intuito de expandir o espectro de absorção de luz na região do visível, reduzir a recombinação de elétrons e lacunas fotogerados e melhorar a eficiência de transferência de cargas interfaciais (SONG et al., 2008).



Figura 6 - Etapas primárias do mecanismo fotocatalítico.

Legenda: *hv* - energia de irradiação; BC - banda de condução do semicondutor; BV - banda de valência do semicondutor; e<sup>-</sup> - elétron; h<sup>+</sup> - lacuna; H<sub>2</sub>O - água; OH• - radical hidroxila; O<sub>2</sub> - oxigênio; O<sub>2</sub><sup>o-</sup> - radical superóxido.

Fonte: Adaptado de Linsebigler, Lu e Yates, 1995.

## 1.3.2 Fotocatalisadores de Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) apresenta uma combinação específica de propriedades físicas e químicas (KHATAEE et al., 2013), sendo designado o semicondutor mais conveniente para os processos de fotocatálise heterogênea (STAROSUD et al., 1999). As três principais formas de estruturas cristalinas do TiO<sub>2</sub> são: rutilo (tetragonal,  $D_{4h}^{14}$ -P4<sub>2</sub>/mnm, a = b = 4,584 Å, c = 2,953 Å), anatase (tetragonal,  $D_{4h}^{19}$ -I4<sub>1</sub>/amd, a = b = 3,782 Å, c = 9,502 Å) e broquita (romboédrica,  $D_{2h}^{15}$ -Pbca, a = 5,436 Å, b = 9,166 Å, c = 5,135 Å) (DIEBOLD, 2003) (**Figura** 7). A estabilidade dessas fases correlaciona-se com o tamanho de sua estrutura cristalina, sendo que o rutilo é a fase mais estável ao apresentar partículas acima de 35 nm (ZHANG; BANFIELD, 2000).



Figura 7 - Representação das estruturas (a) rutilo, (b) anatase e (c) broquita.

Fonte: adaptado de Moellmann et al., 2012; Scarpelli et al., 2018.

O rutilo é termodinamicamente estável, enquanto a anatase e broquita são metaestáveis (SCARPELLI et al., 2018). No entanto, de acordo com a literatura, a broquita é a forma menos estável, mais difícil de ser obtida e sua comercialização é escassa, sendo poucos os estudos que utilizam esse material (DÍAZ-REAL; MA; ALONSO-VANTE, 2016), portanto, apenas a anatase e o rutilo são produzidos em escala comercial.

As energias de band gap da anatase, bruquita e rutilo são 3,2 eV, 3,1 eV e 3,0 eV, respectivamente. A transformação de anatase em rutilo é um dos parâmetros mais críticos na aplicação de TiO<sub>2</sub> como fotocatalisador (SILVESTRI et al., 2019). O conceito geral da comunidade científica é de que as estruturas cristalinas de anatase exibem maior atividade fotocatalítica que as estruturas de rutilo (SCHNEIDER et al., 2014). No entanto, a hipótese dominante proposta por diversos pesquisadores sugere que a atividade fotocatalítica é aumentada com a presença de fases mistas (anatase e rutilo), em relação às fases puras (BICKLEY et al., 1991; SUN; VORONTSOV; SMIRNIOTIS, 2003; HURUM et al., 2006).

Outras propriedades do TiO<sub>2</sub> incluem sua insolubilidade, resistência à corrosão fotoinduzida e pode ser fabricado através de métodos relativamente baratos (SCARPELLI et al., 2018). Comercialmente, tais propriedades abriram caminho para sua utilização na descoloração de corantes orgânicos (GUPTA; TRIPATHI, 2011), degradação de poluentes do ar (NALDONI et al., 2013), na obtenção de superfícies auto limpantes (ZHOU et al., 2012),

fabricação de células solares (GRA, 2009), sensores e membranas antibacterianas (ZHANG et al., 2018b). Suas principais limitações são a rápida recombinação de cargas, que apesar de ser maior que muitos outros semicondutores, ainda requer melhorias, e a absorção de radiação limitada a região do ultravioleta (CHEN et al., 2020).

A aglomeração de partículas também afeta a eficiência do fotocatalisador através da diminuição de sua superfície de contato; e também pela dificuldade de algumas partículas não receberem iluminação necessária para sua ativação (YIN et al., 2003). A aplicação de TiO<sub>2</sub> em materiais inertes e com propriedades sortivas, através da abordagem de "adsorção e transporte" (PAZ, 2010), pode ser uma estratégia interessante para aumentar a concentração de poluentes próximos ao fotocatalisador e aperfeiçoar o sistema fotocatalítico (MIARALIPOUR et al., 2018).

## 1.4 Métodos para aperfeiçoar a atividade fotocatalítica do TiO2

Várias modificações de materiais têm sido propostas para ampliar a absorção de fótons pelo catalisador  $TiO_2$  no espectro solar, incluindo o acoplamento com diferentes semicondutores de estreita *band gap*, sensibilização da superfície por corantes e dopagem com metais e não-metais (ASAHI et al., 2001; CHEN et al., 2009; AKPAN; HAMEED, 2010).

A sensibilização de semicondutores por alguns tipos específicos de corantes permite estender as propriedades de absorção do compósito obtido para a região de luz visível (ITO et al., 2008). Esse processo é induzido pelas características de absorção luminosa do corante, pois quando ocorre a sensibilização, a luz visível é absorvida pelas moléculas do corante que se encontram em conexão com a superfície do semicondutor (ITO et al., 2008). Os elétrons excitados nas moléculas do corante são transferidos para a banda de condução do TiO<sub>2</sub>, resultando em um catalisador com melhor atividade fotocatalítica sob luz do espectro visível (CHEN et al., 2009). Os corantes utilizados para este propósito incluem os complexos de rutênio com ligantes derivados polipiridil (CHEN et al., 2009) e diferentes moléculas orgânicas de corantes livres de metais, como hemicianina (CHEN; LI; HUANG, 2007) e indolina (ITO et al., 2008). No entanto, a baixa estabilidade dos corantes utilizados como sensibilizadores de semicondutores pode ser uma desvantagem para sua utilização em água/efluentes aquosos (IERVOLINO et al., 2020).

A dopagem de TiO<sub>2</sub> com íons metálicos ou não-metálicos têm sido considerado como um dos métodos mais promissores para reduzir a recombinação de elétrons e lacunas fotogerados e prolongar a sua absorção de luz na região do visível (MIAN; LIU, 2018). A inserção de um íon metálico na estrutura cristalina do semicondutor é capaz de gerar níveis de energia entre a banda de valência e a banda de condução, modificando as propriedades de absorção do catalisador na região de luz visível, devido à diminuição da energia de *band gap* do TiO<sub>2</sub> (CHOI; PARK; HOFFMANN, 2010). Diversos metais têm sido investigados para a síntese com o fotocatalisador TiO<sub>2</sub>, como molibdênio (Mo), cromo (Cr), lantânio (La), érbio (Er) e cério (Ce) (AKPAN; HAMEED, 2010). No entanto, fotocatalisadores dopados com metais podem induzir à fotocorrosão do material, poluição secundária e está sujeito a baixa estabilidade térmica (CHOI; PARK; HOFFMANN, 2010). Dessa forma, a taxa de absorção de radiação do espectro visível pode se apresentar mais vantajosa para as dopagens com não-metais do que com metais (JYOTHI et al., 2019).

Em 2001, Asahi e colaboradores (ASAHI et al., 2001) realizaram a síntese de um compósito com o semicondutor TiO<sub>2</sub> e um íon não-metal (N). A dopagem com nitrogênio permitiu que o espectro ótico de absorção do TiO<sub>2</sub> atingisse 500 nm, sem redução de absorção da radiação ultravioleta. Posteriormente, outros pesquisadores investigaram a dopagem de semicondutores (TiO<sub>2</sub>, ZnO, ZrO<sub>2</sub>, por exemplo) com outros íons não-metálicos como carbono (C) (LEARY; WESTWOOD, 2011), enxofre (S) (DEVI; KAVITHA, 2014), nitrogênio (N) (LIN et al., 2011), boro (B) (GIANNAKAS et al., 2016), fluor (SAMSUDIN et al., 2016) e fósforo (P) (MENDIOLA-ALVAREZ et al., 2019). Os estudos permitiram observar que, de modo geral, a dopagem com não-metais pode aumentar significantemente a absorção de luz visível dos fotocatalisadores dopados e minimizar a recombinação de cargas foto-geradas (LEARY; WESTWOOD, 2011).

A combinação de semicondutores com materiais carbonáceos tem atraído muita atenção devido à sua estrutura favorável, propriedade eletrônicas, amplo alcance de absorção de luz visível e elevada condutividade elétrica (JYOTHI et al., 2019). CHEN e colaboradores (2005) compararam as atividades fotocatalíticas dos compósitos C–TiO<sub>2</sub>, N–TiO<sub>2</sub>, e C–N–TiO<sub>2</sub> avaliados através da degradação do corante azul de metileno sob irradiação de luz do espectro visível, e observaram que os materiais compósitos C–N–TiO<sub>2</sub> apresentaram a maior atividade fotocatalítica, que pode ser atribuído ao efeito sinérgico dos átomos de carbono e nitrogênio. Os resultados observados por Donar e colaboradores (DONAR et al., 2018) demonstraram que a energia de *band gap* formada por C-TiO<sub>2</sub> diminuiu para 2.3 eV. Os autores propõem que a introdução de carbono pode estreitar a *band gap* do semicondutor, aumentando sua performance fotocatalítica. Dessa forma, o desenvolvimento de fotocatalisadores de baixo custo, sustentáveis e eficientes apresenta potencial para aplicação em larga escala.

Dentre os materiais estudados com o TiO<sub>2</sub> suportado, destaca-se o carvão ativado (CUNHA et al., 2019), fibras (JIANG et al., 2008), membranas (SONG et al., 2008), metais, vidro, plástico (LINIC; CHRISTOPHER; INGRAM, 2011), e biocarvões (KHRAISHEH et al., 2013; LISOWSKI et al., 2018a; SILVESTRI et al., 2019).

# 1.5 NOVA TENDÊNCIA: COMPÓSITOS FOTOCATALÍTICOS À BASE DE TIO2 E BIOMASSAS CARBONÁCEAS

O desenvolvimento de novos fotocatalisadores é um passo necessário para impulsionar o atual desempenho fotocatalítico do TiO<sub>2</sub> (NEMIWAL; ZHANG; KUMAR, 2021). Nesse sentido, diversos estudos recentes têm se voltado à síntese e utilização de compósitos fotocatalisadores suportados em biomassa carbonácea como alternativa para a remoção de poluentes emergentes, os quais estão documentados em trabalho de revisão recente realizado por PASTRE; CUNHA; MARQUES, (2023).

No caso de fotocatalisadores dopados com materiais carbonáceos, como TiO<sub>2</sub> e ZnO, inúmeras investigações se concentraram no aumento da área superficial e, consequentemente, nos sítios ativos presentes na superfície dos fotocatalisadores (EL-SALAMONY et al., 2017; EL MOUCHTARI et al., 2020; HE et al., 2021). Os materiais à base de biomassa também podem diminuir a energia de bandgap dos nanomateriais fotocatalíticos, além de impedir a recombinação de pares elétron-lacuna através do transporte de carga pela ligação metal-oxigênio-carbono entre a biomassa e os fotocatalisadores semicondutores (COLMENARES JC, VARMA RS, LISOWSKI, 2016; LISOWSKI et al., 2018b; LIU et al., 2018). Vários estudos relataram fotocatalisadores compostos baseados em biomassa (BCPs) economicamente acessíveis, quimicamente estáveis e facilmente recuperáveis, suportados por várias matérias-primas de biomassa residual empregadas para a remoção de diferentes poluentes (ZHANG et al., 2014; LUO et al., 2015; EL-ZAWAHRY et al., 2016; LISOWSKI et al., 2020; LAZAROTTO et al., 2020; SILVESTRI et al., 2020).

## 1.5.1 Fontes de biomassa para compósitos TiO<sub>2</sub>/biomassa

#### 1.5.1.1 Biocarvões

A utilização de biocarvões em processos sortivos visando o tratamento de água tem impulsionado diversos estudos e aplicações tecnológicas do material, conquistando o interesse de muitos cientistas nos últimos anos (DEMIRBAS, 2009; INYANG; DICKENSON, 2015; QAMBRANI et al., 2017; HUANG et al., 2019). Biocarvões são materiais carbonáceos obtidos da decomposição térmica de biomassa sob condições de ausência ou limitação de O<sub>2</sub> e temperatura acima de 250 °C (CHEN et al., 2011). Processos termoquímicos como pirólise, gaseificação e combustão produzem biocarvão como produto sólido, além de bio-óleo e gás de síntese (BRIDGWATER, 2007).

Dentre as propriedades específicas de determinados materiais, pode-se citar: elevada área superficial específica, estrutura porosa, superfície rica em grupos funcionais e componentes minerais.

As condições de operação e rendimento dos produtos, incluindo o biocarvão, advindos dos diferentes processos termoquímicos estão apresentados na **Figura 8**. Os processos classificam-se em pirólise lenta e pirólise rápida, dependendo da temperatura de aquecimento e do tempo de residência, sendo que a pirólise lenta favorece a produção de maior quantidade de sólido (biocarvão), enquanto a pirólise rápida produz mais líquido, denominado bio-óleo (MOHAN et al., 2014; INYANG; DICKENSON, 2015).

**Figura 8** - Condições de operação e rendimento dos produtos advindos dos diferentes processos termoquímicos.



\*Produto desejado

Legenda: O<sub>2</sub>- oxigênio; min- minutos; s – segundos. P.- pirólise; CO<sub>2</sub> – gás carbônico. Fonte: adaptado de Mohan et al., 2014; Inyang & Dickenson, 2015.

O biocarvão possui uma estrutura abundante de mesoporos e grupos funcionais presentes na superfície mais desenvolvidos que a maioria dos carvões ativados convencionais (MU; MA, 2021), podendo servir um suporte fotocatalítico versátil. Nos últimos anos, os fotocatalisadores suportados em biocarvões tem recebido grande atenção em diversos campos ambientais (TAN et al., 2016b; HUANG et al., 2019), devido à grande diversidade de matériasprimas para a produção de biocarvões, como os resíduos agrícolas e florestais, bem como os subprodutos industriais e resíduos municipais, proporcionam ao material diferentes composições químicas e estruturais, podendo apresentar grandes áreas superficiais e aromaticidade, o que favorece a remoção de contaminantes orgânicos (HUANG et al., 2019). Dentre os compósitos recentemente reportados pode-se citar: TiO<sub>2</sub>-casca de coco (ZHANG; LU, 2018a), TiO<sub>2</sub>-Salvinia molesta (SILVESTRI et al., 2019), TiO<sub>2</sub>-palha de junco (ZHANG et al., 2017), TiO<sub>2</sub>-rami (CAI et al., 2018), TiO<sub>2</sub>-espiga de milho (KIM; KAN, 2016), TiO<sub>2</sub>- lodo de papel e casca de trigo (GHOLAMI et al., 2020), TiO<sub>2</sub>-bambu (WANG et al., 2018a), ZnO-resíduo de biomassa (VINAYAGAM et al., 2018), g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/FeVO<sub>4</sub>-pinus (KUMAR et al., 2011), Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-espiga de milho (WANG et al., 2018b), TiO<sub>2</sub>-casca de noz (LU et al., 2019), TiO<sub>2</sub>caroço de azeitona e TiO<sub>2</sub>-lascas de madeira (DJELLABI et al., 2019), TiO<sub>2</sub>-pellets de madeira (LISOWSKI et al., 2017b), e TiO<sub>2</sub>-caroço de ameixa (MATOS, 2016).

## 1.5.1.2 Biomassa de coco

O coco (*Cocos nucifera*) (**Figura 9**) é uma das frutas mais abundantes e utilizadas no mundo. No Brasil, são produzidos anualmente mais de 1 bilhão de frutos (CHOUDHURT; SILVA DA COSTA', 2001). Entre os componentes do coco estão o epicarpo (casca externa), mesocarpo (fibras e pó), endocarpo (casca que protege a polpa) e albúmen sólido ou polpa (parte branca). A casca, que é constituída pelo exocarpo e pelo mesocarpo, representa em torno de 57% do fruto. Entretanto, a maior parte da casca produzida no Brasil é incinerada nos locais onde se faz o descascamento dos frutos ou é jogada no lixo, descartando-se, dessa maneira, uma quantidade significativa de material de alto valor para a indústria e para a agricultura (ROSSITER et al., 2012).

# Figura 9 - Foto do fruto coco (cocos nucifera).



Fonte: A autora, 2023.

O coco, como outras biomassas advindas da agricultura, é constituído de materiais lignocelulósicos. Os principais constituintes deste tipo de material são água, cinzas e partes

secas isentas de cinzas constituídas por celulose, hemicelulose e lignina (ROSSITER et al., 2012). Como o coco é uma biomassa barata e disponível, é viável como adsorvente e tem sido amplamente estudado nas últimas décadas.

# 1.6 SÍNTESE DE COMPÓSITOS TIO2/BIOMASSA

Os métodos de síntese de compósitos à base de TiO<sub>2</sub> e biomassas carbonáceas apresentam grande influência na performance do material. Diversas abordagens e métodos tem sido utilizados para a síntese de TiO<sub>2</sub>/biocarvão e algumas estão sumarizadas na Tabela 3, incluindo o método sol-gel (ZHANG et al., 2018a; ZHANG; LU, 2018a; SILVESTRI et al., 2019), método hidrotermal/solvotermal (DONAR et al., 2018; LU et al., 2019; PEÑAS-GARZÓN et al., 2019) e ultrassom (LISOWSKI et al., 2018a; DJELLABI et al., 2019; PENG et al., 2019) e impregnação (SILVESTRI et al., 2019).

A metodologia sol-gel é relativamente simples, e o compósito obtido geralmente possui alta pureza e partículas de tamanho uniforme. Basicamente, uma suspensão coloidal, ou um "sol", é formada por reações de hidrólise e polimerização de compostos químicos precursores (IERVOLINO et al., 2020). A completa polimerização e a perda de solvente conduzem a uma transição do líquido "sol" para a fase sólida "gel" (KHRAISHEH et al., 2014; ZHANG et al., 2017; CAI et al., 2018). Inicialmente, a solução homogênea é obtida pela dissolução do surfactante(s) em um solvente. Os precursores de TiO<sub>2</sub> são então adicionados à solução, onde sofrem hidrolise catalisada por um ácido, transformando-se em um sol de cadeias Ti–O–Ti. Por fim, o catalisador em pó é obtido através da secagem do gel formado em temperaturas relativamente baixas para a remoção da água e outros solventes, com posterior tratamento térmico de calcinação em atmosfera oxidante com o intuito de se obter o óxido (SILVESTRI et al., 2019).

Referência	Compósito	Biomassa	Método síntese compósito	Poluente modelo	Remoção (%)
(COLMENA RES; LISOWSKI; ŁOMOT, 2013)	15Ti/STARBON	Starbon800	US/Impregnação	Fenol	75
(LISOWSKI et al., 2017b)	TiO <sub>2</sub> /MSP550	Pellet de Miscanthus		F 1	48
	TiO <sub>2</sub> /MSP700	- sp	US/Improgradão		61
	TiO <sub>2</sub> /SWP550	Pellet de madeira		relioi	51
-	TiO <sub>2</sub> /SWP700	-			64
(KIM; KAN, 2016)	Biochar/TiO <sub>2</sub>	Espiga de milho	sol-gel	SF	91
(ZHANG; LU, 2018a)	TiO <sub>2</sub> /BC	Casca de coco	sol-gel	KN-R	81
(DONAR et	HS-TiO2	Casca de avelã	Método hidrotérmico	MB	97
al., 2018)	OR-TiO2	Resíduo de oliva		IVID	83
	TiO <sub>2</sub> -WC-400	- Farinhaa da <i>Cladita</i> in	Din col col		80
(L00  et al., 2015)	TiO <sub>2</sub> -WC-450	- triacanthos	Dip soi-gei	BPA	78
2013)	TiO <sub>2</sub> -WC-500	macannos			58
	TIO <sub>2</sub> -3%GC			MB	98
(WU et al.,	TiO <sub>2</sub> -6%GC	Domhu	Sol col		100
2015)	TiO <sub>2</sub> -9%GC	- Dailiou	S0I-gel		88
	TiO <sub>2</sub> -12%GC	_			55
	B1T			MB	45
(SILVESTRI et al. 2020)	B5T	MDF	Impregnação		45
et al., 2020)	B10T	_			29
	SGa		Sol col	ТА	45
(SILVESTRI	SGb	Salvinia molesta	S01-gel		23
et al., 2019)	MMa	_	Improgração	LA	90
	MMb	_	mpregnação		33
	C'T'0.1/1				90
(LU  et al., 2019b)	C'T'0.2/1	Casca de noz	Calcinação	AM	96
20170)	C'T'0.5/1	_			87
	TiO2/pBC (300)			SF	91
(ZHANG et - al., 2017) -	TiO2/pBC (400)	- Palha de junco	Sol-gel modificado		70
	TiO2/pBC (500)	_			59
(DJELLABI	OP-TiO <sub>2</sub>	Caroço de azeitona	0-11	C.(UI)	100
et al., 2019)	WS-TiO <sub>2</sub>	Lascas de madeira	Sol-gel	Cr(VI)	100
(WANG et - al., 2018a) -	C-S1			MB	97
	C-S2	- Bambu-gigante	Calcinação		91
	C-S3	-			40

	C-S4				78
(EL- – SALAMON	10% TiO <sub>2</sub> –AC				92
	20% TiO <sub>2</sub> –AC	Bagaço de cana-de-	Improgração	MD	95
	50% TiO <sub>2</sub> –AC	açucai	Impregnação	MD	86
	70% TiO <sub>2</sub> –AC	-			74

Legenda: AM: Corante alaranjado de metila, BPA: Bisfenol A, KN-R: Corante KN-R, LA: Corante Laranja ácido 7, MB: corante azul de metileno, SF: sulfametoxazol; MDF: Fibra de média densidade, US: ultrassom; Cr: cromo.

ZHANG & LU (2018b) sintetizaram um compósito de TiO<sub>2</sub> suportado em biocarvão de casca de coco pelo método sol-gel. Primeiro, a casca de coco foi pirolisada à 450 °C sob fluxo de N<sub>2</sub>, seguido de lavagem e enxague com HCl. O processo sol-gel foi executado nas seguintes etapas: (1) adicionou-se butóxido de titânio ao etanol para formar a solução A; (2) a solução B foi obtida através da mistura de etanol, água deionizada, ácido acético e polietilenoglicol; (3) a solução B foi adicionada gota a gota à solução A, deixando agir por 24h. Então, o biocarvão foi adicionado ao sol-gel. Finalmente, a mistura foi filtrada, seca e calcinada para formar os compósitos TiO<sub>2</sub>/BC (ZHANG; LU, 2018a). Os resultados demonstraram que as melhores eficiências de descoloração do corante azul reativo KN-R pelo compósito TiO<sub>2</sub>/BC foram obtidas sob condições ácidas e alcalinas (pH - 1 e 11), com dosagem de compósito de 6 g L<sup>-1</sup> e concentração inicial de corante azul reativo KN-R de 30mg L<sup>-1</sup>, atingindo 99,71% e 96,99% de descoloração, respectivamente.

O estudo realizado por Silvestri et al. (2019) impregnou TiO<sub>2</sub> em materiais carbonáceos derivados de *Salvinia molesta* através de duas rotas de síntese: método sol-gel e impregnação por mistura mecânica (SILVESTRI et al., 2019b). Os resultados evidenciaram que o método sol-gel apresentou maior eficiência fotocatalítica para remoção de corante laranja ácido 7 em comparação aos compósitos sintetizados pelo método de impregnação.

O método de síntese hidrotérmico normalmente é conduzido em recipiente de aço inox denominado reator de autoclave de síntese hidrotérmica com reservatório confeccionado em Teflon (LIU et al., 2018). A reação ocorre em soluções aquosas e a temperatura e/ou pressão podem ser controladas, sendo que a temperatura pode ser elevada acima do ponto de ebulição da água, atingindo a pressão de saturação de vapor. A quantidade de solução adicionada ao recipiente e a temperatura selecionada determinam a pressão interna produzida (PEÑAS-GARZÓN et al., 2019). Diversos grupos de pesquisa têm utilizado este método por apresentar vantagens nos materiais sintetizados como: baixa aglomeração, melhor pureza da matéria-prima, alta dispersão e baixo custo energético (DONAR et al., 2018b).

Donar et al. (2018) sintetizaram os compósitos HS/TiO<sub>2</sub> e OR/TiO<sub>2</sub> através do método hidrotérmico. Para a síntese, os materiais carbonáceos derivados de restos de biomassa de oliva (resíduo de oliva - OR) e avelã (casca de avelã – HS) passaram pelo método hidrotermal a 260 °C por 6 h. A síntese de TiO<sub>2</sub> foi obtida através do precursor isopropóxido de titânio, álcool isopropílico, e água destilada, que foram misturados até a formação de uma solução homogênea, e transferidos para o reator hidrotérmico à 260 °C por 6 h. Em seguida, porções específicas de TiO<sub>2</sub> e HS e OR foram homogeneizados em solução com água e etanol a 1500 rpm por 24h. O produto solido foi coletado por filtração a vácuo e rinsado com água destilada e etanol, com posterior secagem em estufa a 90 °C por 24 h (DONAR et al., 2018). Os resultados evidenciaram que os compósitos HS/TiO<sub>2</sub> e OR/TiO<sub>2</sub> apresentaram redução em suas energias de *band gap* (2.3 e 2.5 eV, respectivamente), excelente atividade fotocatalítica na remoção de corante azul de metileno, e possibilidade de reutilização sob luz visível através da combinação com os biocarvões utilizados como suporte.

Em outro estudo, Peñas-Garzón et al. (2019) sintetizaram compósitos de TiO<sub>2</sub>/lignina através de um processo solvotérmico em etapas, para a degradação fotocatalítica de acetaminofeno mediada por lâmpada de simulação da radiação do espectro solar. Primeiro, a biomassa (lignina) foi ativada utilizando diferentes agentes químicos (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, ZnCl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e KOH) sob diferentes temperaturas de pirólise. Então, o biocarvão ativado foi suspendido em solução de etanol para formar a solução A. A solução B foi obtida através da diluição de butóxido de titânio em etanol. Para completar a homogeneização, a solução B foi adicionada por gotejamento à solução A, e a hidrolise do precursor de titânio foi atingida com a adição de água. A mistura foi agitada e aquecida, seguida de separação, lavagem e secagem durante a noite para a obtenção dos TiO<sub>2</sub>/BCs (PEÑAS-GARZÓN et al., 2019). Através da síntese hidrotérmico/solvotérmico, a fase anatase foi atingida com formação de partículas de 10 nm. Os TiO<sub>2</sub>/BCs apresentaram atividade fotocatalítica mais expressiva em comparação ao TiO<sub>2</sub> puro para remoção de acetaminofeno.

A utilização de ultrassom como método auxiliar para a síntese de compósitos fotocatalíticos tem atraído uma considerável atração nos últimos anos (CUI et al., 2020). O procedimento metodológico tem grande potencial na fabricação de fotocatalisadores, através da utilização de temperaturas mais baixas, pressão atmosférica e reação instantânea (COLMENARES; LISOWSKI; ŁOMOT, 2013). Os materiais obtidos por essa tecnologia apresentam pureza de fases, alta área superficial, revestimento uniforme de partículas, e diferentes tamanhos e formas de partículas (LISOWSKI et al., 2018a).

O grupo de Lisowski e colaboradores (COLMENARES; LISOWSKI; ŁOMOT, 2013; LISOWSKI et al., 2017b, 2018c) tem desenvolvido uma série de TiO<sub>2</sub>-biocarvões produzidos a partir de diversas biomassas através de uma nova metodologia assistida por ultrassom. O procedimento típico envolveu o preparo dos biocarvões através de pirólise das biomassas de pellets de madeira e pellets de palha de capim elefante (*Miscanthus* sp.). Os biocarvões foram adicionados a uma solução de isopropóxido de titânio e 2-propanol, seguido de sonicação por 1 h. O solvente foi retirado posteriormente com auxílio de evaporador rotativo a vácuo. O material foi seco e calcinado a 400 °C em ambiente com ausência de oxigênio. Os autores demonstraram que o método de ultrassom pode estimular a formação de grupos funcionais na superfície do compósito, como C-C sp<sup>2</sup> e sp<sup>3</sup>, C-O-C, COOH, O=C-O e C=C-OH, o que pode levar à evolução de vacâncias de oxigênio na superfície e formação de Ti<sup>3+</sup>, promovendo modificações na superfície e morfologia do material e auxiliando a controlar os processos de sonocristalização.

Wang e colaboradores Wang et al. (2018a) produziram compósitos a base de biocarvão de bambu e TiO<sub>2</sub> com a utilização do método de calcinação. Para a produção do biocarvão, os bambus foram picados e esmagados até a formação de um pó. O bambu em pó e o butóxido de titânio foram adicionados a uma solução de KOH e homogeneizados, seguindo as etapas de centrifugação, lavagem, secagem e calcinação a 800 °C em ambiente inerte. Os autores sugeriram que o método de calcinação aumentou a cristalinidade dos compósitos sintetizados (93,2%) em comparação aos precursores (78,3%). Os compósitos com biocarvão aumentaram a atividade fotocatalítica para remoção de corante azul de metileno sob irradiação de luz visível e também na região do UV.

Observa-se um aumento de estudos na literatura de compósitos fotocatalisadores que combinam as vantagens de adsorção da biomassa carbonácea com as partículas catalisadoras para a degradação de poluentes em água (MIAN; LIU, 2018; CHEN et al., 2019a; CUI et al., 2020; MINH et al., 2020a), devido às excelentes propriedades exibidas por esses compósitos, como área superficial elevada, estabilidade química, possibilidade de reutilização e performance fotocatalítica superior aos catalisadores comerciais utilizados atualmente (CHEKEM et al., 2017; CRUZ et al., 2017; EL-SALAMONY et al., 2017).

Dessa forma, os itens seguintes apresentam uma breve revisão sobre o fenômeno da adsorção, que, em conjunto com a fotocatálise, representam os mecanismos de remoção de diferentes poluentes pelos compósitos a base de TiO<sub>2</sub> e biomassas carbonáceas.

# 1.7 ADSORÇÃO EM COMPÓSITOS À BASE DE TIO2/BIOMASSA

As biomassas carbonáceas (como por exemplo os biocarvões e carvão ativado) tem sido extensivamente aplicadas por décadas para a remoção de corantes, fármacos, e outros contaminantes em meio aquoso (MINH et al., 2020b). Esses materiais possuem alta capacidade sortiva, sendo capazes de adsorver diversos contaminantes orgânicos presentes no ambiente aquático, auxiliando na remoção desses poluentes em áreas contaminadas (KOŁODYŃSKA; KRUKOWSKA; THOMAS, 2017).

## 1.7.1 Fatores que influenciam o processo de adsorção

O fenômeno de adsorção é resultado de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Desta forma, são vários os fatores que influenciam o processo de adsorção como a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio. As características do adsorvente incluem: área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorvato depende da polaridade, do tamanho da molécula, da solubilidade e da acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem, principalmente, temperatura, pH e natureza do solvente (COONEY, 1998).

A seguir são descritos alguns desses fatores.

# 1.7.1.1 Área superficial

A intensidade da adsorção é proporcional à área superficial específica, visto que a adsorção é um fenômeno de superfície. Para partículas maiores, a área superficial específica é menor, afetando negativamente a capacidade de adsorção (ALJEBOREE; ALSHIRIFI; ALKAIM, 2017).

