



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

VANESSA DE OLIVEIRA MARQUES CAVALCANTI

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS CATALÍTICOS À BASE DE PIRITA COM  
ÓXIDO DE GRAFENO E ÓXIDO DE ZINCO PARA A DEGRADAÇÃO DE  
CONTAMINANTES ORGÂNICOS EM SOLUÇÃO AQUOSA E EFLUENTE  
SINTÉTICO**

Recife-PE  
2025

VANESSA DE OLIVEIRA MARQUES CAVALCANTI

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS CATALÍTICOS À BASE DE PIRITA COM  
ÓXIDO DE GRAFENO E ÓXIDO DE ZINCO PARA A DEGRADAÇÃO DE  
CONTAMINANTES ORGÂNICOS EM SOLUÇÃO AQUOSA E EFLUENTE  
SINTÉTICO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Mês/ano de ingresso:03/2021

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Linha de pesquisa: Reatores Químicos e Catálise

Orientador(es):Prof. Dr. Mauricio Alves da Motta Sobrinho  
Profa. Dra. Daniella Carla Napoleão

Recife-PE  
2025

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Cavalcanti, Vanessa de Oliveira Marques.

Desenvolvimento de materiais catalíticos à base de pirita com óxido de grafeno e óxido de zinco para a degradação de contaminantes orgânicos em solução aquosa e efluente sintético / Vanessa de Oliveira Marques Cavalcanti. - Recife, 2025.

156 f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2025.

Orientação: Mauricio Alves da Motta Sobrinho.

Coorientação: Daniella Carla Napoleão.

Inclui referências e apêndices.

1. Fármacos; 2. Fotodegradação; 3. POA; 4. Reúso catalítico; 5. Toxicidade. I. Motta Sobrinho, Mauricio Alves da. II. Napoleão, Daniella Carla. III. Título.

UFPE-Biblioteca Central

VANESSA DE OLIVEIRA MARQUES CAVALCANTI

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS CATALÍTICOS À BASE DE PIRITA COM  
ÓXIDO DE GRAFENO E ÓXIDO DE ZINCO PARA A DEGRADAÇÃO DE  
POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES EM SOLUÇÃO AQUOSA E EFLUENTE  
SINTÉTICO**

Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico de Tecnologia e Geociências, como requisito para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovado em: 28 / 07 / 2025.

**BANCA EXAMINADORA**

Participação por Videoconferência

---

Prof. Dr. Amaro Gomes Barreto Júnior (Examinador Externo)  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Participação por Videoconferência

---

Prof. Dr. Douglas do Nascimento Silva (Examinador Externo)  
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Participação por Videoconferência

---

Prof. Dr. Gilson Lima da Silva (Examinador Externo)  
Universidade Federal de Pernambuco

Participação por Videoconferência

---

Profa. Dra. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte (Examinadora Interna)  
Universidade Federal de Pernambuco

Participação por Videoconferência

---

Prof. Dr. Marcos Gomes Ghislandi (Examinador Interno)  
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Ao meu filho, Ravi Cavalcanti.

## AGRADECIMENTOS

À Deus, pela força e sabedoria concedidas para superar os desafios cotidianos e seguir em frente.

Aos meus pais, Rômulo e Zinha Cavalcanti, pelo amor incondicional, carinho e compreensão. Por cada incentivo, por todo o apoio e por sempre acreditarem em mim em todas as fases da minha vida.

Ao meu esposo, Danilo Oliveira, pela paciência, parceria e amor. Por ser meu maior incentivador e por me lembrar, todos os dias, de que tudo é possível.

Ao meu filho, Ravi Cavalcanti, que chegou iluminando a minha vida e trazendo um novo sentido à minha existência. Você foi e sempre será minha maior fonte de força, paz e amor.

À minha família, pela torcida constante e pela compreensão nos dias mais atarefados. Em especial, à minha sogra, Lúcia Lima, minha principal rede de apoio, cuja presença, cuidado e generosidade foram fundamentais em tantos momentos, permitindo-me seguir em frente com leveza e segurança. Pelo carinho e incentivo das minhas tias Ana Lúcia Melo, Edjane Melo, Cristiane Melo e Rita de Cássia Cavalcanti, que sempre torceram por mim com amor e entusiasmo.

À minha orientadora, Profa. Dra. Daniella Carla Napoleão, pela valiosa orientação, pela paciência, disponibilidade e acolhimento. Sou grata também pelos momentos de descontração durante todos esses anos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Maurício Motta, pela prontidão em responder às minhas solicitações ao longo de toda a pesquisa. Pela oportunidade de integrar seu grupo de pesquisa.

À Profa. Dra. Marta Duarte, pela oportunidade de integrar a equipe do LEAQ, pelos conselhos diários.

Às amigas que conquistei ao longo da minha trajetória, Ingrid Larissa, Fernanda Sobreira e Marina Silva, pelo apoio constante, pelos conselhos acolhedores, pelas parcerias sinceras e pelas risadas que tornaram essa caminhada muito mais leve. Sem dúvida, esses anos foram mais felizes com elas por perto.

À minha querida e antiga amiga Rayany Rocha, por compartilhar comigo tantas histórias, pelo sim generoso no início desta jornada, pelo acolhimento e parceria de sempre.

Aos meninos do laboratório, Alex Lucena, Marcos André, Gabriel Paiva e Lucas Lapa, pela convivência leve e divertida, pela parceria no dia a dia e por tornarem o ambiente mais alegre e colaborativo.

Aos alunos de Iniciação Científica com quem tive o privilégio de ensinar e, principalmente, aprender. Em especial, Cecília Sousa e Évanne Raíssa, cuja dedicação foi essencial para que cada etapa deste trabalho fosse conduzida e concluída da melhor forma possível.

Aos que já não estão mais no laboratório, mas que fizeram parte significativa desta jornada, deixo meu sincero agradecimento. Em especial, à Grazielle Nascimento, pelo acolhimento no início da minha trajetória, pela atenção, carinho e disponibilidade que marcaram o começo no LEAQ. À minha querida amiga Naiana Neves, que por tanto tempo compartilhou comigo os desafios do cotidiano. Com ela, tinha as conversas mais leves que aqueciam o coração. Agradeço também à Beatriz Ribeiro, pelo suporte constante.

Aos amigos do mestrado que estiveram ao meu lado nos primeiros, e tão desafiadores, anos dessa caminhada, com destaque para Carolina Aquino, Erica Dantas e Maryne Patricia cuja presença, apoio e amizade fizeram toda a diferença.

À Mayteny Lofiego, Karol Paiva, Tamires Ximenes, amigas de vida, que torcem por mim, se orgulham da minha jornada e celebram cada conquista. Obrigada por estarem sempre por perto.

Às equipes dos Laboratórios de Bioquímica de Proteínas (BioProt), de Tecnologia dos Aglomerados (LabTag), de Combustíveis (LAC), de Tecnologia Mineral (LTM), de Micro Reatores Aplicados à Indústria Química (MRAIQ) e Cenapesq (UFRPE) pelas análises de toxicidade e caracterização dos materiais.

À Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE) pela concessão da bolsa durante todo o curso.

À FACEPE / APQ0947-3.06/22.

## RESUMO

O acúmulo de contaminantes orgânicos nos corpos hídricos desafia os tratamentos convencionais de efluentes. Neste sentido, os POA se destacam como uma alternativa eficiente, devido à geração *in situ* de radicais altamente reativos capazes de degradar moléculas complexas. Assim, este estudo propôs sínteses de compostos catalíticos compostos por pirita e óxido de grafeno (POG) e pirita e óxido de zinco (PZnO1, PZnO2, PZnO3) visando à degradação da mistura de atenolol e propranolol em matriz aquosa e em efluente sintético. Os compostos catalíticos foram caracterizados pelas técnicas de FT-IR, DRX, MEV, EDS e DRS. Os resultados destas análises permitiram constatar que as metodologias empregadas na síntese foram apropriadas à aplicação proposta. Para os ensaios de degradação dos fármacos em solução aquosa (SA), avaliaram-se as radiações UV-C e *sunlight* associadas aos materiais catalíticos sintetizados. Ressalta-se que antes destes ensaios, foram realizados testes de adsorção, fotólise, fotoperoxidação e fotocatalise para investigar o efeito de cada processo na degradação dos contaminantes. Foi visto que os ensaios não apresentaram resultados significativos na degradação dos fármacos. Para os testes utilizando os materiais catalíticos em suspensão, foram selecionados os sistemas *sunlight*/PZnO1 e UV-C/PZnO2 por conduzirem às melhores degradações para os contaminantes em SA, sendo estes 88 e 95% para  $\lambda$  217 nm e 70 e 94% para  $\lambda$  281 nm, respectivamente. Feito isso, para estes sistemas, utilizou-se os materiais catalíticos suportados em celulose bacteriana (CB). Os resultados mostraram degradações de 84 e 88% e 94 e 100% para o *sunlight*/PZnO1 e UV-C/PZnO2, nesta ordem, para dois  $\lambda$  analisados. A cinética de degradação, para todos os sistemas, de uma forma geral, apresentou bom ajuste ao modelo cinético proposto por Chan e Chu, exceto para o  $\lambda$  de 281 nm ao fazer uso do sistema *sunlight*/PZnO1, o qual pode ser descrito pelo modelo proposto por Nichela et al. Dentre todos os sistemas avaliados, observou-se maior eficiência quando os materiais catalíticos foram empregados suportados. Por outro lado, quando estudado o reúso dos materiais catalíticos em 5 ciclos, os sistemas que empregaram os catalisadores em suspensão apresentaram maior eficiência. O efluente sintético (ES) contendo os fármacos foi a segunda matriz avaliada. Para tal, testou-se todos os sistemas selecionados, verificando-se uma maior eficiência dos sistemas utilizando radiação UV-C, sendo eles responsáveis por degradações de 63 e 88% para o UV-C/PZnO2 e 57 e 90% para o UV-C/CB-PZnO2 nos  $\lambda$  217 e 281 nm, respectivamente. Os dados experimentais, do estudo cinético nesta matriz, apresentaram bom ajuste aos modelos cinéticos anteriormente descritos. Diante da eficiência observada nesses sistemas, o estudo foi ampliado para abranger outros contaminantes: o fármaco enalapril, os corantes têxteis vermelho reativo e azul turquesa e os corantes alimentícios roxo açaí e amarelo crepúsculo, mais uma vez, os sistemas testados foram eficientes. Os ensaios de toxicidade foram realizados utilizando 2 tipos de organismos: sementes (agrião (*Barbarea verna*) e couve (*Brassica oleracea*)) e microcrustáceo (*Artemia Salina*) para as amostras antes e após tratamentos selecionados. De uma forma geral, as amostras tratadas não apresentaram toxicidade frente aos organismos testados, com exceção para a SA tratada com *sunlight*/CB-PZnO1 e o ES tratado com o UV-C/PZnO2, que apresentaram toxicidade. Assim, os catalisadores desenvolvidos demonstraram desempenho eficiente e características compatíveis com propostas de reaproveitamento e sustentabilidade. Seu potencial de aplicação em processos de degradação oxidativa reforça sua relevância para o tratamento de efluentes contaminados com compostos orgânicos recalcitrantes, contribuindo para o desenvolvimento de tecnologias ambientalmente mais seguras.

Palavras-chaves: Fármacos. Fotodegradação. POA. Reúso catalítico. Toxicidade.

## ABSTRACT

The accumulation of organic contaminants in water bodies challenges conventional treatment methods. In this context, Advanced Oxidation Processes (AOPs) stand out as an efficient alternative due to the in situ generation of highly reactive radicals capable of degrading complex molecules. Thus, this study proposed the synthesis of catalytic compounds composed of pyrite and graphene oxide (POG) and pyrite and zinc oxide (PZnO1, PZnO2, PZnO3), aiming at the degradation of a mixture of atenolol and propranolol in aqueous matrices and synthetic effluent. The catalytic compounds were characterized using FT-IR, XRD, SEM, EDS, and DRS techniques. The characterization results demonstrated that the synthesis methodologies employed were appropriate, producing materials with crystalline structures, functional groups, and morphology suitable for the proposed application. Photodegradation assays for the pharmaceuticals in aqueous solution (AS) evaluated UV-C and sunlight radiation associated with the synthesized catalytic compounds. Prior to these assays, adsorption, photolysis, photoperoxidation, and photocatalysis tests were conducted to investigate the effect of each process on contaminant degradation. These tests showed no significant degradation of the pharmaceuticals. For assays utilizing suspended catalytic compounds, the sunlight/PZnO1 and UV-C/PZnO2 systems were selected as they demonstrated the best degradation performances for contaminants in AS: 88% and 95% at 217 nm, and 70% and 94% at 281 nm, respectively. Subsequently, these catalytic compounds were immobilized onto bacterial cellulose (BC). The results showed degradation rates of 84% and 88% for sunlight/PZnO1 and 94% and 100% for UV-C/PZnO2, respectively, for the two analyzed wavelengths (217 and 281 nm). In general, the degradation kinetics for all systems showed good fits to the kinetic model proposed by Chan and Chu, except for 281 nm under the sunlight/PZnO1 system, which was better described by the model proposed by Nichela et al. Among all evaluated systems, higher efficiencies were observed when the catalytic compounds were supported. However, when studying the reuse of catalytic compounds over five cycles, systems employing suspended catalysts showed greater efficiency. The synthetic effluent (SE) containing the pharmaceuticals was the second evaluated matrix. All selected systems were tested, showing greater efficiency under UV-C radiation, achieving degradation rates of 63% and 88% for UV-C/PZnO2, and 57% and 90% for UV-C/BC-PZnO2 at 217 and 281 nm, respectively. Experimental data from the kinetic study of this matrix exhibited good fits to the previously mentioned kinetic models. Given the observed efficiencies in these systems, the study was expanded to include other contaminants: the pharmaceutical enalapril, textile dyes (Reactive Red and Turquoise Blue), and food dyes (Açaí Purple and Sunset Yellow). Once again, the tested systems proved efficient. Toxicity assays were conducted using two types of organisms: seeds (watercress (*Barbarea verna*) and cabbage (*Brassica oleracea*)) and microcrustacean (*Artemia salina*) for samples before and after selected treatments. In general, the treated samples did not exhibit toxicity toward the tested organisms, except for AS treated with sunlight/BC-PZnO1 and SE treated with UV-C/PZnO2, which showed toxicity. Thus, the developed catalysts demonstrated efficient performance and properties aligned with reuse and sustainability strategies. Their potential application in oxidative degradation processes underscores their relevance for treating effluents contaminated with recalcitrant organic compounds, contributing to the development of more environmentally safe technologies.

Keywords: Pharmaceuticals. Photodegradation. AOP. Catalyst reuse. Toxicity

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Estrutura molecular dos fármacos: (a) atenolol e (b) propranolol.....	29
Figura 2 -	Fluxograma das etapas envolvidas no tratamento da solução dos fármacos atenolol e propranolol em solução aquosa.....	57
Figura 3 -	Esquema experimental do tratamento dos fármacos utilizando foto-Fenton heterogêneo.....	58
Figura 4 -	Imagens dos materiais catalíticos POG, PZnO1, PZnO2 e PZnO3.....	67
Figura 5 -	Espectros de FT-IR da pirita (a), óxido de grafeno (OG) (b) e o material catalítico composto por pirita e óxido de grafeno (POG) (c).....	64
Figura 6 -	Difratogramas de raios-X da pirita sintetizada (a), óxido de grafeno (OG) (b), POG (c) e Padrão ICSD da pirita (12957).....	71
Figura 7 -	Imagens microscópicas de MEV do (a) OG, (b) Pirita e (c) POG, com ampliação 10000x e escala de 5µm.....	72
Figura 8 -	(a) Espectros de refletância difusa e (b) determinação do <i>band gap</i> óptico do material catalítico POG obtidos pela função de Kubelka–Munk.....	68
Figura 9 -	Espectros de FT-IR da pirita(a), ZnO (b), PZnO1 (c), PZnO2 (d) e PZnO3(e).....	75
Figura 10 -	Difratogramas da pirita sintetizada (a), ZnO (b), PZnO1 (c), PZnO2 (d), PZnO3 (e) e Padrões ICSD da pirita (12957) e ZnO (57450).....	77
Figura 11 -	Imagens microscópicas de MEV da (a) pirita, (b) ZnO, (c) ZnO1, (d) ZnO2 e (e) ZnO3, com ampliação 10000x e escala de 5µm.....	78
Figura 12 -	Espectros de refletância difusa (DRS) dos materiais catalíticos (a) PZnO1, (b) PZnO3 e (c) PZnO3.....	79
Figura 13 -	Dados tratados pelo método de Kulbeka-Munk para análise do band gap dos catalisadores: (a) PZnO1, (b) PZnO2 e (c) PZnO3.....	80
Figura 14 -	Espectros de varredura da (a) solução aquosa dos fármacos em mistura e individuais e (b) efluente sintético com e sem os fármacos em solução e os cromatogramas obtidos por CLAE/UV (c) Mistura aquosa com os fármacos e (d) efluente sintético com os fármacos.....	82
Figura 15 -	Resultados da degradação da mistura de fármacos atenolol e propranolol utilizando diferentes tipos de processos e radiações: <i>sunlight</i> e UV-C.....	84
Figura 16 -	Resultados da degradação da mistura de fármacos atenolol e propranolol utilizando foto-Fenton heterigêneo com as radiações <i>sunlight</i> e UV-C.....	85
Figura 17 -	Estudo da variação da concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> para degradação da mistura dos fármacos atenolol e propranolol: (a) <i>sunlight</i> /PZnO1 e (b) UV-C/PZnO2. Condições experimentais: V = 50 mL; [catalisador] = 1 g.L <sup>-1</sup> ; pH = 6; T = 29 ± 1 °C, p = 1 atm.....	86
Figura 18 -	Estudo da variação da concentração do catalisador para degradação da mistura dos fármacos atenolol e propranolol: (a) <i>sunlight</i> /PZnO1 e (b) UV-/PZnO2. Condições experimentais: V = 50 mL; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 100 mg.L <sup>-1</sup> ( <i>sunlight</i> ) e 80 mg.L <sup>-1</sup> (UV-C); pH= 6; T = 29 ± 1 °C, p = 1 atm.....	87
Figura 19 -	Imagens macroscópica da CB pura, CB-PZnO1 e CB-PZnO2.....	89

Figura 20 -	Espectros de FT-IR da (a) CB pura, (b) CB-PZnO1 e (c) CB-PZnO2.....	90
Figura 21 -	Verificação da melhor quantidade de CB utilizando os sistemas: CB-PZnO1/sunlight e CB-PZnO2/UV-C.....	91
Figura 22 -	Influência da concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na degradação dos fármacos atenolol e propranolol utilizando materiais catalíticos suportados em CB nos sistemas a) sunlight/CB-PZnO1 e b)UV-C/CB-PZnO2.....	92
Figura 23 -	Acompanhamento cinético da degradação dos fármacos atenolol e propranolol frente aos sistemas a) foto-Fenton/sunlight/PZnO1 e b)foto-Fenton/UV-C/PZnO2 (condições experimentais: V = 1000 mL; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 100 mg·L <sup>-1</sup> (sunlight) e 80 mg·L <sup>-1</sup> (UV-C); [catalisador] = 1 g·L <sup>-1</sup> ; pH = 6; T = 29 ± 1 °C, p = 1 atm) e c) foto-Fenton/sunlight/CB-PZnO1 e d)foto-Fenton/UV-C/CB-PZnO2 (condições experimentais: [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 100 mg·L <sup>-1</sup> (sunlight) e 80 mg·L <sup>-1</sup> (UV-C); pH = 6; T = 29 ± 1 °C, p = 1 atm).....	94
Figura 24 -	Cromatogramas da solução aquosa contendo os fármacos atenolol e propranolol antes e após o tratamento empregando os sistemas sunlight/PZnO1, UV-C/PZnO2, sunlight/CB-PZnO1 e UV-C/CB-PZnO2.....	98
Figura 25 -	Acompanhamento do consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> durante a degradação dos fármacos atenolol e propranolol utilizando os sistemas: a) Sunlight/PZnO1, b)UV-C/PZnO2, c) Sunlight/CB-PZnO1 e d)UV-C/CB-PZnO2.....	95
Figura 26 -	Monitoramento do reuso dos materiais catalíticos em suspensão a) <i>sunlight</i> /PZnO1, b) UV-C/PZnO2 e suportados c) sunlight /CB-PZnO1 e d) UV-C/CB-PZnO2.....	101
Figura 27 -	Difratogramas de raios X dos catalisadores antes e após o uso dos POA (a)PZnO1 e (b)PZnO2.....	102
Figura 28 -	Imagens de MEV dos materiais catalíticos obtidas com ampliação de 10.000× e escala de 5 μm: (a) PZnO1 antes do uso no POA; (b) PZnO1 após o uso no POA; (c) PZnO2 antes do uso no POA; (d) PZnO2 após o uso no POA.....	103
Figura 29 -	Influência da concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na degradação dos fármacos atenolol e propranolol em efluente sintético utilizando materiais catalíticos em suspensão no sistema UV-C/PZnO2.....	105
Figura 30 -	Influência da concentração de PZnO2 no desempenho do sistema UV-C/PZnO2 utilizando [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 120 mg·L <sup>-1</sup> .....	106
Figura 31 -	Influência da concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na degradação dos fármacos atenolol e propranolol em efluente sintético utilizando materiais catalíticos suportados em celulose bacteriana no sistema UV-C/CB-PZnO2.....	108
Figura 32 -	Acompanhamento cinético da degradação do efluente sintético utilizando aos sistemas a) UV-C/ PZnO2 e b) UV-C/CB-PZnO2. Condições experimentais: [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 120 e 160 mg·L <sup>-1</sup> ; V= 50 mL; [PZnO2] = 2 g·L <sup>-1</sup> pH = 6; T = 29 ± 1 °C, p = 1 atm.....	109
Figura 33 -	Análise cromatográfica dos fármacos atenolol e propranolol no efluente sintético nos tempos de estabilização dos sistemas UV-C/PZnO2 e UV-C/CB-PZnO2.....	111

Figura 34 - Acompanhamento do consumo de $H_2O_2$ durante a cinética de degradação dos fármacos em solução aquosa através dos sistemas: (a) UV-C/ PZnO <sub>2</sub> e (b) UV-C/CB-PZnO <sub>2</sub> .....	112
Figura 35 - Espectro das soluções aquosas de: (a) enalapril, (b) corantes têxteis sintéticos vermelho reativo 195 e azul turquesa aractive A&B e (c) corantes alimentícios roxo açai e amarelo crepúsculo com concentração de $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .....	118
Figura 36 - Avaliação da melhor $[H_2O_2]$ para o tratamento do (a) enalapril; (b) corantes têxteis sintéticos vermelho reativo 195 e azul turquesa aractive A&B e (c) corantes alimentícios roxo açai e amarelo crepúsculo.....	119
Figura 37 - Acompanhamento cinético da degradação dos contaminantes orgânicos e gráfico de resíduos dos dados experimentais frente aos modelos cinéticos de Chan; Chu (2003) e Nichela et al. (2010) para: (a) e (b) enalapril; (c) e (d) corantes têxteis sintéticos vermelho reativo 195 e azul turquesa aractive A&B e corantes alimentícios roxo açai e amarelo crepúsculo. Condições experimentais: $V = 1000\text{ mL}$ ; $[H_2O_2] = 40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (enalapril) e $60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (corantes têxteis e alimentícios); catalisador = $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; $\text{pH} = 6$ ; $T = 29 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ , $p = 1\text{ atm}$ .....	120

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Classificação dos processos oxidativos avançados quanto a fase reativa.....	32
Tabela 2 -	Estudos recentes sobre degradação de fármacos por POA utilizando pirita, ZnO e óxido de grafeno.....	43
Tabela 3 -	Estudos sobre degradação de diferentes contaminantes usando catalisadores heterogêneos.....	44
Tabela 4 -	Modelos cinéticos utilizados para prever o perfil de degradação de poluentes orgânicos persistentes utilizando POA.....	47
Tabela 5 -	Composição do efluente sintético.....	56
Tabela 6 -	Parâmetros dos modelos cinéticos propostos por Chan; Chu (2003) e Nichela <i>et al.</i> (2010) para o acompanhamento cinético da degradação da mistura dos fármacos atenolol e propranolol via POA.....	96
Tabela 7 -	Parâmetros dos modelos cinéticos propostos por Chan; Chu (2003) e Nichela <i>et al.</i> (2010) para o acompanhamento cinético da degradação da mistura dos fármacos atenolol e propranolol em efluente sintético utilizando os sistemas UV-C/PZnO <sub>2</sub> e UV-C/CB-PZnO <sub>2</sub> .....	110
Tabela 8 -	Avaliação da toxicidade por meio dos índices de crescimento relativo (ICR) e germinação (IG) de sementes de agrião e couve expostas a amostras tratadas por diferentes sistemas de POA.....	113
Tabela 9 -	Resultados dos ensaios de toxicidade utilizando <i>Artemia salina</i> expostas a soluções aquosas (SA) e efluentes sintéticos (ES) tratados por POA.....	116

## LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
[C]	Concentração do contaminante
[C <sub>0</sub> ]	Concentração inicial do contaminante
CB	Celulose bacteriana
CLAE	Cromatografia Líquida de alta eficiência
CN	Controle negativo
CV	Coefficiente de variação
C <sub>m</sub>	Valor médio das absorbâncias
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DDB	Diamante dopado com boro
DQO	Demanda química de oxigênio
DRX	Difração de raio X
<i>e<sup>-</sup></i>	elétrons
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
EF	Eletro-Fenton
ES	Efluente sintético
ETE	Estações de tratamentos de efluentes
FP	Fotoperoxidação
FT	Fotólise
FT-IR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
ICR	Índice de crescimento relativo
IG	Índice de germinação
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
OG	Óxido de grafeno
Pt	Ânodo de platina
POA	Processos oxidativos avançados

POG	Óxido de grafeno e pirita
PZnO	Pirita e óxido de zinco
POP	Poluentes orgânicos persistentes
PPCP	produtos de cuidados pessoais
r	Coefficiente de correlação
R <sup>2</sup>	Regressão linear
SA	Solução aquosa
SIF	Solução inicial dos fármacos
Sr <sup>2</sup>	Soma quadrática dos resíduos
STM	Solução de trabalho
UNESCO	Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura
UV/Vis	Espectrofotometria de absorção molecular na região ultravioleta/visível