## 1.7.1.2 Propriedades do adsorvente

A natureza físico-química do adsorvente é fator determinante, pois a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor (NASCIMENTO, 2014).

#### 1.7.1.3 Propriedades do adsorvato

O tamanho da espécie é sempre importante quando a taxa de adsorção é dependente do transporte intraparticular. Outra característica de forte influência é a polaridade do adsorvato, uma vez que uma espécie polar terá mais afinidade para o solvente ou para o adsorvente, conforme a polaridade (DOMINGUES, 2005). Os grupos polares (hidroxilas, carboxílicos, aminas etc) são bastante comuns em materiais lignocelulósicos (NASCIMENTO, 2014).

## 1.7.1.4 Temperatura

Em processos de adsorção, o efeito da temperatura sobre o sistema afeta, principalmente, a constante de velocidade de adsorção. Um aumento na temperatura pode ocasionar aumento de energia cinética e na mobilidade das espécies do adsorvato, e ainda provocar um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato (SARTI JIMENEZ; DAL BOSCO E WAGNER; CARVALHO, 2004). Segundo (KHATTRI; SINGH, 1999), o aumento na temperatura pode afetar a solubilidade e o potencial químico do adsorvato. Desta forma, a alteração na temperatura de um processo conduz a uma mudança na capacidade de adsorção.

## 1.7.1.5 pH e o potencial de carga zero (PZC)

O pH afeta a adsorção na medida em que determina o grau de distribuição das espécies químicas. A intensidade desse efeito pode ser maior ou menor conforme o adsorvente, uma vez que as cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da superfície. Um índice conveniente da tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH, é o valor do mesmo requerido para que a carga líquida do adsorvente seja nula, o chamado ponto de carga zero (pH<sub>PZC</sub>). Para valores de pH inferiores ao pH<sub>PZC</sub>, a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida; e para valores de pH superiores ao pH<sub>PZC</sub>, a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (APPEL et al., 2003).

A teoria que sustenta a técnica de determinação do ponto de carga zero assume que os prótons  $H^+$  e os grupamentos hidroxílicos  $OH^-$  constituem íons determinantes do potencial. O adsorvente em solução aquosa pode adsorver íons  $OH^-$  ou  $H^+$ . A carga superficial de cada partícula dependerá do pH da solução. Assim, os grupamentos superficiais de cada sítio ativo do adsorvente podem dissociar ou associar prótons da solução, dependendo das propriedades do adsorvente e do pH da solução. Consequentemente, a superfície dos sítios ativos torna-se positivamente carregada quando se associa com os prótons provenientes da solução, sob

condições ácidas, ou negativamente carregadas quando ocorre a perda de prótons para a solução, sob condições alcalinas (ČEROVIĆ et al., 2007).

# 1.8 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

O equilíbrio de adsorção é um processo dinâmico que ocorre entre as moléculas adsorvidas e as dessorvidas. Esse equilíbrio pode ser medido através da determinação da quantidade de soluto adsorvido em relação à quantidade de soluto livre na solução. Para isso, é utilizado uma massa de adsorvente e várias concentrações iniciais de adsorvato. Aplicando modelagem com equações de isotermas, a relação q *vs* Ce pode ser expressa na forma matemática, e a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente pode ser calculada experimentalmente (COONEY, 1998).

A expressão gráfica da isoterma é geralmente uma hipérbole com o valor da captura do adsorvente e uma aproximação do valor da completa saturação do material adsorvido a altas concentrações (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2005). Na **Figura 10** estão representadas as formas mais comuns de isotermas.





Fonte: Adaptado de Mccabe, Smith & Harriott, 2005.

A palavra isoterma está relacionada com o fato de que os ensaios são realizados em temperatura constante (isto é, sob condições isotérmicas). A isoterma linear determina que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Já a isoterma favorável informa que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (NASCIMENTO, 2014).

Muitos modelos de isotermas foram propostos para descrever dados experimentais sobre os valores de q versus Ce, como as equações de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin–Radushkevich (FREUNDLICH, 1906; LANGMUIR, 1916; HO; MCKAY, 1999; HO; PORTER; MCKAY, 2002; WALSH et al., 2020). Dentre os mais aplicados para fenômenos de adsorção líquido-sólido podem ser citados os modelos e as equações de Langmuir e Freundlich (NASCIMENTO et al., 2014).

## 1.8.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir é o mais utilizado para representar processos sortivos e confere os pressupostos de que existe um número definido de sítios e possuem energia equivalente para apenas uma molécula a ser adsorvida, moléculas adsorvidas não interagem entre si e a adsorção ocorre em uma monocamada, representado pela Equação (10), utilizada neste trabalho para confecção da isoterma de Langmuir não linear (LANGMUIR, 1916):

$$qe = \frac{qmaxK_LC_e}{1+K_LC_e} \tag{10}$$

onde  $q_{max}$  é o número de sítios disponíveis no sólido ou capacidade máxima de adsorção (mg g<sup>-1</sup>) pelo adsorvente e K<sub>L</sub> é a constante de interação adsorvato/adsorvente ou constante de afinidade de Langmuir (L mg<sup>-1</sup>). Ambas as variáveis são facilmente extraídas da função linearizada da isoterma de Langmuir representada pela Equação (11) e pela curva C<sub>e</sub>/q<sub>e</sub> como função de C<sub>e</sub>. O coeficiente angular da reta resulta em 1/(q<sub>max</sub>), enquanto o coeficiente linear resulta em 1/(K<sub>L</sub> q<sub>max</sub>) (NASCIMENTO et al., 2014).

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{q_{max}}\right)C_e + \frac{1}{(K_L q_{max})} \tag{11}$$

## 1.8.2 Isoterma de Freundlich

O modelo empírico de Freundlich é usado para descrever o equilíbrio em superfícies heterogêneas. Para sistemas que seguem esse modelo, ocorre a formação de multicamadas.

O modelo é representado pela Equação (12):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \tag{12}$$

A equação acima pode ser expressa na forma linearizada, tomando o logaritmo de cada lado, tornando-a:

$$logq_e = logK_F + \frac{1}{n}logC_e \tag{13}$$

Em que:

q<sub>e</sub>: quantidade de soluto adsorvido (mg g<sup>-1</sup>);

 $C_e$ : concentração de equilíbrio em solução (mg L<sup>-1</sup>);

1/n: constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

K<sub>F</sub>: constante de capacidade de adsorção de Freundlich

Os valores de  $K_F$  e n podem ser obtidos pela intersecção e inclinação do gráfico linear de log qe vs log Ce. Quanto maior for o valor de  $K_F$ , maior será a capacidade de adsorção do adsorvente. Se o valor de *n* variar entre 2 e 10, indicará processo de adsorção favorável. Quanto menor o valor de (1/n), mais heterogênea será a superfície do adsorvente (WALSH et al., 2020).

# **1.9 CINÉTICA DE ADSORÇÃO**

A cinética de adsorção é o estudo da taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo. Ela envolve a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma solução para o interior da partícula do adsorvente. Através do estudo da cinética de adsorção, pode-se calcular o tempo necessário para que o processo entre em equilíbrio, ou seja, para que aconteça a saturação do adsorvente.

O tempo de contato ideal entre o adsorvente e o adsorbato é determinado pela cinética de adsorção. Em princípio, a cinética de adsorção pode ser conduzida por diferentes processos: a) Transferência de massa externa: a qual corresponde a transferência de moléculas da fase fluida para superfície externa da partícula adsorvente, por intermédio de uma camada de fluido que envolve a partícula.

b) Difusão no poro: a qual é ocasionada pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros.

c) Difusão na superfície: a qual corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro.

A velocidade de adsorção pode ser afetada pela temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorvato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros.

## 1.9.1 Modelos cinéticos

Os modelos cinéticos aplicados em processos sortivos são baseados nos modelos cinéticos de transferência de massa das reações químicas, sendo que a rapidez em que uma reação química ocorre depende de fatores como: a natureza dos reagentes, as concentrações iniciais dos reagentes envolvidos na reação, a temperatura, a concentração de espécies interferentes, a superfície de contato. No entanto, outros fatores também podem interferir na cinética de adsorção, tais como (DABROWSKI, 2001):

- Adsorção ocorrendo em monocamada ou multicamada na superfície do adsorvente;
- Ocorrência da associação de moléculas na superfície;
- Heterogeneidade energética da superfície do adsorvente;
- Topografia dos sítios de adsorção;
- Grau de difusão superficial do adsorvato;

Dessa forma, adaptações foram aplicadas na lei da cinética, de modo a permitir o estudo da cinética de adsorção, a partir das respostas obtidas nos estudos de equilíbrio (AZIZIAN, 2004). Desse modo, foram desenvolvidos os modelos de pseudo-primeira ordem e o pseudo-segunda ordem, sendo estes os mais usados como forma de descrever a cinética de adsorção.

## 1.9.1.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem ou de Lagergren considera que a velocidade de ocupação dos sítios ativos é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no material adsorvente (TSENG; WU; JUANG, 2010). Como desvantagem, o modelo se ajusta bem para a faixa de tempo de até 30 min do processo de adsorção, não se ajustando bem para toda a faixa de tempo (AKSU, 2001). O modelo é desenvolvido a partir da equação cinética de Lagergren (TSENG; WU; JUANG, 2010), de pseudo-primeira ordem, baseada na capacidade dos sólidos, e é dada pela Equação (14):

$$ln(q_e - q_t) = ln(K_1 q_e) - K_1 t$$
(14)

Onde  $K_1$  é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min<sup>-1</sup>), e q<sub>e</sub> e q<sub>t</sub> são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t, respectivamente (mg g<sup>-1</sup>).

A aplicabilidade do modelo de pseudo-primeira ordem é verificada quando se obtém uma reta do gráfico de log ( $q_e - q_t$ ) *vs* t (HO; MCKAY, 1999; HO; PORTER; MCKAY, 2002).

### 1.9.1.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem descreve um processo de adsorção de natureza química, envolvendo a participação de forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvente e adsorvato (HO; MCKAY, 1999). O modelo de pseudo-segunda ordem pode ser expresso de acordo com a Equação (15) (HO; MCKAY, 1999):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}$$
(15)

Onde K<sub>2</sub> refere-se à constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem (g mg<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>). Segundo HO & MCKAY (1999), a maioria dos processos de adsorção obedece com melhor precisão o modelo de pseudo-segunda ordem.

# CAPÍTULO 2 - SÍNTESE E APLICAÇÃO DE COMPÓSITOS A BASE DE TIO<sub>2</sub> E BIOMASSAS CARBONÁCEAS EM ENSAIOS SORTIVOS E DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

## JUSTIFICATIVA

Este capítulo foi elaborado com o intuito de atender os objetivos específicos: b, c e parcialmente o d. Dessa forma, foram conduzidos experimentos para a seleção de biomassas apropriadas para a produção de compósitos e a síntese de compósitos a base de TiO<sub>2</sub>. Os compósitos sintetizados foram avaliados em testes preliminares para a remoção de corante azul de metileno em água ultrapura, sendo avaliado a capacidade sortiva e fotocatalítica dos materiais, comparando-os ao TiO<sub>2</sub>-P25 (catalisador comercial).

## **2.1 METODOLOGIA**

## 2.1.1 Materiais

Os biocarvões foram fornecidos pela Embrapa-Solos, sendo 12 materiais provenientes de biomassas de bambu, gliciridia, bagaço de laranja, casca de banana e capim sinop, pirolisados em diferentes temperaturas. Uma amostra de biomassa de casca de coco seca (C) triturada também foi utilizada, preparada conforme reportado por Oliveira (2012). Os materiais foram secos a temperatura de 100 °C por 12h, seguidos de maceração em cadinho e peneirados em peneira de 100 centrí*mesh* para adquirir uma granulometria uniforme. As amostras foram posteriormente armazenadas em condições adequadas. O dióxido de titânio Aeroxide® P25 (TiO<sub>2</sub>-P25) foi adquirido pela Evonik e o precursor isopropóxido de titânio (Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>, TTiP, 97%) pela Sigma-Aldrich, Brasil. Hidróxido de potássio (KOH), ácido clorídrico (HCl) e o isopropanol (2-propanol) foram fornecidos pela Sigma-Aldrich. Azul de metileno (MB) (CAS: 61-73-4) foi adquirido com o fornecedor Cinética (Brasil).

## 2.1.2 Seleção de biocarvões

#### 2.1.2.1 Ensaios de adsorção com corante MB

Os ensaios de adsorção foram realizados adicionando 0,5 g do material adsorvente (biocarvões) em 100 mL de solução do corante MB (100 mg L<sup>-1</sup>) e mantidos sob agitação por 96 horas à temperatura ambiente. Após esse período foi realizada a separação da biomassa por centrifugação (centrifuga Eppendorf-5810R) durante 15 minutos a 3.000 rpm e a concentração final do corante em solução foi determinada utilizando o espectrofotômetro de UV-VIS (HACH DR/5000) no comprimento de onda de 664 nm.

#### 2.1.3 Síntese dos compósitos TiO<sub>2</sub>/biocarvões

Os biocarvões selecionados de bambu e laranja, BAMBU600 e LARANJA600, respectivamente, e a amostra de biomassa de casca de coco seca (C) triturada foram utilizados para impregnação com TiO<sub>2</sub>. Os métodos de sol-gel (SG) e impregnação por mistura mecânica (MM) foram realizados de acordo com metodologia previamente descrita por Silvestri et al., (2019b), com algumas modificações introduzidas. Para os ensaios de mistura mecânica, béqueres de 100 ml foram utilizados e foi adicionado 30 ml de isopropanol e 1g do produto comercial TiO<sub>2</sub>-P25 para cada amostra. A mistura foi adicionada em um banho de ultrassom (Unique, USC-1400A) por 30 min. Adicionou-se 1 g de cada biomassa (C, BAMBU600, LARANJA600) e manteve-se por mais 30 min em ultrassom. O conteúdo dos béqueres foi transferido para cadinhos previamente identificados e estes foram aquecidos em estufa a 80 °C por 4 horas. Posteriormente as amostras foram calcinadas em forno mufla a 400 e 600 °C por 60 min (BAMBU600 e LARANJA600) e 120 min (C), utilizando uma taxa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>. Os compósitos foram calcinados a 400 e 600 °C, pois essas temperaturas são apropriadas para sintetizar nanopartículas de TiO<sub>2</sub> em termos de menor tamanho cristalino, band gap adequado e obtenção de fase anatase (LAL; SHARMA; RAM, 2021). ROUT et al., (2016) também mencionaram que 400-600 °C era uma faixa adequada para pirólise da casca de coco devido à distribuição heterogênea dos macroporos e à textura rugosa obtida nessas temperaturas de calcinação, o que pode melhorar a capacidade sortiva dos materiais.

Para a síntese de compósitos através do método sol-gel, amostras de biomassa (C, BAMBU600, LARANJA600) foram misturadas com o precursor isopropóxido de titânio na proporção de 1:1 (w/w) biomassa: TiO<sub>2</sub> durante a síntese. Em béquer de 150 mL, adicionou-se

25 ml de isopropanol e 3,7 mL de isopropóxido de titânio. Agitou-se a mistura por 20 min em agitador magnético (SOLAB, SL 91). Com o uso de uma bureta foi gotejado 20 mL de KOH (15%), sob agitação em agitador magnético até a formação de um precipitado branco. Em seguida, 1 g de biomassa foi adicionada. Finalmente, os compósitos foram secos a 110 °C por 7 horas e calcinados em mufla a 400 °C e 600 °C durante 60 min para os biocarvões (BAMBU600, LARANJA600) e 120 min para a biomassa de coco (C), utilizando uma taxa de aquecimento de 5°C min<sup>-1</sup>. Os materiais sintetizados pelo método sol-gel foram lavados em solução contendo HCl (1M) por 30min em ultrassom. Após esse tempo, as amostras foram filtradas em membrana de PVDF 0.22  $\mu$ m (GV Durapore , Millipore, USA). O material separado foi lavado com água ultrapura e seco em estufa a 80 °C por 3 horas.

Os materiais sintetizados foram identificados da seguinte forma:

- 1. P25-L400 método impregnação com P25 e biocarvão de laranja a 400 °C.
- 2. P25-L600 método impregnação com P25 e biocarvão de laranja a 600 °C.
- 3. P25-B400 método impregnação com P25 e biocarvão de bambu a 400 °C.
- 4. P25-B600 método impregnação com P25 e biocarvão de bambu a 600 °C.
- 5. P25-C400 método impregnação com P25 e biomassa de coco a 400 °C.
- 6. P25-C600 método impregnação com P25 e biomassa de coco a 600 °C.
- 7. TTiP-L400 método sol-gel com TTiP e biocarvão de laranja a 400 °C.
- 8. TTiP-L600 método sol-gel com TTiP e biocarvão de laranja a 600 °C.
- 9. TTiP-B400 método sol-gel com TTiP e biocarvão de bambu a 400 °C.
- 10. TTiP-B600 método sol-gel com TTiP e biocarvão de bambu a 600 °C.
- 11. TTiP-C400 método sol-gel com TTiP e biomassa de coco a 400 °C.
- 12. TTiP-C600 método sol-gel com TTiP e biomassa de coco a 600 °C.

## 2.1.4 Seleção de compósitos TiO<sub>2</sub>/biocarvões

## 2.1.4.1 Ensaio com solução MB

Para uma melhor compreensão da eficiência dos compósitos sintetizados, foram conduzidos experimentos de remoção (processos de fotólise, adsorção e fotocatálise heterogênea) do corante MB diluído em água destilada na concentração de 20 mg L<sup>-1</sup>.

Os experimentos de adsorção foram realizados em agitador orbital contendo 20 mg de compósito (200 mg L<sup>-1</sup>) em 100 mL da solução de corante (20 mg L<sup>-1</sup>). As amostras foram mantidas sob agitação constante e temperatura ambiente por 30 minutos (sem luz). Após esse

período as amostras foram separadas por centrifugação e a concentração final do corante em solução foi determinada utilizando um espectrofotômetro de UV-VIS (HACH MR/5000) no comprimento de onda de 664 nm.

Na execução dos ensaios preliminares de fotocatálise heterogênea utilizou-se 100 mL da solução contendo 20 mg L<sup>-1</sup> de corante MB e 200 mg L<sup>-1</sup> de compósito em suspensão, avaliado em um Becker. A irradiação foi fornecida por uma lâmpada Ultra-Vitalux OSRAM 300W, com capacidade de radiação UV na faixa de 280-400 nm (UV-A e UV-B) e luz visível, que é capaz de simular a radiação do espectro solar que incide sobre a crosta terrestre. O espectro de emissão da lâmpada é apresentado no estudo de HEREDIA; SHAM; FARFÁN, (2015) para simulação de luz solar. A altura da lâmpada foi ajustada para fornecer aproximadamente 15 W m<sup>-2</sup> de irradiação UVA, medida pelo radiômetro Delta-Ohm modelo HD-2302.

Durante os experimentos a solução foi homogeneizada por um agitador magnético e a temperatura e o pH medidos variaram entre 25 e 28 °C e de 6,1 a 6,5 unidades, respectivamente. O esquema do aparato experimental utilizado é apresentado na **Figura 11**. Alíquotas de 3 mL foram coletadas no tempo 0, 15 e 30 minutos após exposição à luz. Após cada tratamento, a solução foi centrifugada usando a centrífuga Eppendorf-5810R (3000 RPM por 15 min) e a absorbância da solução foi medida usando um espectrofotômetro UV-Vis, a 664 nm, comprimento de onda de absorção máximo do corante MB. Todos os experimentos foram realizados em triplicata. A descoloração ( $\xi$ ) da solução (%) contendo corante MB foi calculada utilizando a Equação (16):

$$\xi = \left(\frac{A_0 - A_f}{A_0}\right) x \ 100 \tag{16}$$

sendo:  $A_0$  a absorbância inicial e  $A_f$  a absorbância final.

**Figura 11** - Esquema do aparato experimental utilizado nos ensaios de remoção de corante azul de metileno por fotocatálise heterogênea e fotólise.



Legenda: (1) lâmpada de simulação de radiação do espectro solar; (2) Becker e (3) agitador magnético. Fonte: A autora, 2023.

## 2.2 RESULTADOS

## 2.2.1 Seleção de biocarvões com corante - ensaios sortivos

Ensaios preliminares de adsorção de MB pelos biocarvões foram realizados com 20 mg L<sup>-1</sup> do corante MB e os resultados estão apresentados na Figura 12. Considerando como critério de seleção a descoloração total da solução e/ou os materiais que se aproximaram da descoloração total, pode-se observar que o biocarvão de laranja pirolisado à 600 °C (LARANJA 600), os biocarvões de bambu pirolisados à 500, 550 e 600 °C e a banana pirolisada à 600 °C apresentaram os melhores resultados de efeito sortivo dentre todos os materiais testados. Os ensaios foram conduzidos por 96 h em agitação constante e em ausência de luz e o biocarvão LARANJA 600 apresentou capacidade sortiva média de 98,8% de corante MB. Todos os biocarvões provenientes de bambu também apresentaram média de adsorção de corante MB superiores à 97%. Desse modo, os resultados obtidos através de remoção de corante MB em água ultrapura permitiram selecionar os biocarvões LARANJA 600 e BAMBU 600 para a produção de compósitos com TiO<sub>2</sub>.

**Figura 12** - Descoloração (%) da solução de corante azul de metileno pelos biocarvões por adsorção, após 96h na ausência de luz.



**Biocarvões** 

Legenda: Barras de erros – ±desvios padrão da triplicata BAMBU 400 – biocarvão de bambu pirolisado a 400 °C. BAMBU 450 – biocarvão de bambu pirolisado a 450 °C. BAMBU 500 – biocarvão de bambu pirolisado a 500 °C. BAMBU 550 – biocarvão de bambu pirolisado a 550 °C. BAMBU 600 – biocarvão de bambu pirolisado a 600 °C. GLICIRIDA SP – biocarvão de madeira gliciridia pirolisado a 450 °C. LARANJA 400 – biocarvão de laranja pirolisado a 400 °C. LARANJA 600 – biocarvão de laranja pirolisado a 400 °C. BANANA 400 – biocarvão de banana pirolisado a 600 °C. BANANA 600 – biocarvão de banana pirolisado a 600 °C. BANANA 600 – biocarvão de banana pirolisado a 600 °C. BANANA 600 – biocarvão de banana pirolisado a 600 °C. BANANA 600 – biocarvão de banana pirolisado a 600 °C.

Fonte: A autora, 2023.

### 2.2.2 Descoloração do corante azul de metileno com compósitos

A **Figura 13** apresenta os resultados de descoloração (%) na ausência de luz (efeito sortivo) da solução  $20 \text{ mg L}^{-1}$  do corante MB em água, utilizando todos os materiais sintetizados

e o controle catalisador comercial TiO<sub>2</sub>-P25 (P25). Os compósitos formados pelo catalisador P25 e biomassas apresentaram descoloração entre 1 a 15%, sendo maior para o compósito P25-B400 (15%), seguido pelo P25-C400 (10%). Os compósitos contendo TiO<sub>2</sub> sintetizado pelo método sol-gel a partir do precursor TTiP apresentaram potencial sortivo maior, entre 26,5 e 35,5%, destacando-se o TTiP-C400 com 35,5% de remoção de cor e o compósito TTiP-C600 com 33,2% de descoloração. A superioridade da capacidade sortiva dos compósitos contendo TiO<sub>2</sub> sintetizado pelo precursor TTiP pode ser explicada pela suposição da formação de estrutura amorfa do TiO<sub>2</sub> no compósito, logo, o mesmo apresenta maior efeito sortivo em comparação ao TiO<sub>2</sub>-P25 que possui estrutura cristalina (CUNHA et al., 2018).

Os resultados da descoloração do corante MB por fotocatálise heterogênea, mediada por lâmpada de simulação do espectro de radiação solar, também são apresentados na Figura 13. Considerando os ensaios com exposição a luz, a fotólise apresentou pouca ou desprezível descoloração da solução de MB (2%). Eficiências médias de descoloração (%) superiores ao catalisador comercial P25 (72%) foram observadas para compósitos com bambu (P25-B400) correspondendo a 80% e com casca de coco nas duas sínteses e também na temperatura de calcinação de 400°C, P25-C400 e TTiP-C400, correspondendo a 74,8% e 91,4% de descoloração.





Compósitos

Legenda: Barras de erros – ±desvios padrão da triplicata P25 - catalisador comercial P25-L400 – método impregnação com P25 e biocarvão de laranja a 400 °C P25-L600 - método impregnação com P25 e biocarvão de laranja a 600 °C P25-B400 - método impregnação com P25 e biocarvão de bambu a 400 °C P25-B600 - método impregnação com P25 e biocarvão de bambu a 600 °C P25-C400 - método impregnação com P25 e biomassa de coco a 400 °C P25-C600 - método impregnação com P25 e biomassa de coco a 600 °C P25-C600 - método sol-gel com TTiP e biocarvão de laranja a 400 °C TTiP-L400 – método sol-gel com TTiP e biocarvão de laranja a 600 °C TTiP-B400 – método sol-gel com TTiP e biocarvão de bambu a 400 °C TTiP-B600 – método sol-gel com TTiP e biocarvão de bambu a 400 °C TTiP-C400 – método sol-gel com TTiP e biocarvão de bambu a 600 °C TTiP-C400 – método sol-gel com TTiP e biocarvão de bambu a 600 °C

A ANOVA mostrou que há efeito da síntese do compósito sobre a média de remoção de corante MB  $[F(12,26)=43,81; p= 3,88e^{-14}]$ . O *post-hoc* Tukey HSD demonstrou que há diferença significativa dos resultados entre o catalisador P25 (catalisador comercial) e o compósito TTiP-C400 (p= 0,00011). A eficiência de descoloração superior obtida com o compósito TTiP-C400 (91,4%) pode ser explicada levando-se em conta dois aspectos: (i) área superficial específica superior do material, proporcionando maior superfície de contato e propriedade sortiva elevada, aproximando assim o poluente do catalisador e posterior fotodegradação; e (ii) aumento de absorção de luz do espectro solar visível. Destaca-se que, caracterizações futuras devem ser realizadas para concluir tal suposição. Por outro lado, como esta parte da tese apresenta resultados preliminares para seleção dos materiais, não foram conduzidos experimentos de caracterização dos mesmos, somente a execução de ensaios sortivos e de fotodegradação.

Silvestri et al. ( 2020b) sintetizaram diferentes compósitos a partir do TiO<sub>2</sub> suportado em material de madeira de MDF (fibra de média densidade), calcinados a 500°C. O material que apresentou maior eficiência sortiva e fotocatalítica, foi o material contendo (p/p) 10% de TiO<sub>2</sub> e 90% de MDF (B10T). Os experimentos de fotocatálise foram conduzidos usando uma lâmpada UV (10 mW m<sup>-2</sup>, comprimento de onda ~380–480 nm), tempo de experimento de 180 min e concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup> do compósito sintetizado. Comparando os resultados de sorção e fotocatálise da solução de corante MB, ambas a 20 mg L<sup>-1</sup>, deste estudo utilizando o compósito TTiP-C400 a 200 mg L<sup>-1</sup> com o estudo de Silvestri et al.(2020b) para o compósito B10T a 1000 mg L<sup>-1</sup>, ou seja, com 5 vezes mais catalisador, pode ser observado maior eficiência sortiva neste estudo (27%) em apenas 30 min, contra aproximadamente 5% em 60 min no estudo de Silvestri *et al.*, 2020. Além disso, em 30 min de exposição a luz a descoloração foi de 91,4%, enquanto no trabalho de Silvestri *et al.*, 2020 a descoloração foi apenas de aproximadamente 30% em 180 min. Além deste estudo, a **Tabela 4** apresenta uma compilação de trabalhos da literatura que utilizaram diferentes materiais para remoção de corante MB em água por adsorção seguido de fotocatálise heterogênea. Conforme pode ser observado na **Tabela 4**, os resultados preliminares com o compósito TTiP-C400, deste estudo, são comparáveis ou superiores a outros dados encontrados na literatura.

Referência	Biomassa	Compósito	Método de síntese	Conc. poluente (mg L <sup>-1</sup> )	Conc. compósito (g L <sup>-1</sup> )	Ccat/ CP	Tempo (min)	Radiação	Remoção sem luz (%)	Remoção com luz (%)	Reuso (n. ciclos)	Remoção após reuso
Este estudo	Casca de coco	TTiP-C400	Sol-gel	20	0.2	10	30	UV	35.0	91.4	-	-
(EL-SALAMONY et al., 2017)	Bagaço de cana-de-acúcar	10% TiO <sub>2</sub> -AC	Impregnação	100	1.00	10	180	UV	60.0	83.6		
		20% TiO <sub>2</sub> -AC							70.0	91.4	- Não informado -	
		$\frac{50\% \text{ TiO}_2 - \text{AC}}{70\% \text{ TiO}_2 - \text{AC}}$							53.0	88.0		
		/0% 1102-AC							40.0	64.3		
POOKBOONMEE, 2013)	Bambu	TBC	Impregnação	20	0.20	10	120	UV	22.5	36.0	Não ir	nformado
		CP-2					120	UV	27.0	100.0		
(LE et al., 2012)	Casca de coco	CT-2	Impregnação	50	1.00	20			30.0	100.0	Não informado	
(EE et ul., 2012)		CT-1							34.0	100.0		
	Bambu	<u>CP-1</u>	– Hidrotermal	12.8	0.20				35.0	100.0	Não informado	
		$\frac{C3}{C4}$				15	25	UV	23.0	<u>93.0</u> 89.0		
(LIU et al., 2018)		C2							35.0	71.0		
		C1							33.0	41.0		
	MDF	B10T		10	1.00	100	180	UV	16.0	78.0	3	77.0
(SILVESTRI et al.,		B1T							15.0	45.0	Não informada	
2020b)		B5T	Impregnação						10.0	45.0		
		B10T		20		50			16.0	28.0	INdo II	normado
		B10T		40		25	-		16.0	20.0		
	Bambu	C-S1							57.0	95.0		
(WANG et al., 2018a)		C-S2	Sol-gel	Sol-gel 12.8	0.20	15	60	UV	42.0	87.0		
		C-S4				15			32.0	86.0	INãO II	normado
		C-S3							18.0	49.0		
	Bambu	TiO <sub>2</sub> -6%GC		Sol-gel 30	0.25	0	90	UV	NI	100.0	4	100.0
		TIO <sub>2</sub> -3%GC	Sol-gel						NI	98.0		
$(w \cup et al., 2015)$		TiO <sub>2</sub> -9%GC	-			0			NI	88.0	Não ir	nformado
		TiO <sub>2</sub> -12%GC							NI	55.0		

Tabela 4 - Compilação de estudos que avaliaram a remoção de corante MB em água utilizando compósitos TiO<sub>2</sub>/biocarvões.

Legenda: Ccat/CP: Razão entre a concentração de catalisador em função da concentração de poluente; NI- Não informado.

## 2.3 Conclusões preliminares

Diferentes compósitos a base de TiO<sub>2</sub> e diferentes biomassas advindas de resíduos da atividade agroindustrial (1:1) foram sintetizados. O compósito contendo TiO<sub>2</sub> sintetizado a partir do precursor TTiP e biomassa de casca de coco calcinado a 400°C quando utilizado como fotocatalisador mediado por luz proveniente de lâmpada de simulação de radiação do espectro solar, promoveu descoloração média do corante azul de metileno em meio aquoso superior ao obtido pelo catalisador comercial TiO<sub>2</sub>-P25, sob as mesmas condições. Os próximos Capítulos incluem os ensaios com síntese de compósitos contendo diferentes relações mássicas de TiO<sub>2</sub>: biomassa de coco e ensaios com corante e contaminantes de preocupação emergente selecionados, além da caracterização estrutural, morfológicas e textural dos melhores compósitos sintetizados, e os ensaios de reutilização para conhecimento do comportamento dos materiais.