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	19
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	23
2.1 QUALIDADE DA ÁGUA .....	23
2.2 CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA E OS IMPACTOS AMBIENTAIS.....	24
2.3 FÁRMACOS .....	25
<b>2.3.1 Ocorrência de fármacos no meio ambiente.....</b>	<b>27</b>
2.4 TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS .....	30
2.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS .....	31
<b>2.5.1 Processos oxidativos avançados heterogêneos .....</b>	<b>34</b>
<b>2.5.2 Catalisadores.....</b>	<b>35</b>
2.6 IMOBILIZAÇÃO DE CATALISADORES NANOMÉTRICOS.....	43
2.7 CINÉTICA .....	45
2.8 ANÁLISE DE TOXICIDADE .....	49
3 METODOLOGIA.....	51
3.1 MATERIAIS CATALÍTICOS .....	51
<b>3.1.1 Síntese do óxido de grafeno .....</b>	<b>51</b>
<b>3.1.2 Síntese da pirita .....</b>	<b>52</b>
<b>3.1.3 Síntese do catalisador misto composto por pirita com óxido de zinco.....</b>	<b>52</b>
<b>3.1.4 Síntese do catalisador misto composto por pirita e óxido de grafeno.....</b>	<b>52</b>
<b>3.1.5 Produção de hidrogéis de celulose bacteriana .....</b>	<b>53</b>
<b>3.1.6 Preparação de celulose bacteriana como suporte para os materiais catalíticos sintetizados .....</b>	<b>54</b>
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS CATALÍTICOS UTILIZADOS NOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS .....	54
3.3 SOLUÇÕES DE TRABALHO .....	55
<b>3.3.1 Métodos analíticos para quantificação dos fármacos.....</b>	<b>56</b>
3.4 APLICAÇÃO DOS MATERIAIS CATALÍTICOS EM SUSPENSÃO E SUPORTADOS NO TRATAMENTO DOS FÁRMACOS EM SOLUÇÃO AQUOSA .....	57
<b>3.4.1 Estudo de degradação dos fármacos em solução aquosa utilizando materiais catalíticos em suspensão.....</b>	<b>57</b>

<b>3.4.2 Estudo de degradação dos fármacos em solução aquosa utilizando materiais catalíticos suportados .....</b>	<b>59</b>
<b>3.4.3 Acompanhamentos cinéticos da degradação dos fármacos utilizando os catalisadores em suspensão e suportados .....</b>	<b>60</b>
<b>3.4.4 Acompanhamento do consumo de agente oxidante no tratamento da solução aquosa utilizando catalisadores em suspensão e suportados .....</b>	<b>61</b>
<b>3.4.5 Reúso de catalisadores em suspensão e suportados no tratamento dos fármacos em solução aquosa .....</b>	<b>61</b>
<b>3.5 APLICAÇÃO DOS MATERIAIS CATALÍTICOS EM SUSPENSÃO E SUPORTADOS NO TRATAMENTO DOS FÁRMACOS EM EFLUENTE SINTÉTICO .....</b>	<b>62</b>
<b>3.5.1 Estudo de degradação dos fármacos em efluente sintético utilizando materiais catalíticos em suspensão .....</b>	<b>62</b>
<b>3.5.2 Estudo de degradação dos fármacos em efluente sintético utilizando materiais catalíticos em suportados .....</b>	<b>63</b>
<b>3.5.3 Estudo cinético de degradação dos fármacos em efluente sintético com materiais catalíticos em suspensão e suportados em celulose bacteriana.....</b>	<b>64</b>
<b>3.5.4 Acompanhamento do consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na degradação dos fármacos em efluente sintético .....</b>	<b>64</b>
<b>3.6 TOXICIDADE .....</b>	<b>65</b>
<b>3.7 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO CATALÍTICO NO TRATAMENTO DE OUTROS CONTAMINANTES .....</b>	<b>66</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>67</b>
<b>4.1 MATERIAIS CATALÍTICOS .....</b>	<b>67</b>
<b>4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS CATALÍTICOS UTILIZADOS NOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS .....</b>	<b>68</b>
<b>4.2.1 Caracterização da pirita, do óxido de grafeno e do material catalítico composto por pirita e óxido de grafeno .....</b>	<b>68</b>
<b>4.2.2 Caracterização dos catalisadores mistos compostos por pirita e ZnO: PZnO1, PZnO2 e PZnO3 e seus precursores.....</b>	<b>74</b>
<b>4.3 SOLUÇÕES DE TRABALHO .....</b>	<b>81</b>
<b>4.4 APLICAÇÃO DOS MATERIAIS CATALÍTICOS EM SUSPENSÃO E SUPORTADOS NO TRATAMENTO DOS FÁRMACOS EM SOLUÇÃO AQUOSA .....</b>	<b>83</b>

<b>4.4.1 Estudo de degradação dos fármacos em solução aquosa utilizando materiais catalíticos em suspensão.....</b>	<b>83</b>
<b>4.4.2 Estudo de degradação dos fármacos em solução aquosa utilizando materiais catalíticos suportados .....</b>	<b>88</b>
<b>4.4.3 Acompanhamentos cinéticos da degradação dos fármacos utilizando os catalisadores em suspensão e suportados .....</b>	<b>93</b>
<b>4.4.4 Acompanhamento do consumo de agente oxidante no tratamento da solução aquosa utilizando catalisadores em suspensão e suportados .....</b>	<b>99</b>
<b>4.4.5 Reúso de catalisadores em suspensão e suportados no tratamento dos fármacos em solução aquosa .....</b>	<b>100</b>
<b>4.5 APLICAÇÃO DOS MATERIAIS CATALÍTICOS EM SUSPENSÃO E SUPORTADOS NO TRATAMENTO DOS FÁRMACOS EM EFLUENTE SINTÉTICO.....</b>	<b>104</b>
<b>4.5.1 Estudo de degradação dos fármacos em efluente sintético utilizando materiais catalíticos em suspensão.....</b>	<b>104</b>
<b>4.5.2 Estudo de degradação dos fármacos em efluente sintético utilizando materiais catalíticos em suportados .....</b>	<b>107</b>
<b>4.5.3 Estudo cinético de degradação dos fármacos em efluente sintético com materiais catalíticos em suspensão e suportados em celulose bacteriana.....</b>	<b>109</b>
<b>4.5.4 Acompanhamento do consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na degradação dos fármacos em efluente sintético.....</b>	<b>111</b>
<b>4.6 TOXICIDADE .....</b>	<b>113</b>
<b>4.7 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO CATALÍTICO NO TRATAMENTO DE OUTROS CONTAMINANTES.....</b>	<b>117</b>
<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>122</b>
<b>5.1 CONCLUSÃO.....</b>	<b>122</b>
<b>5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>123</b>
<b>5.3 ARTIGOS PUBLICADOS.....</b>	<b>124</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>125</b>
<b>APÊNDICE A – VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA DE QUANTIFICAÇÃO DOS FÁRMACOS UTILIZANDO ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NO ULTRAVIOLETA/VISÍVEL .....</b>	<b>145</b>
<b>APÊNDICE B – DESENHOS ESQUEMÁTICOS DOS REATORES DE BANCADA .....</b>	<b>149</b>
<b>APÊNDICE C – AJUSTE CINÉTICO COM NOVO TEMPO INICIAL .....</b>	<b>150</b>

APÊNDICE D – GRÁFICOS DE RESÍDUOS DOS DADOS EXPERIMENTAIS GERADOS PELOS MODELOS CINÉICOS NA DEGRADAÇÃO DOS FÁRMACOS EM SOLUÇÃO AQUOSA .....	151
APÊNDICE E – GRÁFICOS DE RESÍDUOS DOS DADOS EXPERIMENTAIS GERADOS PELOS MODELOS CINÉICOS NA DEGRDAÇÃO TRATAMENTO DOS FÁRMACOS NO EFLUENTE SINTÉTICO .....	153
APÊNDICE F – ARTIGO PUBLICADO .....	154

# 1 INTRODUÇÃO

Associado ao crescimento populacional, o avanço tecnológico tem impulsionado o aumento da expectativa de vida. Por outro lado, a recorrência de endemias e pandemias, e a intensificação dos cuidados com a saúde contribuem significativamente para a elevação do consumo de compostos como hormônios, pesticidas, produtos de higiene pessoal e fármacos (Zhang et al. 2024). Essa crescente demanda resulta na liberação contínua de micropoluentes no meio ambiente, muitos dos quais não são completamente removidos nos sistemas convencionais de tratamento, representando um desafio para a saúde pública e a sustentabilidade ambiental (Nodehi; Heikhi 2024; Souaf et al. 2025).

Desta forma, os Poluentes Orgânicos Persistentes (POP) são compostos químicos caracterizados por sua elevada estabilidade e resistência à degradação por processos químicos, biológicos e fotolíticos. Essa persistência ambiental permite que esses poluentes se dispersem e permaneçam no meio ambiente por tempo indeterminado. Em razão dos impactos causados à fauna e a flora, os POP têm sido motivo de preocupação em escala mundial (Souaf et al. 2025). Dentre os diversos POP, os compostos farmacêuticos vêm ganhando destaque devido à sua detecção recorrente em ambientes aquáticos. Diferentes classes de medicamentos, como antibióticos, anti-inflamatórios, anticonvulsivantes e hormônios, têm sido identificadas em águas superficiais e subterrâneas, sendo essa contaminação amplamente associada ao lançamento de efluentes domésticos, hospitalares e industriais sem tratamento adequado (Singh; Gupta; Samanata, 2024; Ahmadi et al. 2025).

Os produtos farmacêuticos são projetados para agregar valor à vida, sendo amplamente utilizados para tratamentos e prevenção de doenças. Todavia, não são completamente absorvidos pelos organismos dos seres vivos (Chen et al. 2019; Guo et al. 2020; Ahmadi et al. 2025). A introdução de compostos farmacêuticos no ambiente ocorre por múltiplas rotas, sendo a excreção humana uma das principais fontes de contaminação. Após a administração, uma fração considerável do fármaco, que pode variar entre 30 e 90%, é eliminada do organismo na forma inalterada ou como metabólitos ainda biologicamente ativos, principalmente por meio da urina e das fezes (Ahmadi et al. 2025; Miettinen; Khan, 2022). Esses resíduos alcançam as estações de tratamento de esgoto, que, na maioria dos casos, não possuem tecnologias suficientemente avançadas para promover sua remoção total, favorecendo a liberação desses contaminantes no ambiente aquático (Muambo et al. 2024; Wang et al. 2025).

Os betabloqueadores constituem uma classe de fármacos amplamente prescrita no tratamento de distúrbios cardiovasculares, como hipertensão arterial, arritmias e angina. Devido ao seu uso elevado, esses compostos têm sido detectados em ambientes aquáticos, levantando preocupações sobre seus possíveis efeitos tóxicos crônicos em organismos não-alvo. Esse cenário ressalta a importância de investigações detalhadas sobre sua ocorrência ambiental, comportamento no meio e impactos ecotoxicológicos (Yi et al. 2020). Desta forma, os betabloqueadores se destacam devido ao aumento significativo de pacientes com doenças cardiovasculares. Dentro desse grupo, o atenolol e o propranolol figuram como dois dos representantes mais frequentemente prescritos e estudados (Orta et al. 2019; Yang et al. 2019; Kovács et al. 2022; Savić et al. 2024).

A limitação das estações de tratamento de efluentes (ETE) convencionais (que fazem uso de processos físicos, químicos e biológicos), no que tange a eficiência de degradação, é preocupante. Estas unidades são projetadas para reduzir a carga de poluentes orgânicos, não tendo especificidade para a remoção de compostos persistentes como os fármacos (Zango et al. 2025; Espiñeira et al. 2025). Devido às limitações de cada processo, diferentes métodos de tratamento têm sido empregados para a remoção ou separação desses contaminantes, como a adsorção, os processos eletroquímicos e os processos oxidativos avançados (Chang et al. 2020; Yu et al. 2020; Shi et al. 2020; Khan et al. 2020; Kumar et al. 2021; Antela et al. 2024).

Dentre as alternativas citadas, os processos oxidativos avançados (POA) têm despertado especial atenção devido à capacidade de oxidação, rápida taxa de reação, alta eficiência e baixa seletividade. Consiste em um processo que envolve a produção de espécies reativas de oxigênio, como radical hidroxila, que são capazes de quebrar as moléculas dos poluentes convertendo-as em moléculas mais simples. Entre os diferentes tipos de POA, destaca-se o processo Fenton, no qual o  $\text{H}_2\text{O}_2$  é ativado na presença de íons ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ), gerando grandes quantidades de  $\cdot\text{OH}$ , espécie altamente reativa que ataca diretamente os contaminantes orgânicos, promovendo sua degradação. Apesar de suas vantagens, o método exige atenção quanto ao controle do pH, que deve ser mantido em faixa ideal para evitar a precipitação do ferro e a consequente perda de atividade catalítica. Outro desafio é a necessidade de etapas adicionais para a remoção do ferro residual da solução tratada, o que pode aumentar a complexidade do processo em aplicações em larga escala (Li et al. 2025).

Neste sentido, os processos heterogêneos têm se destacado por apresentar vantagens operacionais, como a possibilidade de recuperação eficiente do catalisador sólido após o tratamento. Isto permite seu reúso em múltiplos ciclos reacionais sem perda significativa de atividade catalítica. Além disso, os catalisadores heterogêneos geralmente exibem boa

estabilidade química e estrutural durante o processo, contribuindo para a durabilidade do sistema. Outro aspecto relevante é a maior flexibilidade quanto às condições operacionais, especialmente no que se refere ao pH da solução, uma vez que o processo pode ser efetivo em uma faixa de pH mais ampla (Gou et al. 2021; Scaria; Gopinath; Nidheesh, 2021).

Para esses processos, vários materiais têm sido utilizados como catalisadores para promover a degradação fotocatalítica de contaminantes. Entre as abordagens mais promissoras, destaca-se o uso de materiais híbridos, capazes de gerar novos sítios ativos ou favorecer reações que aumentam a eficiência do processo. A incorporação de óxidos metálicos nesses materiais tem se mostrado uma estratégia interessante, pois amplia a atuação do sistema sob radiação UV e visível, além de permitir a imobilização do catalisador em suportes adequados para aplicações heterogêneas (Luo et al. 2022; Kumari et al. 2023; Saleh; Taufik, 2019). Dentre os materiais utilizados em compósitos fotocatalíticos, o óxido de zinco (ZnO) se destaca pela sua eficácia e baixo custo (Manikanika; Chopra, 2021). Da mesma forma, estruturas baseadas em óxido de grafeno (GO) têm ganhado relevância devido à sua ampla área superficial, excelente condutividade e capacidade de atuar como suporte catalítico (Bhatia; Dhir; Ray, 2021). Além disso, a integração de minerais como a pirita ( $\text{FeS}_2$ ) nesses compósitos pode potencializar a atividade fotocatalítica das reações (Changotra; He; Dhir, 2022; Santana et al. 2023).

Assim, este trabalho tem como objetivo principal avaliar o tratamento de soluções aquosas e efluentes sintéticos contendo a mistura dos fármacos atenolol e propranolol, por meio da aplicação de POA utilizando materiais catalíticos sintetizados a partir da combinação de pirita com óxido de grafeno e pirita com óxido de zinco. Ao propor alternativas eficientes para a remoção de contaminantes orgânicos persistentes, este estudo busca contribuir com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) estabelecidos pela Organização das Nações Unidas (ONU), em especial: ODS 6 (água potável e saneamento), ODS 12 (consumo e produção responsáveis) e ODS 14 (vida na água). Dessa forma, o trabalho também estabelece como objetivos específicos:

- Sintetizar os materiais catalíticos e caracterizá-los por diferentes técnicas analíticas, confirmando estrutura, morfologia e grupos funcionais adequados;
- Determinar as melhores condições de degradação (concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , carga catalítica, fonte de radiação UV-C ou *sunlight*) para a mistura de betabloqueadores;
- Investigar o contributo da adsorção dos materiais catalíticos e dos processos de fotólise, fotoperoxidação e fotocatalise heterogênea;

- Aplicar os catalisadores sintetizados no tratamento dos fármacos em mistura;
- Imobilizar os catalisadores em membranas de celulose bacteriana e comparar a eficiência com os materiais em suspensão;
- Estudar a cinética de degradação dos fármacos e aplicar os dados experimentais a modelos disponíveis na literatura;
- Acompanhar o consumo de  $H_2O_2$  durante o processo de degradação;
- Avaliar a estabilidade e o desempenho dos materiais catalíticos ao longo de ciclos consecutivos de uso;
- Testar os melhores sistemas em matriz de efluente sintético, verificando eficiência e cinética do processo de degradação;
- Realizar ensaios de toxicidade com sementes de agrião e couve e com *Artemia salina* para amostras antes e após o tratamento, assegurando segurança ambiental dos efluentes tratados;
- Avaliar a aplicação do sistema com melhor desempenho para outros contaminantes orgânicos.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Durante muitos anos acreditou-se que a água seria um recurso infinito. Contudo, o uso indevido associado aos diferentes tipos de poluição tem reduzido a possibilidade deste bem ser usado para consumo de seres vivos. Assim, neste item estão descritos trabalhos que vêm avaliando a qualidade da água, sua contaminação por compostos como fármacos e soluções de tratamento empregando diferentes tipos de processos oxidativos avançados.

### 2.1 QUALIDADE DA ÁGUA

Apesar da aparente abundância de água em estado líquido na Terra, apenas uma pequena fração corresponde à água doce disponível para consumo humano. Sendo assim, sua contaminação é um dos principais desafios ambientais da atualidade, com impactos diretos e severos sobre a saúde pública, a biodiversidade aquática e a sustentabilidade desses recursos hídricos. Esse problema tem se agravado nas últimas décadas em razão do crescimento populacional, da urbanização desordenada e do aumento das atividades industriais e agropecuárias (Sheikhi et al. 2025). Estima-se que cerca de 2,2 bilhões de pessoas não tenham acesso à água potável, enquanto aproximadamente 4 bilhões enfrentam escassez severa desse recurso durante pelo menos um mês por ano. A disponibilidade de água em quantidade e qualidade adequadas é essencial para a saúde humana, para o desenvolvimento socioeconômico e para a manutenção dos ecossistemas, sendo um recurso natural insubstituível. Nesse contexto, o uso racional e a preservação da qualidade da água tornam-se imperativos frente aos desafios ambientais e à crescente demanda global (Loucks; Beek, 2017; Cogan et al. 2022; Salehi, 2022).

Diversos fatores têm contribuído para o agravamento da escassez de água em escala global, sendo os mais relevantes as mudanças climáticas, a má gestão dos recursos hídricos, o avanço desordenado do desenvolvimento humano e, principalmente, o crescimento populacional acelerado. Com o aumento da população, cresce também a demanda por bens de consumo, serviços e infraestrutura, o que resulta em maior geração de resíduos e emissão de poluentes. Esse cenário tem intensificado a poluição de corpos hídricos por diferentes tipos de contaminantes, comprometendo a disponibilidade e a qualidade da água, além de representar riscos crescentes ao meio ambiente e à saúde pública (Nguyen et al. 2020; Schlamovitz; Becker, 2021; Salehi, 2022; Ma et al. 2025).

Diante desse cenário, a redução da disponibilidade de recursos hídricos com qualidade adequada tem sido investigada por diversos pesquisadores (Mello et al. 2020; Saleh et al. 2021; Cogan et al. 2022). Um dos principais agravantes dessa problemática é o descarte inadequado de águas residuais, seja sem tratamento ou submetidas a processos ineficientes, o que compromete o equilíbrio dos ecossistemas e gera impactos ambientais significativos. Nessas condições, análises laboratoriais têm demonstrado a presença de diferentes tipos de poluentes orgânicos persistentes (POP), cuja detecção reforça a gravidade da contaminação e a urgência de estratégias mais eficazes de controle e tratamento (Pereira, 2020; Souaf et al. 2025).

## 2.2 CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA E OS IMPACTOS AMBIENTAIS

Poluentes orgânicos persistentes (POP) são substâncias químicas altamente tóxicas que representam sérios riscos ao meio ambiente e à saúde humana e animal. Sua elevada estabilidade química, baixa taxa de biodegradação e alta resistência à fotólise permitem que permaneçam no ambiente por longos períodos. Essas características favorecem sua bioacumulação e com isto a sua presença recorrente de POPs em ambientes aquáticos, frequentemente associada ao descarte inadequado de águas residuais, intensifica seu potencial de contaminação e dispersão. Como consequência, esses compostos podem ser encontrados em diversas matrizes ambientais e estão associados a efeitos adversos importantes, incluindo toxicidade aguda e crônica em seres humanos e em organismos aquáticos (Vakarelska et al. 2022; Imamvali et al. 2025).

Sabe-se que existem diferentes classificações sobre os tipos de poluição, onde a mais genérica engloba: a poluição biológica (marés vermelhas), poluição física (sólidos em suspensão) e a poluição química, sendo esta causada pelos compostos orgânicos produzidos pelas indústrias, agricultura, medicina e atividades humanas. Dentre os tipos mencionados, a poluição química é considerada mais grave e tem um impacto de maior alcance (Qiao; Xiong, 2021). Estes mesmos autores afirmam que embora a maioria dos POP apresentem-se em pequenas quantidades, seus efeitos cancerígenos e mutagênicos podem torná-los altamente perigosos. Além disto, estes compostos podem se deslocar através de várias vias/matrizes e atingir áreas extremamente remotas.

Desde a adoção da Convenção de Estocolmo pelo Programa das Nações Unidas, foi estabelecido um consenso global sobre os riscos ambientais e à saúde causados pelos POP. Essa convenção estabeleceu metas claras para que os países reduzam gradualmente a

liberação desses compostos no ambiente, visando, em longo prazo, sua completa eliminação (Qiao; Xiong, 2021; Sheriff; Debela; Mans-Davies, 2022; Wagner et al. 2021). Diante disso, reconheceu-se a necessidade urgente de controlar essas substâncias devido à sua persistência, toxicidade e capacidade de bioacumulação. Os POPs englobam uma ampla variedade de compostos, classificados em diferentes categorias, incluindo pesticidas, corantes, fármacos e subprodutos de processos industriais, como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), dioxinas, compostos fluorados, entre outros (Titchou et al. 2021; Souaf et al. 2025).

Quando absorvidos pelos organismos vivos, esses compostos tendem a se acumular nos tecidos, desencadeando uma série de efeitos adversos à saúde. Esses impactos podem comprometer diversos sistemas fisiológicos, incluindo o cardiovascular, neurológico, endócrino e imunológico. Entre os diversos compostos associados a esses efeitos, os fármacos se destacam como uma categoria de preocupação crescente, devido à sua ampla disseminação no ambiente e ao potencial de interferência em processos biológicos mesmo em baixas concentrações (Dapaah et al. 2022).

### 2.3 FÁRMACOS

Estima-se que existam cerca de 4.000 substâncias farmacêuticas em uso global, com um consumo anual total aproximado de 100.000 toneladas, devido ao aumento da demanda por medicamentos associado ao crescimento populacional, urbanização e maior prevalência de doenças crônicas e infecciosas. Esse volume expressivo de consumo tem levado à entrada contínua desses compostos em recursos hídricos, motivando crescente investigação sobre sua ocorrência, transporte e impactos ambientais (Hawash et al. 2023). Desta forma, a contaminação da água por compostos farmacêuticos foi se expandindo de maneira preocupante, atraindo considerável atenção. Estes produtos estão incluídos na lista de contaminantes da Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura (UNESCO) (Castillo-Zacarias et al. 2021; Zhang et al. 2024).

Em 2020, o setor farmacêutico mundial movimentou aproximadamente 1,2 trilhão de dólares, e as projeções indicam que esse valor deve atingir 1,5 trilhão até 2026. Esse crescimento acelerado está relacionado, em grande parte, aos impactos da pandemia de COVID-19 e à necessidade contínua de desenvolvimento de medicamentos, especialmente diante das sucessivas mutações do coronavírus, que ainda representam um desafio à saúde pública global (Singh; Gupta; Samanata, 2024).

Segundo Paranhos, Mercadante e Hansenclever (2020), a indústria farmacêutica no Brasil teve um crescimento de produção de 29,9% entre os anos de 2002 e 2018. Na literatura, é possível encontrar vários trabalhos que relatam a presença destes contaminantes em rios, estações de tratamento de esgotos, em várias partes do mundo, como no Brasil (Veras et al. 2019), Índia (Subedi et al. 2017; Mutiyar; Gupta; Mittal, 2018), China (Kong et al. 2021) e Austrália (Kroon et al. 2020).

Compostos farmacêuticos são amplamente detectados no ambiente, especialmente em corpos hídricos, devido à sua ampla utilização para promover a saúde pública e a qualidade de vida. Esses fármacos desempenham um papel fundamental no aumento da expectativa de vida, no tratamento de doenças graves e na melhoria das condições gerais de saúde. No entanto, o uso contínuo e em larga escala tem contribuído para sua crescente presença no ambiente aquático, onde atuam como micropoluentes biologicamente ativos (Singh; Gupta; Samanata, 2024; Ahmadi et al. 2025). Muitos desses compostos não são completamente metabolizados pelo organismo humano ou animal, sendo excretados, em grande parte, por meio da urina ou fezes, podendo até 60% da dose administrada alcançar diretamente os sistemas de esgoto. Como consequência, diversos fármacos acabam sendo lançados no meio ambiente, muitas vezes sem tratamento adequado, o que os torna substâncias detectadas de forma recorrente, mesmo em baixas concentrações, devido à sua introdução contínua. Essa persistência e bioatividade representam riscos significativos, uma vez que esses compostos podem interferir nos processos fisiológicos de organismos aquáticos e terrestres, levantando preocupações sobre seus impactos ecotoxicológicos a médio e longo prazo (Phoon et al. 2020; Sharma; Thakur; Kaushik, 2021).

Alguns fármacos, como os antitérmicos, possuem estrutura molecular simples, sendo facilmente degradados quando comparado a outras classes. No entanto, os sintetizados, possuem moléculas grandes e quimicamente complexas, com alta persistência. Estes após completarem seu caminho metabólico, podem iniciar uma reação que é capaz de transformar sua estrutura química (Sharma; Thakur; Kaushik, 2021).

O aumento da expectativa de vida junto com o crescimento populacional e a automedicação tem contribuído para a intensificação da presença de analgésicos, anti-inflamatórios, antibióticos, antiepilépticos, anti-histamínicos e outros medicamentos em ambientes aquáticos (Tran; Reinhard; Gin, 2018). Além da excreção pelo corpo humano e animal, como já mencionado, estes compostos também podem chegar nas estações de tratamento de efluentes (ETE) através do seu descarte inadequado. Contudo, a grande maioria dos processos de tratamento de efluentes foi projetada para tratar patógenos e macro

poluentes, atendendo assim os limites de parâmetros descritos pelas regulamentações de águas residuais, por vezes elas são ineficientes, ou apresentam baixa eficiência, para tratar compostos mais complexos como os fármacos (Azizan; Yuzir; Abdullah, 2021).

Outra forma que contribui significativamente para a presença dos compostos farmacêuticos no meio ambiente é através dos despejos advindos das indústrias farmacêuticas, hospitais e clínicas (Santos et al. 2021). Estes compostos persistentes podem ser encontrados no lodo residual de ETE (Sellier; Khaska; La Salle, 2021).

### **2.3.1 Ocorrência de fármacos no meio ambiente**

Como já mencionado, os compostos farmacológicos são emitidos em matrizes ambientais desde a sua fabricação e aplicação até o seu descarte, incluindo o consumo por seres vivos e sua excreção no solo e na água (Sharma; Thakur; Kaushik, 2021). A detecção destes compostos em diferentes matrizes é amplamente relatada.

Lu et al. (2016) avaliaram vinte e seis produtos farmacêuticos em lixiviados de aterros sanitários. Quinze deles foram encontrados em todas as amostras analisadas, são eles: atenolol, ibuprofeno, cetoprofeno, diclofenaco, genfibrozila, benzofenona, carbamazepina, eritromicina, anfetamina, metanfetamina, cetamina, efedrina, heroína, flunitrazepam e codeína.