# CAPÍTULO 3 - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS A BASE DE TIO<sup>2</sup> E CASCA DE COCO PARA APLICAÇÃO EM ENSAIOS SORTIVOS E DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

## JUSTIFICATIVA

Os resultados preliminares obtidos no Capítulo 3 serviram de base para atender aos objetivos específicos: c, d e e. Dessa forma, os compósitos com melhor desempenho nos ensaios de remoção de corante (i.e. compósito contendo TiO<sub>2</sub> sintetizado a partir do precursor TTiP e biomassa de casca de coco) foram novamente sintetizados em diferentes relações mássicas de TiO<sub>2</sub> e coco (0:100, 25:75, 50:50, 75:25 e 100:0) e 2 temperaturas de calcinação (400°C e 600°C) e avaliados para a remoção de corante azul de metileno em água ultrapura. Os ensaios foram realizados através de otimização de experimentos (DOE) dos parâmetros experimentais: pH, irradiação com simulação de luz solar (SS) e concentração do compósito. A partir do modelo otimizado avaliou-se o processo sob a ótica da cinética química e equilíbrio químico. Por fim, o material selecionado foi aplicado em ensaios de reutilização para avaliar o comportamento do material.

## **3.1 METODOLOGIA**

#### 3.1.1 Materiais

Biomassa de casca de coco seca (C) triturada foi preparada de acordo com a metodologia descrita por Oliveira (2012), com adaptações conforme descrição no item subsequente. O dióxido de titânio Aeroxide® P25 (TiO<sub>2</sub>-P25) foi adquirido pela Evonik e o precursor isopropóxido de titânio (Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>, TTiP, 97%) pela Sigma-Aldrich, Brasil. Hidróxido de potássio (KOH), ácido clorídrico (HCl) e o isopropanol (2-propanol) foram fornecidos pela Sigma-Aldrich. Azul de metileno (MB) (CAS: 61-73-4) foi adquirido com o fornecedor Cinética (Brasil).

#### **3.1.2 Preparo da biomassa de casca de coco (C)**

Para a produção de biomassa de casca de coco, cocos *in natura* foram adquiridos em um comercio local no município de Araras-S.P. As cascas foram cortadas em quatro ou mais
pedaços para permitir um diâmetro adequado para facilitar a secagem do material (**Figura 14a**). As cascas de coco verde cortadas foram espalhadas em bandejas metálicas e colocadas ao sol para a remoção de umidade durante aproximadamente 72 horas (**Figura 14-b** e Figura **14c**). Os pedaços de casca de coco secos foram triturados em um liquidificador convencional (Philco 1000W). Após a secagem a palha de coco foi peneirada em jogo de peneiras de 2 mm (**Figura 14-d**). Cada fração da palha de coco foi acondicionada em vasilhas plásticas e armazenada.





Legenda: (a) Casca de coco *in natura* cortada; (b) Casca de coco *in natura* cortada e exposta ao sol; (c) Casca de coco cortada e seca; e (d) Casca de coco seca e triturada. Fonte: A autora, 2023.

#### 3.1.3 Síntese dos compósitos TiO<sub>2</sub>/C

O método de sol-gel (SG) foi realizado de acordo com metodologia previamente descrita por Silvestri et al. (2019b), com algumas modificações introduzidas, conforme **Figura 15**. Para a síntese de compósitos através do método sol-gel, a amostra de biomassa de coco (C) foi misturada com o precursor isopropóxido de titânio em diferentes relações mássicas de biomassa: TiO<sub>2</sub> durante a síntese (25:75, 50:50 e 75:25). Em béquer de 500 ml, diferentes proporções de relação mássica entre a biomassa de casca de coco seca (C) triturada e o precursor isopropóxido de titânio foram adicionados e a mistura foi agitada por 20 min em agitador magnético (SOLAB, SL 91). Com o uso de uma bureta foi gotejado 100 mL de KOH 30% (v/v), sob agitação magnética até a formação de um precipitado branco. O solvente foi removido vertendo-se manualmente o béquer e o sólido recuperado foi seco em estufa a 80 °C durante 12 h. Os materiais foram acondicionados em cadinhos de porcelana tampados e aquecido em mufla elétrica a uma taxa de 5 °C min<sup>-1</sup> até atingir temperatura de 400 °C e 600 °C, mantendo-se nesta durante 2 horas. Os materiais sintetizados foram lavados em 250 mL de solução contendo HCl (1M) por 30 min e, após esse tempo, as amostras foram filtradas em papel filtro com auxílio de um kitassato. O material separado foi lavado com água ultrapura e seco em estufa a 80 °C por 3 horas. Posteriormente foram acondicionados em tubos e armazenados.

Para a avaliação do efeito de cada material no compósito, procedeu-se a síntese de solução descrita acima apenas com biomassa (Controle biomassa) e solução apenas com o precursor de titânio (Controle TTiP).





Fonte: A autora, 2023.

Os materiais sintetizados foram identificados da seguinte forma:

- BCP400-25:75: método sol-gel com TTiP e biomassa de coco a 400 °C. Proporção 25:75 (TiO2:coco).

- BCP600-25:75: método sol-gel com TTiP e biomassa de coco a 600 °C. Proporção 25:75 (TiO2:coco).

- BCP400-50:50: método sol-gel com TTiP e biomassa de coco a 400 °C. Proporção 50:50 (TiO2:coco).
- BCP600-50:50: método sol-gel com TTiP e biomassa de coco a 600 °C. Proporção 50:50 (TiO<sub>2</sub>:coco).
- BCP400-75:25: método sol-gel com TTiP e biomassa de coco a 400 °C. Proporção 75:25 (TiO2:coco).

- BCP-C600-75:25: método sol-gel com TTiP e biomassa de coco a 600 °C. Proporção 75:25 (TiO<sub>2</sub>:coco). Controles:

- T400- método sol-gel com TTiP a 400 °C.

- T600- método sol-gel com TTiP a 600 °C.

- C400: método sol-gel com biomassa de coco a 400 °C.
- C600- método sol-gel com biomassa de coco a 600 °C.

#### 3.1.4 Caracterização dos materiais

As amostras dos compósitos BCP400-50:50, T400 e C400 foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX) e Brunauer-Emmett-Teller (BET) adsorção de N<sub>2</sub> para obtenção da composição estrutural, área superficial e volume total do poro. Além disso, imagens dos materiais foram coletadas usando microscopia eletrônica de varredura (MEV). A avaliação dos grupos funcionais presentes nos compósitos foi realizada através da Análise de Infra-Vermelho por Transformada de Fourier (FTIR). O ponto de carga zero do compósito BCP400-50:50 foi obtido através do "experimento dos 11 pontos" (REGALBUTO; ROBLES, 2004). A caracterização dos compósitos contou com o apoio da equipe da Divisão de Metrologia de Materiais – DIMAT do INMETRO em parceria com o LABIFI-UERJ e do Laboratório de Caracterização Instrumental - Departamento de Processos Químicos, Instituto de Química da UERJ. Estas técnicas são brevemente descritas a seguir.

#### 3.1.4.1 Difratometria de raios-X (DRX)

Os padrões de DRX das amostras foram obtidos através do difratômetro Brüker D8 Focus na geometria Bragg-Brentano, usando radiação Cu K-alfa (**Figura 16**). Os padrões de difração foram coletados em uma faixa de 2 $\theta$  de 10° a 80° em um passo de 0,02° 2 $\theta$  e tempo de aquisição de 20 seg por passo com detector de cintilação.



Figura 16 - Difrator de Raio-X Brüker D8 Focus (DIMAT-INMETRO).

Fonte: A autora, 2023.

#### 3.1.4.2 Método BET

A área superficial específica e a distribuição do tamanho dos poros foram obtidas por meio de fisissorção de N<sub>2</sub> (77 K), tendo sido aplicado o método Brunauer, Emmett, Teller (BET), para o cálculo da área superficial. o método de fundamentado em isotermas de adsorçãodessorção de N<sub>2</sub> a 77 K. O BET é uma equação matemática para calcular a área superficial. A técnica consiste em se fazer a adsorção de N<sub>2</sub> na temperatura do N<sub>2</sub> líquido, a partir de onde se obtém dados de N<sub>2</sub> adsorvido em função da pressão relativa. A área superficial específica foi determinada na faixa de pressão relativa entre 0,05 e 0,3. As medidas foram realizadas pelo Laboratório de Caracterização Instrumental - IQ/UERJ em um instrumento Micrometrics ASAP 2020 Plus.

#### 3.1.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os compósitos BCP400-50:50, T400 e C400 foram examinados por MEV para caracterização da morfologia da superfície. As imagens foram adquiridas usando o miscroscópio Helios Nanolab 650 Dual Beam, equipamento pertencente à Divisão de Metrologia de Materiais – DIMAT (INMETRO) (**Figura 17**). As imagens de MEV foram

obtidas usando 2 kV, 13 pA, filamento FEG e detectores de ETD e TLD. Para obtenção das imagens as amostras foram inseridas em fitas condutoras adesivas de carbono.



Figura 17 - Miscroscópio Helios Nanolab 650 Dual Beam (INMETRO).

Fonte: A autora, 2023.

#### 3.1.4.4 Análises de Infra-Vermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Para avaliação dos grupos funcionais, foi realizada a caracterização das amostras através da interpretação dos espectros obtidos por Infravermelho, utilizando um espectrômetro Perkin-Elmer FT-IR/FIR Frontier C 105496, USA equipado com Reflectância Total Atenuada (ATR) na região entre 600 a 4000 cm<sup>-1</sup> com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. As bandas obtidas foram comparadas a tabelas existentes na literatura para determinação dos grupos funcionais.

#### 3.1.4.5 Ponto de Carga Zero (pHpcz)

O pH correspondente ao ponto de carga zero do compósito BCP400-50:50 foi determinado pelo método "experimento dos 11 pontos" (REGALBUTO; ROBLES, 2004). Para as análises, 50 mg de amostra foi adicionada a 50 mL de solução aquosa com valores de pH variando de 1,0 a 12 em erlenmeyer de 125 mL, os quais foram deixadas sob agitação a 100 rpm durante 24 h em mesa agitadora (marca QUIMIS). Para as alterações no pH das soluções, solução de NaOH ou HCl foram utilizadas.

Após as 24 h de equilíbrio, mediu-se o pH final com o auxílio de um pHmetro de bancada (PHMETER quimis) calibrado com soluções padrão de pH 4, pH 7 e pH 10. Em seguida, produziu-se os gráficos de pH inicial vs pH final para cada amostra, sendo que o PCZ de cada amostra foi obtido na faixa onde se observou o efeito tampão, ou seja, onde o pH não variou (independentemente do pH inicial).

#### 3.1.5 Ensaios preliminares de remoção de corante MB em água

Os compósitos sintetizados foram submetidos a testes preliminares de remoção (processos de fotólise, adsorção e fotocatálise heterogênea) do corante MB diluído em água destilada na concentração de  $20 \text{ mg L}^{-1} \text{ e } 40 \text{ mg L}^{-1}$ , para uma melhor compreensão da eficiência dos novos materiais.

Os experimentos de remoção de corante procederam conforme está descrito na seção *3.1.4.1, Capítulo 3*. A leitura da absorbância das soluções foi feita usando um espectrofotômetro UV-Vis HACH MR5000, a 664 nm, comprimento de onda de absorção máximo do corante MB, conforme **Figura 18**.



Figura 18 - Equipamento espectrofotômetro UV-Vis HACH MR5000.

Fonte: A autora, 2023.

# 3.1.6 Planejamento e otimização de experimentos (DOE) para remoção de corante MB em água

O planejamento experimental foi baseado na avaliação do efeito de três variáveis independentes, tais como: pH, irradiação de simulação solar (SS) e concentração do catalisador, no processo de remoção de corante MB em água ultrapura, através do uso da metodologia do planejamento experimental (DoE) com delineamento composto central rotacional (DCCR), conforme descrito por Rodrigues & Iemma (2014).

O compósito utilizado foi o TTiP-C400-50:50, que apresentou melhor eficiência nos ensaios preliminares de remoção de MB em água ultrapura. As faixas das variáveis concentração do catalisador, pH e SS (medida em função da emissão de luz UVA), foram definidas em função dos resultados dos experimentos preliminares. A faixa de concentração do catalisador investigada foi de 50 a 200 mg L<sup>-1</sup>. A faixa de pH escolhida para os experimentos foi de 5 a 9, por se tratar da faixa de condições de lançamento de efluentes estabelecida pela Resolução CONAMA 430/11 (BRASIL, 2011). O fornecimento da irradiação SS foi realizado através da lâmpada de simulação do espectro solar incidente na superfície terrestre Ultra-vitalux OSRAM 300W (HEREDIA; SHAM; FARFÁN, 2015). A irradiação, medida em função da emissão de luz UVA, foi avaliada entre 10 e 40 W m<sup>-2</sup>.

Foram executados um total de 18 experimentos, sendo oito experimentos referentes ao planejamento fatorial 2k (todas as combinações possíveis de valores codificados entre (+1 e -

1) para k=3 variáveis, seis experimentos relacionados aos pontos axiais (+1,68 e -1,68) e mais quatro experimentos para repetições do ponto central. A **Tabela 5** apresenta a matriz do planejamento DCCR, com as variáveis codificadas (entre parênteses) e seus respectivos valores reais.

Os ensaios do planejamento experimental DCCR para remoção de MB (20 mg L<sup>-1</sup>) foram realizados em béqueres contendo 100 mL da solução por experimento. O pH da solução foi alterado adicionando-se solução de ácido clorídrico (HCl) ou hidróxido de sódio (NaOH). Posteriormente o catalisador foi adicionado à solução a ser tratada sob agitação magnética com o fornecimento da irradiação SS modificado pelo ajuste da altura da lâmpada. O esquema do aparato experimental utilizado é o mesmo apresentado na **Figura 11 (Capitulo 3)**. As análises estatísticas foram realizadas no software Statistica 10.0, com nível de confiabilidade de p<0,05.

		Variáveis reais (codificad	as)	
Experimento	рН	Concentração do catalisador (mg L <sup>-1</sup> )	Irradiação SS- UVA (W m <sup>-2</sup> )	
1	5,8 (-1)	80,4 (-1)	16,1 (-1)	
2	8,2 (+1)	80,4 (-1)	16,1 (-1)	
3	5,8 (-1)	169,6 (+1)	16,1 (-1)	
4	8,2 (+1)	169,6 (+1)	16,1 (-1)	
5	5,8 (-1)	80,4 (-1)	33,9 (+1)	
6	8,2 (+1)	80,4 (-1)	33,9 (+1)	
7	5,8 (-1)	169,6 (+1)	33,9 (+1)	
8	8,2 (+1)	169,6 (+1)	33,9 (+1)	
9	5,0 (-1.68)	125 (0)	25,0 (0)	
10	9,0 (+1.68)	125 (0)	25,0 (0)	
11	7,0 (0)	50 (-1.68)	25,0 (0)	
12	7,0 (0)	200 (+1.68)	25,0 (0)	
13	7,0 (0)	125 (0)	10,0 (-1.68)	
14	7,0 (0)	125 (0)	40,0 (+1.68)	
15	7,0 (0)	125 (0)	25,0 (0)	
16	7,0 (0)	125 (0)	25,0 (0)	
17	7,0 (0)	125 (0)	25,0 (0)	
18	7,0 (0)	125 (0)	25,0 (0)	

Tabela 5 - Matriz do planejamento DCCR com os valores das variáveis codificadas.

#### 3.1.7 Cinética de Remoção de corante MB

Após obtenção do modelo otimizado procedeu-se ensaios para avaliação cinética de remoção de MB. Dessa forma, o ensaio onde é encontrado o maior valor de MB removido é repetido. A repetição ocorreu em Erlenmeyer de 250 mL contendo 200 mL de solução de MB (20 mgL<sup>-1</sup>) e 200 mg L<sup>-1</sup> de BCP400-50:50, inerente ao predito pela matriz experimental. Após o início da reação, foram removidas alíquotas de 2 mL da solução de corante, procedendo-se com a análise para determinação das concentrações no tempo requerido. As alíquotas foram retiradas nos intervalos de 2,5, 5, 10, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 210, 240, 300, 360, 420, 480, 1320 e 1740 minutos.

Desse modo, obteve-se as condições necessárias para adequação dos resultados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

#### 3.1.8 Equilíbrio de Remoção de MB

Após obtenção do modelo otimizado e do tempo necessário para o equilíbrio de remoção de MB procedeu-se ensaios para avaliação do equilíbrio de remoção de corante. De tal modo, fixam-se todas as variáveis do modelo otimizado obtido, exceto pela concentração de MB. Assim, em erlenmeyers de 125 mL foram adicionados 50 mL de soluções de MB com concentrações variando entre 10 e 500 mg L<sup>-1</sup>, colocando as respectivas soluções em contato com 10 mg de BCP400-50:50 usado como adsorvente. Após o período de equilíbrio, a concentração de MB foi analisada.

Desse modo, obteve-se uma isoterma de remoção, com linearização matemática para adequação aos modelos de Freundlich e Langmuir (item 2.8 da Revisão Bibliográfica).

#### 3.1.9 Reuso do BCP400 50:50

Três ciclos de tratamento foram aplicados com o mesmo compósito BCP400-50:50, nas condições otimizadas. Desse modo, soluções de MB e compósito foram mantidas em condição escura (sem luz) e na presença de irradiação com simulação de luz solar (SS) por 60 min. Após cada ciclo, o material utilizado foi separado do meio líquido, através de centrifugação (4000 RPM por 15min). O material recuperado foi imediatamente empregado no ciclo subsequente, sem nenhuma aplicação de método de regeneração (lavagem com solvente, tratamento térmico, entre outros normalmente aplicados na literatura) (QUARTA et al., 2019a).

#### **3.2 RESULTADOS**

#### 3.2.1 Caracterização dos materiais

A morfologia dos materiais foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura, observando-se os resultados apresentados nas **Figuras 19a-f**. Nas micrografias do C400 (biomassa de coco calcinada à 400 °C) (**Figuras 19a-b**) pode ser visualizado que as partículas possuem forma e tamanhos bastante irregulares. Isto ocorre porque a decomposição térmica atinge principalmente regiões orgânicas amorfas e não modifica significativamente a estrutura carbonácea principal (GONÇALVES et al., 2020). A presença de superfícies rugosas e com alguns poros são características favoráveis para impregnação dos óxidos metálicos e para adsorção de contaminantes (TAN et al., 2016a). A micrografia T400 apresentada nas **Figuras 19c-d** revelam uma estrutura irregular com observação de algumas estrias em forma de tiras. A imagem SEM de BCP400 50:50 (**Figura 19e**) tem uma morfologia híbrida entre a biomassa de coco e TiO<sub>2</sub> com estruturas de vasos mais ásperas. Uma imagem SEM ampliada de uma estriação também é mostrada na **Figura 19f**. **Figura 19** - Micrografias das amostras de C400 (Ampliação de (a) 8000x e de (b) 30000x), T400 (Ampliação de (c) 8 000x e de (d) 60000x) e BCP400-50:50 (Ampliação de (e) 8000x e de (f) 60000x).



Fonte: A autora, 2023.

Os padrões das análises de DRX dos compósitos BCP400-50:50 e T400 são apresentados na **Figura 20**. De acordo com os resultados, o alargamento indica a presença de cristalitos pequenos, ou seja, as fases estão mais amorfas. Além disso, no compósito BCP400 50:50, a fase de titanato de potássio ( $K_2Ti_4O_9$ : JCPDS (00-032-0861) é revelada pela presença de um pico na posição  $2\theta = 10^\circ$ , correspondendo ao máximo da linha de intensidade para esta fase. O potássio, portanto, parece ser capaz de interagir com o TiO<sub>2</sub> durante a síntese em pH muito básico para formar fases de titanato de potássio. YANG, WEI-PING & ZHANG-HUAI (2011) observaram que a fase de transformação de fases do TiO<sub>2</sub> se dá em valores próximos de 693 K (~419 °C). No entanto, tal transformação de fase não foi observada em suportes KOH-TiO<sub>2</sub>, indicando que a adição de KOH pode inibir a transformação de fase do TiO<sub>2</sub>, prejudicando a atividade fotocatalítica dos materiais (YANG; WEI-PING; ZHANG-HUAI, 2011). É importante salientar que as amostras sintetizadas apresentaram linhas mais alargadas, provavelmente em razão da influência da baixa temperatura de calcinação do TiO<sub>2</sub> (400 °C).





Fonte: A autora, 2023.

De forma a obter informações quanto aos grupos funcionais presentes na composição química do compósito BCP400-50:50 e dos seus materiais precursores (T400 e C400), tais amostras foram submetidas a análise por infravermelho (**Figura 21**). Com relação ao BCP400

50:50 e T400, o pico de absorção em 3000–3600 cm<sup>-1</sup> é atribuído à vibração de estiramento O-H do grupo hidroxila (KUMAR et al., 2020; CHAKHTOUNA et al., 2021a; SONG et al., 2022b). A presença de uma banda fraca em 1685–1590 cm<sup>-1</sup> indica a presença de O-H do grupo hidroxila, que aparece devido à absorção de umidade na amostra (EL-SHEIKH et al., 2017; ANANTHA PRABHU et al., 2022). Em geral, os picos que aparecem na faixa de 400 a 800 cm<sup>-1</sup> estão associados a vibrações de Ti-O e Ti-O-Ti (LE et al., 2021). Segundo PERUMAL et al. (2014), todos os picos característicos dos picos dos grupos Ti e -OH foram observados. Além disso, o pico em 1315 cm<sup>-1</sup> está relacionado ao grupo Ti-O (LEÓN et al., 2017). Pode-se observar também um pico de absorção em torno de 923 cm<sup>-1</sup> no compósito BCP400-50:50, que corresponde à vibração das ligações Ti–O–C (ZHANG et al., 2010; DJELLABI et al., 2020).

No C400, a banda larga entre  $3550-3300 \text{ cm}^{-1}$  corresponde às vibrações de estiramento dos grupos hidroxila (-OH) e amina (N-H) (JOHARI et al., 2013). Os picos de absorção em 2934 e 1685 cm<sup>-1</sup> representam o estiramento C-H do grupo CH<sub>2</sub> e o estiramento C = O da lignina e hemicelulose, respectivamente (PUZIY et al., 2002; EL-SALAMONY et al., 2017a; KULAL; BADALAMOOLE, 2020; MAKHADO et al., 2022). Por outro lado, os picos em 1590 cm<sup>-1</sup> e em 1464–1000 cm<sup>-1</sup> demonstram a existência do grupo carbonila e amina, respectivamente, na superfície do adsorvente à base de coco (RAHIM et al., 2021) . A presença de grupos hidroxila e amina na superfície do adsorvente pode melhorar a adsorção do corante, uma vez que esses grupos são doadores de elétrons. Como as moléculas do corante são deficientes em elétrons, a interação entre esses grupos funcionais promoverá o processo de adsorção (SRIVATSAV et al., 2020).



**Figura 21** - Espectro na Região do Infravermelho dos compósitos BCP400-50:50, T400 e C400.

Fonte: A autora, 2023.

A **Figura 22** apresenta as isotermas de adsorção e dessorção em relação ao N<sub>2</sub> dos compósitos T400, BCP400 50:50 e C400. Os resultados obtidos indicam a provável existência de isotermas do tipo IV, com uma histerese tipo H3 (classificação IUPAC) (THOMMES et al., 2015) (**Figura 22**). A isoterma Tipo IV é geralmente atribuída à combinação de estrutura mesoporosa e microporosa (ABARNA; PREETHI; RAJARAJESWARI, 2019; ARUTANTI et al., 2022).

A **Tabela 6** mostra a área de superfície, tamanho de poro e volume de poro das amostras. O T400 foi medido como referência TiO<sub>2</sub> puro para ser comparado com o compósito. Com base no cálculo de Brunauer–Emmett–Teller (BET), a área superficial especifica (S<sub>BET</sub>) de T400 foi de 8,18 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Como esperado, o S<sub>BET</sub> do BCP400 50:50 foi de 76,19 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, resultando em uma área superficial maior que o T400, apesar de ter um tamanho de partícula maior e ser calcinado na mesma temperatura. Um aumento na área de superfície de 89% em comparação ao controle TiO<sub>2</sub> (T400) mostrou a capacidade da biomassa de coco de ajustar as características de superfície do TiO<sub>2</sub>. Além disso, o BCP400 50:50 apresentou uma área de superfície externa maior do que as de C400 e T400.



Figura 22 - Isotermas de adsorção-dessorção dos compósitos T400, BCP400 50:50 e C400.

Fonte: A autora, 2023.

**Tabela 6** - Área superficial específica (SBET), volume de poros e diâmetro de poros dos compósitos T400, TTIP400 50:50 e C400.

	Área superficial BET			Volume de	Diâmetro de
	$(m^2 g^{-1})$		poros (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	poros (nm)	
	Sbet	MP	Ext		
T400	8.18	2.58	5.59	0.001	14.36
TTIP400-50:50	76.19	17.92	58.27	0.008	8.84
C400	16.83	7.66	9.17	0.003	8.88

Legenda: S<sub>BET</sub> -área superficial específica; MP- volume de microporos; área superficial externa.

É importante mencionar que a área de superfície externa dos compósitos é crucial na ação fotocatalítica, pois as reações ocorrem principalmente na superfície externa exposta à irradiação de luz (DJELLABI et al., 2020).

A **Figura 23** mostra o ponto de carga zero  $(pH_{PZC}) = 5,98$  para BCP400-50:50. O  $pH_{PZC}$  corresponde ao ponto onde a curva de pH final, em função do pH inicial, corta o eixo x do gráfico. O  $pH_{PZC}$  de um determinado adsorvente é o valor de pH necessário para que a carga líquida do adsorvente seja zero. Indica a tendência de uma superfície se tornar carregada positivamente ou negativamente dependendo do pH. Em valores de pH abaixo do  $pH_{PCZ}$ , a

carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida. Em valores de pH superiores ao  $pH_{PCZ}$  do material, a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (ÇELEKLI; ILGÜN; BOZKURT, 2012). O azul de metileno é um corante catiônico, por isso é carregado positivamente; desta forma, a adsorção do corante é favorecida em valores de pH superiores ao  $pH_{PCZ}$  do compósito.





Fonte: A autora, 2023.

#### 3.2.2 Ensaios preliminares de remoção de corante MB

As eficiências de remoção de corante MB através de adsorção e fotocatálise dos compósitos sintetizados foram avaliadas monitorando-se a remoção de 20 e 40 mg L<sup>-1</sup> de MB mediada com luz e sem iluminação (**Figuras 24 e 25**, respectivamente). A descoloração da solução do corante MB por fotólise foi considerada insignificante (**Figuras 24 e 25**), indicando que o MB é estável sob irradiação de luz do espectro de simulação solar (YU et al., 2021). A **Figura 24** apresenta a remoção de 20mg L<sup>-1</sup> de MB na ausência e presença de irradiação SS pelos compósitos sintetizados. A partir da análise dos resultados da **Figura 24**, pode-se observar que o TiO<sub>2</sub>-P25 (comercial) obteve a maior resposta de descoloração de MB em presença de luz. No entanto, a remoção total (sem luz e com luz) foi cerca de 97,6%, 86,5%, 67,5%, 65,5% e 53,2% de MB (20mg L<sup>-1</sup>) pelos compósitos BCP400-50:50, BCP400-25:75, BCP600-75:25, BCP600-50:50 e TiO<sub>2</sub>-P25, respectivamente (**Figura 24**). Conforme observado na **Figura 25**, com 40 mg L<sup>-1</sup> de solução de MB, desempenho semelhante foi observado, com 58,4%, 47,0%,

39,4% e 27,1% de remoção de corante nos ensaios com exposição à luz pelos compósitos BCP400-50:50, BCP400-25:75, TiO<sub>2</sub>-P25 e BCP600-50:50, respectivamente. O compósito BCP400-50:50 apresentou a maior remoção total (sem luz e com luz) para ambas as concentrações de MB (20 mg L<sup>-1</sup> e 40 mg L<sup>-1</sup>), o que pode ser atribuído principalmente à sua eficiência de adsorção de MB (80,3% e 41,7%, respectivamente). No entanto, a degradação fotocatalítica também contribuiu para a remoção de MB nessas amostras sob luz com simulação de luz solar, especialmente naquelas sintetizadas com TiO<sub>2</sub>.

Nesse sentido, o compósito BCP400-50:50 foi selecionado por exibir potencial para ser utilizado como modelo de "Adsorb & Shuttle (A&S)"- Adsorção & Transporte (VIDYASAGAR et al., 2019), com propriedades de adsorção e absorção de luz visível. Assim, a biomassa carbonácea (coco) fornece sítios de adsorção para o corante MB, promovendo a interação com a molécula reagente do TiO<sub>2</sub> por difusão de superfície, facilitando a degradação dessas moléculas através de espécies reativas oxidativas (ROS) geradas na superfície do catalisador pela excitação por luz visível (LUO et al., 2022b).





Fonte: A autora, 2023.



**Figura 25** - Remoção do corante azul de metileno ( $40 \text{ mg L}^{-1}$ ) em (%) em ausência de luz (barra azul) e na presença de luz (barra vermelha) usando diferentes compósitos.

#### 3.2.3 Planejamento experimental (DOE) para remoção de corante MB

Com o objetivo de avaliar o efeito de três variáveis independentes irradiação SS, pH e concentração do catalisador (BCP400 50:50) no processo de remoção de corante azul de metileno (MB) em água ultrapura, foi aplicado o planejamento DCCR. A **Tabela 7** apresenta os resultados de remoção do corante MB em solução, em função dos experimentos do planejamento executado. A remoção de MB na faixa de níveis aplicada para os parâmetros selecionados, variou de 31,2 a 94%.

Fonte: A autora, 2023.

Ensaios	Irradiação SS UVA (W m <sup>-2</sup> )	рН	Conc. Catalisador BCP400 50:50 (mg L <sup>-1</sup> )	MB removido (%) real
1	16,1 (-1)	5,8 (-1)	80,4 (-1)	47,7
2	16,1 (-1)	8,2 (+1)	80,4 (-1)	47,2
3	16,1 (-1)	5,8 (-1)	169,6 (+1)	86,1
4	16,1 (-1)	8,2 (+1)	169,6 (+1)	87,0
5	33,9 (+1)	5,8 (-1)	80,4 (-1)	52,5
6	33,9 (+1)	8,2 (+1)	80,4 (-1)	52,7
7	33,9 (+1)	5,8 (-1)	169,6 (+1)	81,9
8	33,9 (+1)	8,2 (+1)	169,6 (+1)	87,8
9	25,0 (0)	5,0 (-1.68)	125 (0)	67,1
10	25,0 (0)	9,0 (+1.68)	125 (0)	75,1
11	25,0 (0)	7,0 (0)	50 (-1.68)	31,2
12	25,0 (0)	7,0 (0)	200 (+1.68)	94,0
13	10,0 (-1.68)	7,0 (0)	125 (0)	66,0
14	40,0 (+1.68)	7,0 (0)	125 (0)	73,9
15	25,0 (0)	7,0 (0)	125 (0)	70,8
16	25,0 (0)	7,0 (0)	125 (0)	69,1
17	25,0 (0)	7,0 (0)	125 (0)	72,0
18	25,0 (0)	7,0 (0)	125 (0)	71,2

**Tabela 7** - Remoção de azul de metileno em função do planejamento experimental DCCR executado.

Nota: Triplicata no ponto central, experimentos 15, 16, 17 e 18. Em negrito o melhor resultado dos ensaios de remoção de MB.

O melhor resultado de remoção de MB foi obtido no ensaio 12: pH igual a 7,0; concentração inicial do catalisador em 200 mg L<sup>-1</sup>; e 25 W m<sup>-2</sup> de irradiação UVA. Com base nos resultados experimentais, o modelo que explica o processo de remoção de MB, em função das variáveis escolhidas, pode ser construído.

Na **Tabela 8**, são apresentados os efeitos para cada variável estudada, assim como os valores dos Coeficientes de Regressão, seus respectivos erros padrões e p-valor. Os fatores considerados significativos no intervalo de confiança de 95% para o processo de remoção de MB estão apresentados em negrito.

Fator	Efeito	Erro	t(4)	р	Coef. De	Erro Coef.
		padrão			Regressão	Regressão
Intercepto	70,77	0,63	112,61	0,000	70,77	0,63
(X1) Irradiação SS - UVA (L)	2,95	0,68	4,34	0,023	1,48	0,34
Irradiação SS- UVA (Q)	-0,51	0,71	-0,73	0,518	-0,26	0,35
(X2) pH (L)	2,93	0,68	4,30	0,023	1,47	0,34
pH (Q)	0,29	0,71	0,40	0,714	0,14	0,35
(X <sub>3</sub> ) Conc. Catalisador (L)	36,38	0,68	53,38	0,000	18,19	0,34
Conc. Catalisador (Q)	-5,73	0,71	-8,08	0,004	-2,86	0,35
X <sub>1</sub> L e X <sub>2</sub> L	1,39	0,89	1,56	0,216	0,69	0,45
X <sub>1</sub> L e X <sub>3</sub> L	-3,42	0,89	-3,84	0,031	-1,71	0,45
X <sub>2</sub> L e X <sub>3</sub> L	1,80	0,89	2,02	0,137	0,90	0,45

**Tabela 8** - Estimativa dos efeitos e coeficientes de regressão para a remoção de MB pelo BCP400 50:50, no intervalo de confiança de 95%.

Nota: Em negrito os fatores com p-valor significativo.

A **Tabela 8** mostra que para a resposta considerada, a um nível de significância de 95%, os termos lineares de irradiação SS, pH e a concentração inicial de BCP400 50:50 foram consideradas estatisticamente significativas. Entre os parâmetros quadráticos (ou seja, (Q), o fator da concentração inicial de BCP400 50:50 foi estatisticamente significativo, indicando que uma concentração mais alta desta variável influenciará fortemente a remoção de MB. Nos termos de interação, a irradiação SS *vs* a concentração inicial de BCP400 50:50 (ou seja, X<sub>1</sub>L e X<sub>3</sub>L) foi estatisticamente significativo na remoção do MB. O Diagrama de Pareto (**Figura 26**) apresenta os efeitos na forma padronizada, sendo que a linha vertical nessa figura representa o valor t crítico para o nível de 95% de significância.



**Figura 26** - Diagrama de Pareto para o processo de remoção de MB pelo BCP400 50:50, com 95% de confiança.

Fonte: A autora, 2023.

Ao analisar o diagrama de Pareto (**Figura 26**), pode-se observar que o termo quadrado de concentração de BCP400 50:50 (Q) tem sinal negativo, o que significa que, embora este parâmetro impacte fortemente a resposta (% de remoção de MB), o excesso de concentração de compósito pode diminuir a % de remoção de MB. Em teoria, concentrações mais altas de BCP tendem a aumentar a fotocatálise, como resultado de maior geração de OH• (LE et al., 2021). No entanto, um excesso de BCP pode dificultar a difração dos raios de luz visível na solução, diminuindo assim a eficiência da degradação (LAZAROTTO et al., 2020). Portanto, a otimização da concentração de BCPs é essencial para o aumento na eficiência de remoção do corante MB (GHOLAMI et al., 2020).

Com relação à influência dos termos lineares na resposta (% de remoção de MB), as três variáveis (irradiação SS, pH e concentração de BCP400 50:50) aumentam os valores de resposta indicados por seus sinais positivos na equação. No entanto, o coeficiente de interação da concentração de BCP400 50:50 é maior do que o da intensidade de irradiação SS e dos valores de pH, indicando que a concentração do catalisador é o fator crucial para otimizar essa reação. Esta conclusão coincide com os resultados relatados em uma publicação recente (HAIDER et

al., 2022). Em geral, o pH da solução tem influência na degradação fotocatalítica por adsorção do MB. De fato, com um ponto de carga zero (pHpzc) de 5,98, quando o pH da solução é superior a 5,98, a superfície do TTiPC400 50:50 torna-se carregada negativamente e melhora as atrações eletrostáticas com o corante MB. Entretanto, a eficiência de remoção do MB não apresenta perdas consideráveis quando se utiliza BCP400-50:50 dentro da faixa de pH aplicada no DCCR (de 5,0 a 9,0), apesar dessa variável ser considerada estatisticamente significativa (valor p<0,05). A superfície do fotocatalisador em condição alcalina é carregada negativamente, o que pode ser benéfico para a adsorção de MB com cargas positivas. A literatura já relatou resultados semelhantes para a adsorção de diferentes corantes em meio aquoso (CHAKHTOUNA et al., 2021). O bom desempenho do compósito dentro da faixa de stabelecida pela Resolução CONAMA 430/11 (BRASIL, 2011), aceitável de 5 a 9 para água doce destinada ao abastecimento, representa uma vantagem adicional na utilização desse material.

O modelo matemático, obtido através da regressão dos dados experimentais, está apresentado na Equação (17), no qual são apresentadas somente as variáveis significativas do modelo.

$$Remoção \ de \ MB \ (\%) = 70,77 + 1,48X_1 + 1,47X_2 + 18,19X_3 - 2,86X_3^2 - 1,71X_1X_3$$
(11)

Para verificar se o modelo proposto para a remoção de MB apresenta relevância estatística para a relação dependente entre as variáveis de entrada e a resposta, utilizou-se o teste F de significância. O resultado é demonstrado através da Tabela de ANOVA (**Tabela 9**), num intervalo de confiança de 95%.

Fator	Soma quadrática	GL	Média quadrática	F	р
(X1) Irradiação SS (L)	29,80	1	29,80	18,81	0,023
Irradiação SS (Q)	0,84	1	0,84	0,53	0,518
(X2) pH (L)	29,33	1	29,33	18,51	0,023
pH (Q)	0,26	1	0,26	0,16	0,714
(X <sub>3</sub> ) Conc. Catalisador (L)	4514,67	1	4514,67	2849,00	0,000
Conc. Catalisador (Q)	103,41	1	103,41	65,26	0,004
$X_1L e X_2L$	3,86	1	3,86	2,44	0,216
X <sub>1</sub> L e X <sub>3</sub> L	23,36	1	23,36	14,74	0,031
X <sub>2</sub> L e X <sub>3</sub> L	6,45	1	6,45	4,07	0,137
Falta de ajuste	20,04	5	4,01	2,53	0,238
Erro puro	4,75	3	1,58		
Soma quadrática total	4743,55	17			
$\mathbb{R}^2$	0,9948				
$R^2$ ajustado	0,9889				

Tabela 9 - Análise de variância (ANOVA) para a remoção de azul de metileno (MB).

Nota: Fatores considerados significativos (p<0,05) são destacados em negrito. Legenda: GL: Graus de liberdade.

O modelo de regressão gerado foi significativo (p < 0,05) porque o Fcalculado das variáveis obtidas no modelo: irradiação SS (L), pH (L), concentração inicial de BCP400 50:50 (L), concentração inicial de BCP400 50:50 (Q) e irradiação SS *vs* concentração inicial de BCP400 50:50 (1;5;0,05) = 18,81, 18,51, 2849,0, 65,26 e 14,74, respectivamente, foram maiores que o Ftabelado (1;5;0,05) = 6,61. A **Tabela 9** mostra que o modelo tem um valor de R<sub>2</sub> de 99,48% para a remoção de MB, demonstrando que os dados experimentais e o modelo previsto estão em concordância.

Dessa forma, obtêm-se os requisitos necessários para contemplar o modelo obtido, de maneira visual, através da análise pela metodologia de superfície de resposta apresentadas na **Figuras 27 a-c**.



Figura 27 - Superfície de resposta na remoção de MB.

Fonte: A autora, 2023.

Considerando o gráfico da superfície de resposta para as variáveis (X<sub>2</sub>) pH e (X<sub>3</sub>) concentração do catalisador (**Figura 27a**), mantendo-se a irradiação SS-UVA (X<sub>1</sub>) no ponto central, é indicado uma região de maior remoção de MB na concentração do catalisador próxima de 200 mg L<sup>-1</sup> e com valores máximos aplicados de pH (9). Para o gráfico das variáveis irradiação SS-UVA vs concentração do catalisador (**Figura 27b**), próximo ao valor máximo utilizado da faixa da concentração de catalisador (200 mg L<sup>-1</sup>), a irradiação praticamente não tem influência sobre a remoção de MB. O comportamento do gráfico de irradiação SS *vs* pH (**Figura 27c**), fixando a concentração do campósito no ponto central, indica que valores maiores de pH e irradiação SS favorecem a remoção de MB.

#### 3.2.3.1 Avaliação de valores otimizados

A otimização do processo com base no RSM foi realizada com os parâmetros operacionais (eficiência de remoção de MB em % (resposta) cuja meta é 100% e variáveis de reação dentro da faixa de ensaio) revelou que a máxima eficiência de remoção de MB de 100% foi obtida nas condições otimizadas (ou seja, intensidade de irradiação SS-UVA =  $40 \text{ W m}^{-2}$ ; pH = 9; e concentração inicial de BCP400  $50:50 = 200 \text{ mg L}^{-1}$ ). Essas condições ótimas foram adotadas para todos os testes subsequentes. As condições de reação otimizadas e o valor de resposta são mostrados na Figura 28. O teste de predição pontual, utilizando reações otimizadas semelhantes, foi realizado para avaliar a validade do modelo (CAI et al., 2021). Os valores experimentais de 95,1%, 91,9% e 88,5% foram encontrados para a reação otimizada. Estes valores estão próximos aos valores preditivos, indicando que o modelo quadrático eleito é sólido para prever a remoção de MB na presença de BCP400 50:50. Os resultados mostram que maiores concentrações do catalisador promovem maior eficiência de remoção do MB. O fenômeno acima também foi observado em estudos anteriores (ABDELLAH et al., 2018; PANG et al., 2021). De acordo com os resultados, a abordagem RSM-DCCR resultou em uma eficiência de remoção de MB muito boa. Isso implica que os métodos utilizados foram eficientes.



**Figura 28** - Perfil dos valores preditos/otimizados e da desejabilidade para o delineamento composto central rotacional aplicado ao processo de remoção de MB pelo BCP400 50:50.

Fonte: A autora, 2023.

#### 3.2.4 Discussão

A comparação da eficiência de remoção de MB pelo compósito BCP400 50:50 sintetizado com dados de diferentes investigações da literatura é apresentada na **Tabela 10**. Resultado similar ao encontrado no presente estudo, considerando a descoloração do azul de metileno pelo BCP400 50:50, foi observado em uma investigação com o material TiO<sub>2</sub>-BDPF-PiR (CHAKHTOUNA et al., 2021b). Os autores produziram o compósito a partir de folhas de tamareira e butóxido de titânio (Ti(OBu)<sub>4</sub>. A eficiência de descoloração após 180 min de experimento foi próxima aos 98%. A solução do corante a ser degradada foi de 100 mg L<sup>-1</sup> e a concentração do catalisador utilizada foi de 4000 mg L<sup>-1</sup>. Entretanto, não foi possível tecer outras comparações, pois o trabalho utiliza radiação ultravioleta e não foi encontrada informação sobre o comprimento de onda fornecido pela lâmpada UV (8W) do experimento.

Em outra investigação (DONAR et al., 2018c), os autores utilizaram a síntese hidrotérmica para produção dos compósitos HS-TiO<sub>2</sub> e OR-TiO<sub>2</sub> a partir de resíduo de casca de avelã e azeitona, respectivamente. Os experimentos de fotocatálise foram conduzidos em laboratório, usando uma lâmpada de 96W Xe e filtro de corte UV para obter iluminação de luz visível. O tempo de cada experimento foi de 7h. A concentração do corante azul de metileno e

a do catalisador foi de 10 mg L<sup>-1</sup> e 1g L<sup>-1</sup>, respectivamente. Os resultados de descoloração relatados indicaram uma remoção de 97% e 83% de cor pelos compósitos HS-TiO<sub>2</sub> e OR-TiO<sub>2</sub>, respectivamente, após exposição à luz. Assim, o presente estudo utilizou apenas 200 mg L<sup>-1</sup> de catalisador (quantidade 5 vezes menor que a utilizada por DONAR et al., (2018c) e atingiu descoloração similar em menor tempo de exposição à luz (30 min). Neste sentido, os resultados de descoloração apresentados no presente trabalho com o uso do compósito BCP400 50:50 indicam desempenho equivalente ou superior em comparação a outros trabalhos com abordagens similares.

ВСР	Método de síntese	Condições experimentais	Ccat/CM B	Ads (%)	Re (%)/ tempo de irradiação e fonte de luz	Referência
TiO <sub>2</sub> -BDPF- PiR	Sol-gel	MB 100 mg L <sup>-1</sup> , BCP conc. 4.0 g L <sup>-1</sup> , 8 W UV light	40	90.00*	97.95/ 180 min	(CHAKHTOU A et al., 2021)
HS-TiO <sub>2</sub>	Carbonização hidrotermal/ impregnação	MB 10 mg L <sup>-1</sup> , BCP conc. 1.0 g L <sup>-1</sup> , 96W Xe lamp	100	10.00	96.97/ 420 min	(DONAR et a 2018)
OR-TiO <sub>2</sub>	Carbonização hidrotermal/ impregnação	MB 10 mg L <sup>-1</sup> , BCP conc. 1.0 g L <sup>-1</sup> , 96W Xe lamp	100	5.00	82.5 / 420 min	(DONAR et a 2018)
BCT-4	Pirólise/ precipitação	MB 5 mg L <sup>-1</sup> , BCP conc. 2.0 g L <sup>-1</sup> , 500W visible light	400	89.5	99.4/ 240 min	(FAZAL et al 2020)
PCT-A-500	Pirólise/ Impregnação	MB 30 mg L <sup>-1</sup> , BCP conc. 1.0 g L <sup>-1</sup> , 350 W Xe lamp	30	43.00*	99.00*/ 90 min	(LUO et al., 2022)
TiO <sub>2</sub> /biochar	Pirólise	MB 200 mg L <sup>-1</sup> , BCP conc. 1.0 g L <sup>-1</sup> VIS light	5	58.00*	74.00*/300 min	(MIAN; LIU, 2019)
SMBC/TiO <sub>2</sub>	Precipitação	MB 15 mg L <sup>-1</sup> , BCP conc. 0.12 g L <sup>-1</sup>	8	60.00*	97.00/ 90 min	(PANG et al., 2019)
P-TiO <sub>2</sub> /BC	Pirólise/ Impregnação	MB 100 mg L <sup>-1</sup> , BCP conc. 0.4 g L <sup>-1</sup> , 500 W Xe lamp	4	NI	99.0/ 60 min	(SONG et al., 2022a)
BCP400 50:50	Sol-gel	MB 20 mg L <sup>-1</sup> , BCP conc. 0.2 g L <sup>-1</sup> , 300W irradiação com simulação de luz solar (SS)	10	80.3	94.0/ 30 min	Este trabalho

**Tabela 10** - Eficiência de remoção de corante azul de metileno (MB) por diversos materiais sintetizados à base de TiO2 e biomassa carbonácea sob incidência de irradiação.

Ccat/CMB: Razão entre a concentração de catalisador em função da concentração de corante MB; Ads: Adsorção; Re: Remoção total (adsorção e fotocatálise); \*Resultados baseados em observação gráfica.

#### 3.2.5 Estudos cinéticos de adsorção

A cinética de adsorção foi aplicada para descrever a transferência de massa de adsorvatos na interface sólido-líquido e o mecanismo de adsorção (MONTE BLANCO et al., 2017). A **Figura 29** mostra a evolução da adsorção de MB em BCP400-50:50 *vs* o tempo de

contato. A adsorção de MB no compósito BCP400-50:50 aumentou ao longo de 500 min e começou a se curvar lentamente até atingir o máximo de 101,33 mg g<sup>-1</sup>.



Figura 29 - Remoção de corante azul de metileno ao longo do tempo pelo BCP400 50:50.

Fonte: A autora, 2023.

Os modelos de pseudo-primeira ordem (PFO) e pseudo-segunda ordem (PSO) (**Figura 30a-b, respectivamente**) foram empregados para observar a cinética de adsorção do MB no compósito BCP400-50:50. Esses modelos foram calculados pelas Equações 13 e 14 (item 2.9.1 da Revisão Bibliográfica).

**Figura 30.** Modelos cinéticos da Adsorção do azul de metileno calculado pela pseudo-primeira ordem (a) e pseudo-segunda ordem (b).



Fonte: A autora, 2023.

O coeficiente de determinação do modelo de pseudo-segunda ordem ( $R^2$ ) para adsorção de MB foi mais próximo de um ( $R^2 > 0.98$ ,  $k_{PSO}=0.0001$ ) em comparação com o do modelo de pseudo-primeira ordem ( $R^2 > 0.92$ ,  $k_{PFO}=0.003$ ), revelando que o modelo de pseudo-segunda ordem representa melhor a adsorção de MB no compósito BCP400-50:50. O resultado sugere que a quimissorção dominou a adsorção de MB (YAO et al., 2021).

#### 3.2.6 Estudos de isotermas de adsorção

Os estudos de isotermas de adsorção podem explicar os mecanismos de interação entre um adsorvente e um adsorvato, bem como calcular sua capacidade máxima de adsorção (MAKHADO et al., 2022). Os modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich foram usados para simular os dados experimentais de adsorção do corante MB no compósito BCP400-50:50. As equações 10, 11 e 12 incluem as fórmulas para esses modelos isotérmicos (item 2.8 da Revisão Bibliográfica). Os gráficos dos modelos estão incluídos na **Figura 31**.

**Figura 31** - Ajustes da Isoterma por Linearizações de acordo com os modelos de Langmuir (a) e Freundlich (b).



Fonte: A autora, 2023.

A **Tabela 11** mostra os valores da quantidade máxima de adsorção ( $Q_m$ ), coeficiente de correlação ( $R^2$ ) e demais parâmetros para todas as isotermas avaliadas.

Modelo	$\mathbb{R}^2$	Qm	KL	KF	1/n
Langmuir	0,997	294,12	6,177	-	-
Freundlich	0,740	-	-	96,83	0,198

Tabela 11 - Parâmetros obtidos a partir da linearização das isotermas de adsorção.

Os dados experimentais (**Tabela 11**) para o compósito BCP400 50:50 estudado ajustouse melhor ao modelo da isoterma de Langmuir, conforme evidenciado pelos valores do coeficiente de determinação (R<sub>2</sub>). Os valores da constante n =5,05 (2<n<10) indicou que o processo de adsorção foi favorável para as faixas de concentrações de corante estudadas. O valor de Q<sub>m</sub> de 294,12 mg g<sup>-1</sup> obtido para esta isoterma é muito próximo do valor experimental de Q<sub>m</sub> (293,36 mg g<sup>-1</sup>), e o valor de R<sup>2</sup> = 0,997 mostra um bom ajuste desta isoterma aos dados experimentais.

#### 3.2.7 Reuso do compósito BCP400 50:50

O potencial de reutilização do compósito BCP400-50:50 foi avaliado através de três ciclos de remoção de MB, conforme apresentado na **Figura 32**. A remoção de MB pelo compósito no ciclo 1, 2 e 3 foi de 89,2%, 45,7% e 24,3%, respectivamente, em 60 min de exposição à irradiação com simulação de luz solar em cada ciclo. Considerando as contribuições individuais da adsorção e da fotocatálise, não foi observado diminuição da atividade fotocatalítica após o segundo em comparação com o primeiro ciclo (cerca de 23% em ambos os ciclos), mas a adsorção apresentou redução de sua eficiência (de 66% para 22% no ciclo 1 e 2, respectivamente).

A capacidade de redução da adsorção durante os ciclos pode ser explicada pelo preenchimento dos poros do compósito pelo MB ou fragmentos dele, gerados durante as reações de degradação. A cor azul, característica do corante MB, foi encontrada no catalisador após cada ciclo de tratamento, o que reforça tal hipótese. Um efeito semelhante foi relatado anteriormente por Cunha et al. (2018).





Fonte: A autora, 2023.

A diminuição na eficiência de remoção do corante nos repetidos ciclos também pode ser explicada considerando que o tratamento de regeneração do compósito após utilização não foi o mais apropriado para este tipo de material. De fato, para a reutilização de um fotocatalisador, o protocolo inclui a lavagem e secagem do pó. No entanto, observa-se que normalmente os fotocatalisadores possuem adsorção limitada. Para materiais com alta área de superfície, onde a adsorção é a característica dominante, diferentes protocolos de regeneração são geralmente empregados (QUARTA et al., 2019b), exemplos incluindo tratamentos térmicos ou químicos.

#### **3.3 CONCLUSÃO**

Compósitos à base de biomassa foram sintetizados com sucesso pelo método de sol-gel em uma única etapa de calcinação, com o objetivo de aplicá-los na remoção de MB em água. A temperatura de calcinação de 400 °C e a relação Ti:biomassa de 50:50 (BCP400 50:50) revelaram-se a combinação ideal para adsorção-fotocatálise de MB. Os resultados indicam que a adição de KOH inibe a formação de fases de anatase e rutilo durante a síntese e, consequentemente, a atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> presente nos compósitos BCPs. A investigação do ponto de carga zero demonstrou um pHpcz igual a 5,98. Devido à alta área superficial específica do material BCP400 50:50, cerca de 95% de MB foram removidos da água em apenas 30 min. A abordagem de RSM usando DCCR demonstrou que a variável concentração do catalisador foi a mais impactante para a otimização da eficiência de remoção do MB, pois os valores máximos dos coeficientes (termos individuais e de interação) foram encontrados no caso desse fator. A remoção de MB por BCP400 50:50 ocorre principalmente por adsorção regida pelo mecanismo de quimissorção. No entanto, a degradação fotocatalítica também pode desempenhar um papel importante na remoção de MB da água pelos compósitos. Os resultados do presente estudo demonstram que os BCPs sintetizados pelo método sol-gel em uma etapa podem ser materiais promissores para a aplicação em processos de tratamento terciário de água para remoção de corantes orgânicos em água.

## CAPÍTULO 4 - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS À BASE DE TIO<sup>2</sup> E BIOMASSA DE COCO PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTES (CEs) ATRAVÉS DE ENSAIOS SORTIVOS E DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

#### JUSTIFICATIVA

Os resultados preliminares obtidos nos Capítulos 3 e 4 serviram de base para atender aos objetivos específicos: d, e e f. Dessa forma, os compósitos com melhor desempenho nos ensaios de remoção de corante foram novamente sintetizados e avaliados para a remoção de um fármaco benzodiazepínico (clonazepam), um antiepilético (carbamazepina), um plastificante (bisfenol S), e um surfactante (ácido perfluorooctanoico – PFOA) em água ultrapura. Os ensaios foram realizados através de otimização de experimentos (DOE) dos parâmetros experimentais: pH, temperatura e razão adsorvato/adsorvente. Por fim, os materiais foram avaliados em efluente real e caracterizados, antes e após sua utilização.

#### 4.1 METODOLOGIA

#### 4.1.1 Materiais

A biomassa de casca de coco seca (C) foi obtida conforme metodologia descrita no Capítulo 4 (Item 4.1.2). O dióxido de titânio Aeroxide® P25 (TiO<sub>2</sub>-P25) foi adquirido da Evonik e o precursor isopropóxido de titânio (TTiP, 97%) da Sigma-Aldrich, Brasil. Hidróxido de Potássio, 2-propanol e HCl foram fornecidos pela Sigma-Aldrich. Os padrões de referência dos contaminantes de preocupação emergente bisfenol S (BPS) e ácido perfluorooctanóico (PFOA) foram obtidos pela Sigma-Aldrich, Brasil, o clonazepam (CZP) foi obtido pela Farmacopeia Brasileira, lote B3F01, e a carbamazepina (CBZ) foi fornecida pela Fiocruz.

#### 4.1.2 Síntese dos compósitos

Os compósitos BCPs-I foram sintetizados de acordo com metodologia sol-gel previamente descrita por Silvestri et al. (2019b), porém uma nova modificação foi introduzida durante a calcinação dos materiais, como está descrito na metodologia abaixo. Tipicamente,

diferentes proporções de relação mássica entre a biomassa de casca de coco seca (C) triturada e o precursor isopropóxido de titânio foram adicionados em béqueres de 500 mL contendo 250 mL de isopropanol. Sob agitação em agitador magnético foi gotejado 100 mL de KOH (30%) com o uso de uma bureta (Figura 33 a). O solvente foi removido vertendo-se manualmente o béquer e o sólido recuperado foi seco a 80 °C durante 12 h (Figura 33 b). Subsequentemente, os materiais foram colocados em cadinhos de porcelana tampados, e dispostos em mufla diretamente ou em recipiente de aço com os espaços vazios ocupados por carvão vegetal, conforme metodologia descrita por Gascó et al. (2005) (Figura 33 c). A mufla elétrica foi aquecida a uma taxa de 5°C min<sup>-1</sup> até atingir temperatura de 400 °C e 600 °C, mantendo-se nesta durante 2 horas (Figura 33 d). Presumiu-se que, com o aumento da temperatura, o oxigênio no interior da caixa de inox foi consumido pelo carvão vegetal e uma atmosfera inerte foi estabelecida. Desse modo, o produto obtido da biomassa de coco pode ser determinado como biocarvão, sendo que o método não utiliza nitrogênio ou outros gases comumente utilizados nesse processo (GASCÓ et al., 2005). Os materiais sintetizados foram lavados em solução contendo HCl (1M) por 30 min e, após esse tempo, as amostras foram filtradas em papel filtro com auxílio de kitassato (Figura 33 f). O material separado foi lavado com água ultrapura e seco em estufa a 80 °C por 12 horas (Figura 33 g). Dessa forma, os compósitos foram nomeados como:

BCP400-25:75- I: método sol-gel com TTiP e biomassa de coco a 400 °C em caixa de inox.
Proporção 25:75 (TiO<sub>2</sub>:coco).

BCP600-25:75- I: método sol-gel com TTiP e biomassa de coco a 600 °C em caixa de inox.
Proporção 25:75 (TiO<sub>2</sub>:coco).

BCP400-50:50- I: método sol-gel com TTiP e biomassa de coco a 400 °C em caixa de inox.
Proporção 50:50 (TiO<sub>2</sub>:coco).

BCP600-50:50- I: método sol-gel com TTiP e biomassa de coco a 600 °C em caixa de inox.
Proporção 50:50 (TiO<sub>2</sub>:coco).

BCP400-75:25- I: método sol-gel com TTiP e biomassa de coco a 400 °C em caixa de inox.
Proporção 75:25 (TiO<sub>2</sub>:coco).

BCP600-75:25- I: método sol-gel com TTiP e biomassa de coco a 600 °C em caixa de inox.
Proporção 75:25 (TiO<sub>2</sub>:coco).

#### Controles:

- T400-I: método sol-gel com TTiP a 400 °C em caixa de inox.

- T600-I: método sol-gel com TTiP a 600 °C em caixa de inox.

- C400- I: método sol-gel com biomassa de coco a 400 °C em caixa de inox.
- C600-I: método sol-gel com biomassa de coco a 600 °C em caixa de inox.

Figura 33. Imagens das etapas de síntese dos compósitos BCPs-I.



Legenda. (a) etapa "sol" da síntese sol-gel das amostras, (b) amostras sólidas separadas manualmente do líquido, (c) amostras acondicionadas em cadinhos tampados em caixa de inox, (d) mufla com cadinhos acondicionados em caixa de inox, (e) amostras após calcinação em caixa de inox e mufla, (f) kitassato utilizado para "lavar" as amostras com HCl e, posteriormente, com água µliq; e (g) compósitos sintetizados após secagem em estufa. Fonte: A autora, 2023.

### 4.1.3 Ensaios preliminares de remoção de contaminantes de preocupação emergente em água

Ensaios preliminares de remoção dos contaminantes de preocupação emergente selecionados foram conduzidos com a finalidade de avaliar a eficiência dos compósitos e o produto comercial P25 utilizado atualmente. Posteriormente, esses resultados foram empregados no planejamento experimental para otimização (DOE) do compósito selecionado BCP600-25:75-I, sintetizado em caixa de inox sob reduzida concentração de O<sub>2</sub>.

Para a execução dos ensaios preliminares foi utilizado 100 mL da solução contendo 400  $\mu$ g L<sup>-1</sup> de cada fármaco avaliado em um Becker. Este valor foi selecionado por estar dentro da faixa de concentração de relevância ambiental (CUNHA; ARAUJO; MARQUES, 2017). A concentração de cada catalisador utilizado foi de 100 mg L<sup>-1</sup>. A solução foi homogeneizada por um agitador magnético com irradiação (15 W m<sup>-2</sup> UVA) fornecida por lâmpada de simulação

do espectro solar Ultra-vitalux OSRAM 300W, medida pelo radiômetro Delta Ohm HD-2302. O esquema do aparato experimental foi o mesmo apresentado na **Figura 11**. Amostras de 2 mL foram coletadas e filtradas utilizando filtro seringa de 0,20 µm confeccionado de PTFE hidrofílico (Millex®-LG Merck) e analisadas por cromatografia em fase líquida de ultra performance com detector de massa/massa em tandem polo (UPLC- MS/MS).

A eficiência de remoção de cada fármaco avaliado foi calculada usando a Equação (18):

$$Re(\%) = \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) x 100$$
 (18)

sendo: C a concentração final e Co a concentração inicial do composto avaliado.

#### 4.1.4 Instrumento cromatográfico e condições analíticas

Os analitos foram identificadas e quantificadas por cromatografia em fase líquida de ultra eficiência, sistema Waters ACQUITY®, acoplado ao espectrômetro de massas tipo in tandem, Xevo TQD®, triplo quadrupolo (UPLC-MS/MS Waters) do laboratório LABIFI da UERJ (**Figura 34**). A coluna utilizada foi a AQUITY UPLC® BEH C18, 1,7  $\mu$ m, 2,1 x 50 mm (Waters) a 50 °C, com fluxo de 0,4 mL min<sup>-1</sup> e com as fases móveis A=água e B=metanol, ambas com 0,01 % hidróxido de amônio. O volume de injeção foi de 5  $\mu$ L e o tempo de corrida de 8 min, em modo gradiente, com condição inicial de 90% da fase A até 4 min, em seguida, sendo reduzida para 1% desta fase até 5 min e finalmente, retornando e mantendo-se no estado inicial até o final da corrida.

O detector de massas com fonte de *electrospray* (ESI) foi operado em modo negativo e positivo com monitoramento de reações múltiplas (MRM). A voltagem capilar foi de  $\pm 3,2$  kV. A temperatura da fonte e de dessolvatação foram de 150 °C e 600 °C, respectivamente. Nitrogênio gasoso (N<sub>2</sub>) foi usado como gás de cone e de dessolvatação (150 e 1100 L h<sup>-1</sup>, respectivamente). O Argônio foi usado como gás de colisão no detector MS/MS (0,15 mL min<sup>-1</sup>).


**Figura 34**. Cromatógrafo em fase líquida Acquity UPLC® (A) acoplado a espectrômetro de massas XEVO TQD Triplo Quadrupolo (B) (LABIFI/UERJ).

Fonte: A autora, 2023.

Para cada analito, duas transições (confirmação e quantificação) foram utilizadas para identificação, de acordo com uma voltagem de cone e energia de colisão otimizadas para máxima intensidade. Os parâmetros do detector foram listados na **Tabela 12**. Os dados foram adquiridos e processados no software Waters MassLynx v 4.1, sendo estes quantificados através de metodologia de padronização externa (RIBANI et al., 2004; BASTOS; DE ALMEIDA COSTA; PEREIRA, 2017).