Mutiyar; Gupta; Mittal, (2018) analisaram nove fármacos em amostra no rio Yamuna, uma importante fonte de água doce na Índia, atendendo 16,8 milhões de pessoas. Em todas as amostras coletadas foram identificados os seguintes medicamentos: aspirina (ácido acetil salicílico), ibuprofeno, paracetamol, cafeína, ranitidina, diclofenaco, carbamazepina (um antiepilético e usado para controle de dor neuropática, sendo sua receita retida nas farmácias, em países como o Brasil), codeína e diazepam (um ansiolítico, que no Brasil só pode ser adquirido através de receitas controladas).

Papaioannou et al. (2020) desenvolveram um estudo para avaliar as alterações que podem ocorrer no solo e na parte comestível da beterraba, com a exposição dos seguintes fármacos: cafeína, bisoprolol, carbamazepina, claritromicina, metoprolol, sulfametoxazol e trimetoprima no solo e na beterraba. Foi visto que cerca de 99% das amostras de solo analisadas tiveram os contaminantes presentes em sua composição.

Santiago-Martín et al. (2020) investigaram a presença de produtos farmacêuticos em água de irrigação de uma área agrícola na cidade de Madri (Espanha). Os pesquisadores verificaram que as águas superficiais analisadas foram impactadas pelos efluentes da estação

de tratamento de esgoto sendo identificada a presença de alguns fármacos como acetaminofeno (paracetamol), ibuprofeno, carbamazepina, antibióticos e ciprofloxacino.

Kucharski et al. (2022) avaliaram o risco ambiental causado pela ocorrência de produtos farmacêuticos em sedimentos coletados no rio Odra localizado na Europa. Segundo os pesquisadores, os níveis mais altos dos contaminantes foram observados para pseudoefedrina, clindamicina, ácido nalidíxico, carbamazepina, fexofenadina, propranolol e tiabendozol.

Waleng e Nomngongo (2022) relataram a ocorrência de produtos farmacêuticos em recursos hídricos, com foco principal dedicado aos países em desenvolvimento na África e na Ásia. Várias classes de fármacos foram detectadas, dentre elas antibióticos, anti-inflamatórios e betabloqueadores. Desta última classe, o atenolol e o propranolol foram detectados nos dois continentes.

Nozaki et al. (2023) avaliaram a ocorrência de fármacos e produtos de cuidados pessoais (PPCP) em águas superficiais de regiões urbanas localizadas na Índia, Indonésia e Vietnã, além da bioacumulação desses contaminantes em peixes de água doce. Foram analisados 43 PPCP por técnicas cromatográficas avançadas, sendo identificados compostos como carbamazepina, sulfametoxazol, eritromicina e triclosan, os quais apresentaram concentrações associadas a elevado risco ecológico. Também foram detectadas substâncias como clorfeniramina, diclofenaco, haloperidol, triclocarban e difenidramina no plasma dos peixes, sugerindo bioacumulação e possíveis efeitos tóxicos à fauna aquática. Os resultados reforçam a contaminação das águas superficiais por poluentes emergentes e os riscos ambientais associados.

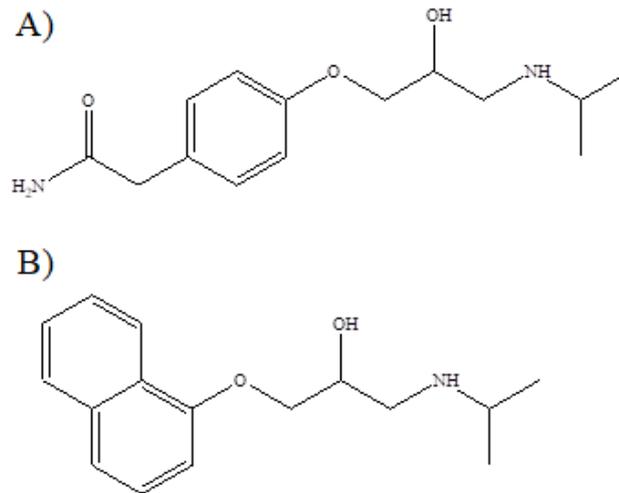
No estudo realizado por Spataro et al. (2025), foi observado, ao longo de cinco verões consecutivos, a ocorrência de 17 fármacos e compostos de higiene pessoal, de distintas classes terapêuticas, em amostras de água superficial do fiorde Kongsfjorden, no Arquipélago de Svalbard, Noruega, sendo elas ciprofloxacino, enrofloxacino, amoxicilina, eritromicina, sulfametoxazol, N4-acetilsulfametoxazol, carbamazepina, diclofenaco, ibuprofeno, ácido acetilsalicílico, paracetamol, cafeína, triclosan, N,N-dietil-m-toluamida (DEET), estrona, 17 $\beta$ -estradiol e 17 $\alpha$ -etinilestradiol.

### ***2.3.1.1 Atenolol e propranolol***

Os fármacos atenolol (C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e propranolol (C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>) têm sido identificados no meio ambiente, principalmente em esgotos e água superficiais, por serem comumente

consumidos. São medicamentos da classe dos betabloqueadores frequentemente utilizados no tratamento de doenças cardiovasculares e hipertensão (Yang et al. 2019; Mcay et al. 2017). Possuem estruturas moleculares semelhantes, como apresentado na Figura 1.

Figura 1 – Estrutura molecular dos fármacos: (a) atenolol e (b) propranolol



Fonte: a autora (2025).

Cerca de 50% da quantidade dos fármacos apresentados na Figura 1 ingeridos pelo homem (até 100 mg por paciente por dia) é excretada sem alteração alguma na sua estrutura química (Bhatia; Dhir; Ray, 2021). Isto explica por que uma das rotas de entrada dos fármacos no meio ambiente se dá pela excreção dos pacientes.

Alguns autores relatam que essas substâncias podem inibir a fotossíntese de algas verdes, resultando na redução da taxa de crescimento e da eficiência reprodutiva de organismos aquáticos. Além disso, foi observado que o propranolol, quando presente em corpos hídricos, pode provocar efeitos tóxicos em seres humanos, afetando tecidos como os pulmões, células epiteliais da córnea e da retina, células da pele e fibroblastos. Outro efeito que pode ser destacado é a interferência na frequência cardíaca de vertebrados e invertebrados mesmo quando presentes no meio ambiente em baixas concentrações (Gao et al. 2020; Xiong et al. 2020; Sumpter et al. 2021; Phan et al. 2022). Desta forma, faz-se necessário o emprego de tratamentos adequados para promover a sua eliminação (Raoufi; Ebrahimi; Bozorgmehr, 2019; Ponkshe; Thakur, 2019).

Embora compartilhem o mecanismo de ação, os fármacos listados apresentam diferenças em seus perfis farmacocinéticos. O atenolol, de natureza hidrofílica, é excretado

majoritariamente de forma inalterada pelos rins. Em contrapartida, o propranolol, por ser lipofílico, passa por extensivo metabolismo hepático antes de sua eliminação. Essas particularidades influenciam tanto sua eficácia clínica quanto seu comportamento no ambiente (Kovács et al. 2022).

O propranolol é um betabloqueador não seletivo amplamente utilizado no tratamento de condições cardiovasculares e na redução de sintomas de ansiedade. Devido à sua ampla aplicação clínica, o propranolol está entre os medicamentos mais prescritos no mundo, apresentando altos índices de consumo e descarte, o que contribui para sua persistência no ambiente aquático. Embora seja metabolizado pelo organismo humano, sua presença em corpos d'água é frequente, com concentrações que variam conforme a região e os sistemas de tratamento de efluentes disponíveis (Savić et al. 2024).

## 2.4 TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

A maioria dos sistemas de tratamentos de efluentes convencionais podem ser divididos em relação ao nível de tratamento empregado, sendo eles preliminares e primários (remoção dos sólidos), secundários (redução da matéria orgânica) e por vezes, terciários (remoção dos compostos não biodegradáveis e tóxicos). Outra classificação bastante utilizada refere-se ao tipo de operação utilizada, ou seja, física, química e biológica (Beltrame et al. 2016).

A operação física consiste no uso de unidades de gradeamento, peneiramento, sedimentação e flotação. Esta etapa baseia-se em um processo mecânico eficiente que corresponde a retirada do material particulado em suspensão (importante para a redução da demanda bioquímica de oxigênio (DBO)). A etapa dos processos químicos, precisa da utilização de reagentes para a remoção dos contaminantes, utiliza-se de precipitação química e coagulação (responsáveis pela diminuição da carga dos contaminantes que não são biodegradáveis). O sistema de tratamento biológico, por sua vez, faz uso de microrganismos aeróbios e anaeróbios capazes de remover a carga orgânica (Peixoto; Marinho; Rodrigues, 2013; Kishor et al. 2021).

A busca para encontrar uma solução que possa melhorar a qualidade da água e proteger o meio ambiente tem se intensificado nas últimas décadas. Por isso, conhecer a natureza do efluente é fundamental para definir a melhor forma de tratamento ou de adequação das ETE. Assim, sabe-se que o efluente industrial farmacêutico apresenta uma alta concentração de matéria orgânica (geralmente, a demanda química de oxigênio (DQO)

superior a  $5000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e resistência à biodegradação, o que dificulta ainda mais o processo de degradação (Dai et al. 2022).

Normalmente, estas ETE requerem um alto custo capital para manutenção, pela necessidade do elevado consumo de energia elétrica, mão de obra e um vasto espaço físico (Ghumra; Agarkoti; Gogate, 2021). Deste modo, a busca por sistemas complementares configurou-se como um grande desafio (Rasheed et al. 2019). A literatura cita várias técnicas que são empregadas para a remediação de produtos farmacêuticos, incluindo a fotodegradação (Kumar et al. 2021), tratamento empregando biorreator de membranas (Chen et al. 2019), utilização de foto-biorreator com microalgas (Amit; Nayak; Glosh, 2020), adsorção (Hounfodji et al. 2021), processos oxidativos avançados (Khan et al. 2020), entre outros.

## 2.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Dentre os métodos de tratamento anteriormente citados, os POA constituem um conjunto de técnicas químicas reconhecidas pela capacidade de decompor compostos orgânicos de difícil degradação em meio aquoso. O princípio fundamental desse processo é a geração de radicais altamente reativos, em especial os radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), capazes de atacar e degradar uma ampla gama de poluentes de forma não seletiva (Liu et al. 2021; Ruan et al. 2021; Lai et al. 2021; Antela et al. 2024). Os  $\bullet\text{OH}$  tem elevado potencial (2,80 eV) perdendo apenas para o flúor (3,03 eV), através de uma série de processos físicos e químicos. Devido à sua forte capacidade de oxidação, estes radicais podem decompor efetivamente os contaminantes convertendo-os idealmente em substâncias inorgânicas, como dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), sais inorgânicos e água (Gao et al. 2020).

De um modo geral, estes processos podem ser classificados de acordo com a forma com que ocorre a geração de radicais hidroxilas, assim como quanto a presença ou ausência de fonte luminosa (químicos ou fotoquímicos, respectivamente). Além disso, podem também ser divididos quanto as suas fases reativas como processos homogêneos e heterogêneos, conforme listado na Tabela 1 (Babuponnusami; Muthukumar, 2014).

Tabela 1 – Classificação dos processos oxidativos avançados quanto a fase reativa

Processo	Exemplo
<b>Homogêneos</b>	Fotoperoxidação
	Fenton: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$
	Fenton like: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{3+}$
	Sono-Fenton: $\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$
	Foto-Fenton: $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$
	Eletro-Fenton
	Sono-eletro-Fenton
	Foto-eletro-Fenton
	Sono-foto-Fenton
	$\text{O}_3$
$\text{O}_3 + \text{UV}$	
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	
$\text{O}_3 + \text{UV} + \text{H}_2\text{O}_2$	
<b>Heterogêneos</b>	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (insolúvel)
	$\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (insolúvel)
	$\text{TiO}_2 + \text{UV}$
	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^0/\text{Fe}$ (ferro zero)
	$\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^0/\text{Fe}$ (ferro zero)
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Imobilizado nano} - \text{Fe zero}$	
$\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Imobilizado nano} - \text{Fe zero}$	

Fonte: adaptado de Babuponnusami; Muthukumar (2014).

Como visto na Tabela 1, todos os processos podem ser realizados com ou sem radiação e a principal diferença entre eles é que o homogêneo acontece em uma única fase (Nidheesh; Zhou; Oturan, 2018; Jesus et al. 2023). Sendo assim, o mecanismo básico de degradação dos contaminantes consiste na execução de três etapas. A primeira baseia-se na geração de radicais orgânicos, por abstração do átomo de hidrogênio (Equações 1 e 2). A segunda, consiste na transferência de elétrons para radicais hidroxila (Equação 3). É a partir daí que se inicia as reações em cadeia, que levam a degradação do composto (Legrini; Oliveros; Braun, 1993).



Em que  $\text{R}\bullet$  é um radical orgânico.

Segundo Fioreze, Santos e Schmachtenberg (2014), a etapa da adição eletrofílica do radical hidroxila ocorre com compostos orgânicos que contém insaturações, resultando na origem de compostos orgânicos hidroxilados. A Equação 4 descreve esta etapa.



Os autores citados destacam ainda que alguns fatores podem conduzir a diminuição da eficiência na oxidação dos compostos orgânicos como, por exemplo, a concentração de matéria orgânica a ser degradada. Outras variáveis a serem levadas em consideração são: a capacidade de recalcitrância do contaminante e a concentração de peróxido de hidrogênio. Este último fator pode agir como limitante de radicais quando colocado em excesso (Fioreze; Santos; Schmachtenberg, 2014).

O processo Fenton homogêneo é considerado um POA tradicional. De forma resumida, ele consiste no uso de íons de ferro, como catalisador, para decomposição do peróxido de hidrogênio em meio ácido (pH entre 2 e 3). O catalisador e o agente oxidante são os responsáveis pela geração de radicais hidroxilas (Gheraout et al. 2020). Desta forma, a reação homogênea utiliza, tipicamente, íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) como catalisadores, os quais reagem com o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) para formar  $\cdot\text{OH}$  e íons férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Em seguida, o  $\text{Fe}^{3+}$  é parcialmente reduzido a  $\text{Fe}^{2+}$  por ação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  presente no meio, permitindo a continuidade do ciclo catalítico. Apesar da eficácia na geração de  $\cdot\text{OH}$ , essa abordagem apresenta limitações significativas, como a lenta regeneração do  $\text{Fe}^{2+}$ , elevado consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , formação excessiva de lodo e lixiviação de íons metálicos (Yang et al. 2015; Shi et al. 2018; Li et al. 2025).

Com o objetivo de superar estas desvantagens, catalisadores heterogêneos de minerais de ferro, como magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), pirita ( $\text{FeS}_2$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) vêm sendo testados (Kakavandi et al. 2016; Patra et al. 2016; Barhoumi et al. 2016; Acisli et al. 2017). Os processos heterogêneos são conceitualmente mais interessantes pela facilidade na etapa de separação do catalisador, bem como pela possibilidade de sua reutilização (Ameta et al. 2018; Napoleão; Santana, 2021).

### 2.5.1 Processos oxidativos avançados heterogêneos

A fotocatalise heterogênea é um processo que utiliza catalisadores com propriedades semicondutoras, ou seja, materiais com condutividade elétrica intermediária entre a dos metais e dos isolantes. Esses materiais apresentam uma região de 'energia proibida' entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), denominada *band gap* (Monteiro et al. 2023; Paiu et al. 2025). Essa técnica tem sido amplamente estudada em diversas áreas de pesquisa, tendo se mostrado promissora em muitas aplicações (Liu et al. 2020; Coa et al. 2020; Zhang et al. 2021; Moradi et al. 2021; Singh et al. 2021; Yang et al. 2021). O mecanismo da fotocatalise heterogênea geralmente envolve uma série de reações de oxidação e redução na superfície de um semicondutor. O processo consiste na ativação do catalisador por luz, gerando espécies oxidantes, principalmente o  $\bullet\text{OH}$  com capacidade de eliminar muitos compostos resistentes (Guz; Tiburtius; Pessoa, 2023).

Desta forma, está bem estabelecido que o processo fotocatalítico começa quando um semicondutor é irradiado, ou seja, os elétrons ( $e^-$ ) da BV podem ser excitados para BC, desde que a energia dessa radiação seja igual ou maior que a energia do *band gap*. Assim, uma lacuna é formada na BV ( $h^+$ ), formando pares elétron/buraco ( $e^-/h^+$ ), que são responsáveis pela formação de radicais hidroxila e agentes oxidantes através da interação das moléculas de água com a lacuna em BV e com os elétrons em BC, respectivamente (Wang et al. 2022; Karim; Krishnan; Shriwastav, 2022; Monteiro et al. 2023).

Além disso, outro campo de aplicação importante da fotocatalise heterogênea é no tratamento de águas contaminadas por uma variedade de substâncias orgânicas, como surfactantes, corantes, fármacos e pesticidas. Essa abordagem oferece uma alternativa limpa e sustentável para o tratamento de águas contaminadas, evitando a utilização de métodos químicos convencionais, que podem ser prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana (Karim; Krishnan; Shriwastav, 2022; Friedmann, 2023).

Entre os catalisadores utilizados para o processo de fotocatalise, estão os óxidos de metais de transição, como o  $\text{TiO}_2$ , o  $\text{ZnO}$  e os minerais de ferro, como  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeS}_2$  (Monteiro et al. 2023). Esses materiais apresentam alta eficiência na oxidação de compostos orgânicos e são relativamente baratos e fáceis de serem produzidos em grande escala. Dentre eles, o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é um dos catalisadores mais estudados e utilizados na fotocatalise heterogênea (Guz; Tiburtius; Pessoa, 2023; Slapnicar et al. 2023). No entanto, embora o  $\text{TiO}_2$  apresente elevada eficiência fotocatalítica em diversos sistemas, sua atividade é limitada sob radiação visível devido ao seu amplo *band gap* ( $\sim 3,2$  eV), que restringe sua absorção ao espectro ultravioleta. Essa característica compromete sua aplicação em processos que visam o

aproveitamento da luz solar. Por essa razão, pesquisadores têm estudado outros materiais, como o óxido de zinco (ZnO), que é um nanomaterial com características ópticas e fotocatalíticas semelhantes propriedades do dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e capaz de absorver maior espectro solar em comparação ao TiO<sub>2</sub> (Pang et al. 2018).

### 2.5.2 Catalisadores

Os catalisadores heterogêneos têm desempenhado um papel essencial na ampliação da eficiência dos POA, especialmente pela sua capacidade de degradar poluentes orgânicos recalcitrantes em meio aquoso, superando diversas limitações associadas aos sistemas homogêneos. Dentre as vantagens de alguns desses materiais estão a facilidade de separação pós-tratamento, a redução na geração de subprodutos e a possibilidade de reutilização ao longo de diversos ciclos. A eficiência desses catalisadores está diretamente relacionada à sua capacidade de gerar espécies reativas de oxigênio, que atuam na oxidação de contaminantes (Wang et al. 2023; Xu et al. 2024).

A escolha do catalisador é um importante passo para obter eficiência na degradação dos poluentes orgânicos. Metais nobres (Au, Ag, Ru, Rh, Pd, Ir e Pt) e de transição (Fe, Co, Ni e Cu) são alternativas favoráveis. No entanto, os metais nobres além de caros e raros podem apresentar uma alta toxicidade ao meio ambiente, causando poluição secundária, o que limita bastante sua aplicação (Ruan *et al.* 2021). Dentre os metais de transição, o ferro se destaca por ser o quarto elemento mais abundante no planeta Terra, conseqüentemente seu preço é mais favorável. Este elemento possui várias valências como 0, +2, +3, resultando em diferentes tipos de catalisadores para oxidação catalítica de poluentes orgânicos (Liu; Zhang; Sun, 2019).

Lai et al. (2021), realizaram uma revisão crítica em relação a utilização de minerais naturais a base de ferro usados como catalisadores heterogêneos em POA. Foi visto que, o número de trabalhos nos últimos anos (de 2006 a 2020) utilizando estes catalisadores, com base no banco de dados da *Web of Science*, tem crescido bastante (de cerca de 400 para 1600 trabalhos), principalmente quando associado ao emprego do agente oxidante peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

O crescimento de pesquisas sobre o tema, de uma maneira geral, está associado ao fato de que os minerais de ferro apresentam baixa toxicidade, são quimicamente inertes, possuem biocompatibilidade com o meio ambiente e podem ser classificados como sintéticos e naturais. Normalmente, as propriedades das nanopartículas são características importantes

para obter os efeitos desejados nos tratamentos. Deste modo, devem ser levados em consideração o tamanho do mineral, sua fase cristalina, a morfologia e a área superficial (Liu et al. 2021; Ruan et al. 2021).

### **2.5.3.1 Pirita**

Dentre os minerais de ferro mais utilizados para as reações de Fenton heterogêneo estão hematita, magnetita e pirita. Esta última é um dos minerais de sulfeto de ferro mais abundante na natureza, além de ser abundante em ambientes como rejeitos de mineração, onde costuma ser descartado como resíduo. Em sua estrutura existe uma ligação simples entre seus átomos de enxofre, sendo ela instável e fácil de ser quebrada, o que se apresenta como benefício para as reações de degradação de compostos orgânicos (Lai et al. 2021).

Segundo Luo et al. (2021) estes materiais à base de ferro, sendo eles naturais ou sintéticos, possuem excelente eficiência e estabilidade no processo catalítico dos POA. A pirita por sua vez, pode lixiviar o  $\text{Fe}^{3+}$  e acelerar o ciclo de regeneração  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  obtendo melhor efeito catalítico nos processos de oxidação devido às suas propriedades e estruturas. Além disso, o  $\text{FeS}_2$  pode servir como regulador de pH, mantendo condições levemente ácidas favoráveis ao processo de Fenton. Como fotocatalisador, gera diversas espécies reativas de oxidação. Sua aplicação na degradação de poluentes exemplifica o conceito de “tratamento de resíduos por resíduos” (Zhang et al. 2023).

Segundo Changotra; He; Dhir, (2022), a  $\text{FeS}_2$  vem sendo utilizado como fonte heterogênea de ferro em sistemas tipo Fenton para a remoção de diversos poluentes orgânicos em águas subterrâneas e efluentes residuais. Ao empregar  $\text{FeS}_2$  como doador de ferro, superam-se limitações dos sistemas homogêneos, tais como a formação de lodo de  $\text{Fe}^{3+}$ , a restrição a faixas estreitas de pH e a difícil reutilização do catalisador. Diante disso, a seguir estão descritos diferentes estudos que têm aplicado a pirita como catalisador das reações de Fenton.

Barhoumi et al. (2016) estudaram a degradação do fármaco sulfametazina. Os autores verificaram a eficiência do processo eletro-Fenton (EF) heterogêneo, utilizando pirita ( $2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) como fonte de ferro, com ânodo de platina (Pt) ou diamante dopado com boro (DDB) e feltro de carbono como cátodo. Os autores compararam resultados do método supracitado com os do tratamento convencional de EF (com sulfato de ferro ( $\text{FeSO}_4$ )), com os mesmos cátodo e ânodo e verificaram um maior desempenho ao fazer uso de pirita. Os percentuais de degradação para este processo foram de 95 e 87%, empregando ânodos de DDB e Pt,

respectivamente; enquanto 90 e 83% de eficiência foi obtido para o EF clássico com os mesmos ânodos, nesta ordem.

Oral e Kantar (2019) investigaram a degradação do diclofenaco pelo processo Fenton, utilizando a pirita como catalisador. Foi visto que a degradação do fármaco ocorreu de forma mais rápida com o aumento do agente oxidante e da pirita, com concentrações de  $0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  respectivamente. Os autores conseguiram degradação completa do contaminante após 120 min de reação.

Mashayekh-Salehi et al. (2021) utilizaram a pirita como catalisador para degradar o fármaco tetraciclina. Os autores observaram que, em 60 min a degradação do fármaco alcançou percentuais superiores a 85%. Ao estender o tempo para 120 min, os autores alcançaram 96,1% de degradação dos contaminantes. Além disso, foi possível reutilizar o catalisador durante quatro ciclos subsequentes, mantendo ainda percentuais de degradação superiores a 90% após 120 min.

Sang et al. (2022) estudaram a degradação da ciprofloxacina, através do processo Fenton heterogêneo utilizando a pirita e biocarvão de palha de arroz. Os resultados indicaram uma degradação de 96,8% em 20 min. Percebeu-se que a eficiência da degradação aumentou de 83,7% para 96,8% com o acréscimo ao variar a concentração do catalisador de 0,5 para  $1,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . No entanto, elevando este parâmetro para  $2,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  ocorreu a diminuição da eficiência do tratamento.

Zhang et al. (2023) desenvolveram um compósito composto por de dissulfeto de ferro sobre aerogel de óxido de grafeno reduzido ( $\text{FeS}_2/\text{rGOA}$ ) via método hidrotérmico, visando à degradação do antibiótico tartarato de tilosina. Os resultados obtidos pelos pesquisadores demonstraram que o material combinado conduziu a 92,5 % de degradação do fármaco.

Como mostrado, o dissulfeto de ferro tem sido amplamente explorado em aplicações fotocatalíticas voltadas à degradação de poluentes orgânicos, visando um tratamento eficiente. Além dos catalisadores a base de ferro, outros materiais têm sido empregados com esta finalidade. Dentre os compostos utilizados têm-se óxidos de metais, como o zinco.

### **2.5.3.2 Óxidos de zinco**

Diversos óxidos metálicos têm sido investigados como fotocatalisadores devido às suas propriedades eletrônicas e estruturais favoráveis. Dentre eles, o óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) destaca-se como um dos mais estudados, sendo amplamente empregado por apresentar características vantajosas, como baixo custo de produção, elevada estabilidade química e

térmica, boa atividade fotocatalítica sob radiação UV e facilidade de síntese em diferentes morfologias. Além disso, o ZnO é considerado um material ambientalmente seguro e possui potencial para aplicações em larga escala no tratamento de efluentes. Suas nanopartículas possuem grande *band gap* de 3,37 eV, que favorecem seu uso como fotocatalisador (Manikanika; Chopra, 2021; Rasheed et al. 2025).

O ZnO é um composto inorgânico, de cor branca com peso molecular  $81,37 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , densidade  $5,606 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  e ponto de fusão de 2248 K. Existem dois tipos de estrutura para este óxido, a wurtzita hexagonal e blenda de zinco cúbica, sendo a primeira a forma mais estável do material (Fan; Lu, 2005; Parihar; Raja; Paulose, 2018).

Entre diversas aplicações do ZnO (Robkhob et al. 2020; El-Fakharany et al. 2023; Krishna et al. 2023; Eroglu et al. 2023; Mokhtari et al. 2024), destaca-se especialmente seu emprego como fotocatalisador (Li et al. 2022). Nesse contexto, os catalisadores à base de semicondutores têm uma alta eficiência nos tratamentos de contaminantes orgânicos, em especial os fármacos, o que tem sido bastante relatado.

Aljeboree et al. (2020) analisaram a degradação do antibiótico tetraciclina ( $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) em águas residuais utilizando as nanopartículas de óxido de zinco ( $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) como catalisador. O percentual de degradação da droga foi de 80,4% após 60 min de tratamento utilizando radiação solar.

Rueda-Salaya et al. (2020) verificaram a eficiência do semicondutor ZnO puro e modificado com flúor sob radiação solar, no tratamento de uma solução de diclofenaco de sódio com concentração de  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Foi visto que,  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  do ZnO dopado com flúor apresentou maior desempenho catalítico na degradação do fármaco quando comparado com ZnO não dopado, com 90% de eficiência.

Isa et al. (2021), estudaram a fotodegradação dos fármacos amoxicilina e paracetamol empregando luz UV. Os autores após utilizar  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  do catalisador, conseguiram obter 85,7 e 96,8% de degradação dos contaminantes, respectivamente.

Debnath et al. (2021) também analisaram a degradação fotocatalítica do fármaco amoxicilina empregando nanopartículas de óxido de zinco. Através do estudo, foi possível observar que o contaminante foi 90% degradado em 120 min de tratamento sob radiação UV-B ao utilizar  $0,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  do catalisador.

Duarte et al. (2022) avaliaram a fotodegradação do antibiótico rifampicina ( $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), empregando óxido de zinco e óxido de zinco/ferrita de manganês. Para o primeiro, os autores obtiveram 74,20%, enquanto para o segundo 94,72%, utilizando 0,20 g de

fotocatalisador após 90 min e fonte de luz UV/Vis. Diante disso, fica evidenciada a influência positiva do catalisador misto de ZnO e ferrita no processo como fotocatalisador.

Roy; Moholkar, (2024) avaliaram a degradação do fármaco carbamazepina por meio de um processo híbrido de oxidação avançada, utilizando radiação UV-C em presença de partículas de ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Esse sistema combinado alcançou 98,13 ± 1,03% de degradação do composto. Além disso, os perfis cinéticos de degradação foram modelados matematicamente a partir de uma rede de reações químicas, permitindo caracterizar as diferentes etapas do processo oxidativo.

Sheikhi et al. (2025), em um estudo de revisão, analisaram 60 trabalhos que aplicaram processos de oxidação avançada assistidos por ultrassom para a degradação de anti-inflamatórios em águas. Os sistemas sonocatalíticos, operando com e sem adição de catalisadores, mostraram-se eficientes na geração de radicais oxidantes capazes de atacar a estrutura estável dos compostos. Os catalisadores foram agrupados em quatro classes principais, óxidos de ferro, zinco, titânio e outros semicondutores, permitindo avaliar comparativamente o seu desempenho. Em particular, os sistemas que fizeram uso de ZnO destacaram-se por promover transferência de carga otimizada sob cavitação ultrassônica, alcançando uma degradação média de 82,5 % dos fármacos testados.

Para superar essa limitação, diversas estratégias vêm sendo investigadas, como a dopagem com metais ou não-metais, o acoplamento com outros semicondutores e a modificação superficial visando o deslocamento da absorção para a região do visível. Muitos trabalhos têm sido reportados com o uso deste semicondutor e dos catalisadores de ferro e óxido de zinco. Contudo, nos últimos anos outros materiais têm figurado como passíveis de serem aplicados no tratamento de compostos orgânicos persistentes, como é o caso do óxido de grafeno (Bhatia; Dhir; Ray, 2021).

### **2.5.3.3 Óxido de grafeno**

Em 2010, dois professores ganharam o prêmio Nobel com estudos envolvendo grafeno, o que fez com que este composto passasse a receber bastante atenção. Isto se deve à presença de uma série de características peculiares, como resistência térmica, boa condutividade elétrica e ampla área de aplicação. De acordo com a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), o grafeno é um material formado por uma folha plana de átomos de carbono com ligação sp<sup>2</sup> compactados, reunidos em uma estrutura hexagonal. Possui *band gap* zero, não podendo ser usado como fotocatalisador diretamente. Assim,

diferentes estratégias vêm sendo estudadas para modificar este composto (Sturala et al. 2018; Zhang et al. 2020).

O óxido de grafeno é uma das formas mais usuais de grafeno funcionalizado, caracterizado pela presença de grupos funcionais oxigenados (hidroxila, carbonila, epóxi) na superfície e extremidade da folha de carbono. Este material apresenta vantagens em relação ao grafeno, como melhor solubilidade, melhor possibilidade de funcionalização da superfície e estabilidade em meio aquoso (Camargos; Semmer; Silva 2017).

Uma das rotas para a síntese do óxido de grafeno é baseada na oxidação do grafite e posterior esfoliação mecânica do seu óxido (que consiste em várias camadas empilhadas de óxido de grafite). Todos os métodos para esta oxidação consistem na utilização de ambientes ácidos em combinação com agentes oxidantes fortes ( $\text{KClO}_3$  ou  $\text{KMnO}_4$ ). Semelhantes ao grafeno, as suas rotas de síntese incluem *top-down* e *bottom-up*. A abordagem *top-down* envolve a modificação do grafeno ou do óxido de grafite existente para obter o óxido de grafeno. Nesse processo, uma estrutura maior é reduzida em tamanho e manipulada para obter o óxido de grafeno desejado. Isso geralmente envolve a utilização de técnicas de descamação mecânica, como a esfoliação do grafite em camadas finas, seguida por processos químicos para converter o grafite em óxido de grafeno. Por outro lado, a abordagem *bottom-up* envolve a construção do óxido de grafeno se dá a partir do uso de precursores moleculares ou átomos individuais. Nesse processo, os átomos são organizados e montados em estruturas maiores, até formar o óxido de grafeno desejado (Poniatowska; Trzaskowski; Ciach, 2019; Kumar et al. 2021; Hulagabali; Vesmawala; Patil, 2023).

Desta forma, a síntese *top-down* apresenta uma maior facilidade para gerar a forma oxidada do grafeno, com ligação de carbonos com hibridizações  $\text{sp}^2$  e  $\text{sp}^3$ , contendo grupos de oxigênio abundantes (Sturala et al. 2018). Assim, segundo Smith et al. (2019) o foco em métodos *top-down* são bem usuais para materiais nanocompósitos. São frequentemente atribuídos a trabalhos inicialmente desenvolvidos por: Hummers; Offeman (1958), Brodie (1859) e Staudenmaier (1898). Hummers e Offeman (1958) fizeram algumas melhorias nas técnicas de síntese de grafeno tornando-as mais seguras, como a substituição do oxidante  $\text{KClO}_3$  (gás tóxico) por  $\text{KMnO}_4$ . Estes pesquisadores também alteraram o uso de ácido nítrico como solvente por nitrato de sódio para formação de ácido nítrico *in situ*. Devido a isto, o método de Hummers e Offeman geralmente é utilizado para gerar o óxido de grafeno.

Compostos de grafeno têm apresentado uma considerável atividade fotocatalítica. Isto se deve a eficaz separação de cargas do grafeno quando empregado como transportador de elétrons em materiais híbridos (Bhatia; Dhir; Ray, 2021). Acredita-se que o uso da variação

do grafeno como material de suporte pode melhorar ainda mais sua atividade catalítica na reação, tendo em vista que estes materiais são usados como suporte dos vários óxidos de metais (Yang et al. 2015; Luo et al. 2021).

Coa et al. (2016) estudaram o uso do compósito hibridizado com óxido de grafeno, magnetita e dióxido de titânio dopado com céσιο como fotocatalisador na degradação da tetraciclina. Para tal, foi utilizado um reator com uma lâmpada de Xe com potência de 300W e filtro de vidro de corte de 400 nm. Os autores conseguiram degradar 83% do contaminante ( $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) após 60 min de reação utilizando  $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  do catalisador.

Soltani, Tayyebi e Lee (2019) analisaram a degradação do antibiótico tetraciclina utilizando  $0,9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  do nanocompósito de vanadato de bismuto ( $\text{BiVO}_4$ ) suportado em óxido de grafeno com luz solar. A partir do estudo, foi visto que houve influência do  $\text{pH}_{\text{inicial}}$  da solução. Ao elevar o pH da solução de fármaco, percebeu-se uma maior eficiência do processo passando de 55% ( $\text{pH} = 2,5$ ) para 62% ( $\text{pH} = 6,7$ ) e atingindo 92 e 99% para valores de pH iguais a 9,2 e 10,5, respectivamente. Isto mostra que em meio básico é possível promover a degradação de fármaco ao utilizar  $\text{BiVO}_4$  suportado em óxido de grafeno.

Liu e Tang (2020) analisaram a atividade fotocatalítica do nano compósito formado por nitreto de carbono grafítico, óxido de tungstênio e bismuto e óxido de grafeno, na degradação do ibuprofeno ( $0,005 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) utilizando luz solar com emissão de fótons na região do visível. A obtenção do nanocompósito foi realizada com emprego de micro-ondas. Os autores verificaram que uma maior eficiência de tratamento é obtida ao conjugar um tempo de exposição ao POA de 250 min com um nanocompósito obtido após 60 min no micro-ondas a uma concentração de  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Para estas condições, os autores obtiveram uma fotodegradação de 93,5%.

Bhatia, Dhir e Ray (2021) investigaram a degradação do fármaco atenolol em uma solução aquosa utilizando um compósito de óxido de grafeno e óxido de zinco, em suspensão, com radiação solar. Os autores analisaram, através da técnica de planejamento de experimentos, quatro variáveis do processo, sendo elas: concentração do catalisador, pH, concentração do contaminante e variação da intensidade da luz. Após análise estatística, os pesquisadores constataram que a melhor condição operacional se deu ao combinar menores valores de concentração do catalisador ( $1,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e pH (4) com os maiores níveis de concentração do fármaco ( $0,025 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e da intensidade luminosa (940 W). Após otimização das variáveis envolvidas no processo, os autores conseguiram eliminar 85% do atenolol em 60 min de reação.

Hasanmashaei et al. (2023), desenvolveram um nanocompósito quaternário composto por Ag/CuO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suportado em óxido de grafeno reduzido (OGr), visando aplicações em POA sob luz visível para degradar o fármaco tetraciclina. O material foi obtido por meio de fotodeposição de nanopartículas de prata sobre heteroestruturas de CuO/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> previamente sintetizadas por rota hidrotérmica sobre OG monocamada. Diferentes proporções de OG e precursor de prata foram testadas para otimizar o desempenho catalítico e magnético. O sistema final demonstrou degradação fotocatalítica eficiente da tetraciclina (30 mg.L<sup>-1</sup>), atingindo aproximadamente 73% de degradação após 360 min de tratamento.

Liu et al. (2024) sintetizaram um fotocatalisador magnético composto por dióxido de titânio funcionalizado com carboximetil- $\beta$ -ciclodextrina, óxido de ferro (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e óxido de grafeno reduzido, com foco na degradação do fármaco tetraciclina (TC). A atividade fotocatalítica foi avaliada sob luz visível, e o material apresentou desempenho superior em relação às formulações sem funcionalização ou sem óxido de grafeno. O sistema alcançou uma eficiência de degradação de 83,3% da TC (20 mg.L<sup>-1</sup>) após 60 min. A presença do óxido de grafeno contribuiu para a supressão da recombinação de cargas, aumentando a eficiência do processo. O material também demonstrou excelente estabilidade, com apenas 10,4% de perda de eficiência após cinco ciclos de reutilização.

Desta forma, estudos recentes sobre a aplicação de catalisadores à base de pirita, óxido de zinco e óxido de grafeno em POA vêm demonstrando resultados promissores na degradação de diferentes fármacos persistentes. Esses materiais, utilizados isoladamente ou em compósitos, apresentam elevada eficiência fotocatalítica e boa estabilidade operacional. A Tabela 2 apresenta alguns trabalhos que investigaram a degradação de fármacos utilizando esses materiais como catalisadores.

Tabela 2 - Estudos recentes sobre degradação de fármacos por POA utilizando pirita, ZnO e óxido de grafeno

<b>Contaminantes</b>	<b>Catalisadores</b>	<b>Degradação (%)</b>	<b>Referências</b>
Ciprofloxacina e sulfametoxazol	ZnO/Bentonita	98,0 e 97,0%	Kamali et al. (2022)
Tetraciclina	TiO <sub>2</sub> /FeS <sub>2</sub>	100,0%	Hasham et al. (2024)
Ciprofloxacina	Óxido de grafeno/magnetita	96,5%	Wang et al. (2023)
Ciprofloxacina	OG/ZnO/Ag	82,1%	Chi et al. (2023)
Ciprofloxacina	ZnO/casca de limão	82,10%	Batterjee et al. (2022)
Ciprofloxacina	Nanofibras de ZnO-2D	90,0%	Bhuin et al. (2024)
Sulfametoxazol	ZnO/ZnIn <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	74,9%	Gan et al. (2023)
Tetraciclina	OG/hidroxiapatita	86,7%	Subasi et al. (2025)
Diclofenaco	TiO <sub>2</sub> @Ogr	92,7%	Borromeo et al. (2023)
Ciprofloxacina	Pirita-persulfato	94,4%	Liu et al. (2022)

Fonte: a autora (2025).

A análise dos estudos compilados demonstra que catalisadores à base de pirita, ZnO e óxido de grafeno apresentam elevada eficiência na degradação de fármacos. A imobilização desses catalisadores em suportes sólidos tem se destacado como uma estratégia promissora para melhorar a recuperação, a reutilização e a estabilidade dos materiais em processos oxidativos avançados, contribuindo para a viabilidade técnica e econômica em escala real.

## 2.6 IMOBILIZAÇÃO DE CATALISADORES NANOMÉTRICOS

Apesar das diversas vantagens associadas ao uso de partículas nanométricas em POA, sua aplicação ainda enfrenta algumas limitações. Um dos principais desafios é a dificuldade de separação do catalisador após o processo, já que, por estar disperso em solução, sua recuperação exige técnicas como filtração, centrifugação ou nanofiltração. Para contornar

esse obstáculo, uma estratégia promissora tem sido a imobilização dos nanocatalisadores em suportes adequados (Scaria; Gopinath; Nidheesh 2021).

A imobilização de metais em suportes porosos tem impulsionado o avanço no desenvolvimento de catalisadores mais eficientes. Esse método tem se mostrado uma estratégia vantajosa, pois, facilita a reutilização do material (Chen et al. 2023; Wang et al. 2023). Desta forma, diversos estudos têm explorado suas aplicações em diferentes contextos, evidenciando o papel estratégico desses sistemas no avanço de tecnologias catalíticas (Tabela 3).

Tabela 3 - Estudos sobre degradação de diferentes contaminantes usando catalisadores heterogêneos.

<b>Material</b>	<b>Contaminante</b>	<b>Degradação</b>	<b>Referência</b>
Basalto com óxido de ferro	Azul de metileno e vermelho básico	100 e 70%	Saleh et al. (2021)
Fosfato de ferro suportados em derivados de açaí	Azul de metileno	97%	Bentes et al. (2021)
Celulose bacteriana com íons de ferro	Corantes têxteis	80, 83 e 95%	Silva et al. (2023)
Nanocompósito de celulose bacteriana com pirita	Corantes têxteis	53 e 97%	Santana et al (2023)
Ferro suportado em argila bentonítica	Azul de metileno	100%	Lounnas et al. (2024)
Óxido ferro modificado por cobre	Fármacos	50%	Guardiano et al. (2025)
Lama vermelha e resíduos de grãos de destilaria de licor	Fármaco e corantes	92, 95, 77 e 94%	Li et al. (2025)

Fonte: a autora (2025).

Assim, a imobilização de catalisadores, como os exemplos relatados na Tabela 3, tem atraído atenção de pesquisadores em todo mundo. Dentre os materiais listados, a celulose destaca-se devido às suas características estruturais favoráveis, como elevada biodegradabilidade, ausência de toxicidade e facilidade de manipulação (Khademian et al. 2020). Sua origem pode ser vegetal ou microbiana, sendo esta última proveniente da ação de fungos e bactérias (Karki et al. 2024). Um dos primeiros registros sobre a produção de celulose por microrganismos foi feito por Adrian J. Brown, em 1886, sendo produzido por

bactérias do gênero *Bacterium xylinum*, atualmente conhecidas como *Gluconacetobacter xylinus*. Essa forma microbiana passou a ser denominada celulose bacteriana (CB) (Brown, 1886).

Com o avanço das pesquisas, diversos gêneros de microrganismos foram investigados quanto à sua capacidade de sintetizar esse biopolímero, incluindo *Aerobacter*, *Achromobacter*, *Agrobacterium* e *Komagataeibacter* (Pan et al. 2023). Dentre esses, o gênero *Komagataeibacter* tem se destacado, especialmente as espécies *K. hansenii* e *K. xylinus*, por apresentarem elevada eficiência na produção de celulose. Essas bactérias possuem notável versatilidade metabólica, o que permite a utilização de distintas fontes de carbono e nitrogênio como substrato, favorecendo a viabilidade do processo em termos econômicos (Płoska et al. 2023).

A celulose bacteriana (CB) é um homopolissacarídeo linear formado por unidades repetitivas de D-glicose, possui fórmula molecular  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Essas cadeias se organizam paralelamente, originando fibrilas elementares que, por meio de interações de hidrogênio entre grupos hidroxila, se agrupam em estruturas maiores denominadas microfibrilas. A união dessas microfibrilas resulta na formação das fibras de celulose. Durante o processo de formação dessas fibras, as cadeias de celulose organizam-se em diferentes arranjos (Gul et al. 2023). Essas características tornam a celulose bacteriana um material promissor para atuar como suporte na imobilização de catalisadores, favorecendo a dispersão do material ativo, a estabilidade do sistema e a eficiência dos processos de degradação (Zhou et al. 2022).

## 2.7 CINÉTICA

Conforme já descrito anteriormente, o tratamento via POA se dá em várias etapas e através de uma sequência de reações químicas. Estas reações seguem um perfil que tem sido bastante estudado por pesquisadores. À vista disto, para que se possa compreender a cinética reacional, algumas variáveis devem ser estudadas: concentrações do poluente e do catalisador, pH, intensidade de radiação e temperatura (Sarkar; Bhattacharjee; Curcio, 2015; Khuzwayo; Chirwa 2017; Stefan, 2018).

Em linhas gerais, quando a degradação do contaminante envolve processos como fotólise direta, fotoperoxidação, Fenton, foto-Fenton e a fotocatalise heterogênea tem-se uma cinética de pseudo-primeira ordem, conforme descrito na Equação 5 (Giannakis et al. 2017; Somathilake et al. 2018; Zúñiga-benítez; Peñuela, 2018; Janssens et al. 2019; Della-flora et al. 2020). Contudo, também são relatados na literatura estudos que utilizam modelos cinéticos de

pseudo-segunda ordem, conforme descrito na Equação 6 (Ertugay; Acar, 2017; Santana; Velloso; Aguiar, 2019).

$$C = C_0 e^{-k_1 t} \quad (5)$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k_2 t \quad (6)$$

Em que,  $C$  e  $C_0$  são as concentrações final e inicial do contaminante ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $k_1$  é a constante de velocidade de primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ),  $k_2$  é a constante de velocidade de segunda ordem ( $\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ) e  $t$  é o tempo de reação (min).

Analisando diferentes trabalhos da literatura, verifica-se que nos tratamentos via POA, a redução da concentração do contaminante  $[C]$  é rápida nos primeiros minutos de tratamento. Este decaimento ocorre de forma exponencial, passando a acontecer de forma mais lenta à medida que os reagentes vão sendo consumidos (Silva et al. 2020a; Nascimento et al. 2021; Santana et al. 2021). Com isso, modelos cinéticos não lineares têm sido empregados por diferentes pesquisadores, como pode ser observado na Tabela 4.

Tabela 4 – Modelos cinéticos utilizados para prever o perfil de degradação de poluentes orgânicos persistentes utilizando POA.

Ordem do modelo	Parâmetros	Equações	Referência
Pseudo primeira ordem	1- Constante relacionada à cinética de reação ( $\rho$ dada em min); 2- Capacidade de oxidação ( $\sigma$ , que é adimensional).	$\frac{[C]}{[C]_0} = 1 - \frac{t}{\rho + \sigma t}$ Em que: $C$ e $C_0$ são as concentrações do contaminante ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) ao término e no início do tratamento em um tempo reacional $t$ (min).	Chan; Chu (2003)
Pseudo primeira ordem	1- Taxa média de oxidação o parâmetro ( $a$ ( $\text{min}^{-1}$ ) taxa aparente); 2- O tempo necessário para atingir metade da concentração inicial ( $b$ (min) meia-vida aparente); 3- A inclinação média durante a fase rápida ( $C$ ); 4- O valor residual final ( $D$ ).	$\frac{[C]}{[C]_0} = \frac{1 - a \cdot t - D}{1 + (\frac{t}{b})^C} + D$ Em que: $C$ e $C_0$ são as concentrações do contaminante ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) ao término e no início do tratamento em um tempo reacional $t$ (min).	Nichela et al. (2010)
Pseudo primeira ordem	1- Taxa da reação de pseudo primeira ordem ( $k$ , $\text{min}^{-1}$ ).	$-\frac{dC}{dt} = k_r K C = k C$ Em que $C$ é a concentração do contaminante ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) após tratamento em um tempo reacional $t$ (min).	He et al. (2016)

Fonte: a autora (2025).

Analisando a Tabela 4, é possível observar que os modelos empregados são descritos por equações simples, que levam em consideração o fato de que a degradação de contaminantes ocorre em múltiplos estágios. Ademais, um pequeno grupo de sistemas que utilizam reação de Fenton apresentam perfis cinéticos, que não segue um comportamento exponencial. Nestes casos, a curva de degradação apresenta-se sob a forma de S invertido, ou seja, inicialmente não é observada redução da concentração, seguida por uma etapa de decaimento lento e finalizada com uma rápida redução da concentração do poluente. O modelo proposto por Nichela et al. (2010) (Tabela 2) descreve este tipo de cinética de degradação.

Somathilake et al. (2018) estudaram a degradação do fármaco carbamazepina utilizando processos oxidativos avançados. Os autores verificaram que, os dados

experimentais da cinética se ajustaram bem ao modelo de pseudo-primeira ordem, apresentando coeficiente de regressão linear ( $R^2$ ) maior que 0,99.

Lumbaque et al. (2019) avaliaram a eficiência do processo foto-Fenton utilizando radiação solar na degradação de oito fármacos, sendo eles diazepam, dipirona, fluoxetina, furosemina, nimesulida paracetamol, progesterona e propranolol. Os autores constataram que os dados experimentais se ajustaram bem ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem, descrito por Chan e Chu (2003), obtendo-se valores de  $R^2$  na faixa de 0,91 a 1,00.

Liu; Tang (2020) analisaram a fotodegradação do fármaco ibuprofeno utilizando radiação solar. Os autores conseguiram 93,9% de eficiência no processo degradação. Foi visto também que as taxas experimentais foram avaliadas ajustando os dados ao modelo de pseudo primeira ordem.

Paiu et al. (2025), estudaram a degradação fotocatalítica da pentoxifilina sob luz visível utilizando o catalisador ZnO, sintetizado por método de precipitação. Um dos principais destaques foi o comportamento cinético do processo, que seguiu, em todas as condições experimentais testadas, um modelo de pseudo-primeira ordem. Isso indica que a taxa de degradação do fármaco depende linearmente da sua concentração inicial, característica típica de sistemas em que a formação de espécies reativas é contínua e os sítios catalíticos atuam de forma constante ao longo da reação. Nas melhores condições testadas, 0,8 g.L<sup>-1</sup> de catalisador, 1 mg.L<sup>-1</sup> de pentoxifilina, obteve-se uma eficiência de degradação de 94% após 150 min de tratamento.

Hasan et al. (2023), desenvolveram um nanocompósito fotocatalítico utilizando óxido de grafeno reduzido (OGr) e nanopartículas de óxido de manganês (MnO<sub>2</sub>), para a degradação do fármaco ibuprofeno. Os autores alcançaram 93% de eficiência após 120 min de tratamento sob radiação UV. Foi visto que a cinética da degradação foi bem descrita pelo modelo de pseudo-primeira ordem.

Demir et al. (2024), investigaram a degradação oxidativa do fármaco antiviral molnupiravir, amplamente utilizado no tratamento da COVID-19, por meio de POA. O processo promoveu uma degradação de 98%. A degradação do contaminante seguiu uma cinética de pseudo-primeira ordem, conforme indicado pelos altos valores de  $R^2$  obtidos na modelagem.

Santana et al. (2025) desenvolveram um eletrodo de grafite modificado com magnetita, com o objetivo de aplicá-lo no tratamento do fármaco cloridrato de metformina por meio De POA. A degradação foi avaliada em duas matrizes, solução aquosa e efluente sintético, atingindo eficiências de 83,55% e 65,69%, respectivamente. Em ambas as matrizes,

a degradação do fármaco seguiu um modelo cinético de pseudo-primeira ordem, indicando que a taxa de degradação está diretamente relacionada à concentração do fármaco.

Desta forma, é de fundamental importância o acompanhamento cinético de degradação para o conhecimento do comportamento da reação. Além disto, após o processo de degradação, é importante verificar a toxicidade da solução tendo em vista que podem apresentar características ainda mais prejudiciais ao meio ambiente que os compostos iniciais (Gomes Júnior et al. 2020).

## 2.8 ANÁLISE DE TOXICIDADE

Ao término do tratamento via POA busca-se obter como produtos CO<sub>2</sub>, água e sais inorgânicos; sabe-se que a oxidação de contaminantes orgânicos pode conduzir a formação de subprodutos mais prejudiciais ao meio ambiente que os compostos iniciais (Wolinska et al. 2016). Com isso, testes de toxicidade vêm sendo empregados buscando compreender se as substâncias formadas afetam o sistema biológico ou se apresentam como inertes ao meio ambiente (Silva; Doval, 2015).

Para investigar a toxicidade de compostos tratados via POA são comumente realizados ensaios fitotóxicos, que avaliam o efeito agudo causado em organismos vivos (Wolinska et al. 2016; Sharma; Arhmad; Flora, 2018). Portanto, os ensaios são realizados com organismos-testes, representativos do ambiente, capazes de indicar os possíveis danos a eles causados quando expostos aos contaminantes (Miralles-Cuevas et al. 2017). Em geral, são realizados testes com plantas, algas, bactérias e animais (moluscos, peixes e crustáceos) (Lei et al. 2018).

Nos testes com sementes são realizadas análises que avaliam a germinação e o índice de crescimento radicular destes organismos (Young et al. 2012). Várias espécies são utilizadas como marcadores, sendo a de alface (*Lactuca sativa*) a mais relatada na literatura (Piac; Badot; Crini, 2017).

Napoleão et al. (2018) estudaram a toxicidade, utilizando sementes de *Impatiens balsamina* (beijo-de-frade), *Celosia cristata* (crista de galo) e *Americano Hard* (trigo), de diferentes fármacos (ácido acetilsalicílico, diclofenaco, dipirona e paracetamol) em efluentes das estações de tratamento de águas residuais após tratamento empregando POA. Após a análise, os autores verificaram que o tratamento empregado não interferiu no desenvolvimento das sementes constatando que não houve geração de intermediários tóxicos.

Marchetti; Azevedo (2020) avaliaram a toxicidade da solução de cafeína, paracetamol e ácido salicílico, antes e após POA foto-Fenton utilizando semente de alface (*Lactuca*

*sativa*). Foi visto que, mesmo com a formação de intermediários, a solução tratada não apresentou interferência nos índices de germinação da semente analisada. Comportamento semelhante foi verificado para a solução antes do tratamento.