 Tabela 12. Parâmetros otimizados do detector MS/MS para os analitos estudados.

	Modo de	Ducouncon	Quar	ntificaçã	0	Confirmação		
Composto	ionização (ESI**)	(m/z)	Produto (m/z)	EC* (V)	Cone (V)	Produto (m/z)	EC* (V)	Cone (V)
Bisfenol S	ES-	249.0	108.0	25	35	159.0	25	35
Carbamazepina	ES+	237.0	194.0	11	35	192.0	11	35
Clonazepam	ES+	316.0	270.0	25	55	241.0 214.0	32 35	55 55
PFOA	ES-	412.8	368.8	10	18	168.8	18	18

\*EC: Energia de colisão; \*\*ESI: Ionização por *electrospray*.

A quantificação dos analitos foi realizada por padronização externa com avaliação da linearidade, através da construção de curva de calibração, baseada em modelo de regressão linear. A faixa de trabalho foi dividida em baixa (10-100  $\mu$ g L<sup>-1</sup>) e alta (100 – 2500  $\mu$ g L<sup>-1</sup>) e preparada em água ultrapura, onde foram realizadas injeções de três réplicas de cada concentração.

O limite de detecção (LD) foi obtido a partir da curva de calibração, através da equação  $LD= 3,3*\sigma/S$ , sendo  $\sigma$  o desvio padrão dos resíduos e S o coeficiente angular da curva de calibração (ICH, 2005). O Limite de quantificação (LQ) foi expresso como a menor concentração que pode ser medida pela curva analítica, baseando-se no método descrito anteriormente (ICH, 2005). Alguns cromatogramas das análises realizadas no UPLC-MS/MS são apresentados no Apêndice C.

# 4.1.5 Planejamento e otimização de experimentos (DOE) para remoção de contaminantes de preocupação emergente em água

O planejamento experimental foi baseado na avaliação do efeito de três variáveis independentes (pH, razão adsorvato/adsorvente e temperatura) no processo de remoção de quatro contaminantes de preocupação emergente (bisfenol S, carbamazepina, clonazepam e PFOA) em água ultrapura, através do uso da metodologia do planejamento experimental (DoE) com delineamento composto central rotacional (DCCR), conforme descrito por (RODRIGUES; IEMMA, 2014).

O compósito utilizado foi o BCP600 25:75-I, que apresentou melhor performance nos ensaios preliminares de remoção de contaminantes de preocupação emergente em água ultrapura. As faixas das variáveis razão adsorvato/adsorvente, pH e temperatura foram definidas em função dos resultados dos experimentos preliminares. As faixas escolhidas para os parâmetros de pH (entre 5 e 9) e temperatura (abaixo de 40 °C) se baseiam nas faixas observadas na literatura em se tratando de efluentes domésticos – CONAMA 430/11 (BRASIL, 2011). A faixa que compreende a razão adsorvato/adsorvente foi estabelecida fixando-se a massa de adsorvente (BCP600 25:75-I) em 0,1 g L<sup>-1</sup> e variando a concentração de contaminantes de preocupação emergente, conforme mostra a **Tabela 13**.

Variável			Nível		
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
Razão Adsorvato/Adsorvente (mgadsorvato/gadsorvente)	2,5	3,5	5	6,5	7,5
Concentração de contaminantes de preocupação emergente (ppb)	250	350	500	650	750
Fonte: A autora 2023					

Tabela 13. Relação entre a razão adsorvato/adsorvente e concentração de contaminantes de preocupação emergente (BPS, CBZ, CZP e PFOA) em solução, usada nos experimentos.

Fonte: A autora, 2023.

Foram executados um total de 18 experimentos, sendo oito experimentos referentes ao planejamento fatorial 2k (todas as combinações possíveis de valores codificados entre (+1 e -1) para k=3 variáveis, seis experimentos relacionados aos pontos axiais (+1,68 e -1,68) e mais quatro experimentos para repetições do ponto central. A Tabela 14 apresenta a matriz do planejamento DCCR, com as variáveis codificadas (entre parênteses) e seus respectivos valores reais.

Variáveis codificadas						
Experimento	Temperatura (° C)	рН	Razão adsorvato/adsorvente			
1	19,6 (-1)	5,8 (-1)	3,5 (-1)			
2	19,6 (-1)	8,2 (+1)	3,5 (-1)			
3	19,6 (-1)	5,8 (-1)	6,5 (+1)			
4	19,6 (-1)	8,2 (+1)	6,5 (+1)			
5	30,4 (+1)	5,8 (-1)	3,5 (-1)			
6	30,4 (+1)	8,2 (+1)	3,5 (-1)			
7	30,4 (+1)	5,8 (-1)	6,5 (+1)			
8	30,4 (+1)	8,2 (+1)	6,5 (+1)			
9	25,0 (0)	5,0 (-1.68)	5 (0)			
10	25,0 (0)	9,0 (+1.68)	5 (0)			
11	25,0 (0)	7,0 (0)	2,5 (-1.68)			
12	25,0 (0)	7,0 (0)	7,5 (+1.68)			
13	16,0 (-1.68)	7,0 (0)	5 (0)			
14	34,0 (+1.68)	7,0 (0)	5 (0)			
15	25,0 (0)	7,0 (0)	5 (0)			
16	25,0 (0)	7,0 (0)	5 (0)			
17	25,0 (0)	7,0 (0)	5 (0)			
18	25,0 (0)	7,0 (0)	5 (0)			

Tabela 14 - Matriz do planejamento DCCR com os valores das variáveis codificadas.

Os ensaios do planejamento experimental DCCR para remoção dos compostos selecionados foram realizados em béqueres contendo 100 mL da solução por experimento. O pH da solução foi regulado com a utilização de ácido clorídrico (HCl) ou hidróxido de sódio (NaOH).

As respostas ou variáveis dependentes foram identificados e quantificados por cromatografia em fase líquida de ultra eficiência, Waters ACQUITY<sup>®</sup>, acoplado ao espectrômetro de massas tipo *in tandem*, modelo Xevo TQD<sup>®</sup> Waters, triplo quadrupolo (UPLC-MS/MS) no Laboratório de Biorremediação, Fitotecnologias e Inovação no Tratamento de Águas e Efluentes - LABIFI/UERJ.

#### 4.1.6 Caracterização dos materiais

As análises de caracterização realizadas dos compósitos BCP600-25:75-I, C600-I e T600-I foram as seguintes: MEV, BET, DRX, FTIR e ponto de carga zero. As metodologias das análises de MEV, BET, DRX e ponto de carga zero são as mesmas descritas no item 4.1.4.

A análise de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier por Reflectância Difusa (FTIR) das amostras sintetizadas foi realizada utilizando-se o espectrômetro Perkin-Elmer FT-IR/FIR Frontier C 105496, USA, no Laboratório de Caracterização Instrumental, IQ/UERJ. Para as análises, as amostras foram secas e diluídas em KBr (99 % KBr e 1 % de amostra) e os espectros de DRIFT foram obtidos na faixa do infravermelho médio, 4000 – 400 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

A caracterização dos compósitos contou com a colaboração da equipe da Divisão de Metrologia de Materiais – DIMAT do INMETRO em parceria com o LABIFI-UERJ e do Laboratório de Caracterização Instrumental - Departamento de Processos Químicos, Instituto de Química da UERJ.

## 4.1.7 Cinética de Remoção de contaminantes de preocupação emergente

Após obtenção do modelo otimizado procedeu-se os ensaios para avaliação da cinética de remoção dos contaminantes de preocupação emergente selecionados. Dessa forma, o ensaio onde é encontrado o maior valor de contaminantes de preocupação emergente removidos é repetido. A repetição ocorreu em Erlenmeyer de 250 mL contendo 10 mg do compósito BCP600-25:75-I e 100 mL da solução mista de BPS, CBZ, CZP e PFOA (0,25 mg L<sup>-1</sup>), sendo mantidos em contato por 0, 5, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 360 e 480 min. Os dados experimentais

foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem (PFO) e pseudo-segunda ordem (PSO). Esses modelos estão descritos no item (item 2.9.1 da Revisão Bibliográfica).

### 4.1.8 Equilíbrio de Remoção de contaminantes de preocupação emergente

Após obtenção do modelo otimizado e do tempo necessário para o equilíbrio de remoção de BPS, CBZ, CZP e PFOA foram realizados os ensaios avaliação do equilíbrio de remoção dos contaminantes de preocupação emergente. De tal modo, fixam-se todas as variáveis do modelo otimizado obtido, exceto pela concentração de micropoluente. Assim, em Erlenmeyer de 125 mL foram adicionados 10 mg do BCP600-25:75-I e 100 mL das soluções mistas de BPS, CBZ, CZP e PFOA a 0,25-2,5 mg L<sup>-1</sup>. A temperatura foi fixada em 19 °C e o sistema foi colocado sob agitação constante (200 rpm) até o equilíbrio ser alcançado. Os modelos de Langmuir e Freundlich (item 2.8 da Revisão Bibliográfica) foram aplicados para ajustar os dados experimentais.

### 4.1.10 Aplicação em efluente real

A aplicabilidade do BCP600-25:75-I (10 mg) como adsorvente para BPS, CBZ, CZP e PFOA foi avaliada em efluente real obtido de uma estação de tratamento de esgoto localizada na Fiocruz, Rio de Janeiro, Brasil. A concentração de BPS, CBZ, CZP e PFOA do efluente real foi medida antes e após o ensaio de adsorção (ausência de luz). Os estudos foram conduzidos em triplicata, utilizando um agitador e frascos Erlenmeyer de 250 ml contendo 100 ml de efluente real com adição de BPS, CBZ, CZP e PFOA, nas condições otimizadas previstas pelo modelo teórico (250 μg L<sup>-1</sup>, pH 5,9, temperatura 19,6 °C). O efluente foi caracterizado quanto às seguintes variáveis físicas e químicas de acordo com os Métodos Padrão (EATON, 2005): pH, condutividade, turbidez (NTU); Sólidos Solúveis Totais (TSS); Demanda Química de Oxigênio (DQO); Nitrogênio Total- TN; Fósforo total -TP.

## 4.2 RESULTADOS

### 4.2.1 Caracterização dos materiais

A morfologia dos materiais foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura,

observando-se os resultados apresentados nas **Figuras 35a-f**. . Nas micrografias do C600-I (biomassa de coco calcinada a 600 °C) (**Figuras 35a-b**) pode ser visualizado que a ativação com KOH resultou na criação de cavidades (pequenos e médios poros de diferentes formas) indicando uma porosidade bem desenvolvida similar a um carvão ativado. A micrografia T600-I apresentada nas **Figuras 35c-d** revelam uma estrutura com presença de aglomerados e superfície irregular.

Após a síntese de biomassa com isopropóxido de titânio, o compósito BCP600 25:75-I apresentou expressiva modificação na textura dos materiais, que pode ser notada pela presença de aglomerados mais claros na superfície da biomassa de coco carbonizada (**Figuras 35-e-f**).

A Figura 36 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção dos compósitos T600-I, BCP600 25:75-I e C600-I. Os resultados obtidos indicam a provável existência de isotermas do tipo IV (a) com histerese H3 em C600-I, e uma histerese S1 em T600-I e BCP600 25:75-I (classificação IUPAC) (THOMMES et al., 2015) (Figura 36). Isotermas do tipo IV têm por característica materiais mesoporosos (largura dos poros entre 2 e 50 nm). O comportamento da adsorção em adsorvente com essas características é determinado pela interação adsorvente/adsorvato e pelas interações das moléculas no estado condensado (ABARNA; PREETHI; RAJARAJESWARI, 2019; ARUTANTI et al., 2022).

As propriedades texturais foram medidas adicionalmente para C600-I, T600-I e BCP600 25:75-I usando isoterma de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> conforme exibido na **Tabela 15.** A área superficial específica obtida para o C600-I apresentou-se de grande interesse devido ao valor observado ser similar a áreas superficiais de outros carvões ativados advindos de fontes naturais, como tubérculos de *Cyclamen persicum* (423,3-606,78 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), caroços de pêssego (1053 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), tâmaras (1044 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), cascas de coco (850,64 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) e sementes de *Ziziphus spina-christi* (914,23 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) (JAMIL et al., 2012; LIU et al., 2007; OMRI; BENZINA, 2019)

**Figura 35**. Micrografias das amostras de C600-I (Ampliação de (a) 8000x e de (b) 30000x), T600-I (Ampliação de (c) 8 000x e de (d) 60000x) e BCP600 25:75-I (Ampliação de (e) 8000x e de (f) 60000x).



Fonte: A autora, 2023.



**Figura 36.** Isotermas de adsorção-dessorção dos compósitos C600-I, T600-I e BCP600 25:75-I.

Fonte: A autora, 2023.

**Tabela 15.** Área superficial específica (SBET), volume de poros e diâmetro de poros dos compósitos C600-I, BCP600 25:75-I e T600-I.

	<b>SBET</b> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume de poros (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Diâmetro de poros (nm)
T600-I	17,7	0,14	31,0
BCP600 25:75-I	158,5	0,34	8,5
С600-І	1023,0	0,54	2,1

A área superficial especifica e o volume total de poros da biomassa de coco (C600-I) em relação ao compósito contendo 25% de Ti (BCP600 25:75-I) diminuiu de 1023 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e 0,54 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> para 159 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e 0,34 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente. A razão pode ser atribuída ao fato de que o Ti impregnado pode depositar-se na superfície e bloquear os poros da biomassa de coco. Essa diminuição da área superficial e do volume dos poros foi observada anteriormente em outros compósitos sintetizados a partir de biomassa e TiO<sub>2</sub> (EL-SALAMONY et al., 2017; EL MOUCHTARI et al., 2020). No entanto, a área especifica superficial do compósito BCP600 25:75-I apresentou-se maior que a do controle T600-I, devido à presença da biomassa de coco.

A área superficial especifica superior do BCP600 25:75-I (158,5 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), quase dez vezes maior que a do compósito sem biomassa T600-I (17,74 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) deve-se provavelmente a

presença das partículas de Ti na superfície da biomassa carbonácea, observada nas imagens de micrografia, proporcionando maior rugosidade e heterogeneidade da superfície (**Figuras 35e-f**). Esse aprimoramento promove mais locais de adsorção e facilita a difusão das moléculas de contaminantes de preocupação emergente dentro do meio poroso, o que certamente é benéfico para os processos de adsorção e fotocatálise (CHAKHTOUNA et al., 2021).

O FT-IR é uma técnica informativa na determinação dos grupos funcionais, sendo aplicada nos compósitos BCP600 25:75-I (**Figura 37**) antes e depois da adsorção de poluentes, além do T600-I e C600-I. O espectro FTIR de C600-I puro apresentou poucos grupos funcionais, com a presença apenas de uma suave banda larga centrada em 3450 cm<sup>-1</sup>, sendo atribuída ao estiramento da ligação O-H de água e grupos oxigenados como fenóis e álcoois de lignina e carboidratos (BRAZIL et al., 2018). A banda larga variando de 3600 a 2800 cm<sup>-1</sup> também aparece nas amostras de BCP600-25:75-I e T600-I, e corresponde aos grupos hidroxila (OH) das moléculas de água adsorvidas nos planos basais das amostras (BAPTISTTELLA et al., 2021).

A vibração em torno de 1630 cm<sup>-1</sup> para o compósito BCP600-25:75-I pode ser atribuída ao alongamento (C=C) das ligações aromáticas presentes na lignina (MD SALIM; ASIK; SARJADI, 2021). Para as amostras T600-I, BCP600-25:75-I e BCP600-25:75-I-U, as bandas inferiores a 800 cm<sup>-1</sup> são geralmente atribuídas a Ti-O-Ti e/ou bandas de absorção Ti-O-(SASANI GHAMSARI; BAHRAMIAN, 2008). Além disso, o compósito BCP600-25:75-I apresenta uma banda abaixo de 650 cm<sup>-1</sup>, sendo indicativo tanto da presença de Ti quanto da formação de ligação Ti-O-C- (FAZAL et al., 2020).

De forma a obter informações quanto aos grupos funcionais presentes na estrutura do BCP600-25:75-I após o processo de remoção de BPS, CBZ, CZP e PFOA, uma amostra do BCP600-25:75-I usado (BCP600-25:75-I – U) foi submetida a análise por infravermelho. A principal mudança nos espectros, conforme evidenciado na **Figura 37**, está relacionada a diminuição das bandas após o processo de adsorção. Essa diminuição de banda é atribuída, em geral, a participação dos grupos afetados no processo de adsorção (VIANNA, 2015).



**Figura 37**. Espectro na Região do Infravermelho dos compósitos C600-I, BCP600 25:75-I e T600-I.

Fonte: A autora, 2023.

Os padrões DRX mostraram que os compósitos BCP600-25:75-I e T600-I possuem principalmente estruturas amorfas. Para a amostra BCP600-25:75-I, o pico assimétrico largo de cerca de  $2\theta = 22,4-24,5^{\circ}$  indicou a presença de cristalitos de carbono turboestráticos (KIM et al., 2011; MOHANTY et al., 2013; NASCIMENTO et al., 2022). Para BCP600-25:75-I e T600-I, quatro picos característicos em 11,3°, 28,8-28-9°, 37,9° e 47,5° emergiram em seus padrões. Nesse sentido, a indexação do BCP600-25:75 ocorreu com a fase K<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.4</sub>Ti<sub>1.6</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS número de cartão 01-073-0671 – Potássio Magnésio Titânio Óxido), de acordo com a **Figura 38** (GONZÁLEZ et al., 2015). Ou seja, observou-se a formação de um composto de TiOx, parcialmente substituído por K e Mg, com a estequiometria do O = 1.6, bem próximo ao O<sub>2</sub>, esperado da TiO<sub>2</sub>.

O pH<sub>PZC</sub> é uma propriedade que revela o valor de pH em que a carga superficial corresponde a zero, ou seja, o ponto em que o número de cargas negativas e positivas são iguais (NASCIMENTO et al., 2022). Esta análise é útil uma vez que ajuda a prever o comportamento do adsorvente na solução. Por exemplo, de acordo com a **Figura 39**, o valor de pH<sub>PZC</sub> é 10,64, indicando que BCP600-25:75-I é um adsorvente básico. Assim, quando o pH da solução for menor que o pH<sub>PZC</sub>, a superfície ficará carregada positivamente, e a adsorção de ânions será favorecida; ao contrário, se o pH da solução for maior que 10,6, a superfície do adsorvente ficará carregada negativamente, favorecendo a adsorção de cátions.



Figura 38. Difratogramas de raios-X das amostras de BCP600-25:75-I e T600-I.

Figura 39. pH do ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>) do compósito BCP400-50:50.



Fonte: A autora, 2023.

Fonte: A autora, 2023.

# 4.2.2 Testes preliminares de remoção dos contaminantes de preocupação emergente selecionados

As eficiências de remoção de BPS, CBZ, CZP e PFOA foram avaliadas através de ensaios de adsorção e fotocatálise dos compósitos sintetizados monitorando-se a remoção da mistura de contaminantes de preocupação emergente (400  $\mu$ g L<sup>-1</sup> de cada analito) sem irradiação visível (sem luz) e com luz na faixa de irradiação visível (com luz) (**Figuras 40 e 41**, respectivamente). A **Figura 40** apresenta a remoção da mistura de contaminantes de preocupação emergente em ausência de luz (adsorção) pelos compósitos sintetizados e, a partir da análise dos resultados, pode-se observar que o carvão ativado (comercial), o C600 (biomassa de coco calcinada à 600 °C) e o compósito BCP600 25:75-I obtiveram as maiores respostas de remoção de contaminantes de preocupação emergente.

No entanto, nos ensaios em presença de luz visível, a melhor resposta foi obtida pelo compósito BCP600 25:75-I (95,0%, 91,7% e 96,7% de remoção de BPS, CBZ e CZP, respectivamente) seguido pelo TiO<sub>2</sub>-P25 – comercial (13,5%, 20,0% e 97,1% de BPS, CBZ e CZP, respectivamente) (**Figura 40**). Apesar da biomassa de coco calcinada a 600 °C (C600) apresentar remoção próxima de 100% para todos os contaminantes de preocupação emergente nos ensaios com luz visível, essa resposta se deve à capacidade de adsorção do material, conforme evidenciado na **Figura 40**, com ensaio em ausência de luz. A remoção de BPS, CBZ e PFOA nos ensaios com luz visível e sem a presença dos compósitos (fotólise) foi insignificante, indicando que esses compostos são estáveis sob irradiação de luz visível (YU et al., 2021). O CZP apresentou 21% de remoção devido à fotólise.



**Figura 40.** Remoção dos contaminantes de preocupação emergente BPS, CBZ, CZP e PFOA (400  $\mu$ g L<sup>-1</sup>) em (%) em ausência de luz usando diferentes compósitos.

Fonte: A autora, 2023.

**Figura 41** – Remoção dos contaminantes de preocupação emergente BPS, CBZ, CZP e PFOA (400  $\mu$ g L<sup>-1</sup>) em (%) em presença de luz visível usando diferentes compósitos



Fonte: A autora, 2023.

As biomassas carbonáceas como opção de tratamento avançado têm sido geralmente aplicadas em combinação com outros processos e operações de tratamento de água (PATEL et al., 2019). A aplicação de materiais carbonáceos em conjunto com outras tecnologias de tratamento é uma consideração importante no projeto de um sistema de purificação de água. A biomassa sintetizada C600-I apresentou os melhores resultados totais de remoção de contaminantes de preocupação emergente. No entanto, trata-se de um processo de adsorção, em que o contaminante é apenas transferido de fase, e não ocorre degradação do mesmo. Nesse sentido, o compósito BCP600 25:75-I foi selecionado por exibir potencial para ser utilizado como modelo de "Adsorb & Shuttle (A&S)"- Adsorção & Transporte (VIDYASAGAR et al., 2019), com propriedades de adsorção e absorção de luz visível. Assim, a biomassa carbonácea (coco) fornece sítios de adsorção para os contaminantes de preocupação emergente, aproximando as moléculas dos contaminantes aos sítios fotoativos do TiO<sub>2</sub> por difusão de superfície, promovendo a degradação dessas moléculas através de espécies reativas oxidativas (ROS) geradas em sua superfície pela excitação por luz visível (LUO et al., 2022).

Dessa forma, um ensaio com alteração de pH da solução foi executado para verificar-se a influência desta variável na resposta do material que obteve a melhor resposta nos ensaios em luz visível (BCP600 25:75-I). Através dos resultados obtidos com a alteração de pH da solução, conforme mostra a **Figura 42**, pode-se observar que a diminuição de pH favoreceu a remoção de BPS, mesmo em ausência de luz. Esses resultados evidenciaram que a remoção de BPS, CBZ e CZP pelo compósito BCP600 25:75-I ocorre principalmente devido à capacidade sortiva do material. Para o PFOA, o compósito BCP600 25:75-I apresentou baixa capacidade de remoção. Este resultado se deve principalmente ao PFOA pertencer à classe de substâncias organofluoradas de cadeia longa perfluoroalquiladas, ou seja, cadeias lineares totalmente ou parcialmente saturadas por átomos de flúor (ZANGO et al., 2023). Essas substâncias são conhecidas por serem extremamente estáveis, resistentes à biodegradação, foto-oxidação, hidrólise e fotólise (PONTIUS, 2019).

**Figura 42** – Remoção dos contaminantes de preocupação emergente BPS, CBZ, CZP e PFOA (400  $\mu$ g L<sup>-1</sup>) em (%) em ausência e presença de luz visível utilizando diferentes pHs com o compósito BCP600 25:75-I.



Fonte: A autora, 2023.

# 4.2.3 Planejamento experimental (DOE) para remoção dos contaminantes de preocupação emergente selecionados

Com o objetivo de avaliar o efeito de três variáveis independentes (pH, razão adsorvato/adsorvente e temperatura) no processo de remoção de quatro contaminantes de preocupação emergente (bisfenol S-BPS, carbamazepina-CBZ, clonazepam-CZP e ácido perfluorooctanóico-PFOA) em água ultrapura, foi aplicado o planejamento DCCR conforme disposto na **Tabela 16**.

Ensaio		Variáveis		BPS		CBZ		CZP		PFO	A
	pН	Razão adsorvato/ adsorvente	Temp	(%)	$\mu g L^{-1}$	(%)	μg L <sup>-1</sup>	(%)	$\mu g L^{-1}$	(%)	μg L <sup>-1</sup>
1	-1	-1	-1	93,8	328,3	96,8	338,9	98,7	345,4	1,4	4,8
2	1	-1	-1	77,9	272,9	97,5	341,4	98,9	346,3	1,8	6,1
3	-1	1	-1	86,7	563,3	74,5	484,1	87,2	566,6	2,4	15,5
4	1	1	-1	35,2	228,9	63,8	414,6	75,5	490,8	1,3	8,5
5	-1	-1	1	98,1	343,2	96,9	339,3	97,4	340,9	3,9	13,6
6	1	-1	1	83,3	291,5	97,7	342,1	97,3	340,6	2,5	8,6
7	-1	1	1	87,7	569,9	82,9	538,9	89,5	581,6	4,0	26,1
8	1	1	1	43,7	284,3	85,0	552,6	90,3	586,9	4,7	30,8
9	-1.68	0	0	95,7	478,3	92,5	462,2	96,9	484,9	0	0
10	1.68	0	0	31,9	159,5	98,4	491,8	97,2	486,1	0	0
11	0	-1.68	0	97,3	243,4	99,1	247,7	99,6	248,9	5,6	14,1
12	0	1.68	0	50,3	377,0	74,7	560,3	88,4	663,3	0,8	5,7
13	0	0	-1.68	89,7	448,8	89,6	448,2	93,6	467,8	0	0
14	0	0	1.68	85,2	425,9	91,4	456,8	96,0	480,2	3,3	16,5
15	0	0	0	74,9	374,9	91,9	459,9	97,1	485,3	0	0
16	0	0	0	73,3	366,4	91,7	458,6	96,8	484,2	0	0
17	0	0	0	76,4	381,8	90,1	450,3	96,3	481,4	0	0
18	0	0	0	84,9	424,6	89,3	446,4	96,0	480,1	0,2	0,9
19	0	0	0	92,6	463,2	87,9	439,9	95,5	477,5	0	0

**Tabela 16**. Variáveis e níveis aplicados ao DCCR para remoção de bisfenol S (BPS), carbamazepina (CBZ), clonazepam (CZP) e ácido perfluorooctanóico (PFOA) (real) pelo BCP600-25:75-I e dados experimentais.

Conforme os valores apresentados na **Tabela 16**, nas condições escolhidas para aplicação no planejamento experimental, a faixa de remoção utilizando o compósito variou de 159,46 a 569,86  $\mu$ g L<sup>-1</sup> para BPS; de 247,69 a 560,33  $\mu$ g L<sup>-1</sup> para CBZ; de 248,94 a 663,33  $\mu$ g L<sup>-1</sup> para CZP; e para PFOA variou de 0 a 30,8  $\mu$ g L<sup>-1</sup>. Para BPS, a remoção máxima ocorreu no ensaio 5 com pH 5,8, relação adsorvato/adsorvente de 3,5 (concentração de BPS de 350  $\mu$ g L-1) e temperatura de 30,4 °C. Já para CBZ e CZP, o melhor resultado de remoção ocorreu no ensaio 11 com pH 7, relação adsorvato/adsorvente de 3,5 (concentração de CBZ e CZP de 350  $\mu$ g L-1) e temperatura de 25 °C.

Observa-se que o BCP600 25:75-I apresentou maior capacidade de remoção para CBZ e CZP, em todas as faixas experimentais obtidas, com remoção percentual que variou de 63,8 a 99,1% e de 75,5 a 99,6%. Para o BPS, a remoção também foi significativa, embora numa proporção menor, variando de 31,9 a 98,1%. No caso do PFOA, foi observada uma baixa taxa de remoção obtida pelo BCP600 25:75-I.

Com base nos resultados experimentais, o modelo que explica o processo de remoção dos contaminantes de preocupação emergente selecionados, em função das variáveis escolhidas, pode ser construído.

Na **Tabela 17**, são apresentados os efeitos para cada variável estudada, assim como os valores dos Coeficientes de Regressão, seus respectivos erros padrões e p-valor em cada material utilizado. Os fatores considerados significativos no intervalo de confiança de 95% para o processo de remoção de BPS, CBZ, CZP e PFOA estão apresentados em negrito.

**Tabela 17** - Estimativa dos efeitos e coeficientes de regressão para a remoção de BPS, CBZ, CZP e PFOA pelo BCP400 50:50, no intervalo de confiança de 95%.

	Fator	Efeito	Erro	t(4)	р	Coef. De	Erro Coef.
	Intercento	80.30	padrao 3.65	22.05	0.000	Regressao 80 30	<u> </u>
	$(\mathbf{X}_{1})$ Temperatura (I.)	1.69	3,03 A AA	0.38	0,000	0.85	3,03 2 22
	$(\mathbf{A}_{1}) \text{ Temperatura } (\mathbf{O})$	5 56	4,44	1.24	0,722	2 78	2,22
	$(\mathbf{Y}_{2})$ <b>pH</b> $(\mathbf{I}_{2})$	-34 16	4,40	1,24 -7 73	0,203	-17.08	2,24
70	$(\mathbf{A}_2)$ pri $(\mathbf{L})$	- <b>34,10</b> 11 32	<b>4,42</b>	-1,15	0.063	-17,00	2,21
BPS	(X) Razão adb/ads (L)	-11,32	-,2 4 44	-5.93	0,003	-13 15	2,21
_	(A3) Razao adb/ads $(D)$	-4 28	4 48	-0.96	0 393	-13,13	2,22
	XIL e XI	2 15	-,+0 5 77	-0,90	0,373	-2,14	2,24
		-0.02	5,77	0,00	0,729	-0.01	2,89
		-0,02	5,77 5 77	- <b>2 80</b>	0,770	-0,01	2,89
	Intercento	90 35	0.75	121 11	0,042	90.35	0.75
	(X1) Temperatura (L)	4 85	0,75	5 34	0,000	2.42	0,75
	Temperatura $(\Omega)$	-1.18	0.92	-1 29	0,000	-0.59	0.46
	$(X_2)$ pH (L)	-0.82	0,92	-0.91	0.414	-0.41	0.45
N	$nH(\Omega)$	0.55	0,90	0,91	0,111	0.27	0.45
Ë	$(\mathbf{X}_3)$ Razão adb/ads (L)	-18.22	0,90	-20.07	0.000	-9.11	0.45
•	Razão adb/ads (O)	-3.78	0.92	-4.12	0.015	-1.89	0.46
	$X_1L e X_2L$	3.22	1.18	2.72	0.053	1.61	0.59
	X1L e X3L	7.33	1.18	6.20	0.003	3.66	0.59
	$X_{2}L e X_{3}L$	-2,52	1,18	-2,14	0,100	-1,26	0,59
	Intercepto	96,49	0,28	343,72	0,000	96,49	0,28
	(X <sub>1</sub> ) Temperatura (L)	2,94	0,34	8,61	0,001	1,47	0,17
	Temperatura (Q)	-2,50	0,35	-7,25	0,002	-1,25	0,17
	(X <sub>2</sub> ) pH (L)	-1,53	0,34	-4,49	0,011	-0,76	0,17
ď	pH (Q)	-0,81	0,34	-2,39	0,075	-0,41	0,17
CZ	(X <sub>3</sub> ) Razão adb/ads (L)	-9,85	0,34	-28,83	0,000	-4,92	0,17
	Razão adb/ads (Q)	-3,07	0,35	-8,90	0,001	-1,54	0,17
	X <sub>1</sub> L e X <sub>2</sub> L	2,99	0,44	6,73	0,003	1,50	0,22
	X <sub>1</sub> L e X <sub>3</sub> L	5,41	0,44	12,17	0,000	2,71	0,22
	X <sub>2</sub> L e X <sub>3</sub> L	-2,79	0,44	-6,28	0,003	-1,40	0,22
	Intercepto	-1,16	0,48	-2,42	0,073	-1,16	0,48
-	(X1) Temperatura (L)	2,58	0,58	4,42	0,012	1,29	0,29
<u>o</u> F	Temperatura (Q)	1,90	0,59	3,22	0,032	0,95	0,29
Id	(X <sub>2</sub> ) pH (L)	0,07	0,58	0,11	0,915	0,03	0,29
	pH (Q)	0,80	0,58	1,37	0,243	0,40	0,29

(X <sub>3</sub> ) Razão adb/ads (L)	-0,75	0,58	-1,29	0,266	-0,38	0,29
Razão adb/ads (Q)	3,81	0,59	6,46	0,003	1,90	0,29
$X_1L e X_2L$	0,00	0,76	0,00	1,000	0,00	0,38
$X_1L e X_3L$	0,46	0,76	0,61	0,576	0,23	0,38
X <sub>2</sub> L e X <sub>3</sub> L	0,17	0,76	0,23	0,829	0,09	0,38

Fonte: A autora, 2023. Legenda: adb/ads - Adsorvato/Adsorvente.