Leite et al. (2024), no experimento de fitotoxicidade, utilizando sementes de *Cucumis sativus* analisaram as soluções contendo norfloxacin antes e após os processos de fotólise e fotocátalise com ZnO. Na amostra inicial composta apenas com fármaco, o índice de crescimento radicular (ICR) caiu para cerca de 67%, indicando uma redução de 33% em relação ao controle. Além disso, o índice de germinação (IG) atingiu apenas 65%, evidenciando o efeito adverso do antibiótico sobre a germinação e o desenvolvimento inicial das plantas. Em contraste, as soluções submetidas à fotólise e à fotocátalise apresentaram ICR e GI significativamente maiores, com médias de 85% e 90%, respectivamente, não diferindo estatisticamente do controle. Esses resultados demonstram que tanto a fotólise quanto a fotocátalise reduzem consideravelmente a toxicidade da norfloxacin, restaurando as condições para germinação e crescimento radicular semelhantes às do ambiente não contaminado.

Além de trabalhos utilizando sementes, também é possível encontrar na literatura utilizando moluscos para verificação de toxicidade. Guerra et al. (2019) constataram uma baixa toxicidade de uma solução de paracetamol e amoxicilina, utilizando o crustáceo *Artemia salina*, após ser submetida ao tratamento foto-Fenton.

Domingues et al. (2023) avaliaram o impacto da toxicidade, antes e após o tratamento empregando oxidação fotocatalítica, de um efluente sintético formado por uma mistura de produtos farmacêuticos e de higiene (paracetamol, sulfametoxazol, carbamazepina, metilparabeno e propilparabeno). Para tal, foram utilizados como organismos testes microalga *Raphidocelis subcapitata*, macrófita *Lemna minor* e o microcrustáceo *Daphnia magna*. A amostra após o tratamento apresentou toxicidade apenas para o microcrustáceo, evidenciando que cada organismo apresenta um tipo de sensibilidade, sendo necessária a avaliação frente a diferentes grupos representativos da biota.

### 3 METODOLOGIA

Nesta seção são apresentados os materiais e métodos utilizados ao longo da pesquisa, a qual foi estruturada em diferentes etapas, abrangendo desde a preparação e caracterização dos compósitos catalíticos, até sua aplicação nos POA. Estes processos foram adotados como principal estratégia para degradação dos fármacos atenolol e propranolol em duas matrizes: solução aquosa e efluente sintético. Inicialmente, foi realizada a síntese dos catalisadores mistos, compostos por pirita combinada com óxido de grafeno e pirita com óxido de zinco, em diferentes proporções, bem como a produção dos hidrogéis de celulose bacteriana e a preparação dos compósitos, obtidos por meio da imobilização desses materiais catalíticos sobre a estrutura do substrato selecionado. Posteriormente, são avaliados os sistemas e condições operacionais relacionados à aplicação dos catalisadores, tanto em suspensão quanto suportados, nos ensaios de degradação realizados nas diferentes matrizes.

#### 3.1 MATERIAIS CATALÍTICOS

Nesta etapa do estudo, foram conduzidas as sínteses dos catalisadores mistos à base de pirita, combinada com óxido de grafeno e óxido de zinco. Esses materiais foram posteriormente empregados como agentes catalíticos nos POA, utilizados no tratamento dos fármacos em investigação.

##### 3.1.1 Síntese do óxido de grafeno

Inicialmente, o óxido de grafeno (OG) foi sintetizado isoladamente, sua síntese foi realizada a partir do pó de grafite pelo método Hummers modificado, seguido de esfoliação ultrassônica segundo metodologia descrita por Silva *et al.* (2020b). Em um béquer de 500 mL, 1g de pó de grafite (99% p.a. Merck) foi homogeneizado em 25 mL de ácido sulfúrico concentrado (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 97% p.a. Vetec). Após isso, a mistura foi submetida a um banho de gelo, mantendo-se a temperatura em  $-10 \pm 1^\circ\text{C}$ , seguido da adição lenta de 3 g de permanganato de potássio (KMnO<sub>4</sub>, 99% ACS grau, Dinâmica Química Ltda.). Este material foi colocado sob agitação em um agitador magnético (Tecnal, TE-0851) com auxílio de um bastão magnético a uma rotação de aproximadamente 200 rpm a  $35 \pm 1^\circ\text{C}$  por 6 h. Em seguida, 50 mL de água destilada foram acrescentados e a agitação do sistema finalizada. Com a adição de 35 mL de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30%, Dinâmica Química Ltda) e 150 mL de água destilada foi concluída a oxidação. Finalizado o processo de síntese, o óxido de grafeno em suspensão foi

lavado com 50 mL de solução de ácido clorídrico (HCl, 25%) e com água destilada até atingir o pH estabilizado em torno de 6 -7. Por último, o material foi submetido à sonicação em banho ultrassônico (modelo Elma EM30H) por 4 h.

### 3.1.2 Síntese da pirita

A síntese da pirita ( $\text{FeS}_2$ ) foi realizada através da metodologia modificada descrita por Yu *et al.* (2020). Uma suspensão composta por sulfato ferroso heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 99% PA, Dinâmica) e tiosulfato de sódio pentahidratado ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 99,5% PA, Neon), com concentração de  $0,066 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de cada, foi preparada em agitador magnético (Tecnal, TE-0851) com auxílio de um bastão magnético por 30 min. Posteriormente, esta mistura foi aquecida em estufa (Quimis) a  $200 \pm 5^\circ\text{C}$  por 24 h em uma autoclave de aço inoxidável revestida com teflon. Após resfriamento natural (temperatura de  $28 \pm 3^\circ\text{C}$ ), os sólidos formados foram filtrados em papel de filtro quantitativo, faixa branca, lavados com água destilada, secos em estufa (Quimis) a aproximadamente  $60 \pm 1^\circ\text{C}$  por 2 h e macerados com auxílio de pistão e almofariz, visando a homogeneização da amostra.

### 3.1.3 Síntese do catalisador misto composto por pirita com óxido de zinco

Para a síntese do material catalítico misto, 60 mL de uma mistura composta por  $0,066 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  sulfato ferroso heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 99% PA, Dinâmica) e  $0,066 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  tiosulfato de sódio pentahidratado ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 99,5% PA, Neon) foram transferidos para uma autoclave de aço inoxidável revestida com teflon, junto com óxido de zinco comercial ( $\text{ZnO}$ , 99% PA, Dinâmica). Para tal, foram testadas diferentes quantidades de  $\text{ZnO}$  (1, 2 e 3 g), originando 3 diferentes compósitos PZnO1, PZnO2 e PZnO3, nesta ordem. Na sequência, a autoclave foi conduzida a estufa (Quimis) a uma temperatura de  $200 \pm 5^\circ\text{C}$  por 24 h, sendo submetida, posteriormente, a resfriamento natural (temperatura de  $28 \pm 3^\circ\text{C}$ ). Os sólidos formados foram filtrados em papel de filtro quantitativo, faixa branca, lavados com água destilada, secos em estufa (Quimis) a aproximadamente  $60 \pm 1^\circ\text{C}$  por 2 h e finalmente macerados com auxílio de almofariz e pistilo.

### 3.1.4 Síntese do catalisador misto composto por pirita e óxido de grafeno

A síntese do catalisador misto composto por pirita e OG foi realizada através da adaptação do procedimento proposto por Jain *et al.* (2020). Para tal, o OG previamente

sintetizado foi adicionado à suspensão de sulfato ferroso heptahidratado e tiosulfato de sódio pentahidratado. Da mesma forma do material anterior, descrito no item 3.1.3, a mistura foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável revestida com teflon e aquecida em estufa (Quimis) a uma temperatura de  $200 \pm 5^\circ\text{C}$  por 24 h. Após resfriamento natural (temperatura de  $28 \pm 3^\circ\text{C}$ ), o material foi centrifugado em centrífuga para tubos Quimis, lavados com água destilada, secos em estufa (Quimis) a aproximadamente  $60 \pm 1^\circ\text{C}$  por 2 h e macerados. Assim, foi originado o catalisador misto óxido de grafeno e pirita (POG).

### 3.1.5 Produção de hidrogéis de celulose bacteriana

A síntese das membranas de celulose bacteriana (CB) foi realizada utilizando a bactéria *Komagataeibacter hansenii*, cepa ATCC 23769, obtida junto à Fundação Tropical de Pesquisa Tecnológica André Tosello. O cultivo inicial da cepa foi feito em meio de cultura sólido Hestrin-Schramm (HS), previamente esterilizado, composto por peptona ( $5,00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , Kasvi), extrato de levedura ( $5,00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , Himedia), glicose ( $20,00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , Neon), hidrogenofosfato de sódio ( $2,70 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , Dinâmica), ácido cítrico ( $1,15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , Dinâmica) e ágar ( $18,00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , AgarGel). A produção das membranas envolveu duas etapas: a preparação do inóculo (padronização celular) e a fermentação para formação dos hidrogéis de CB. As etapas foram conduzidas utilizando um meio salino líquido, conforme descrito na patente BR 65 102020012400-5 A2. Esse meio era composto por di-hidrogenofosfato de amônio ( $3,00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , Merck), fosfato monopotássico ( $1,00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , Dinâmica), sulfato de magnésio heptahidratado ( $0,05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , Dinâmica), cloreto de cálcio di-hidratado ( $1,50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , Dinâmica) e glicose ( $20,00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , Neon). Para a preparação do inóculo, células da bactéria conservadas no meio HS foram transferidas para frascos de Erlenmeyer contendo o meio salino estéril. A essa mistura, adicionou-se 1% de etanol absoluto (Êxodo Científica) e a incubação foi realizada sob condição estática a  $30 \pm 1^\circ\text{C}$  por um período de 5 dias.

Concluída essa etapa, iniciou-se o processo fermentativo em placas de cultivo com 24 poços, com 1,6 cm de diâmetro cada. Preparou-se uma nova suspensão contendo o meio salino, 20% do inóculo e 1% de etanol absoluto, que foi distribuída nos poços em volumes de 2,42 mL por unidade. As placas foram incubadas estaticamente a  $30 \pm 1^\circ\text{C}$  durante 7 dias. Ao final do cultivo, os hidrogéis de CB formados na interface ar-líquido foram cuidadosamente removidos, lavados com água destilada e submetidos à esterilização em autoclave (Prismatec) a  $121 \pm 1^\circ\text{C}$  por 20 min, com o objetivo de inativar possíveis células bacterianas remanescentes. Os hidrogéis estéreis foram então armazenados sob refrigeração a  $4 \pm 2^\circ\text{C}$  até sua utilização na produção dos compósitos.

### 3.1.6 Preparação de celulose bacteriana como suporte para os materiais catalíticos sintetizados

A preparação dos materiais catalíticos suportados em celulose bacteriana foi realizada por meio de um método *ex situ*, conforme metodologia descrita por Han et al. (2015). Para essa etapa, foram selecionados apenas os catalisadores que apresentaram os melhores desempenhos em termos de percentual de degradação dos fármacos. Primeiramente, foram preparadas suspensões aquosas dos materiais catalíticos selecionados na concentração de  $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Em seguida, os suportes foram imersos nessas suspensões e submetidos à agitação mecânica utilizando agitador orbital (SP Labor), operando a 180 rpm e temperatura controlada de  $30 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ , durante 60 min. Após esse período, os compósitos foram removidos com o auxílio de uma pinça, lavados com água destilada para eliminar o excesso de material não aderido e, posteriormente, secos em estufa à temperatura de  $60 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ , visando a estabilização do material final.

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS CATALÍTICOS UTILIZADOS NOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os materiais catalíticos sintetizados, utilizados no estudo de degradação sendo eles POG, PZnO1, PZnO2 e PZnO3, bem como seus respectivos precursores (óxido de zinco (ZnO), óxido de grafeno (OG) e pirita) foram caracterizados conforme metodologia descrita por Cavalcanti et al. (2022), pelas técnicas de espectroscopia na região infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), para conhecer sua estrutura e seus grupamentos funcionais; difração de raios-X (DRX), a fim de conhecer suas fases cristalinas; microscopia eletrônica de varredura (MEV) com detector de espectroscopia por energia dispersiva (EDS), para observar a morfologia da superfície e composição química e por fim, espectroscopia de refletância difusa no UV-Vis (DRS) com objetivo de verificar as propriedades ópticas dos materiais.

Assim, os ensaios de FT-IR, foram realizados em um espectrômetro Bruker Vertex 70, que opera em ATR. O intervalo de medição na faixa do infravermelho médio variou de  $4000$  a  $500 \text{ cm}^{-1}$ , com os dados coletados com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  em 64 varreduras. A análise das fases cristalinas dos catalisadores, foi realizada utilizando um difratômetro de raios-X (Bruker D2-Phaser), com radiação  $\text{Cu } \alpha$ , operando em comprimento de onda de  $0.15406 \text{ nm}$ , com passo angular de  $0,5^\circ$  e faixa angular entre  $10$  e  $80^\circ$  ( $2\theta$ ). A velocidade de varredura foi de  $1,2^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ . Para tal, foi confeccionada em uma porta amostra, uma pastilha composta por cada material analisado.

A morfologia da superfície do catalisador foi avaliada em um microscópio eletrônico de varredura, modelo Tescan Vega 3, com emissão atômica de tungstênio. O procedimento inicial consistiu na metalização das amostras com uma fina camada de ouro. Em seguida, foram depositadas em um suporte com fita dupla face de carbono. Vale ressaltar que, a tensão de aceleração foi de 5 kV, com distância de trabalho de 12 a 15 mm. Em conjunto, para o fornecimento da composição elementar dos catalisadores, foi realizada a análise semi-quantitativa de energia dispersiva (EDS). Esta análise foi realizada em um espectrômetro de raios-X Oxford Instruments, foi utilizada spot 5,5, com distância de trabalho de 11,3 mm e tensão de aceleração entre 20 e 30 kV.

As propriedades ópticas dos materiais foram investigados através da espectroscopia de refletância difusa no UV-Vis (DRS), através da varredura espectral entre os comprimentos de onda ( $\lambda$ ) de 200 a 800 nm. Os ensaios foram realizados em um equipamento da Shimadzu modelo 2700, equipado com uma esfera de integração modelo ISR-2600. A energia de *band gap* foi calculada segundo a função de Kubelka-Munk, conforme Equação 7.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (7)$$

Em que,  $F(R)$  é chamada de função de Kubelka-Munk;  $R$  corresponde a refletância (Martins et al. 2018).

### 3.3 SOLUÇÕES DE TRABALHO

O estudo de degradação via POA foi realizado em duas etapas. Para a primeira, foi utilizada uma solução aquosa contendo os fármacos propranolol (Pureza 100,0%, Lote: 20L07-B027-070986) e atenolol (Pureza 98,5%, Lote: 21E20-B076-078346) em mistura com concentração de  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de cada composto (SA). Estes fármacos foram escolhidos após uma pesquisa na literatura sendo eles bastante encontrados em diferentes matrizes aquáticas. Além disso, Santos et al. (2021) verificaram que o atenolol e propranolol apresentam risco de toxicidade ao meio ambiente. A segunda etapa foi realizada utilizando efluente sintético (ES) como matriz para o tratamento dos mesmos fármacos. A formulação do ES foi elaborada com base na literatura, especialmente nos trabalhos realizados por Takdastan et al. (2016) e Wamba et al. (2019). Dessa forma, a matriz foi composta por uma combinação de compostos

orgânicos e sais inorgânicos, de modo a simular características típicas de efluentes conforme na Tabela 5.

Tabela 5 – Composição do efluente sintético.

<b>Componentes</b>	<b>Marca</b>	<b>Pureza (%)</b>	<b>Concentração (mg·L<sup>-1</sup>)</b>
Atenolol	F. GLOBO	98,5	10
Propranolol	F. GLOBO	100,0	10
Acetato de sódio	NEON	99,5	20
Carbonato de sódio	F Maia	99,5	25
Carbonato de magnésio	Vetec	99,0	25
Cloreto de sódio	Dinâmica	99,0	25
Fosfato de amônio	Merck	99,0	20
Glicose	NEON	99,6	15
Sacarose	Dinâmica	99,0	25
Sulfato de sódio	Fmaia	99,0	25
Ureia	GE Healthcare	99,5	20
Nitrato de potássio	Labtech	99,5	10

Fonte: a autora (2025).

A Tabela 5 apresenta a composição do efluente sintético utilizado neste estudo, elaborado com o objetivo de simular características relevantes de efluentes de indústrias farmacêuticas ou hospitalares, sendo assim, a diversidade dos compostos adicionados visa reproduzir condições mais próximas à complexidade de um sistema real, permitindo uma avaliação mais representativa da eficiência dos tratamentos aplicados. Desta forma, foram então realizados os ensaios de degradação com os fármacos de interesse, cujos métodos para quantificação são listados a seguir.

### 3.3.1 Métodos analíticos para quantificação dos fármacos

A fim de avaliar a eficiência catalítica dos materiais desenvolvidos e o desempenho dos processos heterogêneos aplicados, a quantificação dos fármacos das amostras, antes e após os tratamentos, foi realizada utilizando duas técnicas analíticas complementares: (1) espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta/visível (UV/Vis), empregando um espectrofotômetro Thermo Scientific, modelo Genesys; e (2) cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), por meio de um cromatógrafo (Shimadzu) equipado com detector UV e coluna ULTRA C18 (10 µm; 15 × 3,9 cm), operando em modo reverso.

Nas análises espectrofotométricas, foram adotados os comprimentos de onda de 217 nm e 281 nm, característicos da mistura dos fármacos, e construídas curvas analíticas na faixa linear de 0,5 a 15 mg L<sup>-1</sup>. Os limites de quantificação (LQ) e de detecção (LD), bem como o coeficiente de variância (CV), foram determinados conforme as diretrizes da Resolução RDC nº 166/2017 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) (Brasil, 2017). A análise do coeficiente de correlação (r) foi conduzida utilizando o teste de Grubbs (Grubbs; Beck, 1972), com intervalo de confiança de 95%, para identificação de valores discrepantes (*outliers*). As curvas analíticas validadas, assim como os parâmetros operacionais, encontram-se apresentadas no Apêndice A.

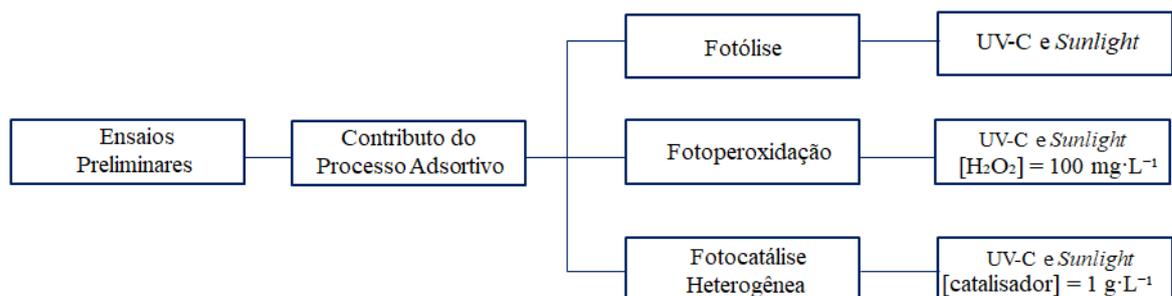
Para as análises por CLAE, utilizou-se como fase móvel uma mistura de acetonitrila e ácido acético a 0,1%, na proporção volumétrica de 45:55, respectivamente. As condições cromatográficas foram mantidas com fluxo de 1,0 mL·min<sup>-1</sup> e detecção no comprimento de onda de 275 nm. Ressalta-se que, com objetivo de reter possíveis impurezas, antes da injeção as amostras foram filtradas usando filtros de PTFE (0,45 µm, Chromafil® Xtra).

### 3.4 APLICAÇÃO DOS MATERIAIS CATALÍTICOS EM SUSPENSÃO E SUPORTADOS NO TRATAMENTO DOS FÁRMACOS EM SOLUÇÃO AQUOSA

#### 3.4.1 Estudo de degradação dos fármacos em solução aquosa utilizando materiais catalíticos em suspensão

Inicialmente, antes dos testes do processo foto-Fenton heterogêneo, foram conduzidos ensaios preliminares com o objetivo de avaliar o contributo individual de diferentes processos envolvidos no tratamento dos fármacos em mistura em SA conforme mostrado na Figura 2.

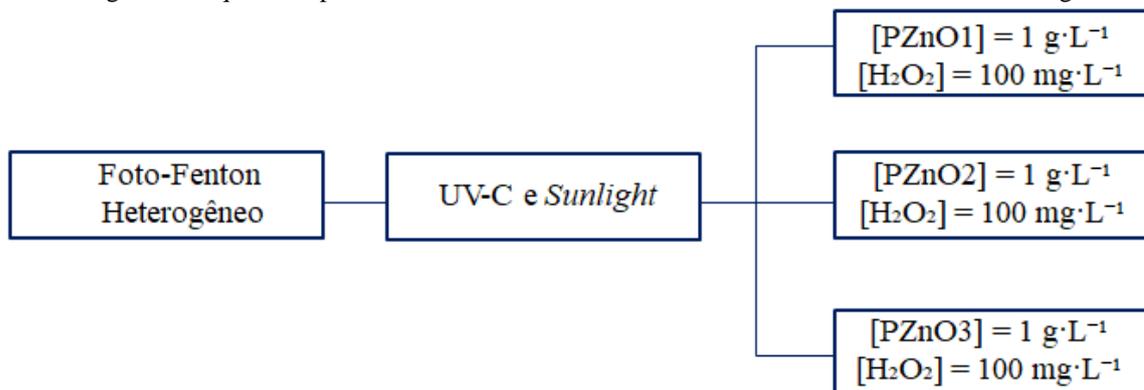
Figura 2 - Fluxograma das etapas envolvidas no tratamento da solução dos fármacos atenolol e propranolol em solução aquosa



Fonte: a autora (2025).

Conforme mostrado na Figura 2, foram testados os processos de fotólise (FT), fotoperoxidação (FP) e fotocatalise heterogênea (FC). Todos os testes foram realizados, quando aplicável, com adição de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 35% v/v (Êxodo), devidamente padronizado, na concentração de  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e catalisadores na concentração de  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , esses valores foram escolhidos conforme estudo de Cavalcanti et al. (2022). Ressalta-se que todos os processos foram realizados em 120 min, utilizando 50 mL da SA, as soluções foram quantificadas antes e após submissão a cada um deles, e assim suas eficiências foram avaliadas através da obtenção do percentual de degradação dos contaminantes. Adicionalmente, avaliou-se o potencial de adsorção na superfície dos catalisadores. Para isso, antes do início das reações fotoquímicas, as amostras contendo o catalisador e os fármacos em solução foram mantidos por 30 min, na ausência de luz. Após esse período de contato, foi realizada a quantificação dos fármacos remanescentes em solução, permitindo estimar o contributo da adsorção. Concluídas essas etapas preliminares, foram conduzidos os ensaios de degradação por meio do processo Foto-Fenton heterogêneo como mostrado na Figura 3.

Figura 3- Esquema experimental do tratamento dos fármacos utilizando foto-Fenton heterogêneo



Fonte: a autora (2025).

Desta forma, conforme mostrado na Figura 3, para os ensaios de degradação dos fármacos foi empregado dois tipos distintos de radiações, UV-C (90 W, Osram, 90 cm) e solar artificial (*Sunlight* – 300 W, Osram) em câmara de irradiação fechada, revestidas com folha de alumínio de modo a aumentar sua eficiência. Os desenhos esquemáticos dos reatores podem ser visualizados nos trabalhos desenvolvidos por Santana et al. (2017) e Lucena et al. (2022), respectivamente, apresentados no Apêndice B. Vale ressaltar que foi mantida uma intensidade luminosa média de  $3,86 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  (reator UV-C) e  $8,96 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  (reator *sunlight*), para as radiações testadas, respectivamente, sendo esta monitorada com o auxílio de um radiômetro (Instrutherm, MRUR - 203). Esses experimentos, foram conduzidos sob as mesmas condições estabelecidas nos testes preliminares. Desta forma, utilizou-se  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de cada catalisador, em um volume total de 50 mL da SA. O tempo de

tratamento adotado foi de 120 min, ensaios em triplicata e sem agitação. Esses valores foram adotados como ponto de partida para os experimentos, uma vez que, na sequência do estudo, foram realizados ensaios univariados com o objetivo de promover ajustes nas condições do processo, visando maximizar a eficiência da degradação dos fármacos em estudo.

#### ***3.4.1.1 Ajuste de parâmetros operacionais dos ensaios de degradação dos fármacos em solução aquosa com materiais catalíticos em suspensão***

Após estudos iniciais foram avaliadas as variáveis que influenciam na eficiência dos processos, as concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e do catalisador. O pH natural da solução (6) foi mantido, tendo em vista que sistemas heterogêneos visam expandir a faixa de pH utilizada (Ameta *et al.* 2018). Para ajuste das variáveis foi empregado um estudo univariado realizado em triplicata. Inicialmente, fixou-se o valor da concentração do catalisador em  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  e a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $[\text{H}_2\text{O}_2]$ ) foi variada em 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140 e  $160 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , com tempo de exposição de 120 min. Posteriormente, estabelecida a melhor  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ , avaliou-se a influência da concentração de cada catalisador selecionado, variando em 1, 2, 3, 4 e  $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Em todos os casos, foram utilizados 50 mL da solução aquosa dos fármacos com tempo de experimento de 120 min.

#### **3.4.2 Estudo de degradação dos fármacos em solução aquosa utilizando materiais catalíticos suportados**

A etapa experimental envolvendo o uso de catalisadores suportados em celulose bacteriana foi delineada a partir dos resultados obtidos previamente com os materiais em suspensão, sendo selecionados os sistemas que apresentaram melhor desempenho sob cada tipo de radiação incidente. Essa seleção visou garantir a continuidade dos testes com os sistemas mais eficazes, proporcionando uma base comparativa entre as duas configurações catalíticas (suspensa e suportada).

##### ***3.4.2.1 Caracterização da celulose bacteriana***

Foi realizada uma análise visual comparativa, da celulose bacteriana, assim como os materiais catalíticos suportados em sua estrutura, por meio de imagens digitais obtidas antes e após a impregnação, com o intuito de verificar qualitativamente a incorporação dos materiais catalíticos nas membranas de celulose. Complementarmente, foram caracterizados pela

técnica analítica de FT-IR conforme descrito no item 3.2, visando avaliar os grupos funcionais presentes.

#### ***3.4.2.2 Determinação da melhor quantidade de celulose bacteriana para degradação dos fármacos em solução aquosa***

Assim como nos ensaios com o material em suspensão, foi avaliado o potencial adsorptivo das membranas catalíticas frente aos fármacos. Esse procedimento permitiu determinar se haveria remoção do contaminante por adsorção, o que poderia interferir na análise dos resultados de degradação posterior. Na sequência, com base nos catalisadores previamente selecionados, foram realizados testes variando o número de membranas aplicadas (1, 3 e 5 unidades), tanto sob radiação UV-C quanto sob radiação solar simulada (*sunlight*). O objetivo dessa etapa foi avaliar a influência da quantidade de material imobilizado na eficiência do processo catalítico. Em todos esses ensaios, a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi mantida constante em 100 mg·L<sup>-1</sup>, a fim de isolar o efeito da quantidade de membrana sobre a atividade do sistema, evitando a interferência da dosagem do agente oxidante. Destaca-se que os experimentos foram realizados em triplicata, por um período de 120 min.

#### ***3.4.2.3 Ajuste de parâmetros operacionais de degradação dos fármacos em solução aquosa com materiais catalíticos suportados***

Após a definição do número de membranas, foram realizados testes variando a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. As concentrações foram selecionadas com base no estudo anterior, buscando identificar um ponto de equilíbrio entre eficiência do processo e consumo do agente oxidante.