A **Tabela 17** mostra que para a resposta considerada, a um nível de significância de 95%, que: os termos lineares do pH, da Razão Adsorvato/Adsorvente, e o termo de interação do pH e da razão Adsorvato/Adsorvente foram significativos para o BPS; para CBZ, os termos significativos foram temperatura linear, o termo da razão Adsorvato/Adsorvente linear e quadrático, e a interação da temperatura e da razão Adsorvato/Adsorvente. Para o CZP, todos os termos apresentaram-se significativos, exceto pelo termo quadrático do pH. Com relação ao PFOA, apresentaram-se significativos os termos linear e quadrático da temperatura, além do termo quadrático da razão Adsorvato/Adsorvente. Tais fatos podem ser comprovados pelos Diagramas de Pareto (**Figuras 43 a-d**).

**Figura 43**. Diagrama de Pareto para a remoção de BPS, CBZ, CZP e PFOAA pelo BCP600 25:75-I.



Fonte: A autora, 2023.

A Figura 43 apresenta os efeitos na forma padronizada, sendo que a linha vertical nessa figura representa o valor t crítico para o nível de 95% de significância. Ao analisarmos os diagramas de Pareto (Figuras 43 a-d), para os contaminantes de preocupação emergente BPS, CBZ e CZP, pode-se observar que o termo linear da Razão Adsorvato/Adsorvente foi significativo na remoção destes compostos pelo BCP600 25:75-I. O valor negativo de t para este termo linear indica que o aumento na razão Adsorvato/Adsorvente reflete em uma diminuição na remoção destes contaminantes de preocupação emergente. Esse fato corrobora com a afirmativa de AHMADI; GANJIDOUST, (2021), pois trata-se de um material com propriedades sortivas e fotocatalíticas, e uma quantidade excessiva de contaminante tende a saturar os sítios ativos do compósito e reduzir tanto a adsorção quanto a eficiência fotocatalítica do material.

O termo linear do pH foi significativo para a remoção de BPS e CZP, sendo que o valor negativo deste termo indica que o aumento no pH promove uma diminuição na remoção destes contaminantes de preocupação emergente. O pH<sub>PCZ</sub> do BCP600 25:75-I é 10,7, demonstrando alta basicidade do material. Para o BPS, o aumento do pH influencia negativamente sua remoção devido à desprotonação de BPS sob condições de pH > 7,0 e o efeito de repulsão eletrostática resultante (FANG et al., 2020). Apesar do pH ter apresentado significância para o CZP, este é um composto anfótero que possui duas constantes de dissociação, pKa<sub>1</sub> =1,5 e pKa<sub>2</sub> =10,5, sendo que as espécies deste fármaco em pH abaixo de 1,5 estarão em sua forma positiva e em pH acima de 10,5 em sua forma negativa, enquanto entre pH 1,5–10,5, as espécies químicas desse poluente estão principalmente em suas formas neutras (SHAYESTEH et al., 2015). Portanto, a mudança no pH inicial da solução altera sua estrutura e desestabiliza a solução; no entanto, na faixa de pH estudada, entre 5 e 9, as espécies químicas do clonazepam são principalmente 'neutras'.

A remoção dos contaminantes de preocupação emergente CBZ, CZP e PFOA também foi afetada pelo termo linear da temperatura, em que o valor positivo pressupõe que o aumento na temperatura da solução reflete em um aumento na remoção destes contaminantes de preocupação emergente. Isto indica que a adsorção de CBZ, CZP e PFOA ocorre por processo endotérmico (AGHABABAEI et al., 2021).

Os modelos matemáticos obtidos através da regressão dos dados experimentais para os referidos materiais, estão apresentados nas Equações (**12-15**), na qual são apresentadas somente as variáveis significativas do modelo.

**Remoção de BPS** (
$$\mu$$
g L<sup>-1</sup>) = +80.39 -17.08(X<sub>2</sub>) -13.15(X<sub>3</sub>) -8.09(X<sub>2</sub>X<sub>3</sub>) (12)

**Remoção de CBZ** (µg L<sup>-1</sup>) = +90,35+2,42(X<sub>1</sub>) - 9,11(X<sub>3</sub>) - 1,89(X<sub>3</sub><sup>2</sup>) + (X<sub>1</sub>X<sub>3</sub>) (13) **Remoção de CZP** (µg L<sup>-1</sup>) = +96 49 +1 47 (X<sub>1</sub>) = 0.76(X<sub>2</sub>) = 4.92 (X<sub>2</sub>) = 1.25 (X<sub>1</sub><sup>2</sup>) = 1.54

$$(X_3^2) + 1,50 (X_1X_2) + 2,71 (X_1X_3) - 1,40 (X_2X_3)$$
(14)

**Remoção de PFOA** ( $\mu$ g L<sup>-1</sup>) = +1,29 (X<sub>1</sub>) + 0,95(X<sub>1</sub><sup>2</sup>) +1,90 (X<sub>3</sub>) (15)

Para inserção nas equações, as variáveis devem ser usadas na forma codificada (Tabela16) para se encontrar o valor de remoção de BPS, CBZ, CZP e PFOA preditos pelo modelo.

Para verificar se os modelos propostos para a remoção de BPS, CBZ, CZP e PFOA apresentam relevância estatística para a relação dependente entre as variáveis de entrada e a resposta, utilizou-se o teste F de significância. Os resultados são demonstrados através da Tabela de ANOVA (**Tabela 18**), num intervalo de confiança de 95%.

**Tabela 18.** Análise de variância (ANOVA) do modelo obtido ( $p \le 0.05$ ) para os contaminantes de preocupação emergente Bisfenol S (BPS), carbamazepina (CBZ), clonazepam (CZP) e ácido perfloroctanóico (PFOA).

	Fator	Soma	Graus de	Média	F	р
		quadrática	liberdade	quadrática		
	(X <sub>1</sub> ) Temperatura (L)	9,71	1	9,71	0,15	0,722
	Temperatura (Q)	102,54	1	102,54	1,54	0,283
	(X2) pH (L)	3982,72	1	3982,72	59,74	0,002
	pH (Q)	437,34	1	437,34	6,56	0,063
	(X3) Razão adb/ads (L)	2344,74	1	2344,74	35,17	0,004
	Razão adb/ads (Q)	60,91	1	60,91	0,91	0,393
3P.	$X_1L e X_2L$	9,22	1	9,22	0,14	0,729
щ	X <sub>1</sub> L e X <sub>3</sub> L	0,00	1	0,00	0,00	0,998
	X <sub>2</sub> L e X <sub>3</sub> L	524,13	1	524,13	7,86	0,049
	Falta de ajuste	98,84	5	19,77	0,29	0,892
	Erro puro	266,65	4	66,66		
	Soma quadrática total	7891,08	18			
	$\mathbb{R}^2$	0,954				
	R <sup>2</sup> ajustado	0,907				
	(X1) Temperatura (L)	79,66	1	79,66	28,53	0,006
	Temperatura (Q)	4,63	1	4,63	1,66	0,267
N	$(X_2) pH(L)$	2,31	1	2,31	0,83	0,414
B	pH (Q)	1,02	1	1,02	0,37	0,578
U	(X3) Razão adb/ads (L)	1125,13	1	1125,13	402,92	0,000
	Razão adb/ads (Q)	47,36	1	47,36	16,96	0,015
	$X_1L e X_2L$	20,69	1	20,69	7,41	0,053

	X <sub>1</sub> L e X <sub>3</sub> L	107,40	1	107,40	38,46	0,003
	X <sub>2</sub> L e X <sub>3</sub> L	12,74	1	12,74	4,56	0,100
	Falta de ajuste	120,72	5	24,14	8,65	0,029
	Erro puro	11,17	4	2,79		
	Soma quadrática total	1533,37	18			
	$\mathbb{R}^2$	0,914				
	R <sup>2</sup> ajustado	0,828				
	(X1) Temperatura (L)	29,32	1	29,32	74,16	0,001
	Temperatura (Q)	20,77	1	20,77	52,53	0,002
	$(\mathbf{X}_2)$ <b>pH</b> (L)	7,99	1	7,99	20,20	0,011
	pH (Q)	2,26	1	2,26	5,71	0,075
	(X3) Razão adb/ads (L)	328,57	1	328,57	831,09	0,000
•	Razão adb/ads (O)	31.34	1	31.34	79.26	0.001
ZP	X <sub>1</sub> L e X <sub>2</sub> L	17.92	1	17.92	45.34	0.003
0	X <sub>1</sub> L e X <sub>3</sub> L	58.59	1	58.59	148.21	0.000
	X <sub>2</sub> L e X <sub>3</sub> L	15.61	1	15.61	39.48	0.003
	Falta de ajuste	86.90	5	17.38	43,96	0.001
	Erro puro	1.58	4	0,40	- )* -	- )
	Soma quadrática total	592,43	18	,		
	$R^2$	0.851				
	$R^2$ ajustado	0,701				
	$(X_1)$ Temperatura	20.50	4	22.50	10 51	0.010
	(L)	22,50	1	22,50	19,51	0,012
	Temperatura (Q)	11,97	1	11,97	10,38	0,032
	(X <sub>2</sub> ) pH (L)	0,01	1	0,01	0,01	0,915
	pH (Q)	2,16	1	2,16	1,87	0,243
	(X <sub>3</sub> ) Razão adb/ads	1,92	1	1,92	1,67	0,266
-	(2) Razão adb/ads (O)	48.09	1	48.09	41.70	0.003
0	$X_1L \in X_2L$	0.00	1	0.00	0.00	1.000
PF	$X_1L e X_3L$	0.43	1	0.43	0.37	0.576
	$X_{2}L e X_{3}L$	0.06	1	0.06	0.05	0.829
	Falta de ajuste	23,31	5	4,66	4,04	0,100
	Erro puro	4,61	4	1,15	,	,
	Soma quadrática total	107,31	18	,		
	$\mathbb{R}^2$	0,740				
	R <sup>2</sup> ajustado	0,480				

Nota: Fatores considerados significativos (p<0,05) são destacados em negrito.

Para o modelo de remoção de BPS, o Fcalculado das variáveis significantes obtidas pelo modelo, pH, Razão Adsorvato/Adsorvente, e interação pH *vs.* Razão Adsorvato/Adsorvente são 59,74; 35,17 e 7,86 (1;5;0,05), respectivamente, e foram maiores que o Ftabelado (1;5;0,05) = 6,61. A falta de ajuste não foi significativa para o modelo com Fcalculado (1;5;0,05) = 0,29

menor que (1;5;0,05) = 6,61. Dessa forma o modelo é considerado válido e representante para o processo que ocorre na remoção de BPS para o compósito BCP600 25:75-I, o que pode ser confirmado pelo alto coeficiente de determinação encontrado para o modelo (R<sup>2</sup>=95,4%).

Nos modelos para remoção de CBZ e CZP, a falta de ajuste foi significativa com Fcalculado CBZ (1;5;0,5) = 8,65 e Fcalculado CZP (1;5;0,5) = 43,96, maiores que Ftabelado (1;5;0,5) = 6,61. Embora, nesses casos, o ideal seja um valor de Fcalculado menor que o Ftabelado, ou seja, não significativo, a significância da falta de ajuste para os resíduos pode ser explicada pelo baixo valor de erro puro encontrado. De acordo com (WARNER; NELSEN, 1996), quando as médias nos pontos centrais são muito próximas, tornando o erro experimental baixo, os testes de significância para a falta de ajuste devem ser considerados irrelevantes. Dessa forma, os modelos foram considerados válidos e representativos para os processos de remoção de CBZ e CZP para o compósito BCP600 25:75-I, o que pode ser confirmado pelo coeficiente de determinação encontrado para os modelos ( $R^2_{CBZ}=91,4\%$  e  $R^2_{CZP}=85,1\%$ ), indicando que os modelos explicam 91,4% e 85,1%, respectivamente, da variação dos dados observados. De acordo com KHURI e CORNELL (2018), o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) reflete a proporção da variação total da resposta que é explicada pelo modelo. Desse modo, quanto maior o  $R^2$ , isto é, quanto mais próximo de 100%, menor será o erro e melhor o modelo.

Para o modelo de regressão gerado para o PFOA, a falta de ajuste não foi significativa com Fcalculado (1;5;0,5) = 4,04, maior que Ftabelado (1;5;0,5) = 6,61. No entanto, o coeficiente de determinação encontrado para o modelo  $(R^2=74,0\% \ e \ R^2 \ ajustado=48,0\%)$ , indicando que o modelo explica apenas 74,0% da variação dos dados observados. Ademais, os valores obtidos de remoção de PFOA pelo BCP600 25:75-I, dentro das faixas de temperatura, pH e razão adsorvente/adsorvato, foram baixas, obtendo-se o máximo de remoção de 5,6% de PFOA. Dessa forma, a análise dos modelos obtidos e suas respectivas superfícies de resposta foram interpretadas apenas para BPS, CBZ e CZP.



Figura 44. Superfície de Resposta para BPS.

Fonte: A autora, 2023.

Figura 45. Superfície de Resposta para CBZ.



Fonte: A autora, 2023.



Figura 46. Superfície de Resposta para CZP.

Através da análise dos resultados da ANOVA e também do modelo de forma visual, pode-se chegar a algumas conclusões:

(i) O aumento na razão adsorvato/adsorvente reflete em uma diminuição na remoção dos contaminantes de preocupação emergente BPS, CBZ e CZP. Isto é, aumentando-se a concentração do micropoluente na solução, ocorre uma diminuição na remoção deste pelo compósito BCP600 25:75-I. Este fato deve-se provavelmente ao aumento da competição por sítios e poros de adsorção presentes na superfície do compósito, devido ao aumento na concentração de contaminantes de preocupação emergente na solução (DAOUDA et al., 2021).

(ii) A diminuição no pH contribui de forma relevante para o aumento da remoção de BPS, e de forma menos relevante para a remoção de CZP. Para a adsorção de BPS, o pH é um dos parâmetros mais estudados, pois interfere tanto na ionização dos contaminantes quanto na química da superfície dos adsorventes (FANG et al., 2020). O pKa do BPS é 8,2, e este encontra-se principalmente em sua forma neutra em pH < 7,0 (COUTO et al., 2020). Espécies BPS desprotonadas (BPSH<sup>-</sup>, BPS<sup>2-</sup>) são encontrados em soluções de BPS com valores de pH na faixa de 7–11 e, consequentemente, durante a adsorção, há repulsão entre a superfície carregada negativamente de BCP600 25:75-I e as espécies aniônicas de BPS (LÓPEZ-RAMÓN et al., 2019). Dessa forma, o pH da solução influencia diretamente o mecanismo de adsorção de BPS, pois, em pH muito ácido, pode haver competição entre os íons H<sup>+</sup> e o adsorvato (BPS) pelos sítios de adsorção do BCP600 25:75-I. Por outro lado, em pH alto, a competição com íons OH<sup>-</sup> também pode ocorrer (SNOEYINK, 1990)Portanto, quando o pH está em uma faixa em que as moléculas estão em sua forma neutra, a capacidade de adsorção apresenta-se relativamente maior.

(iii) o aumento na temperatura na faixa estudada promove um acréscimo na eficiência de remoção de CBZ e CZP pelo BCP600 25:75-I. Este comportamento pode estar associado ao efeito de colisão térmica, devido ao aumento da temperatura. Isso causa um aumento na energia do sistema, facilitando a interação do micropoluente com a superfície do adsorvente (BONILLA-PETRICIOLET; MENDOZA-CASTILLO; REYNEL-ÁVILA, 2017). Esse fato corrobora com a afirmativa de SANTOS et al., (2023), que em processo sortivo com biocarvão observou um aumento na remoção de CZP com o aumento da temperatura de 298 a 318 K. Por outro lado, para BPS (Fig. 6b), nenhuma diferença significativa foi observada na capacidade de remoção com a alteração de temperatura na faixa estudada, demonstrando estabilidade térmica.

A remoção na faixa de 70-99% está de acordo com os estudos encontrados na literatura para remoção dos contaminantes de preocupação emergente BPS, CBZ e CZP, por materiais adsorventes e compósitos formados à partir de biomassas carbonáceas, utilizados em processos

sortivos (COUTO et al., 2020; FANG et al., 2020; YANG et al., 2020; AGHABABAEI et al., 2021; NASCIMENTO et al., 2022; FEIJOO; KAMALI; DEWIL, 2023; GAO et al., 2023; SANTOS et al., 2023). Destaca-se que estes estudos e outros, também citados ao longo do trabalho, foram realizados, em sua maioria, com a utilização de apenas um poluente, e não a mistura de contaminantes de preocupação emergente, como apresentado no presente estudo. Estes resultados demonstram a alta performance do material, podendo ser utilizado para a remoção simultânea de contaminantes de preocupação emergente.

### 4.2.4 Escolha dos valores críticos ou valores otimizados

Além de proporcionar a execução de menos experimentos, uma das principais vantagens do uso da ferramenta de planejamento e otimização de experimentos (DOE) é permitir conhecer os efeitos das variáveis independentes sobre as variáveis respostas estudadas (CUNHA, 2018). No presente estudo, investigou-se a influência das variáveis temperatura, pH, Razão Adsorvato/Adsorvente sobre a remoção de BPS, CBZ, CZP e PFOA em meio aquoso. Neste contexto, os valores críticos ou otimizados das variáveis independentes estudadas no planejamento DCCR utilizado para remoção dos contaminantes de preocupação emergente em água são reunidos na **Figura 43**.

Assim, para ensaios de validação do planejamento, estudos de equilíbrio e cinética, e remoção dos contaminantes de preocupação emergente em presença de efluente real, foram considerados os seguintes valores das variáveis independentes:

- Razão Adsorvato/Adsorvente: valor ótimo de 2,5 (250 μg L<sup>-1</sup> de cada analito) para remoção dos quatro compostos;
- 2) pH: apesar do valor otimizado ter indicado o do ponto central utilizado no planejamento (7) DCCR, o valor do pH utilizado nos ensaios subsequentes foi de 5,9, pois pela Figura 43, pode-se observar que este valor também se encontra dentro da faixa ótima de remoção dos contaminantes de preocupação emergente estudados, Este valor é factível, tendo em vista o valor relativamente próximo ao natural da água ultrapura (5,4 a 6).
- Temperatura: o valor otimizado da temperatura foi de 16 °C, sendo que a diminuição da temperatura contribui pouco, mas de forma relevante para a remoção de CBZ e CZP.



**Figura 47**. Perfil dos valores preditos/otimizados e da desejabilidade para o delineamento composto central rotacional aplicado ao processo de remoção de MB pelo BCP400 50:50.

Fonte: A autora, 2023.

Dessa forma, a otimização do processo com base no RSM foi realizada com os parâmetros operacionais descritos acima para validar o modelo preditivo (CAI et al., 2021). Os valores experimentais de 99,2%, 98,7%, 99,3% e 2% para BPS, CBZ, CZP e PFOA, respectivamente, foram encontrados para a reação otimizada. Estes valores estão próximos aos valores preditivos, indicando que o modelo quadrático eleito é sólido para prever a remoção desses contaminantes de preocupação emergente na presença de BCP600 25:75-I.

### 4.2.5 Estudo cinético

O estudo cinético foi realizado nas mesmas condições em que foi encontrado o melhor valor de remoção de BPS, CBZ, CZP e PFOA pelo BCP600 25:75-I, predito pelo delineamento experimental. Dessa forma, procedeu-se os ensaios sob as seguintes condições: pH igual a 5,9; razão adsorbato/adsorvente em 2,5 (ou 250 μg L<sup>-1</sup> de BPS, CBZ, CZP e PFOA em solução); e

16°C de temperatura; em 100 mL de solução. Os resultados obtidos foram analisados e descritos com base nos modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-Segunda ordem.

A **Figura 48** apresenta resultados para o teste cinético inicial, que visa analisar a influência do tempo de contato na remoção dos contaminantes de preocupação emergente pelo BCP600 25:75-I.



Figura 48. Remoção de BPS, CBZ, CZP e PFOA ao longo do tempo: BCP600 25:75-I.

Fonte: A autora, 2023.

De acordo com a **Figura 48**, na faixa de tempo estudada, a remoção máxima de BPS, CBZ e CZP ocorre a partir dos 120 minutos. A adsorção é mais rápida nos estágios iniciais do processo e mais lenta próximo ao final da etapa do equilíbrio. Esse comportamento corrobora com os resultados obtidos por COUTO et al., (2020), que observou o alcance do equilíbrio de remoção em 120 minutos para BPS, sendo que esse comportamento é atribuído a redução da disponibilização de poros conforme ocorre a progressão da adsorção, fazendo com que as moléculas de adsorvato já adsorvidas comecem a repelir as que ainda estão na solução, reduzindo a adsorção de novas moléculas em período de contato mais longo.

Desse modo, com o intuito de descobrir que tipos de interação ocorrem ao longo do tempo no que diz respeito a remoção de BPS, CBZ e CZP, os resultados foram submetidos à adequação em dois modelos cinéticos: o pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (**Figura 49**). A adsorção de PFOA não se ajustou aos modelos cinéticos por se tratar de um

composto com estabilidade inerente, rigidez e resistência a condições químicas e térmicas adversas, devido às suas múltiplas e fortes ligações C – F, resultando em alta resistência à diversas técnicas de remediação, inclusive à adsorção e fotocatálise heterogênea (ZANGO et al., 2023).

**Figura 49.** Modelos cinéticos da adsorção de bisfenol S(BPS), carbamazepina (CBZ) e clonazepam (CZP) calculado pela pseudo-primeira ordem (PFO) (a) e pseudo-segunda ordem (PSO) (b).



Os resultados estão expressos na **Tabela 19**, com os respectivos coeficientes de correlação e as respectivas constantes das taxas de adsorção encontradas no processo:

**Tabela 19.** Constantes cinéticas para remoção de bisfenol S(BPS), carbamazepina (CBZ) e clonazepam (CZP).

Modelo	Constante	BPS	CBZ	CZP
Q (exp)		2,48	2,48	2,49
PFO	$k_1 (min^{-1})$	0,0009	0,0177	0,0207
	$\mathbb{R}^2$	0,9057	0,9201	0,9218
PSO	$k_2 (mg g^{-1} min^{-1})$	0,1852	0,1384	0,1841
	$\mathbb{R}^2$	0,99	0,99	0,99

Pelos resultados apresentados na **Tabela 19** pode-se observar que o modelo cinético pseudo-segunda ordem conseguiu representar de maneira mais apropriada o comportamento da cinética de remoção para o BPS, CBZ e CZP, pois todos apresentaram um valor do coeficiente de correlação de 0,99. Os valores de Qe calculados segundo este modelo (2,49; 2,48 e 2,49 mg

g<sup>-1</sup>, BPS, CBZ e CZP, respectivamente) apresentaram boa concordância com os valores de Qe experimental (2,48; 2,48 e 2,49 mg g<sup>-1</sup>, BPS, CBZ e CZP, respectivamente). Com base nestes resultados, pode-se supor que a etapa limitante da velocidade pode se dar por adsorção química ou quimiossorção envolvendo forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorvato (HO; MCKAY, 1999).

### 4.2.6 Equilíbrio de Remoção

A **Figura 50** ilustra as isotermas inerentes à relação entre os contaminantes de preocupação emergente BPS, CBZ, CZP e PFOA adsorvidos e a concentração desses em solução, para o BCP600 25:75-I.

**Figura 50**. Isoterma de equilíbrio de adsorção para remoção de BPS, CBZ, CZP e PFOA, para o compósito BCP600-25:75-I.



Os modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich foram usados para simular os dados experimentais de adsorção de BPS, CBZ e CZP no compósito BCP600-25:75-I. A adsorção de PFOA não se ajustou aos modelos isotérmicos e por isso não será discutida. As equações 10, 11 e 12 incluem as fórmulas para esses modelos isotérmicos (item 2.8 da Revisão Bibliográfica). As **Figuras 51 e 52** apresentam os ajustes lineares para as isotermas de Langmuir e Freundlich.



Figura 51. Ajustes da Isoterma por Linearizações de acordo com o modelo de Langmuir.

Figura 52. Ajustes da Isoterma por Linearizações de acordo com o modelo de Freundlich.



Fonte: A autora, 2023.

A **Tabela 21** apresenta os valores dos parâmetros dos modelos de isoterma Langmuir e Freundlich e os valores da quantidade máxima de adsorção ( $Q_{max}$ ), coeficiente de correlação ( $R^2$ ) e demais parâmetros para as isotermas avaliadas. Analisando os resultados obtidos pelos modelos estudados, observa-se que a adsorção de BPS, CBZ e CZP, na faixa avaliada, foi mais bem descrita pelo modelo de isoterma de Langmuir, o que pode ser verificado pelo maior valor do coeficiente de correlação linear encontrado, se comparado ao proposto pelo modelo de Freundlich.

Isso indica que os sítios de adsorção são distribuídos homogeneamente na superfície dos adsorventes, de forma que ocorre a formação de uma monocamada de micropoluente sobre a superfície do BCP600 25:75-I, sugerindo um processo predominantemente físico. Tal fato é também observado por NASCIMENTO et al., (2022).

Modelo	Constante	BPS	CBZ	CZP
Q <sub>max</sub> (exp)		10,70	3,65	5,32
Langmuir	$K_L (L mg^{-1})$	0,042	0,004	0,002
	$Q_{m} (mg g^{-1})$	10,81	3,69	5,43
	$\mathbb{R}^2$	0,9973	0,9919	0,9936
Freundlich	$K_F (L^n mg^{1-n} g^{-1})$	10,79	4,39	6,53
	n	4,46	12,00	7,58
	$\mathbb{R}^2$	0,9694	0,4685	0,7102

Tabela 20. Parâmetros obtidos a partir da linearização das isotermas de adsorção.

#### 4.2.7 Remoção de contaminantes de preocupação emergente de efluente real

De forma a verificar a eficiência do BCP600 25:75-I no que diz respeito a remoção de BPS, CBZ, CZP e PFOA em condição real, foi realizado um ensaio utilizando uma amostra não filtrada de efluente real tratado a nível secundário proveniente de estação de tratamento da Fiocruz, no Rio de Janeiro. O presente teste não teve a pretensão de avaliar a influência dos mais diversos ânions e cátions na remoção de contaminantes de preocupação emergente, focando somente na eficiência de remoção de BPS, CBZ, CZP e PFOA pelo compósito selecionado.

A concentração inicial de BPS, CBZ, CZP e PFOA no efluente (250  $\mu$ g L<sup>-1</sup>) reduziu para 26,3, 78,4, 106,9 e 235  $\mu$ g L<sup>-1</sup>, respectivamente, quando o efluente foi tratado com BCP600 25:75-I (**Figura 53**). Verifica-se que altos níveis de remoção de BPS (~ 89–90%) foram obtidos pelo BCP600-25:75-I. Também foram observadas reduções de CBZ e CZP (68,7 e 57,3%, respectivamente). Para o PFOA, foi obtida baixa taxa de remoção (~6%) pelo compósito BCP600 25:75-I. Consistente com observações de ACHILLEOS et al., (2010) e ALFRED et al., (2020), a presença de outros substratos orgânicos pode competir pelos sítios ativos nos compósitos ou interagir com as espécies reativas presentes no meio aquoso.



**Figura 53.** Teste de reuso do compósito BCP600-25:75-I para degradação de BPS, CBZ, CZP e PFOA.

Uma vez que a produção de BCP600-25:75-I requer consumo adicional de energia e, portanto, está associada a custos mais elevados, a seleção do adsorvente mais adequado deve levar em consideração outras variáveis, como a concentração inicial de BPS, CBZ e CZP nas águas residuais e a capacidade do adsorvente para atender ao limite ambiental para descarga em corpos d'água receptores. Esses resultados mostram que o compósito obtido com casca de coco pode ser um material promissor para uso em processos terciários com o objetivo de polimento final para a remoção de BPS, CBZ e CZP.

### 4.3 CONCLUSÃO

Compósitos à base de biomassa foram sintetizados e aplicados na remoção da mistura dos contaminantes de preocupação emergente BPS, CBZ, CZP e PFOA em água. A temperatura de calcinação de 600 °C e a relação TiO<sub>2</sub>:biomassa de 25:75 (BCP600 25:75-I) revelaram-se a combinação ideal para adsorção-fotocatálise do mix de contaminantes de preocupação emergente. Os resultados indicaram que a adição de KOH influencia a estrutura do TiO<sub>2</sub> durante a síntese e, consequentemente, a atividade fotocatalítica dos compósitos BCPs. Devido à alta

Fonte: A autora, 2023.

área superficial específica, 95% de BPS, 91,7% de CBZ e 96,% de CZP (400 μg L<sup>-1</sup> cada) foram removidos da água pelo BCP600 25:75-I em 120 min. A abordagem RSM usando DCCR demonstrou que a variável razão adsorvato:adsorvente foi a mais impactante para a otimização da eficiência de remoção dos contaminantes de preocupação emergente estudados, pois os valores máximos dos coeficientes foram encontrados no caso desse fator. O pH também se apresentou significativo para a remoção de BPS, sendo que a diminuição no pH até os níveis estudados (pH 5) favorece a remoção de BPS pelo BCP600 25:75-I. Nos ensaios em efluente real, material removeu cerca de 90%, 68,7 e 57,3% de BPS, CBZ e CZP, respectivamente. Os resultados da otimização demonstram que a investigação das variáveis, bem como a correlação emergente e aplicação em escala real. Como os BCPs possuem alta capacidade de adsorção de BPS, CBZ e CZP, constituem uma opção complementar de tratamento de água, principalmente devido aos tratamentos convencionais não serem desenvolvidos para a remoção de tais contaminantes. Este resultado é de interesse significativo devido ao baixo custo e à disponibilidade abundante desses resíduos provenientes da agricultura.