Na etapa seguinte, foram conduzidos ensaios cinéticos, com coletas em tempos predeterminados, visando monitorar o perfil de degradação do fármaco ao longo do tempo, bem como ajustar os dados obtidos a modelos cinéticos adequados descritos na literatura.

#### **3.4.3 Acompanhamentos cinéticos da degradação dos fármacos utilizando os catalisadores em suspensão e suportados**

Com a determinação das melhores condições de trabalho, o estudo cinético do processo de degradação foi realizado. Para isto, o acompanhamento da concentração da SA via UV/Vis foi realizado. Os dados experimentais foram analisados a partir de ajuste a

modelos cinéticos propostos na literatura, sendo gerados gráficos com auxílio do Origin 9.0. A adequação dos dados experimentais aos modelos foi avaliada com base nos valores dos coeficientes de regressão linear ( $R^2$ ) e dos gráficos de resíduos. Os modelos testados foram os propostos por Chan; Chu (2003) e Nichela et al. (2010), ambos de pseudo-primeira ordem, conforme equações descritas na Tabela 2, do item 2.6. A quantificação das concentrações dos analitos nas amostras se deu através do espectrofotômetro de UV/Vis mencionado no item 3.3.1. Adicionalmente, com o objetivo de confirmação dos dados obtidos por UV/Vis, a análise do ponto final, correspondente ao tempo de maior remoção do contaminante, foi submetida à quantificação complementar por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE ou, do inglês *high performance liquid chromatography* - HPLC). Essa estratégia analítica combinada proporcionou maior robustez e confiabilidade na avaliação da eficiência do processo de degradação.

#### **3.4.4 Acompanhamento do consumo de agente oxidante no tratamento da solução aquosa utilizando catalisadores em suspensão e suportados**

O acompanhamento do consumo de  $H_2O_2$  foi realizado nos mesmos intervalos de tempo utilizados nos experimentos cinéticos, com o objetivo de correlacionar a degradação dos fármacos à disponibilidade do agente oxidante ao longo do processo. A quantificação do  $H_2O_2$  remanescente foi realizada por espectrofotometria de absorção molecular na região do UV/Vis, utilizando o íon metavanadato ( $NH_4VO_3$ ) como reagente precursor para formação de complexo colorido. A metodologia adotada baseou-se no procedimento descrito por Santana et al. (2021). As análises foram conduzidas em triplicata, e os resultados expressos em termos de concentração residual de  $H_2O_2$ , permitindo avaliar seu consumo durante o tratamento.

#### **3.4.5 Reúso de catalisadores em suspensão e suportados no tratamento dos fármacos em solução aquosa**

A avaliação da estabilidade e reutilização dos fotocatalisadores foi realizada em condições operacionais idênticas às utilizadas nos ensaios cinéticos de degradação dos fármacos. Ao término de cada ciclo de tratamento, os materiais catalíticos foram recuperados e submetidos a um processo de limpeza. Para o material em suspensão, a separação foi realizada por filtração, seguida de lavagem com água destilada para remoção de resíduos aderidos, e posterior secagem em estufa a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h. No caso do catalisador suportado, foi

removido manualmente com o auxílio de uma pinça, lavado com água destilada e seco nas condições descritas.

Após a secagem, os materiais foram reutilizados em um novo ciclo de tratamento, mantendo-se as concentrações dos fármacos e os demais parâmetros operacionais. A eficiência do processo foi monitorada por meio do percentual de degradação obtido em cada ciclo.

#### ***3.4.5.1 Caracterização suspensão pós-tratamento***

Os materiais catalíticos, previamente selecionados para o uso, nas reações de degradação dos fármacos, foram submetidos a uma nova etapa de caracterização, com o intuito de avaliar possíveis alterações estruturais e a estabilidade após o uso. Os materiais em suspensão foram caracterizados pelas técnicas de DRX e MEV/EDS possibilitando a análise da cristalinidade, morfologia e composição elementar presentes. Para as análises, as amostras em suspensão foram filtradas, lavadas com água destilada e posteriormente secas em estufa a  $60 \pm 1^\circ\text{C}$ .

### **3.5 APLICAÇÃO DOS MATERIAIS CATALÍTICOS EM SUSPENSÃO E SUPOSTADOS NO TRATAMENTO DOS FÁRMACOS EM EFLUENTE SINTÉTICO**

Este tópico descreve o estudo completo do tratamento dos fármacos empregando efluente sintético como matriz. Inicialmente, foram conduzidos ensaios utilizando os materiais catalíticos em suspensão, adotando-se os parâmetros operacionais previamente estabelecidos nos estudos com solução aquosa. As amostras foram coletadas em intervalos regulares, permitindo o acompanhamento da cinética de degradação do efluente sintético.

Na etapa seguinte, avaliou-se o desempenho do catalisador suportado em CB, aplicando-se as condições experimentais utilizadas nos ensaios com catalisadores em suspensão. Em ambas as abordagens, a eficiência dos tratamentos foi determinada com base no percentual de degradação dos fármacos, possibilitando a comparação entre os diferentes sistemas catalíticos aplicados ao efluente sintético.

#### **3.5.1 Estudo de degradação dos fármacos em efluente sintético utilizando materiais catalíticos em suspensão**

O estudo de degradação dos fármacos em efluente sintético (ES) foi conduzido com base nas melhores condições operacionais previamente estabelecidas para a solução aquosa. Devido à maior complexidade do ES, observada principalmente pela presença de compostos interferentes e maior carga orgânica, o tempo total dos experimentos foi ampliado de 120 para 180 min, com o objetivo de melhorar a degradação dos fármacos nesta matriz.

### ***3.5.1.1 Ajuste de parâmetros operacionais dos ensaios de degradação dos fármacos em efluente sintético***

Após a seleção do sistema catalítico mais eficiente, definido com base nos maiores percentuais de degradação obtidos nos ensaios iniciais com efluente sintético, procedeu-se com o ajuste dos parâmetros operacionais. Inicialmente, com a concentração do catalisador mantida constante, foi avaliada a influência da concentração do agente oxidante, o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sobre a eficiência do tratamento. Para essa etapa, as concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram estabelecidas com base em múltiplos inteiros da concentração inicial, variando progressivamente entre o dobro, triplo, quádruplo e quádruplo desse valor. Após a determinação da melhor concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , passou-se à etapa de ajuste da concentração do catalisador. Nessa fase, a concentração do agente oxidante foi mantida fixa com base no melhor desempenho obtido previamente, enquanto a quantidade de catalisador foi variada em 1, 2, 3, 4 e 5  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

### **3.5.2 Estudo de degradação dos fármacos em efluente sintético utilizando materiais catalíticos em suportados**

De maneira análoga aos testes de degradação utilizando o material catalítico em suspensão, realizou-se os testes de degradação do efluente sintético utilizando os materiais suportados em CB. Nos testes iniciais, buscou-se verificar qual dos sistemas previamente selecionados a partir dos estudos anteriores, em solução aquosa, apresentou melhor desempenho frente à nova matriz.

#### ***3.5.2.1 Ajuste de parâmetros operacionais dos ensaios de degradação dos fármacos em efluente sintético com materiais catalíticos suportados***

Análogo aos ensaios realizados com o catalisador em suspensão, os testes com o material catalítico suportado também seguiram as condições experimentais para o ajuste dos

parâmetros operacionais. Desta forma, avaliou-se a influência da concentração do  $H_2O_2$ , variando-se suas concentrações nos níveis previamente utilizados, correspondentes ao dobro, triplo, quádruplo e quádruplo da concentração tida como melhor para a SA. Em ambos os casos, a eficiência do tratamento foi avaliada com base nos percentuais de degradação dos fármacos, permitindo identificar as condições mais adequadas para aplicação do sistema heterogêneo.

### **3.5.3 Estudo cinético de degradação dos fármacos em efluente sintético com materiais catalíticos em suspensão e suportados em celulose bacteriana**

Com as concentrações de  $H_2O_2$  e catalisador previamente determinadas, deu-se início ao estudo cinético da degradação do efluente sintético tanto com o catalisador em suspensão, quanto suportado em CB. Alíquotas foram retiradas em tempos previamente estabelecidos, até que fosse observada a estabilização do sistema, permitindo o acompanhamento da degradação ao longo do tempo. As amostras coletadas foram analisadas por espectrofotometria de absorção molecular na região do UV/Vis. A última amostra, correspondente ao tempo final do experimento, foi também quantificada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), com o objetivo de validar os resultados obtidos por espectrofotometria. Cabe destacar que, visando garantir a confiabilidade dos dados obtidos, o volume total de amostras retirado durante o experimento foi controlado para que permanecesse inferior a 10% do volume total da reação, quando necessário, foram realizados ensaios independentes, evitando interferências significativas na cinética do sistema.

### **3.5.4 Acompanhamento do consumo de $H_2O_2$ na degradação dos fármacos em efluente sintético**

O monitoramento da concentração de  $H_2O_2$  ao longo do processo de degradação dos fármacos foi realizado da mesma maneira que nos ensaios com solução aquosa, conforme descrito no item 3.5.3.

Visto isto, a toxicidade foi avaliada ao final de cada sistema para as amostras antes e após os tratamentos selecionados.

### 3.6 TOXICIDADE

Por fim, foram realizadas as análises de toxicidade das soluções antes e após tratamentos que apresentaram maior eficiência na degradação dos fármacos, considerando diferentes matrizes (solução aquosa e efluente sintético) e formas de aplicação dos materiais catalíticos (em suspensão e suportados). Para isso, foram conduzidos ensaios ecotoxicológicos utilizando sementes e microcrustáceos como organismos-teste, com o objetivo de verificar possíveis efeitos tóxicos nas soluções analisadas. Inicialmente testou-se a toxicidade utilizando duas espécies de sementes, sendo elas: agrião (*Barbarea verna*; Isla) e couve (*Brassica oleracea var. acephala*; Isla). Para os ensaios, conforme metodologia descrita por Santos et al. (2020), em placas de Petri forradas com papel de filtro, 20 sementes de cada espécie foram expostas a 4 mL das soluções supracitadas, além da solução de ácido bórico 3% (controle positivo) e água destilada (controle negativo). Após 120 h sob ausência de luz e temperatura de  $25 \pm 1$  °C, calcularam-se os valores do índice de crescimento radicular (ICR) (Equação 8) e índice de germinação (IG) (Equação 9), conforme descrito por Young et al. (2012).

$$\text{ICR} = \frac{\text{CRA}}{\text{CRC}} \quad (8)$$

$$\text{IG} = \text{ICR} \left( \frac{\text{CRA}}{\text{CRC}} \right) 100 \quad (9)$$

Em que: CRA é o comprimento da raiz total na amostra, CRC é o comprimento da raiz total no controle negativo, SGA é o número de sementes germinadas da amostra e SGC é o número de sementes germinadas no controle negativo.

Paralelo aos ensaios com sementes, também foram realizados testes utilizando o microcrustáceo da espécie *Artemia salina*, baseando-se na metodologia descrita por Aguiar et al. (2022). Para tal, ovos foram transferidos para um béquer contendo 500 mL de água do mar previamente filtrada e, em seguida, submetidos a aeração constante. Este sistema foi mantido à temperatura ambiente ( $28 \pm 3$ °C) por 48 h. Após esse período, com auxílio de um estereomicroscópio (Wild M3B, Heerbrugg, Suíça), 10 indivíduos foram colocados em tubos de ensaios com as seguintes soluções: controle negativo (água do mar), controle positivo ( $1,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de niclosamida), soluções de fármacos antes e após tratamento selecionado. Ressalta-

se que os ensaios foram realizados em quadruplicata. A mortalidade e sobrevida dos indivíduos foram avaliadas após 48 h.

### 3.7 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO CATALÍTICO NO TRATAMENTO DE OUTROS CONTAMINANTES

Como etapa complementar, foi conduzido um estudo preliminar de degradação de outros poluentes orgânicos persistentes, visando avaliar a aplicabilidade do sistema catalítico em diferentes classes de contaminantes. Os ensaios foram realizados em solução aquosa, com concentração inicial de  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  para cada contaminante. Foram investigados o fármaco enalapril, uma mistura de corantes alimentícios (roxo açai e amarelo crepúsculo) e uma mistura de corantes têxteis (vermelho reativo 195 e azul turquesa aractive A&B). Para essa etapa, optou-se pela utilização da radiação UV-C, considerando seu elevado poder energético e capacidade de promover a ativação eficiente do agente oxidante. O catalisador selecionado foi aquele que apresentou o melhor desempenho nos estudos anteriores, sendo avaliado em suspensão. Os ensaios foram conduzidos em 120 min, durante os quais foram testadas diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a fim de determinar a condição mais eficaz para a degradação de cada contaminante. A eficiência dos tratamentos foi avaliada com base nos percentuais de degradação observados ao final dos experimentos, permitindo identificar o comportamento do sistema frente a diferentes tipos de compostos orgânicos. Esse monitoramento foi feito por espectrofotômetro de absorção molecular na região do UV/Vis nos  $\lambda$  característicos de cada um dos analitos.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, estão apresentados e discutidos os resultados obtidos no estudo da aplicação de catalisadores heterogêneos na degradação da mistura dos fármacos atenolol e propranolol, em duas matrizes distintas: solução aquosa e efluente sintético. Foram avaliados sistemas com diferentes fontes de radiação, empregando catalisadores tanto em suspensão quanto imobilizados em celulose bacteriana. Adicionalmente, são descritos os dados referentes ao estudo da cinética das reações, ao acompanhamento do consumo do agente oxidante ao longo dos ensaios de degradação, bem como à avaliação da toxicidade das amostras antes e após o tratamento, utilizando bioensaios com sementes e microcrustáceos. Por fim, foram testadas a degradação via POA de outros contaminantes orgânicos, utilizando os sistemas que apresentaram maior eficiência.

### 4.1 MATERIAIS CATALÍTICOS

Por meio das metodologias descritas nos itens 3.1.3 e 3.1.4, foram sintetizados catalisadores mistos denominados POG, PZnO1, PZnO2 e PZnO3. As rotas sintéticas adotadas resultaram na obtenção de produtos sólidos na forma de pó fino, cujas características visuais podem ser visualizadas na Figura 4.

Figura 4- Imagens dos materiais catalíticos POG, PZnO1, PZnO2 e PZnO3



Fonte: a autora (2025).

As imagens ilustradas na Figura 4, mostram quatro amostras de materiais em pó sintetizados a partir de diferentes proporções de pirita ( $\text{FeS}_2$ ), óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) e óxido de grafeno (OG). A aparência visual e a coloração dos materiais refletem não apenas a composição em massa, mas também possíveis interações físico-químicas entre os componentes durante o processo de síntese.

A primeira amostra, composta por pirita e óxido de grafeno, apresenta coloração preta intensa. Essa tonalidade é coerente com a natureza dos materiais utilizados, visto que tanto a pirita na forma de pó fino quanto o óxido de grafeno possuem coloração preta. A combinação dos dois resulta em um material com aspecto homogêneo e preto, o que pode indicar boa dispersão e possível interação superficial entre os componentes.

Na segunda amostra, formada pela mistura de 1 g de pirita com 1 g de ZnO, observa-se uma coloração roxa. Essa tonalidade é incomum em misturas físicas simples de pirita (preta) e ZnO (branco), sugerindo a formação de novas fases durante a síntese. A terceira amostra, contendo 1 g de pirita e 2 g de ZnO, apresenta coloração marrom clara. A tonalidade intermediária resulta da maior proporção de ZnO, que diminuiu visualmente o preto característico da pirita. Esse aspecto sugere que, embora ainda possa haver alguma interação entre os componentes, a mistura tende a se comportar predominantemente como uma combinação física, à medida que a quantidade de ZnO aumenta, reduzindo o impacto visual da pirita.

Por sua vez, a quarta amostra, composta por 1 g de pirita e 3 g de ZnO, exibe coloração marrom escura. Apesar do maior teor de ZnO, normalmente branco, o escurecimento pode estar relacionado à maior proporção total de sólidos e à presença de compostos de ferro oxidados, oriundos da pirita, que se tornam mais. Feito isto, passou-se para a caracterização destes materiais através de técnicas analíticas.

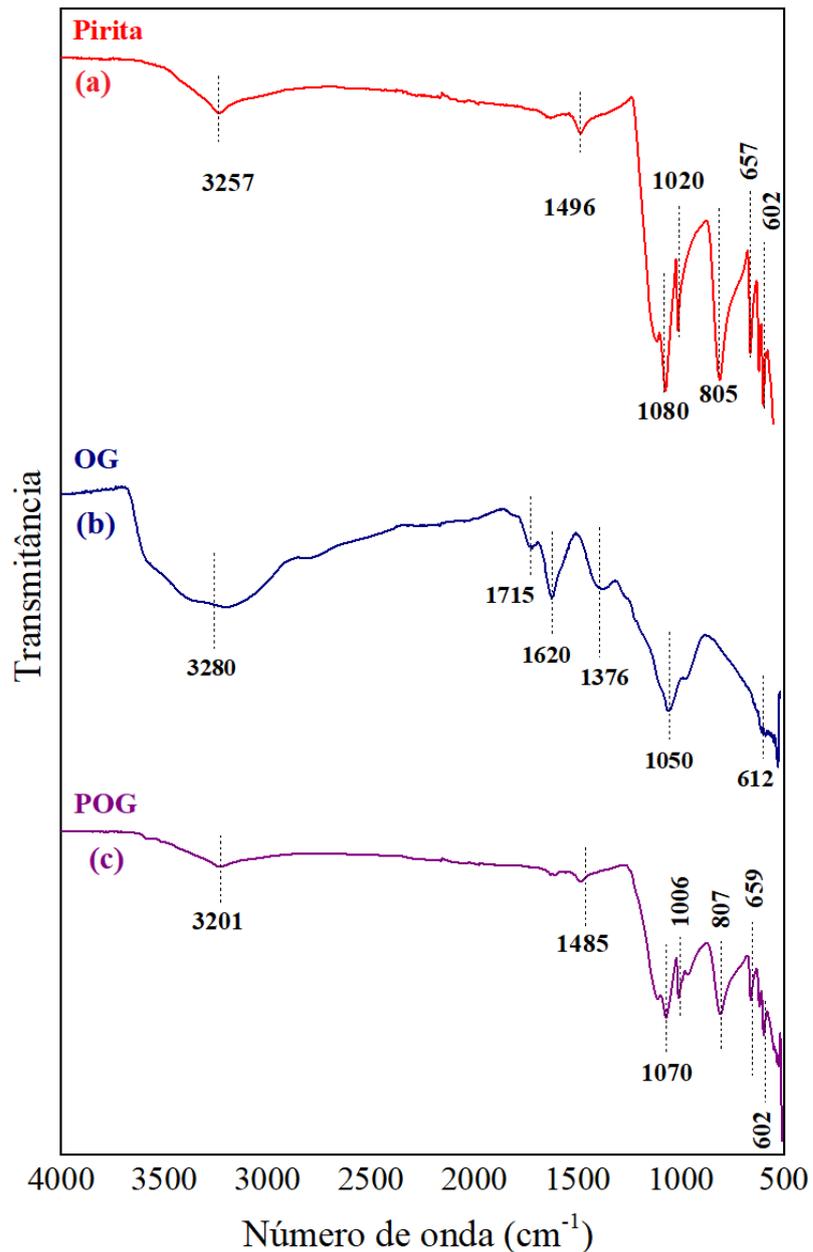
## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS CATALÍTICOS UTILIZADOS NOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

A pirita, o óxido de grafeno, o óxido de zinco, assim como os catalisadores sintetizados de forma conjunta PZnO1, PZnO2, PZnO3 e POG, foram caracterizados por diferentes técnicas analíticas. Desta forma, esta parte de caracterização foi dividida em duas partes, sendo a primeira referente às análises da pirita, do óxido de grafeno e do POG e a segunda condizente às caracterizações dos três catalisadores a base ZnO (PZnO1, PZnO2, PZnO3), juntamente com seus precursores.

### 4.2.1 Caracterização da pirita, do óxido de grafeno e do material catalítico composto por pirita e óxido de grafeno

Inicialmente, utilizou-se a espectroscopia de infravermelho como método para estudar a estrutura e os grupos funcionais do material. Desta forma, os espectros de FT-IR da pirita, do óxido de grafeno e do POG encontram-se apresentados na Figura 5.

Figura 5 – Espectros de FT-IR da pirita (a), óxido de grafeno (OG)(b) e o material catalítico composto por pirita e óxido de grafeno (POG)(c)



Fonte: a autora (2025).

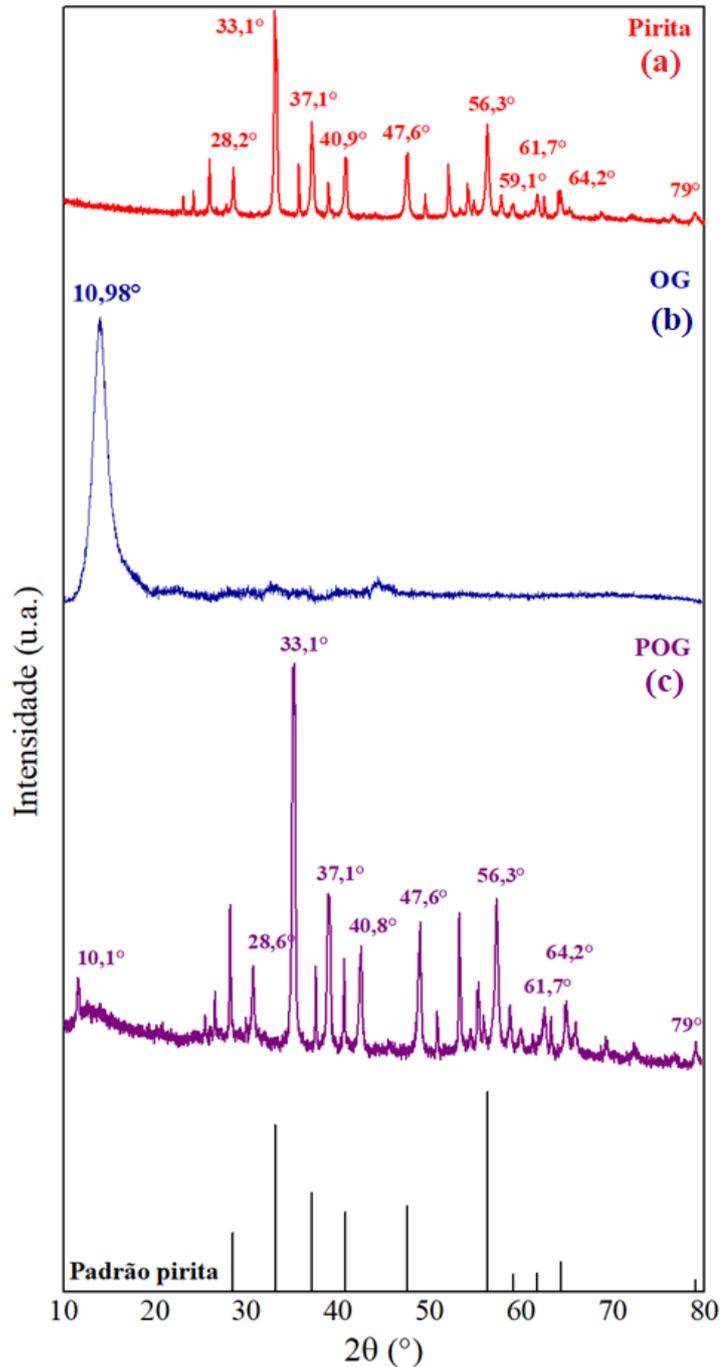
Através da análise do espectro da pirita disposto na Figura 5 (a) é possível observar a presença de bandas na região de 500 a 800 cm<sup>-1</sup> relacionadas à vibração de alongamento das ligações de enxofre, sendo elas S-O, S-S e Fe-S, típicas de dissulfeto de ferro, conforme Zhang et al. (2022). Estes autores também verificaram a presença de bandas em 1020 e 1080

$\text{cm}^{-1}$  associadas a oxidação da superfície da pirita, com vibrações de alongamento assimétrica das espécies Fe-O-OH. Comportamento análogo foi verificado por Santana et al. (2023) e Ravichandran et al. (2022). Kalantary et al. (2019) também verificaram a presença de uma banda em torno de  $1500 \text{ cm}^{-1}$  e relacionaram a vibrações de alongamento de Fe-SO<sub>4</sub>. Por fim, a banda em  $3257 \text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída a sobreposição de ligações O-H de água na superfície do material estando conforme a Farshchi et al. (2019); Zhang et al. (2022) e Santana et al. (2023).

Na análise do espectro de FT-IR do OG (Figura 5 (b)) verifica-se uma banda em  $612 \text{ cm}^{-1}$ . Selim et al. (2024), também evidenciaram a presença desta banda e relacionaram a presença de grupos epóxi nas bordas da folha do material. As bandas em  $1050$  e  $1376 \text{ cm}^{-1}$ , podem ser atribuídas à vibração de alongamentos da ligação C-O conforme descrito por Khalil *et al.* (2020) e Rodwihok et al. (2023). Estes autores também identificaram mais três picos característicos do OG, definidos em  $1620$ ,  $1715$  e  $3280 \text{ cm}^{-1}$ , os quais podem ser associados às vibrações de alongamentos dos grupos C=C, C=O e O-H, respectivamente.

Visto isto, no espectro do catalisador misto POG (Figura 5 (c)), verifica-se a existência das três bandas principais características da pirita, localizadas na região de  $500$  a  $800 \text{ cm}^{-1}$ , contudo, não é possível observar as relacionadas ao OG. Acreditando-se que essas estavam subpostas as do dissulfeto, a análise de DRX foi utilizada para comprovar a sua presença (Figura 6).

Figura 6 - Difratogramas de raios-X da pirita sintetizada (a), óxido de grafeno (OG) (b), POG (c) e Padrão ICSD da pirita (12957)



Fonte: a autora (2025).