# CONCLUSÕES

Com relação aos compósitos à base de Ti e biomassas carbonáceas sintetizados em uma única etapa de síntese e calcinação em mufla convencional:

- O compósito BCP400 50:50 apresentou os melhores resultados em termos de remoção de corante azul de metileno via processos sortivo e fotocatalítico, com remoção de mais de 90% de corante em apenas 30 min. O BCP400 50:50 possui capacidade de remoção de MB via processos sortivos de 293,36 mg de MB por grama de material;
- O processo sortivo é predominantemente químico, seguindo o padrão predito pela Isoterma de Langmuir com uma cinética de pseudo-segunda ordem, coerente para processos sortivos;
- Na faixa experimental adotada, a concentração de catalisador apresentou maior relevância em relação às outras variáveis estudadas (pH e intensidade de irradiação), o que indica alta prevalência de adsorção no processo de remoção de MB;
- Nas condições adotadas de temperatura de síntese do material (400 °C) prevaleceram as fases amorfas do TiO<sub>2</sub>, o que influenciou negativamente a capacidade fotocatalítica do material. No entanto, o material pôde ser utilizado como material sortivo com propriedades fotocatalíticas para a liberação de sítios de adsorção, com potencial de regeneração para aplicação em novos ciclos de remoção de poluentes.

Com relação aos compósitos sintetizados em uma única etapa de síntese e calcinação em mufla com utilização de caixa de inox:

- O compósito BCP600 25:75-I apresentou formação da fase K<sub>0.8</sub>Mg <sub>0.4</sub>Ti<sub>1.6</sub>O<sub>4</sub>, com predominância de processo sortivo para remoção de BPS, CBZ e CZP. As hipóteses que podem explicar este fato são: (i) as análises de caracterização demonstraram que a utilização do método sol-gel com pirólise em caixa de inox a 600 °C converteu o precursor de titânio (TTiP) em TiO<sub>2</sub> amorfo; (ii) a baixa proporção de TiO<sub>2</sub> em relação à biomassa, diminuindo a taxa de fotocatálise dos contaminantes de preocupação emergente selecionados.
- Na faixa experimental adotada no processo de otimização da remoção por adsorção, o pH foi relevante para o BPS e a razão adsorvato/adsorvente foi relevante para a remoção de BPS, CBZ e CZP. No entanto, dentro da faixa estudada, ouve baixa remoção de PFOA.
- O processo sortivo foi predominantemente físico para BPS, CBZ e CZP, seguindo o padrão predito pela Isoterma de Langmuir e apresentando uma cinética de pseudo-segunda ordem.
- De acordo com os ensaios de equilíbrio, a material BCP600 25:75-I apresentou quantidade máxima de adsorção de 10,70 mg g<sup>-1</sup>, 3,65 mg g<sup>-1</sup> e 5,32 mg g<sup>-1</sup> para o BPS, CBZ e CZP, o

que representa 10.700 mg, 3.650 mg e 5.320 mg de BPS, CBZ e CZP, respectivamente, por Kg de material;

- No que se refere ao material sintetizado a 600 °C na ausência de Ti (C600-I), os resultados de remoção dos contaminantes de preocupação emergente selecionados foram iguais ou superiores ao controle com carvão ativado nos testes de adsorção. Nesse sentido, novos estudos devem ser realizados com o intuito de avaliar o potencial deste material como adsorvente para contaminantes de preocupação emergente, especialmente o PFOA;
- Destaca-se que neste estudo foram empregadas condições brandas de pirólise em comparação aos antecedentes da literatura, e embora essa condição tenha impedido o bom desempenho dos materiais com Ti, foi possível alcançar bons resultados de remoção de contaminantes de preocupação emergente em relação ao fotocatalisador comercial mais empregado atualmente (TiO<sub>2</sub>-P25).

Em linhas gerais, os resultados desta pesquisa indicam o excelente potencial de utilização de biomassas carbonáceas como biomaterial adsorvente para síntese com o catalisador TiO<sub>2</sub> visando aplicações em tratamento de águas e efluentes, contribuindo na diminuição dos resíduos provenientes da agricultura ao tempo que proporcionam um valor agregado ao resíduo.
# **RECOMENDAÇÕES PARA PESQUISAS FUTURAS**

- Testar a eficiência dos materiais à base de TiO<sub>2</sub> e biomassas carbonáceas para a remoção de outros compostos;
- Sintetizar compósitos em diversas combinações de materiais de modo ampliar a gama de contaminantes a serem removidos ou dar outras aplicações aos materiais gerados, a fim de agregar valor ao material;
- Aplicar processos de regeneração para materiais com alta área superficial, onde a adsorção é a característica dominante, como tratamentos térmicos e químicos;
- Realizar a correção na síntese dos compósitos através da substituição de KOH por outro agente ativador, com o objetivo de evitar a formação de material Ti amorfo.
- Testar o C600 como elemento filtrante em reatores de polimento de contaminantes em ensaio de bancada, bem como em processos de extração em fase sólida (SPE) e em processo de microextração em fase sólida (SPME) adaptada.

Espera-se desta forma, estimular a utilização de biomassas provenientes de resíduos da agricultura, dando ao material um uso sustentável e ambientalmente relevante.

## REFERÊNCIAS

ABARNA, B.; PREETHI, T.; RAJARAJESWARI, G. R. Lemon peel guided sol-gel synthesis of visible light active nano zinc oxide. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 1, p. 1–7, 2019. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.056">https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.056</a>>.

ABDELLAH, M. H. et al. Photocatalytic decolorization of methylene blue using TiO2/UV system enhanced by air sparging. *Alexandria Engineering Journal*, v. 57, n. 4, p. 3727–3735, 1 dez. 2018.

ACHILLEOS, A. 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.

AGHABABAEI, A. et al. Effective adsorption of carbamazepine from water by adsorbents developed from flax shives and oat hulls: Key factors and characterization. *Industrial Crops and Products*, v. 170, 15 out. 2021.

AGUILAR-AGUILAR, A. et al. A systematic review on the current situation of emerging pollutants in Mexico: A perspective on policies, regulation, detection, and elimination in water and wastewater. *Science of the Total Environment*, v. 905, 20 dez. 2023.

AHMAD, M. et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*, v. 99, p. 19–33, 2014. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.071">http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.071</a>>.

AHMAD, R. 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.

AHMADI, S.; GANJIDOUST, H. Using banana peel waste to synthesize BPAC/ZnO nanocomposite for photocatalytic degradation of Acid Blue 25: Influential parameters, mineralization, biodegradability studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 5, p. 106010, 2021. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106010">https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106010</a>>.

AKPAN, U. G.; HAMEED, B. H. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO2-based photocatalysts: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, n. 2–3, p. 520–529, 2009.

AKPAN, U. G.; HAMEED, B. H. The advancements in sol-gel method of doped-TiO2 photocatalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 375, n. 1, p. 1–11, 2010.

AKSU, Z. *Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by C. 6ulgaris in a batch system: effect of temperatureSeparation and Purification Technology*. [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/seppur>.

ALFRED, M. O. et al. Solar-active clay-TiO2 nanocomposites prepared via biomass assisted synthesis: Efficient removal of ampicillin, sulfamethoxazole and artemether from water. *Chemical Engineering Journal*, v. 398, p. 125544, 2020a. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125544">https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125544</a>>.

ALFRED, M. O. et al. synthesis : E ffi cient removal of ampicillin , sulfamethoxazole and artemether from water. *Chemical Engineering Journal*, v. 398, n. May, p. 125544, 2020b. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125544">https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125544</a></a>

ALJEBOREE, A. M.; ALSHIRIFI, A. N.; ALKAIM, A. F. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 10, p. S3381–S3393, 1 maio 2017.

ANANTHA PRABHU, C. et al. Synthesis and characterization of TiO2. *Materials Today: Proceedings*, v. 64, p. 1793–1797, 1 jan. 2022.

ANDREOZZI, R. et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, v. 53, n. 1, p. 51–59, 1999.

APPEL, C. et al. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. *Geoderma*, v. 113, n. 1–2, p. 77–93, 2003.

ARUTANTI, O. et al. Design and Application of Homogeneous-structured TiO2/Activated Carbon Nanocomposite for Adsorption–Photocatalytic Degradation of MO. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 233, n. 4, 1 abr. 2022.

ASAHI, R. et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, v. 293, n. 5528, p. 269–271, 2001.

AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: A theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 276, n. 1, p. 47–52, 1 ago. 2004.

BAHNEMANN, W.; MUNEER, M.; HAQUE, M. M. Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions. *Catalysis Today*, v. 124, n. 3–4, p. 133–148, 2007.

BANZHAF, S. et al. A review of contamination of surface-, ground-, and drinking water in Sweden by perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs)AmbioSpringer Netherlands, , 1 abr. 2017.

BAPTISTTELLA, A. M. S. et al. Magnetic Fe3O4-graphene oxide nanocomposite–synthesis and practical application for the heterogeneous photo-Fenton degradation of different dyes in water. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, v. 56, n. 2, p. 425–438, 2021.

BASTOS, L. C. S.; DE ALMEIDA COSTA, E. A.; PEREIRA, P. A. P. Development, validation and application of an UFLC-DAD-ESI-MS method for determination of carbonyl compounds in soybean oil during continuous heating. *Food Chemistry*, v. 218, p. 518–524, 1 mar. 2017.

BICKLEY, R. I. et al. Investigation of Titanium Dioxide Photocatalysts. v. 190, p. 178–190, 1991.

BLANCO-GALVEZ, J.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALATO-RODRÍGUEZ, S. Solar photo catalytic detoxification and disinfection of water: Recent overview. *Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME*, v. 129, n. 1, p. 4–15, 2007.

BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-ÁVILA, H. E. *Adsorption processes for water treatment and purification*. [s.l.] Springer International Publishing, 2017.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. *Resolução 430*, p. 1–9, 13 maio 2011.

BRAZIL, T. R. et al. Structural, morphological, and thermal characterization of kraft lignin and its charcoals obtained at different heating rates. *Materials Research Express*, v. 5, n. 4, 1 abr. 2018.

BRIDGWATER, A. V. The production of biofuels and renewable chemicals by fast pyrolysis of biomass. *International Journal of Global Energy Issues*, v. 27, n. 2, p. 160–203, 2007.

CAI, X. et al. Titanium dioxide-coated biochar composites as adsorptive and photocatalytic degradation materials for the removal of aqueous organic pollutants. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 93, n. 3, p. 783–791, 2018.

CAI, Y. et al. Hydrothermal-ultrasonic synthesis of CuO nanorods and CuWO4 nanoparticles for catalytic reduction, photocatalysis activity, and antibacterial properties. *Materials Chemistry and Physics*, v. 258, 15 jan. 2021.

CATENZA, C. J. et al. A targeted review on fate, occurrence, risk and health implications of bisphenol analoguesChemosphereElsevier Ltd, , 1 abr. 2021.

ÇELEKLI, A.; ILGÜN, G.; BOZKURT, H. Sorption equilibrium, kinetic, thermodynamic, and desorption studies of Reactive Red 120 on Chara contraria. *Chemical Engineering Journal*, v. 191, p. 228–235, 15 maio 2012.

ČEROVIĆ, L. S. et al. Point of zero charge of different carbides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 297, n. 1–3, p. 1–6, 5 abr. 2007.

CHAKHTOUNA, H. et al. Novel photocatalyst based on date palm fibers for efficient dyes removal. *Journal of Water Process Engineering*, v. 43, n. March, p. 102167, 2021a. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102167">https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102167</a>.

CHAKHTOUNA, H. et al. Novel photocatalyst based on date palm fibers for efficient dyes removal. *Journal of Water Process Engineering*, v. 43, n. 102167, p. 1–13, 2021b. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102167">https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102167</a>>.

CHAKRABARTI, S. et al. Degradation mechanism and kinetic model for photocatalytic oxidation of PVC-ZnO composite film in presence of a sensitizing dye and UV radiation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 154, n. 1–3, p. 230–236, 2008.

CHEKEM, C. T. et al. From Biomass Residues to Titania Coated Carbonaceous Photocatalysts: A Comparative Analysis of Different Preparation Routes for Water Treatment Application. *Waste and Biomass Valorization*, v. 8, n. 8, p. 2721–2733, 2017.

CHEN, C. Y. et al. Highly efficient light-harvesting ruthenium sensitizer for thin-film dyesensitized solar cells. *ACS Nano*, v. 3, n. 10, p. 3103–3109, 2009. CHEN, D. et al. Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO2-based photocatalysts: A review. *Journal of Cleaner Production*, v. 268, p. 121725, 2020. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121725">https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121725</a>.

CHEN, M. et al. Facile and low-cost fabrication of ZnO/biochar nanocomposites from jute fibers for efficient and stable photodegradation of methylene blue dye. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 139, n. March, p. 319–332, 2019a.

CHEN, S. et al. Carbon-coated Cu-TiO 2 nanocomposite with enhanced photostability and photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, v. 466, p. 254–261, 2019b. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.036">https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.036</a>>.

CHEN, X. et al. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 19, p. 8877–8884, 2011.

CHEN, Y. et al. Role of primary active species and TiO 2 surface characteristic in UVilluminated photodegradation of Acid Orange 7. v. 172, p. 47–54, 2005.

CHEN, Z.; LI, F.; HUANG, C. Organic D-π-A Dyes for Dye-Sensitized Solar Cell. *Current Organic Chemistry*, v. 11, n. 14, p. 1241–1258, 2007.

CHOI, P.; PARK, H.; HOFFMANN, R. M. Effects of Single Metal-Ion Doping on the Visible-Light Photo-reactivity of TiO2. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, p. 788, 2010.

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

CHOUDHURT, M. M.; SILVA DA COSTA', T. *COCO: QUALIDADE* MERCADOLÓGICA, CADEIA DE COMER-CIALIZAÇÃO E SUAS EXIGÊNCIAS1. [s.l: s.n.].

COLMENARES, J. C.; LISOWSKI, P.; ŁOMOT, D. A novel biomass-based support (Starbon) for TiO2 hybrid photocatalysts: A versatile green tool for water purification. *RSC Advances*, v. 3, n. 43, p. 20186–20192, 2013.

COLMENARES JC, VARMA RS, LISOWSKI, P. Sustainable hybrid photocatalysts : titania immobilized on carbon materials derived from renewable and biodegradable resources. *Green Chemistry*, v. 18, p. 5736–5750, 2016.

COONEY, D. O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. 1. ed. [s.l.] CRC Press, 1998. v. 1

COUTO, J. M. S. et al. Adsorption of Bisphenol S from aqueous solution on powdered activated carbon and chronic toxicity evaluation with microcrustacean Ceriodaphnia dubia. *Journal of Water Process Engineering*, v. 37, 1 out. 2020.

CRUZ, G. J. F. et al. Composites of ZnO nanoparticles and biomass based activated carbon: Adsorption, photocatalytic and antibacterial capacities. *Water Science and Technology*, v. 2017, n. 2, p. 492–508, 2017.

CUI, J. et al. Recent Progress in Biochar-Based Photocatalysts for Wastewater Treatment : Synthesis , Mechanisms , and Applications. *Applied Sciences*, v. 10, n. 3, p. 1019, 2020a.

CUI, J. et al. applied sciences Recent Progress in Biochar-Based Photocatalysts for Wastewater Treatment : Synthesis , Mechanisms , and Applications. 2020b.

CUNHA, D. L. et al. Immobilized TiO2 on glass spheres applied to heterogeneous photocatalysis: Photoactivity, leaching and regeneration process. *PeerJ*, v. 2018, n. 3, p. 1–19, 2018.

CUNHA, D. L. Medicamentos psicoativos em matrizes aquosas: ocorrência e remoção pela fotocatálise mediada por TiO2 e compósito TiO2/carvão ativado. 2018. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

CUNHA, D. L. et al. Optimization of Benzodiazepine Drugs Removal from Water by Heterogeneous Photocatalysis Using TiO2/Activated Carbon Composite. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 230, n. 7, p. 1–17, 2019.

CUNHA, D. L. et al. Optimization of Ozonation Process to Remove Psychoactive Drugs from Two Municipal Wastewater Treatment Plants. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 233, n. 2, 1 fev. 2022a.

CUNHA, D. L. et al. Optimization of Ozonation Process to Remove Psychoactive Drugs from Two Municipal Wastewater Treatment Plants. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 233, n. 2, 1 fev. 2022b.

CUNHA, D. L.; ARAUJO, F. G. De; MARQUES, M. Psychoactive drugs : occurrence in aquatic environment , analytical methods , and ecotoxicity — a review. 2017.

CUNHA, D. L.; MENDES, M. P.; MARQUES, M. Environmental risk assessment of psychoactive drugs in the aquatic environment. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 26, n. 1, p. 78–90, 2019.

DABROWSKI, A. Adsorption from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, p. 135–224, 2001.

DAOUDA, M. M. A. et al. Optimal removal of diclofenac and amoxicillin by activated carbon prepared from coconut shell through response surface methodology. *South African Journal of Chemical Engineering*, v. 38, p. 78–89, 1 out. 2021.

DEMIRBAS, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 167, n. 1–3, p. 1–9, 2009.

DEVI, L. G.; KAVITHA, R. Enhanced photocatalytic activity of sulfur doped TiO2 for the decomposition of phenol: A new insight into the bulk and surface modification. *Materials Chemistry and Physics*, v. 143, n. 3, p. 1300–1308, 2014.

DÍAZ-REAL, J. A.; MA, J.; ALONSO-VANTE, N. Highly photoactive Brookite and Anatase with enhanced photocatalytic activity for the degradation of indigo carmine application. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 198, p. 471–479, 2016.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, v. 48, n. 5–8, p. 53–229, 2003.

DIEZ-QUEVEDO, C. et al. Mental disorders, psychopharmacological treatments, and mortality in 2150 COVID-19 Spanish inpatients. *Acta Psychiatrica Scandinavica*, v. 143, n. 6, p. 526–534, 1 jun. 2021.

DJELLABI, R. et al. Carbonaceous biomass-titania composites with Ti–O–C bonding bridge for efficient photocatalytic reduction of Cr(VI) under narrow visible light. *Chemical Engineering Journal*, v. 366, n. January, p. 172–180, 2019.

DJELLABI, R. et al. Visible light responsive photoactive polymer supported on carbonaceous biomass for photocatalytic water remediation. *Journal of Cleaner Production*, v. 269, 1 out. 2020.

DO MINH, T. et al. *Biochar based catalysts for the abatement of emerging pollutants: A reviewChemical Engineering Journal*Elsevier B.V., , 15 ago. 2020.

DOMINGUES, V. M. F. *Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas.* 2005. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2005.

DONAR, Y. O. et al. TiO2/Carbon Materials Derived from Hydrothermal Carbonization of Waste Biomass: A Highly Efficient, Low-Cost Visible-Light-Driven Photocatalyst. *ChemCatChem*, v. 10, n. 5, p. 1134–1139, 2018a.

DONAR, Y. O. et al. TiO2/Carbon Materials Derived from Hydrothermal Carbonization of Waste Biomass: A Highly Efficient, Low-Cost Visible-Light-Driven Photocatalyst. *ChemCatChem*, v. 10, n. 5, p. 1134–1139, 2018b.

DONAR, Y. O. et al. TiO2/Carbon Materials Derived from Hydrothermal Carbonization of Waste Biomass: A Highly Efficient, Low-Cost Visible-Light-Driven Photocatalyst. *ChemCatChem*, v. 10, n. 5, p. 1134–1139, 2018c.

EATON, A. D. F. M. A. H. *Standard methods for the examination of water & wastewater*. 21. ed. Washington DC: American Public Health Association, 2005.

ECHA. Bisphenol S registration data. Helsinki, Finland: European Chemicals Agency., 2015.

EL MOUCHTARI, E. M. et al. TiO2 and activated carbon of Argania Spinosa tree nutshells composites for the adsorption photocatalysis removal of pharmaceuticals from aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 388, n. October, p. 112183, 2020. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112183">https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112183</a>>.

EL-SALAMONY, R. A. et al. Titania modified activated carbon prepared from sugarcane bagasse: adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation. *Environmental Technology (United Kingdom)*, v. 38, n. 24, p. 3122–3136, 2017a. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1080/21622515.2017.1290148">http://dx.doi.org/10.1080/21622515.2017.1290148</a>>.

EL-SALAMONY, R. A. et al. Titania modified activated carbon prepared from sugarcane bagasse: adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation. *Environmental Technology (United Kingdom)*, v. 38, n. 24, p. 3122–3136, 2017b.

EL-SHEIKH, S. M. et al. Visible light activated carbon and nitrogen co-doped mesoporous TiO2 as efficient photocatalyst for degradation of ibuprofen. *Separation and Purification Technology*, v. 173, p. 258–268, 1 fev. 2017.

EL-ZAWAHRY, M. M. et al. Functionalization of the aquatic weed water hyacinth Eichhornia crassipes by using zinc oxide nanoparticles for removal of organic dyes effluent. *Fibers and Polymers*, v. 17, n. 2, p. 186–193, 2016.

FANG, Z. et al. A critical review on remediation of bisphenol S (BPS) contaminated water: Efficacy and mechanisms. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 50, n. 5, p. 476–522, 3 mar. 2020.

FAZAL, T. et al. Integrating adsorption and photocatalysis: A cost effective strategy for textile wastewater treatment using hybrid biochar-TiO2 composite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 390, n. November 2019, p. 121623, 2020a.

FAZAL, T. et al. Integrating adsorption and photocatalysis: A cost effective strategy for textile wastewater treatment using hybrid biochar-TiO2 composite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 390, n. November 2019, p. 121623, 2020b. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121623">https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121623</a>.

FEIJOO, S.; KAMALI, M.; DEWIL, R. A review of wastewater treatment technologies for the degradation of pharmaceutically active compounds: Carbamazepine as a case studyChemical Engineering JournalElsevier B.V., , 1 jan. 2023.

FENG, N. et al. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. *Journal of Hazardous Materials*, v. 185, n. 1, p. 49–54, 2011. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.114">http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.114</a>>.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the Adsorption in Solution. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 57, p. 385–471, 1906.

GAO, Y. et al. Large-flake graphene-modified biochar for the removal of bisphenol S from water: rapid oxygen escape mechanism for synthesis and improved adsorption performance. *Environmental Pollution*, v. 317, 15 jan. 2023.

GASCÓ, G. et al. The influence of organic matter on sewage sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 74, n. 1–2, p. 413–420, 2005.

GESELS, J. et al. Groundwater quality changes in peri-urban areas of the Walloon region of Belgium. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 240, n. February, p. 103780, 2021.

GHOLAMI, P. et al. Photocatalytic degradation of gemifloxacin antibiotic using Zn-Co-LDH@biochar nanocomposite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 382, n. March 2019, p. 121070, 2020a.

GHOLAMI, P. et al. Photocatalytic degradation of gemifloxacin antibiotic using Zn-Co-LDH@biochar nanocomposite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 382, n. March 2019, p. 121070, 2020b. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121070">https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121070</a>>.

GIANNAKAS, A. E. et al. Characterization and catalytic performance of B-doped, B-N codoped and B-N-F tri-doped TiO2 towards simultaneous Cr(VI) reduction and benzoic acid oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 184, p. 44–54, 2016.

GILI, A. et al. Changes in drug use patterns during the covid-19 pandemic in italy: Monitoring a vulnerable group by hair analysis. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 18, n. 4, p. 1–11, 2 fev. 2021a.

GILI, A. et al. Changes in drug use patterns during the covid-19 pandemic in italy: Monitoring a vulnerable group by hair analysis. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 18, n. 4, p. 1–11, 2 fev. 2021b.

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, p. 335–352, 1987.

GLIGOROVSKI, S. et al. Environmental Implications of Hydroxyl Radicals (•OH). *Chemical Reviews*, v. 115, n. 24, p. 13051–13092, 2015.

GONÇALVES, M. G. et al. Relationship of the physicochemical properties of novel ZnO/biochar composites to their efficiencies in the degradation of sulfamethoxazole and methyl orange. *Science of the Total Environment*, v. 748, p. 141381, 2020. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141381">https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141381</a>>.

GONDI, R. et al. Algal-based system for removal of emerging pollutants from wastewater: A reviewBioresource TechnologyElsevier Ltd, , 1 jan. 2022.

GONZÁLEZ, M. A. A. et al. Potato starch: Binder and pore former in nanoframes of nanolayered oxides for Pb2+ and Ni2+ as pollutants in water and industrial sludge applications. *RSC Advances*, v. 5, n. 38, p. 29748–29756, 2015.

GOODEVE, C. F.; KITCHENER, J. A. Photosensitisation by titanium dioxide. *Transactions of the Faraday Society*, v. 34, n. 570, p. 570–579, 1938.

GRA, M. Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar. *Accounts of Chemical Research*, v. 42, n. 11, p. 1788–1798, 2009.

GRELA, M. et al. Los mecanismos de destrucción de contaminantes orgánicos. *Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea*, n. 4, p. 103–119, 2001.

GULGUNDI, M. S.; SHETTY, A. Groundwater quality assessment of urban Bengaluru using multivariate statistical techniques. *Applied Water Science*, v. 8, n. 1, p. 1–15, 2018.

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

HAIDER, S. et al. Synthesis of cadmium oxide nanostructures by using Dalbergia sissoo for response surface methodology based photocatalytic degradation of methylene blue. *Journal of Cleaner Production*, v. 365, 10 set. 2022.

HASHIMOTO, K.; IRIE, H.; FUJISHIMA, A. TiO 2 photocatalysis: A historical overview and future prospects. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, v. 44, n. 12, p. 8269–8285, 2005.

HE, B. et al. Distribution and variation of metals in urban river sediments in response to microplastics presence, catchment characteristics and sediment properties. *Science of the Total Environment*, v. 856, 15 jan. 2023.

HE, Y. et al. Photocatalytic property correlated with microstructural evolution of the biochar/ZnO composites. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 11, p. 1308–1321, 2021.

HEREDIA, C. L.; SHAM, E. L.; FARFÁN, E. M. Tartrazine degradation by supported TiO2 on magnetic particles. *Revista Materia*, v. 20, n. 3, p. 668–675, 1 jul. 2015.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processesProcess Biochemistry. [s.l: s.n.].

HO, Y. S.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. *EQUILIBRIUM ISOTHERM STUDIES FOR THE* SORPTION OF DIVALENT METAL IONS ONTO PEAT: COPPER, NICKEL AND LEAD SINGLE COMPONENT SYSTEMS. [s.l: s.n.].

HOFFMANN, M. R. et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. p. 69–96, 1995.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, v. 13, n. 5–7, p. 361–377, 1993.

HUANG, Q. et al. Biochar - based materials and their applications in removal of organic contaminants from wastewater : state - of - the - art review. *Biochar*, v. 1, n. 1, p. 45–73, 2019a.

HUANG, Q. et al. Biochar - based materials and their applications in removal of organic contaminants from wastewater : state - of - the - art review. *Biochar*, v. 1, n. 1, p. 45–73, 2019b.

HUANG, Z. et al. Occurrence, mass loads and risks of bisphenol analogues in the Pearl River Delta region, South China: Urban rainfall runoff as a potential source for receiving rivers. *Environmental Pollution*, v. 263, 1 ago. 2020.

HURUM, D. C. et al. Probing reaction mechanisms in mixed phase TiO 2 by EPR. v. 150, p. 155–163, 2006.

IBHADON, A.; FITZPATRICK, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts*, v. 3, n. 1, p. 189–218, 2013.

ICH. *IICH Topic Q2 (R1) Validation of Analytical Procedures : Text and Methodology. International Conference on Harmonization.* [s.l: s.n.]. IERVOLINO, G. et al. *Limitations and Prospects for Wastewater Treatment by UV and Visible - Light - Active Heterogeneous Photocatalysis :* [s.l.] Springer International Publishing, 2020a.

IERVOLINO, G. et al. *Limitations and Prospects for Wastewater Treatment by UV and Visible - Light - Active Heterogeneous Photocatalysis :* [s.l.] Springer International Publishing, 2020b.

INYANG, M.; DICKENSON, E. The potential role of biochar in the removal of organic and microbial contaminants from potable and reuse water: A review. *Chemosphere*, v. 134, p. 232–240, 2015. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.072">http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.072</a>>.

ITO, S. et al. High-conversion-efficiency organic dye-sensitized solar cells with a novel indoline dye. *Chemical Communications*, n. 41, p. 5194–5196, 2008.

JAMIL, T. S. et al. Enhancement of TiO 2 behavior on photocatalytic oxidation of MO dye using TiO 2/AC under visible irradiation and sunlight radiation. *Separation and Purification Technology*, v. 98, p. 270–279, 19 set. 2012.

JIANG, D. et al. Visible-light responsive dye-modified TiO2 photocatalyst. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 181, n. 3, p. 593–602, 2008.

JOHARI, K. et al. Utilization of coconut milk processing waste as a low-cost mercury sorbent. Em: Industrial and Engineering Chemistry Research, 44, *Anais...*6 nov. 2013.

JYOTHI, M. S. et al. Non-metal (Oxygen, Sulphur, Nitrogen, Boron and Phosphorus)-Doped Metal Oxide Hybrid Nanostructures as Highly Efficient Photocatalysts for Water Treatment and Hydrogen Generation. p. 83–105, 2019.

KHATAEE, A. et al. Combination of photocatalytic and photoelectro-Fenton/citrate processes for dye degradation using immobilized N-doped TiO2 nanoparticles and a cathode with carbon nanotubes: central composite design optimization. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 73, p. 103–110, 2013.

KHATTRI, S. D.; SINGH, M. K. Colour Removal from Dye Wastewater Using Sugar Cane Dust as an Adsorbent. [s.l: s.n.].

KHRAISHEH, M. et al. Removal of carbamazepine from water by a novel TiO2-coconut shell powder/UV process: Composite preparation and photocatalytic activity. *Environmental Engineering Science*, v. 30, n. 9, p. 515–526, 2013.

KHRAISHEH, M. et al. Removal of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) pollutants from water by novel TiO2-Coconut Shell Powder (TCNSP) composite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 20, n. 3, p. 979–987, 2014.

KHURI, A. I.; C. J. A. *Response surfaces: designs and analyses*. 2nd Edition ed. [s.l: s.n.]v. 152

KIM, J. R.; KAN, E. Heterogeneous photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in water using a biochar-supported TiO2 photocatalyst. *Journal of Environmental Management*, v. 180, p. 94–101, 2016.

KIM, P. et al. Surface functionality and carbon structures in lignocellulosic-derived biochars produced by fast pyrolysis. *Energy and Fuels*, v. 25, n. 10, p. 4693–4703, 20 out. 2011.

KOKKINOS, P.; MANTZAVINOS, D.; VENIERI, D. Current trends in the application of nanomaterials for the removal of emerging micropollutants and pathogens from waterMoleculesMDPI AG, , 1 maio 2020.

KOŁODYŃSKA, D.; KRUKOWSKA, J.; THOMAS, P. Comparison of sorption and desorption studies of heavy metal ions from biochar and commercial active carbon. *Chemical Engineering Journal*, v. 307, p. 353–363, 2017.

KONSTANTINOU, I. K.; ALBANIS, T. 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.

KULAL, P.; BADALAMOOLE, V. Efficient removal of dyes and heavy metal ions from waste water using Gum ghatti - graft - poly(4-acryloylmorpholine) hydrogel incorporated with magnetite nanoparticles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8, n. 5, 1 out. 2020.

KUMAR, M. R. A. et al. Enhanced photocatalytic and electrochemical performance of TiO2-Fe2O3 nanocomposite: Its applications in dye decolorization and as supercapacitors. *Scientific Reports*, v. 10, n. 1, 1 dez. 2020.

KUMAR, R. et al. A review on emerging water contaminants and the application of sustainable removal technologies. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, v. 6, 1 dez. 2022.

KUMAR, S. et al. An Assessment of U (VI) removal from groundwater using biochar produced from hydrothermal carbonization. *Journal of Environmental Management*, v. 92, n. 10, p. 2504–2512, 2011.

LAL, M.; SHARMA, P.; RAM, C. Calcination temperature effect on titanium oxide (TiO2) nanoparticles synthesis. *Optik*, v. 241, 1 set. 2021.

LANGMUIR, I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part I. Solids. *Journal of the American Chemical Society*, v. 38, p. 2221–2295, 1916.

LAOHHASURAYOTIN, K.; POOKBOONMEE, S. Multifunctional properties of Ag/TiO 2 /bamboo charcoal composites: Preparation and examination through several characterization methods. *Applied Surface Science*, v. 282, p. 236–244, 2013.

LAZAROTTO, J. S. et al. Conversion of spent coffee grounds to biochar as promising TiO2 support for effective degradation of diclofenac in water. *Applied Organometallic Chemistry*, v. 34, n. 12, p. 1–11, 2020.

LE, H. A. et al. Photocatalytic degradation of methylene blue by a combination of TiO 2anatase and coconut shell activated carbon. *Powder Technology*, v. 225, p. 167–175, 2012.

LE, P. T. et al. On the Degradation of Glyphosate by Photocatalysis Using TiO2/Biochar Composite Obtained from the Pyrolysis of Rice Husk. *Water*, v. 13, n. 3326, p. 1–19, 2021.

LEARY, R.; WESTWOOD, A. Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO2 photocatalysis. *Carbon*, v. 49, n. 3, p. 741–772, 2011a.

LEARY, R.; WESTWOOD, A. Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO2 photocatalysisCarbon, mar. 2011b. .

LEE, S. et al. Emission of bisphenol analogues including bisphenol A and bisphenol F from wastewater treatment plants in Korea. *Chemosphere*, v. 119, p. 1000–1006, 1 jan. 2015.

LEI, H. J. et al. Occurrence, fate and mass loading of benzodiazepines and their transformation products in eleven wastewater treatment plants in Guangdong province, China. *Science of the Total Environment*, v. 755, 10 fev. 2021.

LEÓN, A. et al. FTIR and raman characterization of TiO2 nanoparticles coated with polyethylene glycol as carrier for 2-methoxyestradiol. *Applied Sciences (Switzerland)*, v. 7, n. 1, 2017.

LIN, X. et al. Carbon-doped mesoporous TiO2 film and its photocatalytic activity. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 142, n. 1, p. 276–281, 2011.

LINDQVIST, N.; TUHKANEN, T.; KRONBERG, L. Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters. *Water Research*, v. 39, n. 11, p. 2219–2228, 2005.

LINIC, S.; CHRISTOPHER, P.; INGRAM, D. B. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy. *Nature Materials*, v. 10, n. 12, p. 911–921, 2011.

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews*, v. 95, n. 3, p. 735–758, 1995.

LISOWSKI, P. et al. Dual Functionality of TiO2/Biochar Hybrid Materials: Photocatalytic Phenol Degradation in the Liquid Phase and Selective Oxidation of Methanol in the Gas Phase. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 5, n. 7, p. 6274–6287, 2017a.

LISOWSKI, P. et al. Dual Functionality of TiO2/Biochar Hybrid Materials: Photocatalytic Phenol Degradation in the Liquid Phase and Selective Oxidation of Methanol in the Gas Phase. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 5, n. 7, p. 6274–6287, 2017b.

LISOWSKI, P. et al. Design and Fabrication of TiO2/Lignocellulosic Carbon Materials: Relevance of Low-temperature Sonocrystallization to Photocatalysts Performance. *ChemCatChem*, v. 10, n. 16, p. 3469–3480, 2018a.

LISOWSKI, P. et al. Novel biomass-derived hybrid TiO2/carbon material using tar-derived secondary char to improve TiO2 bonding to carbon matrix. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 131, n. March, p. 35–41, 2018b.

LISOWSKI, P. et al. Novel biomass-derived hybrid TiO2/carbon material using tar-derived secondary char to improve TiO2 bonding to carbon matrix. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 131, n. March, p. 35–41, 2018c.

LIU, B. et al. Microwave-hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of biomass charcoal/TiO2 nanocomposites. *Journal of Saudi Chemical Society*, v. 22, n. 5, p. 509–518, 2018a.

LIU, B. et al. Microwave-hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of biomass charcoal/TiO2 nanocomposites. *Journal of Saudi Chemical Society*, v. 22, n. 5, p. 509–518, 2018b.

LIU, T. et al. *Technologies for removing pharmaceuticals and personal care products* (*PPCPs*) from aqueous solutions: Recent advances, performances, challenges and recommendations for improvementsJournal of Molecular LiquidsElsevier B.V., , 15 mar. 2023.

LIU, Y. et al. Low-temperature preparation and microwave photocatalytic activity study of TiO2-mounted activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, v. 142, n. 1–2, p. 208–215, 2 abr. 2007.

LLAMAS, M. I. et al. Hydrogeological, hydrodynamic and anthropogenic factors affecting the spread of pharmaceuticals and pesticides in water resources of the Granada plain (Spain). *Journal of Hydrology*, v. 610, 1 jul. 2022.

LOGANATHAN, P. et al. *Bisphenols in water: Occurrence, effects, and mitigation strategiesChemosphere*Elsevier Ltd, , 1 jul. 2023.

LÓPEZ-RAMÓN, M. V. et al. Removal of bisphenols A and S by adsorption on activated carbon clothes enhanced by the presence of bacteria. *Science of the Total Environment*, v. 669, p. 767–776, 15 jun. 2019.

LOURES, C. C. A. et al. Advanced Oxidative Degradation Processes: Fundamentals and Applications. *International Review of Chemical Engineering (IRECHE)*, v. 5, n. 2, p. 102, 2013.

LU, L. et al. A novel TiO2/biochar composite catalysts for photocatalytic degradation of methyl orange. *Chemosphere*, v. 222, p. 391–398, 2019a. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.132">https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.132</a>>.

LU, L. et al. A novel TiO2/biochar composite catalysts for photocatalytic degradation of methyl orange. *Chemosphere*, v. 222, p. 391–398, 2019b.

LUO, H. et al. Waste biomass-assisted synthesis of TiO2 and N/O-contained graphene-like biochar composites for enhanced adsorptive and photocatalytic performances. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 899, p. 163287, 2022a. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163287">https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163287</a>.

LUO, H. et al. Waste biomass-assisted synthesis of TiO2 and N/O-contained graphene-like biochar composites for enhanced adsorptive and photocatalytic performances. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 899, 5 abr. 2022b.

LUO, L. et al. A novel biotemplated synthesis of TiO2/wood charcoal composites for synergistic removal of bisphenol A by adsorption and photocatalytic degradation. *Chemical Engineering Journal*, v. 262, p. 1275–1283, 2015a. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.10.087">http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.10.087</a>>.

LUO, L. et al. A novel biotemplated synthesis of TiO2/wood charcoal composites for synergistic removal of bisphenol A by adsorption and photocatalytic degradation. *Chemical Engineering Journal*, v. 262, p. 1275–1283, 2015b.

LUO, Y. et al. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatmentScience of the Total EnvironmentElsevier B.V., , 1 mar. 2014.

MAJUMDER, A.; BHATNAGAR, A.; KUMAR GUPTA, A. Simultaneous removal of sulfamethoxazole, 17β-estradiol, and carbamazepine from hospital wastewater using a combination of a continuous constructed wetland-based system followed by photocatalytic reactor. *Chemical Engineering Journal*, v. 466, 15 jun. 2023.

MAKHADO, E. et al. Development of a ghatti gum/poly (acrylic acid)/TiO2 hydrogel nanocomposite for malachite green adsorption from aqueous media: Statistical optimization using response surface methodology. *Chemosphere*, v. 306, 1 nov. 2022.

MATOS, J. Eco-Friendly Heterogeneous Photocatalysis on Biochar-Based Materials under Solar Irradiation. *Topics in Catalysis*, v. 59, n. 2–4, p. 394–402, 2016a.

MATOS, J. Eco-Friendly Heterogeneous Photocatalysis on Biochar-Based Materials under Solar Irradiation. *Topics in Catalysis*, v. 59, n. 2–4, p. 394–402, 2016b.

MCCABE, W.,; SMITH, J.; HARRIOTT, P. *Unit operations of chemical engineering*. 7th ed. ed. [s.l: s.n.]

MD SALIM, R.; ASIK, J.; SARJADI, M. S. Chemical functional groups of extractives, cellulose and lignin extracted from native Leucaena leucocephala bark. *Wood Science and Technology*, v. 55, n. 2, p. 295–313, 1 mar. 2021.

MENDIOLA-ALVAREZ, S. Y. et al. A novel P-doped Fe 2 O 3 -TiO 2 mixed oxide: Synthesis, characterization and photocatalytic activity under visible radiation. *Catalysis Today*, v. 328, n. July 2018, p. 91–98, 2019.

MESTRE, A. S.; CARVALHO, A. P. Photocatalytic Degradation of Pharmaceuticals Wastewater. *Molecules*, v. 24, p. 3702, 2019.

MIAN, M. M.; LIU, G. Recent progress in biochar-supported photocatalysts: Synthesis, role of biochar, and applications. *RSC Advances*, v. 8, n. 26, p. 14237–14248, 2018.

MIAN, M. M.; LIU, G. Sewage sludge-derived TiO2/Fe/Fe3C-biochar composite as an efficient heterogeneous catalyst for degradation of methylene blue. *Chemosphere*, v. 215, p. 101–114, 2019.

MIARALIPOUR, S. et al. TiO2/porous adsorbents: Recent advances and novel applications. *Journal of Hazardous Materials*, v. 341, p. 404–423, 2018.

MINH, T. Do et al. Biochar based catalysts for the abatement of emerging pollutants : A review. *Chemical Engineering Journal*, v. 394, n. March, p. 124856, 2020a.

MINH, T. Do et al. Biochar based catalysts for the abatement of emerging pollutants : A review. *Chemical Engineering Journal*, v. 394, n. March, p. 124856, 2020b. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124856">https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124856</a>>.

MIRZAEI, A. et al. Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds from water by zinc oxide-based photocatalytic degradation : A review. *Sustainable Cities and Society*, v. 27, p. 407–418, 2016. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.scs.2016.08.004">http://dx.doi.org/10.1016/j.scs.2016.08.004</a>>.

MIRZAEI, A.; LEONARDI, S. G.; NERI, G. Detection of hazardous volatile organic compounds (VOCs) by metal oxide nanostructures-based gas sensors: A reviewCeramics InternationalElsevier Ltd, , 1 nov. 2016.

MISHRA, R. K. et al. Emerging pollutants of severe environmental concern in water and wastewater: A comprehensive review on current developments and future research. *Water-Energy Nexus*, v. 6, p. 74–95, dez. 2023.

MOELLMANN, J. et al. A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO 2 modifications. *Journal of Physics Condensed Matter*, v. 24, n. 42, 2012.

MOHAN, D. et al. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent - A critical review. *Bioresource Technology*, v. 160, p. 191–202, 2014. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.120">http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.120</a>>.

MOHANTY, P. et al. Evaluation of the physiochemical development of biochars obtained from pyrolysis of wheat straw, timothy grass and pinewood: Effects of heating rate. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 104, p. 485–493, 2013.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatóriosQuimica NovaSociedade Brasileira de Quimica, 1 set. 2017. .

MONTE BLANCO, S. P. D. et al. Kinetic, equilibrium and thermodynamic phenomenological modeling of reactive dye adsorption onto polymeric adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, v. 307, p. 466–475, 1 jan. 2017.

MU, Y.; MA, H. NaOH-modified mesoporous biochar derived from tea residue for methylene Blue and Orange II removal. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 167, p. 129–140, 2021.

NALDONI, A. et al. Porous TiO2 microspheres with tunable properties for photocatalytic air purification. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 20, n. 1, p. 445–451, 2013.

NASCIMENTO, B. F. et al. Synthesis and application of ferromagnetic graphene oxide nanocomposite as an effective adsorbent for Clonazepam: Batch experiments, modeling, regeneration, and phytotoxicity. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 10, n. 5, 1 out. 2022.

NASCIMENTO, R. F. do. *Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na remoção de poluentes de efluentes aquosos.* 1. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NASCIMENTO, R. F. et al. Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. [s.l: s.n.].

NEMIWAL, M.; ZHANG, T. C.; KUMAR, D. Recent progress in g-C3N4, TiO2 and ZnO based photocatalysts for dye degradation: Strategies to improve photocatalytic activity. *Science of the Total Environment*, v. 767, p. 144896, 2021. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144896">https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144896</a>>.

NGHIEM, L. D.; SCHÄFER, A. I.; ELIMELECH, M. Pharmaceutical retention mechanisms by nanofiltration membranes. *Environmental Science and Technology*, v. 39, n. 19, p. 7698–7705, 1 out. 2005.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis and its environmental applications. *Quimica Nova*, v. 21, n. 1, p. 69–72, 1998.

NZERIBE, B. N. et al. Physico-Chemical Processes for the Treatment of Per- And Polyfluoroalkyl Substances (PFAS): A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 49, n. 10, p. 866–915, 19 maio 2019.

OLADOYE, P. O. et al. *Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewaterResults in Engineering*Elsevier B.V., 1 dez. 2022.

OLIVEIRA, C. C. de. Universidade do Estado do Rio de Janeiro Deivisson Lopes Cunha Medicamentos psicoativos em matrizes aquosas : ocorrência e remoção pela fotocatálise mediada por TiO 2 e compósito TiO 2 / carvão ativado Rio de Janeiro. 2012. 2012.

OMRI, A.; BENZINA, M. Influence of the origin of carbon support on the structure and properties of TiO2 nanoparticles prepared by dip coating method. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 12, n. 8, p. 2926–2936, 1 dez. 2019.

OMRI, A.; BENZINA, M. CHARACTERIZATION OF ACTIVATED CARBON PREPARED FROM A NEW RAW LIGNOCELLULOSIC MATERIAL: ZIZIPHUS SPINA-CHRISTI SEEDS. [s.l: s.n.].

OTURAN, M. A.; AARON, J. J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 44, n. 23, p. 2577–2641, 2014.

PACHECO FERREIRA, A. Environmental Investigation of Psychiatric Pharmaceuticals: Guandu River, Rio De Janeiro State, Southeast BrazilJournal of Chemical Health Risks. [s.l: s.n.].

PANG, Q. H. et al. Porous Bamboo Charcoal/TiO2 Nanocomposites: Preparation and Photocatalytic Property. *Wuji Cailiao Xuebao/Journal of Inorganic Materials*, v. 34, n. 2, p. 219–224, 2019.

PANG, Y. L. et al. A state-of-the-art review on biowaste derived chitosan biomaterials for biosorption of organic dyes: Parameter studies, kinetics, isotherms and thermodynamicsPolymersMDPI, 1 set. 2021.

PARSONS, S.; WILLIAMS, M. Introduction. *Advanced Oxidation Processes for Water ans Wastewater Treatment*, p. 1–6, 2004.

PASTRE, M. M. G.; CUNHA, D. L.; MARQUES, M. Design of biomass-based composite photocatalysts for wastewater treatment: a review over the past decade and future

prospectsEnvironmental Science and Pollution ResearchSpringer Science and Business Media Deutschland GmbH, , 1 jan. 2023.

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

PAZ, Y. Composite titanium dioxide photocatalysts and the "adsorb & shuttle" approach: A review. *Solid State Phenomena*, v. 162, p. 135–162, 2010.

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

PEÑAS-GARZÓN, M. et al. Effect of activating agent on the properties of TiO 2 /activated carbon heterostructures for solar photocatalytic degradation of acetaminophen. *Materials*, v. 12, n. 3, 2019.

PENG, X. et al. Facile fabrication of hollow biochar carbon-doped TiO2/CuO composites for the photocatalytic degradation of ammonia nitrogen from aqueous solution. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 770, p. 1055–1063, 2019a. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.207">https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.207</a>>.

PENG, X. et al. Facile fabrication of hollow biochar carbon-doped TiO2/CuO composites for the photocatalytic degradation of ammonia nitrogen from aqueous solution. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 770, p. 1055–1063, 2019b.

PERA-TITUS, M. et al. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 47, n. 4, p. 219–256, 2004.

PERUMAL, S. et al. *Synthesis and characterization studies of nano TiO2 prepared via sol gel methodIJRET: International Journal of Research in Engineering and Technology*. [s.l: s.n.]. Disponível em: <a href="http://www.ijret.org">http://www.ijret.org</a>>.

PONTIUS, F. Regulation of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) in drinking water: A comprehensive reviewWater (Switzerland)MDPI AG, , 1 out. 2019.

PRASSE, C. et al. Spoilt for choice: A critical review on the chemical and biological assessment of current wastewater treatment technologiesWater ResearchElsevier Ltd, , 15 dez. 2015.

PROCESS, R. TiO 2 Photocatalysis : A Historical Overview and Future Prospects. 2005.

PURI, M.; GANDHI, K.; KUMAR, M. S. Emerging environmental contaminants: A global perspective on policies and regulationsJournal of Environmental ManagementAcademic Press, , 15 abr. 2023.

PUZIY, A. et al. S ynthetic carbons activated with phosphoric acid I. Surface chemistry and ion binding propertiesCarbon. [s.l: s.n.].

QAMBRANI, N. A. et al. Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 79, n. May, p. 255–273, 2017.

QU, L. et al. Risk analysis of heavy metal concentration in surface waters across the ruralurban interface of the Wen-Rui Tang River, China. *Environmental Pollution*, v. 237, p. 639– 649, 2018.

QUARTA, A. et al. A sustainable multi-function biomorphic material for pollution remediation or UV absorption: Aerosol assisted preparation of highly porous ZnO-based materials from cork templates. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 2, p. 102936, 2019a.

QUARTA, A. et al. A sustainable multi-function biomorphic material for pollution remediation or UV absorption: Aerosol assisted preparation of highly porous ZnO-based materials from cork templates. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 2, 2019b.

RAHIM, A. R. et al. Promising Low-cost Adsorbent from Desiccated Coconut Waste for Removal of Congo Red Dye from Aqueous Solution. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 232, n. 9, 1 set. 2021.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation, University of Illionis: Chicago. 2004.

RIBANI, M. et al. VALIDAÇÃO EM MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS E ELETROFORÉTICOSQuim. Nova. [s.l: s.n.].

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos. *Editora Caritas*, p. 358, 2014.

ROSSITER, O. et al. AVALIAÇÃO DO PROCESSO ADSORTIVO UTILIZANDO MESOCARPO DE COCO VERDE PARA REMOÇÃO DO CORANTE CINZA REATIVO BF-2RQuim. Nova. [s.1: s.n.].

ROUT, T. et al. Exhaustive study of products obtained from coconut shell pyrolysis. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, n. 3, p. 3696–3705, 1 set. 2016.

SACHDEVA, D.; SINGH, A.; AGRAWAL, V. V. Electrochemical Detection of Anti-anxiety Drug Clonazepam Using Electrophoretically Deposited Gold Nanoparticles. *Mapan - Journal of Metrology Society of India*, v. 36, n. 3, p. 639–649, 1 set. 2021.

SAMSUDIN, E. M. et al. Synergetic effects in novel hydrogenated F-doped TiO 2 photocatalysts. *Applied Surface Science*, v. 370, p. 380–393, 2016.

SANTOS, R. K. S. et al. Euterpe oleracea-based biochar for clonazepam adsorption: synthesis, characterization, adsorption properties, and toxicity assays. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 30, n. 18, p. 52485–52497, 1 abr. 2023.

SARTI JIMENEZ, R.; DAL BOSCO E WAGNER, S. M.; CARVALHO, A. *REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE EFLUENTES AQUOSOS PELA ZEÓLITA NATURAL*  ESCOLECITA-INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DO pH NA ADSORÇÃO EM SISTEMAS MONOELEMENTARESQuim. Nova. [s.l: s.n.].

SASANI GHAMSARI, M.; BAHRAMIAN, A. R. High transparent sol-gel derived nanostructured TiO2 thin film. *Materials Letters*, v. 62, n. 3, p. 361–364, 15 fev. 2008.

SCARPELLI, F. et al. Mesoporous TiO2 Thin Films: State of the Art. *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*, 2018.

SCHNEIDER, J. et al. Understanding TiO 2 Photocatalysis : Mechanisms and Materials. 2014.

SHAYESTEH, T. H. et al. Application of chemometrics in determination of the acid dissociation constants (pKa) of several benzodiazepine derivatives as poorly soluble drugs in the presence of ionic surfactants. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. 69, p. 44–50, 10 mar. 2015.

SILVESTRI, S. et al. TiO 2 supported on Salvinia molesta biochar for heterogeneous photocatalytic degradation of Acid Orange 7 dye. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 1, p. 102879, 2019a. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102879">https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102879</a>>.

SILVESTRI, S. et al. TiO 2 supported on Salvinia molesta biochar for heterogeneous photocatalytic degradation of Acid Orange 7 dye. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 1, p. 102879, 2019b.

SILVESTRI, S. et al. Preparation of TiO2 supported on MDF biochar for simultaneous removal of methylene blue by adsorption and photocatalysis. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 95, n. 10, p. 2723–2729, 2020a.

SILVESTRI, S. et al. Preparation of TiO2 supported on MDF biochar for simultaneous removal of methylene blue by adsorption and photocatalysis. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 95, n. 10, p. 2723–2729, 2020b.

SNOEYINK, V. Adsorption of organic compounds. Em: MC GRAW HILL (Ed.). *Water Quality and Treatment: a Handbook of Community Water Supplies*. [s.l: s.n.]p. 781–867.

SONG, C. et al. Sequential combined adsorption and solid-phase photocatalysis to remove aqueous organic pollutants by H3PO4-modified TiO2 nanoparticles anchored on biochar. *Journal of Water Process Engineering*, v. 45, n. December 2021, p. 102467, 2022a. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102467">https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102467</a>.

SONG, C. et al. Sequential combined adsorption and solid-phase photocatalysis to remove aqueous organic pollutants by H3PO4-modified TiO2 nanoparticles anchored on biochar. *Journal of Water Process Engineering*, v. 45, 1 fev. 2022b.

SONG, S. et al. Preparation of a titanium dioxide photocatalyst codoped with cerium and iodine and its performance in the degradation of oxalic acid. *Chemosphere*, v. 73, n. 9, p. 1401–1406, 2008.

SOUZA-CHAVES, B. M. de et al. Advanced electrochemical oxidation applied to benzodiazepine and carbamazepine removal: Aqueous matrix effects and neurotoxicity

assessments employing rat hippocampus neuronal activity. *Journal of Water Process Engineering*, v. 49, 1 out. 2022.

SRIVATSAV, P. et al. *Biochar as an eco-friendly and economical adsorbent for the removal of colorants (Dyes) from aqueous environment: A reviewWater (Switzerland)*MDPI AG, , 1 dez. 2020.

STARLING, M. C. V. M.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. *Journal of Hazardous Materials*, p. 17–36, 15 jun. 2019.

STAROSUD, A. et al. *Development of new photo-catalytic methods and reactors for waste water treatment*. [s.l.] Elsevier Science B.V., 1999. v. 122

SÜHNHOLZ, S. et al. Evidence of heterogeneous degradation of PFOA by activated persulfate – FeS as adsorber and activator. *Chemical Engineering Journal*, v. 423, 1 nov. 2021.

SUN, B.; VORONTSOV, A. V.; SMIRNIOTIS, P. G. Role of platinum deposited on TiO2 in phenol photocatalytic oxidation. *Langmuir*, v. 19, n. 8, p. 3151–3156, 2003.

TAN, G. et al. Sorption of mercury (II) and atrazine by biochar, modified biochars and biochar based activated carbon in aqueous solution. *Bioresource Technology*, v. 211, n. Ii, p. 727–735, 2016a. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.147">http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.147</a>>.

TAN, X. et al. Biochar-based nano-composites for the decontamination of wastewater: A review. *BIORESOURCE TECHNOLOGY*, v. 212, p. 318–333, 2016b. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.04.093">http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.04.093</a>>.

THOMMES, M. 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, 1 out. 2015.

TSENG, R. L.; WU, F. C.; JUANG, R. S. Characteristics and applications of the Lagergren's first-order equation for adsorption kinetics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 41, n. 6, p. 661–669, nov. 2010.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (U.S. EPA) & SYRACUSE RESEARCH CORP. Estimation Program Interface SuiteTM. . *Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency.*, 2012.

VATS, S., S. S., M. N., S. S., M. B., Y. S., C. R., Advances in dye contamination: health hazards, biodegradation, and bioremediation. Em: *Biological Approaches to Controlling Pollutants*. [s.l.] Woodhead Publishing, 2022. p. 139–162.

VIANNA, M. T. G. Remoção de ortofosfatos de água e de esgoto com adsorvente produzido a partir de exoesqueleto de coral-sol: Equilíbrio, cinética, termodinâmica e otimização de processoDissertação (Mestrado)Universidade do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia, 2015. VIDYASAGAR, D. et al. 2D/2D Wg-C3N4/g-C3N4 composite as "Adsorb and Shuttle" model photocatalyst for pollution mitigation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 370, p. 117–126, 1 fev. 2019.

VINAYAGAM, M. et al. Photocatalytic degradation of orange G dye using ZnO/biomass activated carbon nanocomposite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 3, p. 3726–3734, 2018.

WALSH, K. et al. Equilibrium data and its analysis with the Freundlich model in the adsorption of arsenic(V) on granular ferric hydroxide. *Separation and Purification Technology*, v. 243, 15 jul. 2020.

WANG, B. et al. Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of Bamboo charcoal/TiO2 composites using four sizes powder. *Materials*, v. 11, n. 5, 2018a.

WANG, S. et al. Carboxymethyl cellulose stabilized ZnO/biochar nanocomposites: Enhanced adsorption and inhibited photocatalytic degradation of methylene blue. *Chemosphere*, v. 197, p. 20–25, 2018b.

WARNER, K.; NELSEN, T. AOCS Collaborative Study on Sensory and Volatile Compound Analyses of Vegetable Oils. [s.l: s.n.].

WEBMD, C. WebMD, Carbamazepine - Uses, side effects, and more, 2021, https:// www.webmd.com/drugs/2/drug-1493-5/carbamazepine-oral/carbamazepineoral/ details.

WU, F. et al. Enhanced photocatalytic degradation and adsorption of methylene blue via TiO 2 nanocrystals supported on graphene-like bamboo charcoal. *Applied Surface Science*, v. 358, p. 425–435, 2015.

YAGUB, M. T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A reviewAdvances in Colloid and Interface ScienceElsevier, , 2014.

YANG, L.; WEI-PING, L.; ZHANG-HUAI, S. Influence of KOH modification on TiO2 structure and Au/TiO2 catalyst activity in CO oxidation. *JOURNAL OF FUEL CHEMISTRY AND TECHNOLOGY*, v. 39, n. 1, p. 47–53, 2011.

YANG, X. et al. Study on the long-term effects of DOM on the adsorption of BPS by biochar. *Chemosphere*, v. 242, 1 mar. 2020.

YAO, B. et al. Sustainable biochar/MgFe2O4 adsorbent for levofloxacin removal: Adsorption performances and mechanisms. *Bioresource Technology*, v. 340, 1 nov. 2021.

YIN, S. et al. Preparation of visible light-activated titania photocatalyst by mechanochemical method. *Chemistry Letters*, v. 32, n. 4, p. 358–359, 2003.

YU, F. et al. ZnO/biochar nanocomposites via solvent free ball milling for enhanced adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue. *Journal of Hazardous Materials*, v. 415, 5 ago. 2021.

ZANGO, Z. U. et al. A review on superior advanced oxidation and photocatalytic degradation techniques for perfluorooctanoic acid (PFOA) elimination from wastewater. *Environmental Research*, v. 221, 15 mar. 2023.

ZHANG, G. et al. Tubular structure TiO2/C/TiO2 hybrid derived from the waste of the fluff of chinar tree. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 737, p. 774–789, 2018a.

ZHANG, H. et al. P25-graphene composite as a high performance photocatalyst. *ACS Nano*, v. 4, n. 1, p. 380–386, 26 jan. 2010.

ZHANG, H. et al. TiO2 supported on reed straw biochar as an adsorptive and photocatalytic composite for the efficient degradation of sulfamethoxazole in aqueous matrices. *Chemosphere*, v. 185, p. 351–360, 2017.

ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. Phase transformation of nanocrystalline anatase-to-rutile via combined interface and surface nucleation. *Journal of Materials Research*, v. 15, n. 2, p. 437–448, 2000.

ZHANG, L. L. et al. Dimension induced intrinsic physio-electrical effects of nanostructured TiO2 on its antibacterial properties. *Chemical Engineering Journal*, v. 334, n. November 2017, p. 1309–1315, 2018b.

ZHANG, S.; LU, X. Treatment of wastewater containing Reactive Brilliant Blue KN-R using TiO2/BC composite as heterogeneous photocatalyst and adsorbent. *Chemosphere*, v. 206, p. 777–783, 2018a.

ZHANG, S.; LU, X. Treatment of wastewater containing Reactive Brilliant Blue KN-R using TiO2/BC composite as heterogeneous photocatalyst and adsorbent. *Chemosphere*, v. 206, p. 777–783, 2018b. Disponível em: <a href="https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.073">https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.073</a>>.

ZHANG, W. et al. TiO2 supported on bamboo charcoal for H2O 2-assisted pollutant degradation under solar light. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 17, p. 124–128, 2014. Disponível em: <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2013.08.014">http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2013.08.014</a>>.

ZHANG, X.; LEI, L. Effect of preparation methods on the structure and catalytic performance of TiO2/AC photocatalysts. *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, n. 1–2, p. 827–833, 2008.

ZHANG, Y.; GEISSEN, S. U.; GAL, C. Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodiesChemosphere, nov. 2008.

ZHOU, H. et al. Formation of grid-like mesoporous titania film via structural transformation and its surface superhydrophilicity conversion. *Surface and Coatings Technology*, v. 207, p. 34–41, 2012.

APÊNDICE A – Premiação obtida durante o período da tese.



APÊNDICE B – Publicações geradas no período, associadas à presente tese

#### Artigo publicado em periódico indexado:

**I. PASTRE, M. M. G.;** CUNHA, D. L.; MARQUES, M. Design of biomass-based composite photocatalysts for wastewater treatment: a review over the past decade and future prospects. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 30, p. 9103-9126, 2023.

### Manuscrito submetido em periódico indexado

**PASTRE, M. M. G.;** CUNHA, D. L.; KUZNETSOV, A.; ARCHANJO, B. S.; MARQUES, M. Optimization of Methylene Blue removal from aqueous media by photocatalysis and adsorption processes using coconut biomass-based composite photocatalysts. (**Submitted**).

### Artigos publicados em anais de congressos internacionais:

**II. PASTRE, M. M. G.;** CUNHA, D. L.; MARQUES, M. Recent progress on fabrication of ZnO/biomass composite for the abatement of organic pollutants in water/wastewater treatment. In: Linnaeus Eco-Tech 2020: **The 12th International Conference on Establishment of**  **Cooperation between Companies and Institutions in the Nordic Countries, the Baltic Sea Region and the World. Proceedings of Linnaeus Eco-Tech 2020**. Kalmar, v. 1. p. 1-8.

Artigo publicado em anais de congressos nacionais:

III. Cunha, D.L.; Pastre M.M.G.; Silva, R. C.; Marques, M. Fotodegradação do hormônio 17alfa etinilestradiol (EE2) com uso do reator solar tipo CPC em escala piloto. In: 30° Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2019, Natal. Anais do 30° Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2019.

IV. Cunha, D.L.; Pastre M.M.G.; Marques, M. Síntese de compósitos à base de TiO<sub>2</sub>/biocarvões para remoção de corante em água. In: 23° Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ, 2021, Gramado.

Publicações geradas no período de execução da tese

#### Artigo publicado em anais de congressos nacionais

Cunha, D.L.; **Pastre M.M.G**.; Silva, R. C.; Marques, M. Fotodegradação do hormônio 17-alfa etinilestradiol (EE2) com uso do reator solar tipo CPC em escala piloto. In: 30° Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2019, Natal. Anais do 30° Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2019.

**APÊNDICE D** - Alguns dos cromatogramas gerados nas análises de cromatografia em fase líquida (UPLC-MS/MS).