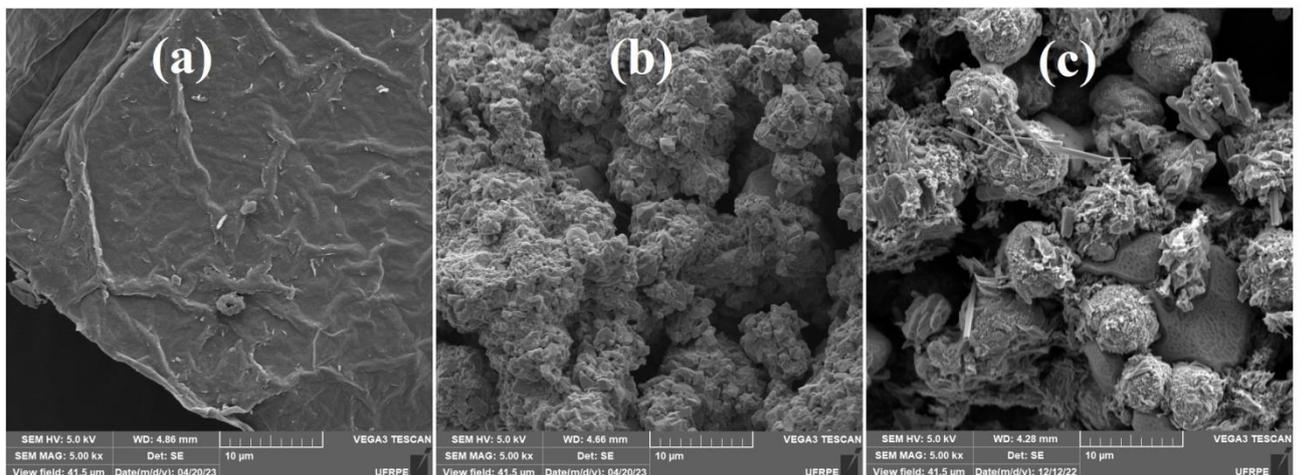
Conforme mostrado na Figura 6 (a), o material sintetizado exibiu os principais picos característicos aos representados pelo padrão da pirita, sendo eles  $28,2^\circ$ ,  $33,1^\circ$ ,  $37,1^\circ$ ,  $40,9^\circ$ ,  $47,6^\circ$ ,  $56,3^\circ$ ,  $58,6^\circ$ ,  $61,7^\circ$ ,  $64,2^\circ$  e  $79,0^\circ$ . Estes picos também foram verificados por Hassanpoor e Tamri (2023), que atribuíram aos planos (111), (200), (210), (211), (220), (311), (222), (023), (321), (331) e (420). Deste modo, pode-se afirmar que os picos

identificados no presente estudo estão em concordância com a estrutura cúbica da pirita (JCPDS). Outros picos podem ser verificados no difratograma do material ( $23,9^\circ$ ,  $35,6^\circ$ ,  $49,4^\circ$  e  $52,0^\circ$ ), associados a formação de marcassita, fato que pode acontecer comumente neste tipo de síntese segundo Wang et al. (2020). Golsheikh et al. (2013) justificam a formação deste composto ao pH reacional do meio, sendo necessário fazer uso de uma condição altamente alcalina para a pirita pura ser alcançada. Outros picos também podem ser identificados, os quais podem ser relacionados a oxidação da pirita conforme Shi, Jayatissa e Peiris (2016). No entanto, a semelhança observada entre o padrão e o material sintetizado permite concluir que a metodologia utilizada foi adequada.

Ainda na análise da Figura 6 (b), o difratograma do OG sintetizado, apresentou o pico principal característico do material, em torno de  $10^\circ$  equivalente ao plano (002) conforme Selim et al. (2024). Na literatura é possível verificar outros autores que também identificaram este pico principal (Golsheikh et al. 2013; Hernández et al. 2020; Zhang et al. 2024). Desta forma, observa-se que o catalisador POG (Figura 6 (c)) apresentou picos no plano encontrado tanto da pirita quanto do OG, indicando que o composto possui as duas fases.

Em seguida, foi realizada a análise em microscópio eletrônico de varredura (MEV) visando verificar a superfície do catalisador (Figura 7).

Figura 7 – Imagens microscópicas de MEV do (a) OG, (b) Pirita e (c) POG, com ampliação 10000x e escala de  $5\mu\text{m}$



Fonte: a autora (2025).

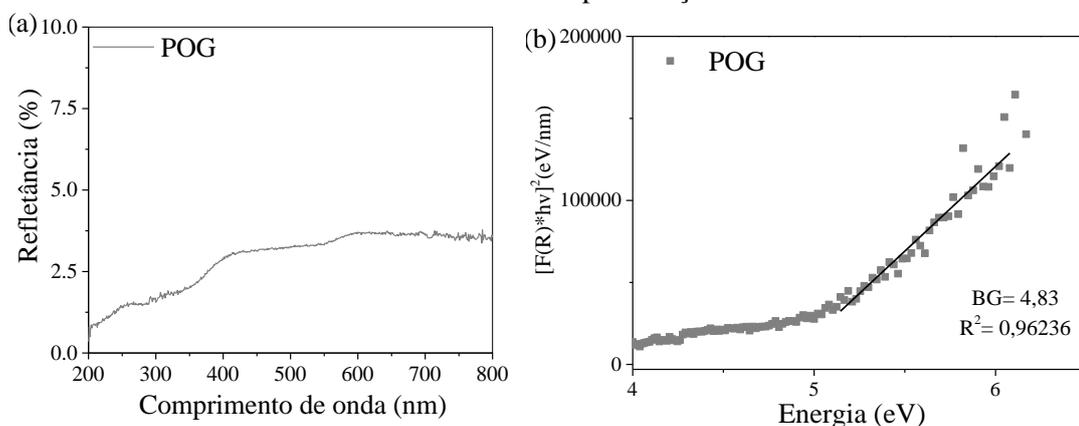
Através da análise da Figura 7 (a) é possível observar que o OG possui forma de folha com rugas e ondulações em sua superfície. Essas características também foram observadas por Khalil *et al.* (2020) e Selim *et al.* (2024) ao analisar amostras de OG sintetizadas. Os autores explicam que esta morfologia apresentada pelo material é característica da oxidação

sofrida pelo pó de grafite e, conseqüentemente, pela esfoliação de suas partículas, formando uma compactação em camadas em forma de folha.

Em relação a imagem associada a pirita Figura 7 (b), observa-se que o material apresenta uma superfície rugosa, com partículas não uniformes bastante aglomeradas, o que é corroborado pelas descrições de Wang et al. (2020) e Moradi et al. (2022). Por fim, verifica-se que a imagem referente ao POG (Figura 7 (c)) apresenta características que diferem dos materiais individuais. Nota-se uma morfologia híbrida, com a presença de partículas volumosas, semelhantes àsquelas da pirita, associadas a estruturas lamelares distribuídas sobre sua superfície, atribuídas ao óxido de grafeno, o que justificar o resultado obtido no FT-IR.

A composição química deste catalisador (POG) foi investigada através da técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Como esperado, foi possível verificar a presença dos elementos principais O (37,4%), Fe (30,5%), S (18%) e C (10,6%), confirmando o que foi visto na análise de FT-IR. Ressalta-se ainda que, foi verificada também a presença do ouro e do sódio em quantidades irrelevantes, cerca de 2,8 e 0,7%, respectivamente. O primeiro está relacionado ao processo de metalização da amostra necessário para análise de EDS. A presença do sódio pode ser associada às impurezas presentes na pirita, conforme descrito por Santana et al. (2023). Por fim, com o intuito de investigar as propriedades ópticas do material catalítico sintetizado e compreender seu comportamento frente à radiação eletromagnética, foi realizada a análise de espectroscopia de refletância difusa como mostrado na Figura 8. Essa técnica, amplamente utilizada na caracterização de materiais semicondutores, permite a determinação do *band gap* ( $E_g$ ) dos materiais por meio do método de Kubelka-Munk, sendo fundamental para avaliar o potencial fotocatalítico dos compósitos frente a diferentes faixas do espectro luminoso.

Figura 8 – (a) Espectros de refletância difusa do POG e (b) determinação do *band gap* óptico do material catalítico POG obtidos pela função de Kubelka-Munk



Fonte: a autora (2025).

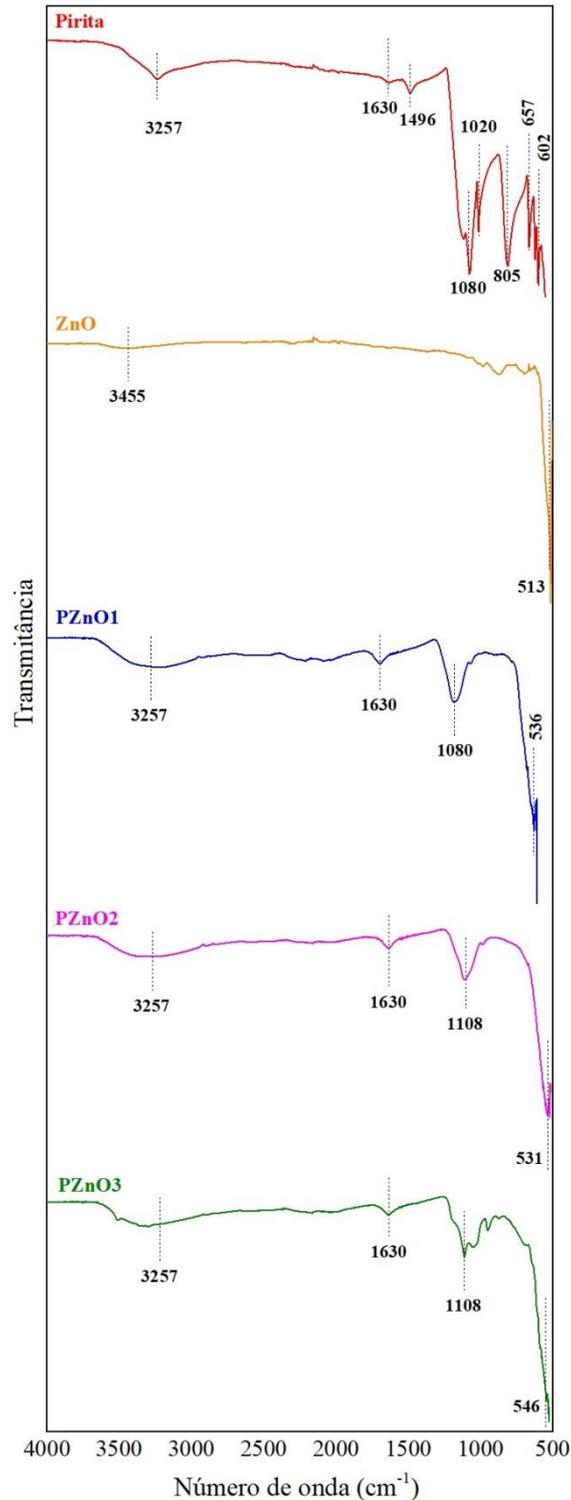
A Figura 8 apresenta os espectros de refletância difusa (a) e a curva de Tauc (b) para o catalisador composto por pirita e óxido de grafeno (POG). Através da análise de refletância difusa, foi possível observar que o material apresentou baixa refletância tanto na região do ultravioleta (UV) quanto na região do visível do espectro eletromagnético. Esse comportamento indica que o catalisador possui alta capacidade de absorção nessas faixas de comprimento de onda, o que é desejável para aplicações fotocatalíticas. A boa absorção de radiação UV e visível sugere que os elétrons do material foram excitados da banda de valência para a banda de condução, favorecendo a geração de pares elétron-lacuna e, conseqüentemente, aumentando o potencial de reatividade em processos mediados por luz. Tal característica é essencial para sistemas que operam sob diferentes fontes de radiação, como UV-C e radiação tipo *sunlight*. A partir da linearização da curva de Tauc, foi possível determinar o *band gap* do material, que apresentou valor de 4,83 eV, com coeficiente de regressão linear  $R^2$  de 0,9626, indicando boa qualidade do ajuste.

Esse valor de *band gap* é consideravelmente superior ao observado para os precursores puros, FeS<sub>2</sub> e GO, sugerindo que a interação entre os componentes na síntese do nanocompósito POG promoveu alterações significativas na estrutura eletrônica do material (Sharma et al. 2020; Sai et al. 2023). O aumento do *band gap* no nanocompósito POG em relação aos precursores pode ser atribuível à modificação da estrutura eletrônica provocada pela interação entre pirita, óxido de grafeno e possíveis defeitos introduzidos durante a síntese. A presença de heterojunções pode resultar em alargamento da *band gap*. Esse comportamento sugere uma alteração substancial nas propriedades optoeletrônicas do material, podendo influenciar positivamente a separação de cargas e a eficiência fotocatalítica (Liberto et al. 2021).

#### **4.2.2 Caracterização dos catalisadores mistos compostos por pirita e ZnO: PZnO1, PZnO2 e PZnO3 e seus precursores**

Os espectros de FT-IR da pirita, ZnO, PZnO1, PZnO2 e PZnO3 encontram-se apresentados na Figura 9.

Figura 9 – Espectros de FT-IR da pirita (a), ZnO (b), PZnO1 (c), PZnO2 (d) e PZnO3 (e)



Fonte: a autora (2025).

Na análise da Figura 9, observa-se o espectro do ZnO, no qual se destaca uma única banda característica do material, situada em  $513 \text{ cm}^{-1}$ . Este comportamento está de acordo com a literatura, Boutra et al. (2020) e Shaghghi et al. (2023), também verificaram a

presença desta banda e associaram as vibrações de estiramento do Zn-O. Os mesmos autores também verificaram uma banda em torno de  $3455\text{ cm}^{-1}$ , esta foi atribuída as vibrações de alongamento de moléculas de água (O-H).

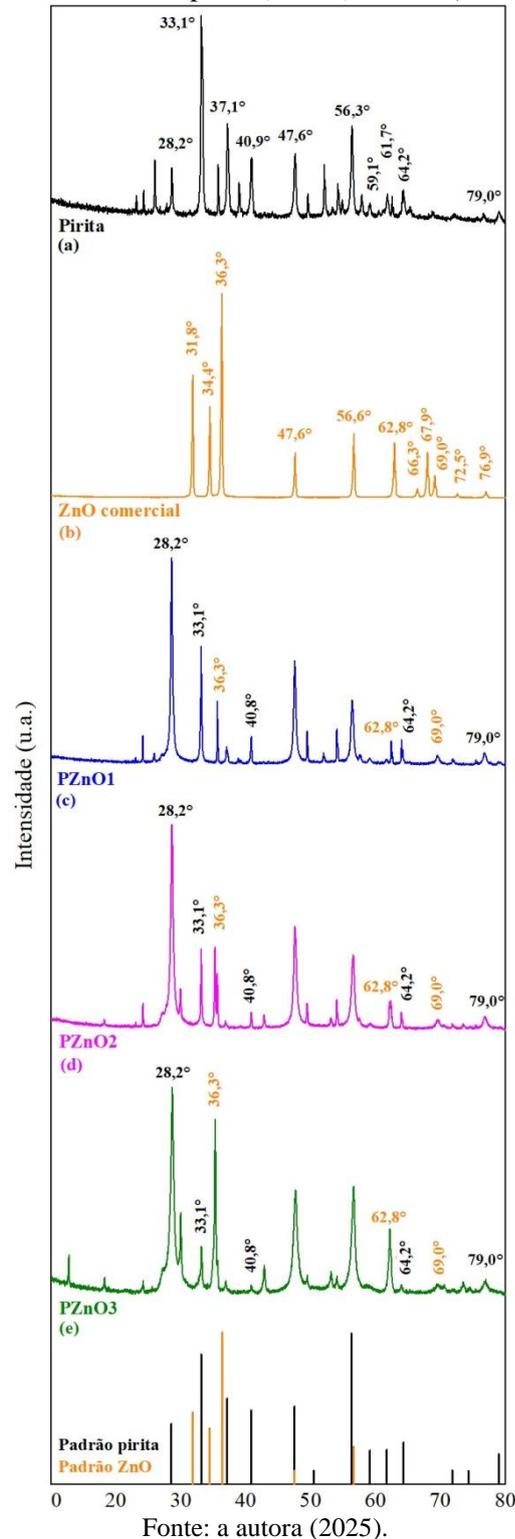
Desta forma, nota-se que os espectros dos materiais sintetizados PZnO1, PZnO2, PZnO3 apresentaram bandas correspondentes aos dois componentes utilizados na sua composição, pirita e óxido de zinco. Logo, o PZnO1, PZnO2, PZnO3 possuem bandas em torno de  $3257\text{ cm}^{-1}$  que são associados as ligações O-H de água como já mencionado. A banda em torno de  $1630\text{ cm}^{-1}$ , presente nos três materiais, está associada a composição da pirita conforme Zhang et al. (2022). Nota-se ainda a diminuição das bandas na região de  $500\text{ a }800\text{ cm}^{-1}$ , resultando em uma única banda, podendo ser atribuído à ligação do Zn-O como já citado (Rodwihok et al. 2023).

Em seguida, com o objetivo de complementar à análise de FT-IR e investigar as estruturas cristalinas dos materiais foram realizadas análises de difração de raios X. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Figura 8.

Analisando a Figura 9 (b), observa-se a presença de picos característicos da estrutura hexagonal ZnO wurtzita, sendo eles:  $31,8^\circ$ ,  $34,4^\circ$ ,  $36,3^\circ$ ,  $47,6^\circ$ ,  $56,6^\circ$ ,  $62,8^\circ$ ,  $66,3^\circ$ ,  $67,9^\circ$ ,  $69,0^\circ$ ,  $76,9^\circ$ . Boutra et al. (2020) também verificaram estes picos em amostra de ZnO e atribuíram aos planos (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (2 0 0), (1 1 2), (2 0 1), (0 0 4), nesta ordem. O resultado está em concordância com o padrão, cujas cartas cristalográficas foram disponibilizadas pela *Inorganic Ceystal Structure Database* (ICSD). Estes resultados foram também encontrados por Lonkar; Pillai; Alhassam, (2018) e Sharma et al. (2023).

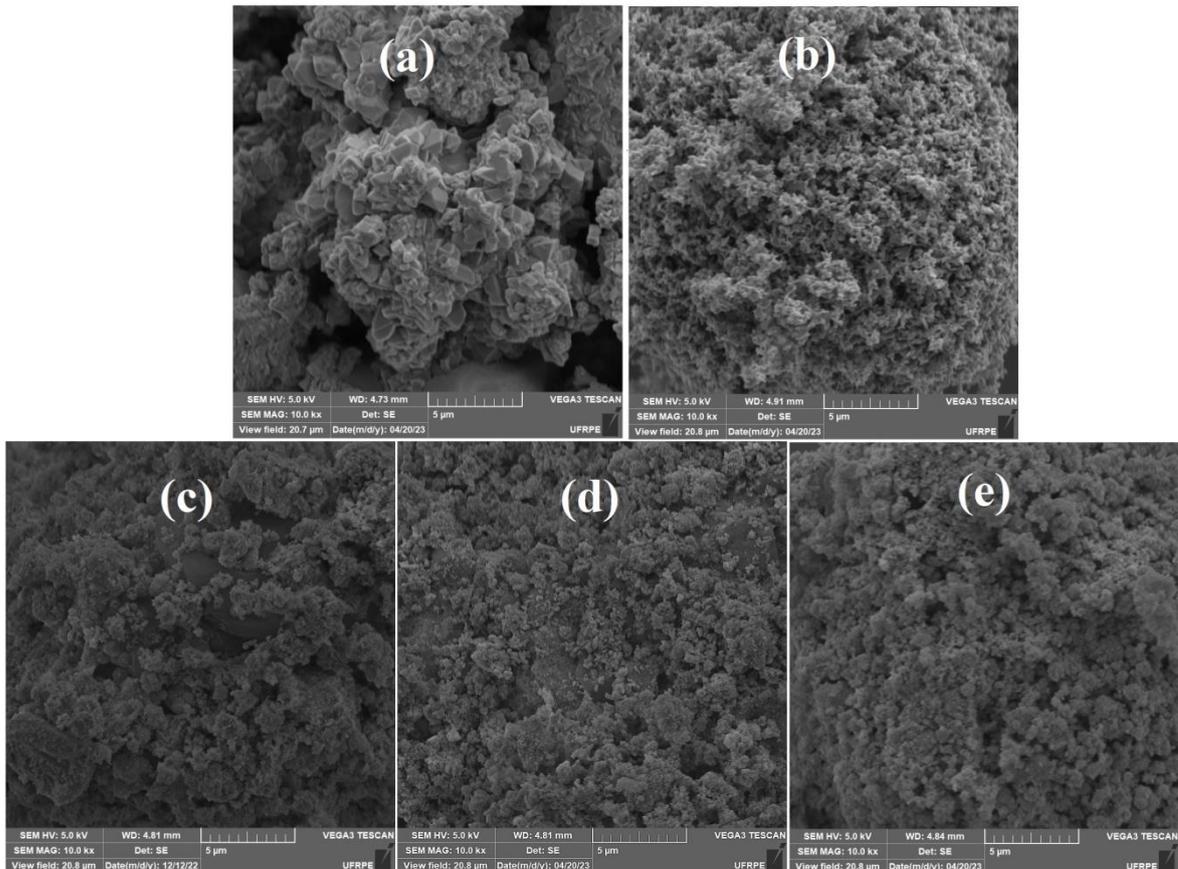
Nas Figuras 9(c), 9(d) e 9(e), correspondentes aos materiais PZnO1, PZnO2 e PZnO3, respectivamente, nota-se a presença simultânea de picos atribuídos tanto à pirita quanto ao ZnO, indicando que ambas as fases foram preservadas após a síntese dos materiais compósito, com destaque para a presença dos picos  $47,6^\circ$  e o  $56,6^\circ$  característicos dos materiais precursores e presentes nos três materiais catalíticos sintetizados.

Figura 10 - Difratogramas da pirita sintetizada (a), ZnO (b), PZnO1 (c), PZnO2 (d), PZnO3 (e) e Padrões ICSD da pirita (12957) e ZnO (57450)



O resultado obtido com os difratogramas apresentados na Figura 10 corrobora com os encontrado na análise de FT-IR, constatando a eficiência na metodologia de síntese aplicada. Este fato também pode ser melhor visualizado pelas imagens da análise de MEV, cujas micrografias estão apresentadas na Figura 11.

Figura 11 – Imagens microscópicas de MEV da (a) pirita, (b) ZnO, (c) PZnO1, (d) PZnO2 e (e) PZnO3, com ampliação 10000x e escala de 5µm



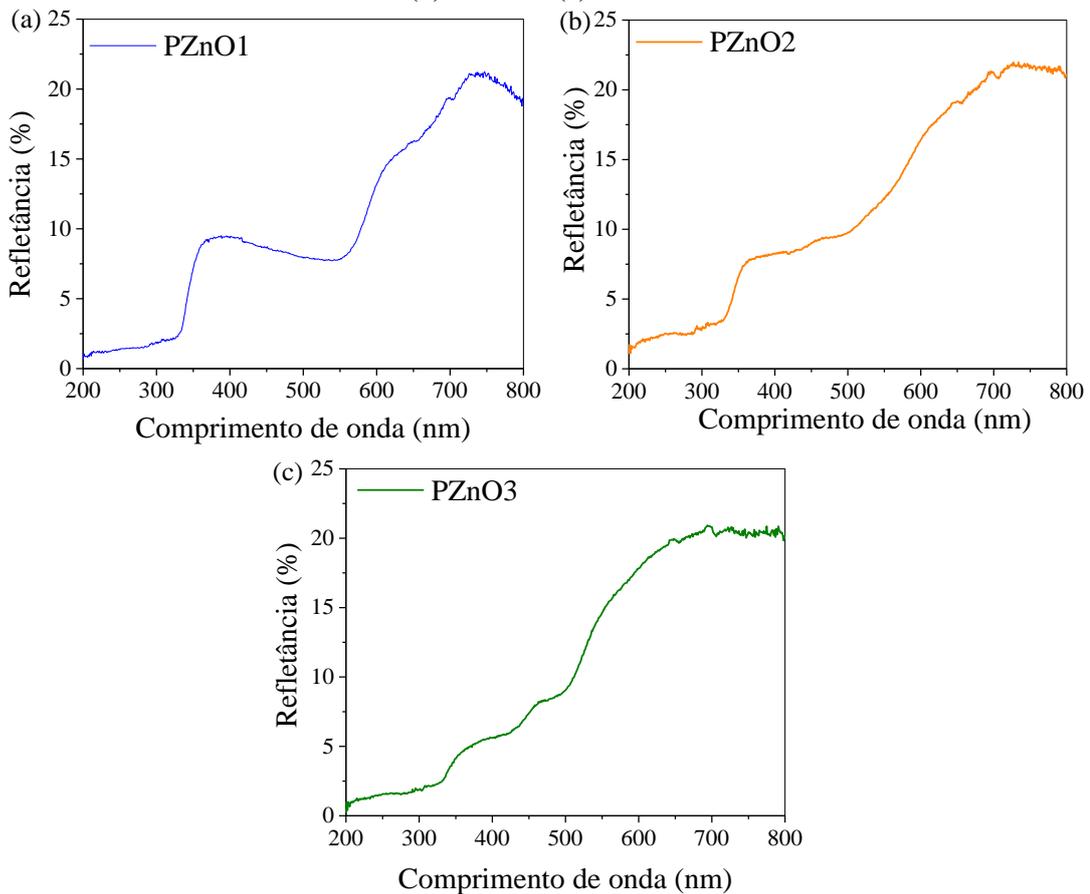
Fonte: a autora (2025).

Em relação a microestrutura do ZnO (Figura 11 (b)), verifica-se que o material apresentou uma superfície esponjosa, com formação de flocos de tamanhos e distribuição irregulares. Shaghghi et al. (2023) e Leite et al. (2024) também observaram estas características ao analisar o ZnO. Logo, nota-se que os materiais sintetizados (PZnO1, PZnO2 e PZnO3) apresentam características similares a pirita e principalmente com ZnO, apresentando partículas esponjosas em sua superfície (Figuras 11, (c), (d) e (e)), com maior uniformidade para o material que apresenta uma maior quantidade de ZnO em sua síntese.

Quanto às composições dos elementos químicos, a técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) mostrou um resultado que corrobora os dados obtidos na análise de FT-IR, sendo observada a presença de Zn, Fe, S e O como elementos principais dos três materiais catalíticos sintetizados. Ressalta-se que a maior quantidade de Zn foi verificada no catalisador PZnO3 (46%), enquanto o PZnO1 e o PZnO2 apresentaram 39 e 41%, respectivamente, do material em sua composição. Por outro lado, destaca-se que a maior quantidade de Fe foi verificada no material catalítico PZnO1 (16%), seguido do PZnO2 e PZnO3 com 15 e 14%. Desse modo, ratifica-se os dados obtidos nas demais técnicas

analíticas. Feito isto, com o intuito de investigar as propriedades ópticas dos materiais catalíticos, foi realizada a análise por espectroscopia de refletância difusa na região do UV/Vis (DRS). Os resultados obtidos para a refletância de cada material encontram-se na Figura 12.

Figura 12 - Espectros de refletância difusa (DRS) dos materiais catalíticos (a)PZnO1, (b)PZnO2 e (c)PZnO3



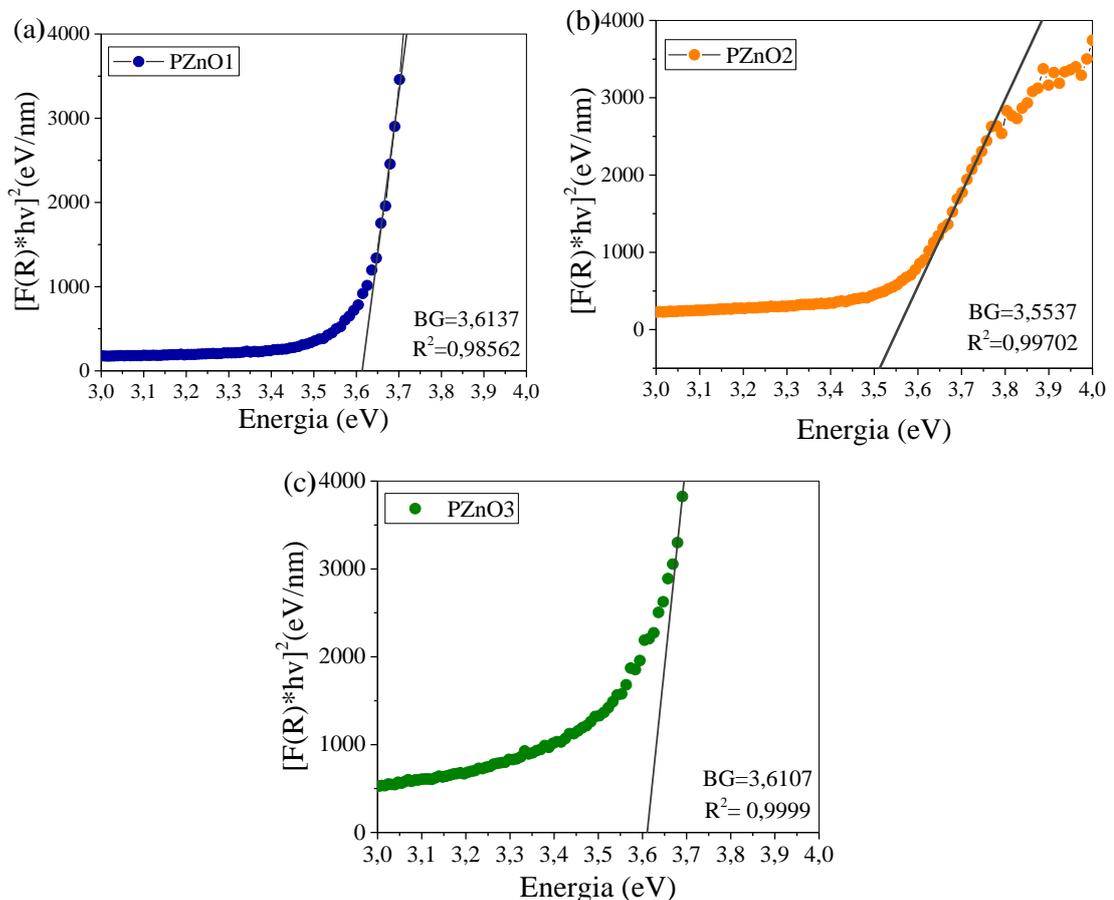
Fonte: a autora (2025).

Através das Figuras 12, nota-se que todos os materiais apresentam baixa refletância na região do ultravioleta (200 a 400 nm), indicando forte absorção de luz nessa faixa, o que é desejável para processos fotocatalíticos ativados por radiação UV. Entre os três catalisadores, o PZnO2 apresentou maior refletância em toda a faixa espectral (especialmente entre 400 e 800 nm), alcançando valores próximos a 22%, o que pode indicar menor absorção de luz visível em comparação com os demais. O material PZnO3, apesar de apresentar menor refletância total (atingindo cerca de 18%), mostra uma ascensão mais gradual da curva, com absorção persistente ao longo do espectro, sugerindo uma maior capacidade de absorção na região do visível. O PZnO1, por sua vez, apresentou um comportamento intermediário, com aumento progressivo da refletância a partir de 400 nm e pico próximo a 21% em torno de

750–800 nm. Isso indica que este material também absorve significativamente na região do UV.

Neste contexto, através de uma análise na literatura, foi possível verificar que os materiais catalíticos, de forma geral, apresentaram baixa refletância, quando comparado com os materiais isolados. A pirita por exemplo, segundo Alghamdi; Sai, (2023), possui valores de refletância de aproximadamente 30% para a faixa de comprimento de onda de 300 a 800 nm, nesta faixa os dois catalisadores apresentaram valores inferiores a 20%. O óxido de zinco, conforme descrito por Srisangari; Marathe (2024), apresenta valores superiores a 90% nos comprimentos de onda maiores que 400 nm. De maneira geral, uma menor refletância é importante para a destinação do material, tendo em vista que menos luz é desperdiçada por reflexão, ou seja, mais energia luminosa está disponível para ser absorvida. Isto favorece a geração de elétrons-buracos na superfície dos catalisadores, facilitando a degradação dos contaminantes (Radicic et al. 2024). Feito isso, através desta análise foi possível analisar os *band gap* dos materiais catalíticos sintetizados observados na Figura 13.

Figura 13 - Dados tratados pelo método de Kubelka-Munk para análise do *band gap* dos catalisadores: (a) PZnO1, (b) PZnO2 e (c) PZnO3



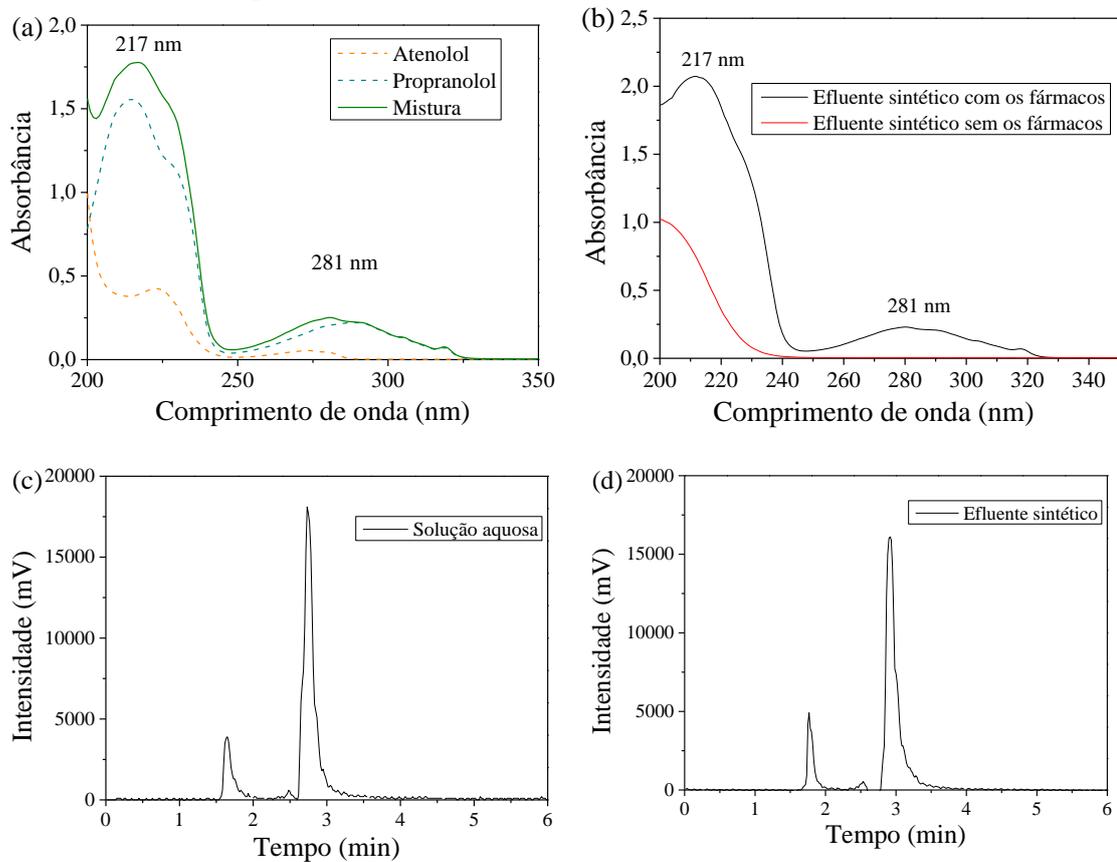
Fonte: a autora (2025).

Os valores de *band gap* dos materiais catalíticos sintetizados, podem ser observados na Figura 13, sendo eles, maiores que os encontrados na literatura para a pirita e o óxido de zinco. Sendo assim, o *band gap* do óxido de zinco pode variar em torno de 3,18 a 3,30 eV (Perveen et al. 2024; Jubu et al. 2024; Radicic et al. 2024; Prasad et al. 2024). Já a pirita possui um valor pequeno de 0,95 eV, que, no contexto de aplicações fotovoltaicas, é considerado baixo para reações fotocatalíticas (Saxena; Srivastava; Ingole 2017; Sai et al. 2023). Assim, esse ajuste no valor dos *band gap* pode favorecer a absorção de luz visível, uma característica desejável em processos de fotocatalise heterogênea que visam aproveitar a energia solar, aumentando a eficiência do tratamento de poluentes ou na produção de radicais oxidantes (Liu; Zhang 2020). Feito isto, após caracterização dos catalizadores foi possível passar para a etapa de avaliação da capacidade fotocatalítica dos materiais para degradação de fármacos.

#### 4.3 SOLUÇÕES DE TTRABALHO

A Figura 14 apresenta os espectros de varredura (a) e (b) e os cromatogramas obtidos por CLAE (c) e (d) das soluções com concentração de 10 mg.L<sup>-1</sup> utilizadas nos os ensaios de degradação.

Figura 14 - Espectros de varredura da (a) solução aquosa dos fármacos em mistura e individuais e (b) efluente sintético com e sem os fármacos em solução e os cromatogramas obtidos por CLAE/UV (c) Mistura aquosa com os fármacos e (d) efluente sintético com os fármacos



Fonte: a autora (2025).

Na Figura 14 (a), observa-se o perfil espectral dos fármacos atenolol e propranolol em solução aquosa individualmente e em mistura. Os fármacos apresentaram picos característicos em 217 nm comum aos dois compostos e 281 nm predominante no propranolol, sendo estes  $\lambda$  regiões selecionados para o monitoramento por UV-Vis. Na Figura 14 (b), é possível verificar o comportamento espectral do efluente sintético com e sem a adição dos fármacos. Nota-se que não há deslocamento dos dois comprimentos de onda observados na solução aquosa, embora com leve interferência da composição do meio, especialmente na região de 217 nm, onde pode ser verificado um pequeno aumento de intensidade.

As Figuras 14 (c) e (d) mostram os cromatogramas da solução aquosa e do efluente sintético, respectivamente, analisados por CLAE. Em ambas as matrizes, os picos referentes aos fármacos são bem definidos e localizados entre 1,6 e 2,0 min (atenolol) e entre 2,8 e 3,4 min (propranolol), o que comprova a adequação da metodologia analítica para quantificação dos compostos em diferentes meios (Cavalcanti et al. 2022). Embora a matriz do efluente

sintético apresente maior complexidade, a separação cromatográfica dos analitos de interesse foi mantida, evidenciando a seletividade da técnica utilizada.

De posse das metodologias de identificação e quantificação dos fármacos, passou-se a etapa de tratamento via POA empregando os materiais catalíticos sintetizados.

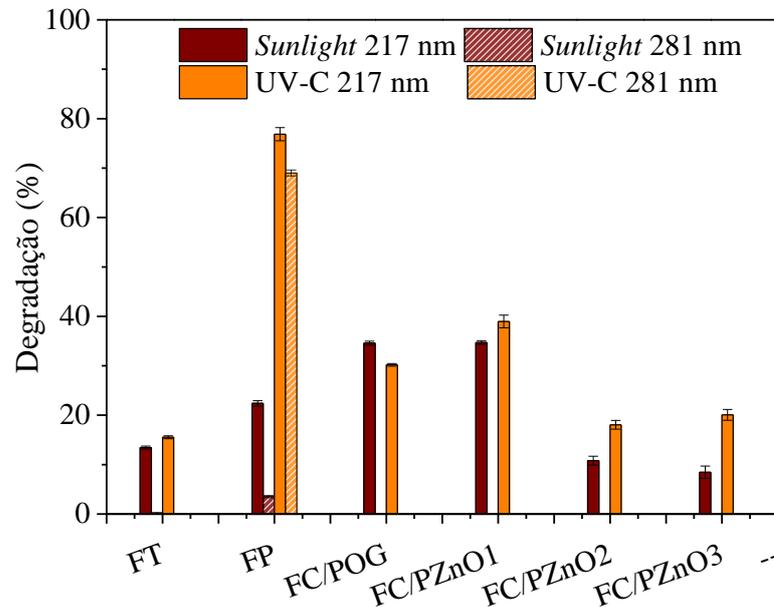
#### 4.4 APLICAÇÃO DOS MATERIAIS CATALÍTICOS EM SUSPENSÃO E SUPOSTADOS NO TRATAMENTO DOS FÁRMACOS EM SOLUÇÃO AQUOSA

Nesta etapa, os materiais catalíticos foram aplicados, tanto em suspensão quanto suportados em celulose bacteriana, visando avaliar sua eficiência na degradação dos fármacos em solução aquosa. Os ensaios permitiram comparar o desempenho dos sistemas frente aos contaminantes.

##### **4.4.1 Estudo de degradação dos fármacos em solução aquosa utilizando materiais catalíticos em suspensão**

Antes do início dos estudos de degradação, foram realizados testes para avaliar a capacidade de adsorção dos catalisadores sintetizados. As amostras permaneceram em contato com a solução contendo a mistura dos fármacos por 30 min, na ausência de luz. Após esse período, verificou-se que a concentração inicial dos compostos não sofreu alterações, indicando que os materiais testados não apresentaram comportamento adsorptivo relevante. Na sequência, foram conduzidos ensaios preliminares de degradação para avaliação do contributo individual dos processos de fotólise (FT), fotoperoxidação (FP) e fotocátalise (FC), utilizando como fontes de radiação tanto a luz UV-C quanto a luz do tipo *sunlight*, conforme ilustrado na Figura 15.

Figura 15– Resultados da degradação da mistura de fármacos atenolol e propranolol utilizando diferentes tipos de processos e radiações: *sunlight* e UV-C



Fonte: a autora (2025)

Os resultados obtidos nos ensaios iniciais de degradação, apresentados na Figura 15, evidenciam diferenças significativa entre os processos avaliados e as radiações empregadas. Através da Figura 15, verifica-se que o processo de fotólise (FT) não foi eficiente na degradação da mistura dos fármacos para as duas radiações testadas, atingindo um máximo de 15% de degradação. Esse resultado demonstra que a aplicação isolada da radiação não é suficientemente eficaz, indicando a necessidade de intensificar o processo fotoquímico, sendo necessária a associação com agentes oxidantes (Espineira et al. 2025).

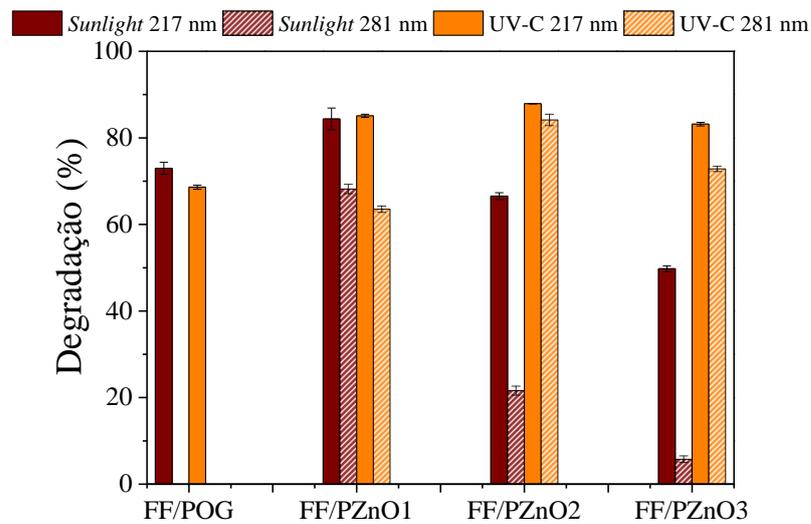
O processo de fotoperoxidação (FP) elevou os níveis de degradação, mas apresentou contribuição significativa apenas para a radiação UV-C, visto que este tipo de radiação favorece a quebra da molécula do oxidante para geração dos  $\bullet\text{OH}$  reativos. Neste sistema foram atingidos percentuais de degradação de 76% e 69% nos  $\lambda$  de 217 nm e 281 nm, respectivamente. Já sob radiação *sunlight*, o mesmo processo apresentou resultados mais modestos, com degradação inferior a 30%, o que sugere menor eficiência na ativação do peróxido nesta condição.

Em relação à fotocatalise (FC), foram testados diferentes catalisadores mistos, sendo observada variação no desempenho conforme a composição e a radiação utilizada. Dentre os sistemas avaliados, o FC/POG destacou-se entre os catalisadores testados, especialmente sob radiação *sunlight*, com cerca de 35% de degradação em 217 nm. Os demais catalisadores à base de pirita e óxido de zinco (PZnO1, PZnO2 e PZnO3) apresentaram eficiência mais

limitada, com valores de degradação variando entre aproximadamente 10% e 40%, dependendo da proporção utilizada e do tipo de radiação aplicada. Esses resultados reforçam que a radiação UV-C promove maior geração de espécies reativas e que a presença de  $H_2O_2$  é determinante para a eficiência dos processos oxidativos avançados.

Dando continuidade à investigação, os experimentos seguintes concentraram-se na aplicação do processo foto-Fenton heterogêneo, que constitui o foco central deste trabalho (Figura 16).

Figura 16 – Resultados da degradação da mistura de fármacos atenolol e propranolol utilizando foto-Fenton heterogêneo com as radiações *sunlight* e UV-C



Fonte: a autora (2025).

Com base nos resultados mostrados na Figura 16, em geral, os sistemas foto-Fenton heterogêneos apresentaram eficiências de degradação significativamente superiores quando comparados aos processos testados anteriormente (fotólise, fotoperoxidação e fotocatalise heterogênea), especialmente para os sistemas que utilizaram os catalisadores mistos de pirita e ZnO. A este respeito, observa-se que a proporção entre o óxido e o dissulfeto de ferro conduziram a eficiências distintas. Para a radiação *sunlight*, o aumento da quantidade de ZnO no catalisador misto sintetizado promoveu um decréscimo da eficiência de degradação. Nota-se que o melhor desempenho dentre os sistemas estudados se deu com o PZnO1. Este sistema conduziu a degradações de 84 e 68% nos  $\lambda$  de 217 e 281 nm, nesta ordem.

Para a radiação UV-C, observa-se que todos os materiais catalíticos, compostos por ZnO e pirita, apresentaram elevada eficiência na degradação dos fármacos. No entanto, observa-se a existência de um ponto limitante de concentração de ZnO no sistema fotocatalítico. Concentrações excessivas de ZnO, como no caso do PZnO3, podem comprometer a penetração da radiação UV devido ao sombreamento entre partículas, dificultando a ativação homogênea do material. Como consequência, a eficiência do processo

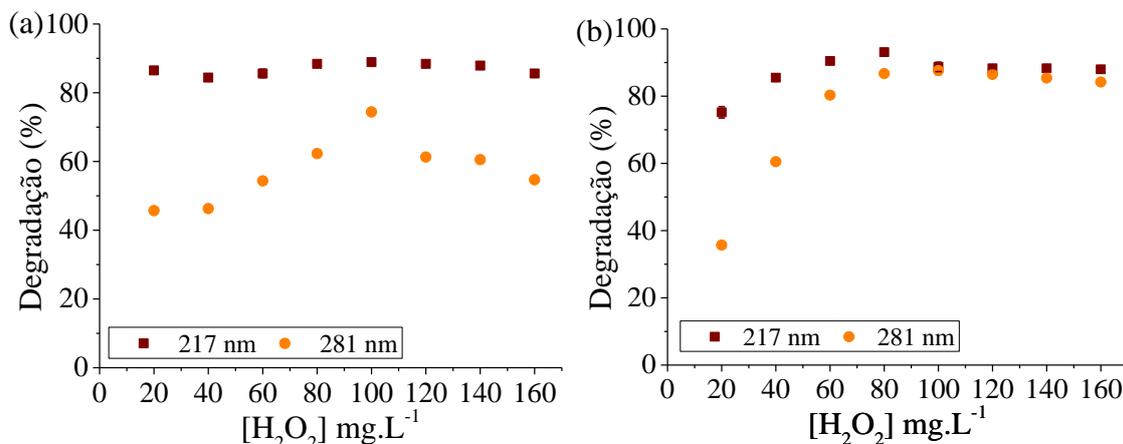
fotocatalítico é reduzida. Por essa razão, o material catalítico PZnO2 apresentou os maiores percentuais de degradação, indicando que sua proporção de ZnO está mais próxima do ponto ótimo. Desta forma, o sistema que utilizou o PZnO2 conduziu a uma maior eficiência (88 e 84% para os  $\lambda$  217 e 281 nm), sobretudo ao monitorar o  $\lambda$  de 281 nm quando comparado com os outros materiais testados.

Por outro lado, verifica-se que o uso do óxido de grafeno apresentou bons resultados apenas para os grupamentos monitorados em 217 nm (64 e 69 %, para *sunlight* e UV-C, respectivamente), não sendo observada degradação dos fármacos para o  $\lambda$  de 281 nm. Desta forma, considerando uma análise global optou-se por não o empregar nos testes subsequentes. Sendo assim, com base nas informações extraídas deste estudo preliminar, os sistemas foto-Fenton/*sunlight*/PZnO1 e foto-Fenton/UV-C/PZnO2 foram selecionados para que se fizesse um estudo mais aprofundado.

#### 4.4.1.1 Ajuste de parâmetros operacionais dos ensaios de degradação dos fármacos em solução aquosa com materiais catalíticos em suspensão

Nesta etapa, com o objetivo de verificar os valores experimentais ideais para variáveis utilizadas, realizou-se um estudo univariado da concentração de  $H_2O_2$ . Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 17. Para tal, a concentração do catalisador selecionado foi de  $1 \text{ g.L}^{-1}$ .

Figura 17 – Estudo da variação da concentração de  $H_2O_2$  para degradação da mistura dos fármacos atenolol e propranolol: (a) *sunlight*/PZnO1 e (b) UV-C/PZnO2. Condições experimentais:  $V = 50 \text{ mL}$ ;  $[\text{catalisador}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 6$ ;  $T = 29 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 1 \text{ atm}$ .

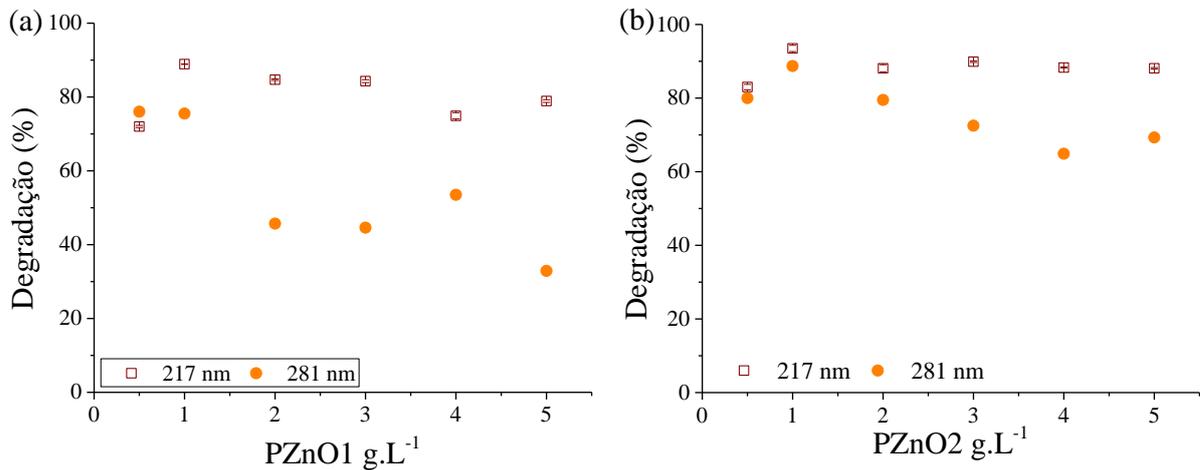


Fonte: a autora (2025).

Através da análise da Figura 17, é possível observar que existe uma concentração limitante de  $H_2O_2$  para promover uma maior eficiência de tratamento. Isto porque esta aumenta até um determinado ponto, diminuindo na sequência para os dois sistemas estudados.

Segundo Galeano et al. (2019), o excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode causar reações indesejadas, formando espécies com um potencial de oxidação inferior aos  $\bullet\text{OH}$ , gerando a substituição destes radicais por espécies menos reativas, como os superóxidos e os hidroperoxila, diminuindo a eficiência do tratamento. Desta forma, foram selecionadas as concentrações de  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  para *sunlight*/PZnO1 (Figura 15 (a)) e  $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  UV-C/PZnO2 (Figura 15 (b)). Feito isto, fixando os valores de  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  selecionados, foram realizados testes para ajuste da concentração do catalisador, conforme mostrado na Figura 18, tendo em vista que é um fator determinante para a maximização da eficiência de degradação (Imran et al. 2025).

Figura 18 – Estudo da variação da concentração do catalisador para degradação da mistura dos fármacos atenolol e propranolol: (a) foto-Fenton/*sunlight*/PZnO1 e (b) foto-Fenton/UV-/PZnO2. Condições experimentais:  $V = 50 \text{ mL}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (*sunlight*) e  $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (UV-C);  $\text{pH} = 6$ ;  $T = 29 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $p = 1 \text{ atm}$ .



Fonte: a autora (2025).

Através da análise da Figura 18, de maneira geral, nota-se que as menores concentrações testadas ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ) de ambos os catalisadores, PZnO1 e PZnO2, proporcionaram os maiores percentuais de degradação da mistura de fármacos para ambas as fontes de radiação, nos  $\lambda$  217 e 281 nm. Esse comportamento sugere que, em concentrações mais baixas, há maior dispersão do catalisador na solução, favorecendo a absorção das radiações UV-C e *sunlight* e a geração eficiente de espécies reativas.

À medida que a concentração dos catalisadores aumenta, a eficiência do processo tende a diminuir, possivelmente devido a efeitos como aglomeração das partículas, sombreamento e dispersão da luz, que dificultam a penetração da radiação e reduzem a quantidade de sítios cataliticamente ativos efetivamente iluminados (Naitali; Ghoualem, 2021). No entanto, é importante destacar que esse padrão não é completamente linear. No

caso do catalisador PZnO1, uma leve recuperação na eficiência é observada na concentração de  $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  no  $\lambda$  281 nm. Da mesma forma, o sistema contendo PZnO2 mantém uma eficiência relativamente elevada na maior concentração testada ( $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) no  $\lambda$  217 nm. Esses resultados sugerem que, embora haja um ponto melhor de concentração para máxima eficiência, a resposta do sistema à variação da carga catalítica pode ser influenciada por fatores adicionais. Este fato pode ser explicado tendo em vista que uma maior quantidade de catalisador auxilia no aumento da formação das espécies oxidantes, causando a autoinibição do radical hidroxila. Assim, são formados íons hidroxila, que possuem menor capacidade oxidativa (Bensalah; Dbira; Bedoui, 2019). Portanto, para ambos os sistemas, a melhor condição experimental foi a de  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Até aqui, os testes iniciais assim como os ensaios para ajustes de parâmetros operacionais, foram realizados com 50 mL da solução trabalho. Para o acompanhamento da cinética reacional este volume precisou ser aumentado, previamente foi realizado a verificação da eficiência do processo testando agora 1000 mL da solução dos fármacos. Foi observado que para as duas radiações testadas, *sunlight* e UV-C, a variação do percentual de degradação do processo se manteve  $< 5\%$ .

#### **4.4.2 Estudo de degradação dos fármacos em solução aquosa utilizando materiais catalíticos suportados**

Essa etapa visou garantir a continuidade dos testes com os sistemas mais eficazes, proporcionando uma base comparativa entre as duas configurações catalíticas (suspensa e suportada).

##### **4.4.2.1 Caracterização da celulose bacteriana**

Nesta etapa serão apresentados os resultados referentes à caracterização dos materiais catalíticos (PZnO1 e PZnO2) suportados em celulose bacteriana com foco na aplicação na degradação dos fármacos atenolol e propranolol em mistura na solução aquosa. Desta forma, na Figura 19, podem ser visualizadas a morfologia em escala macroscópica destes materiais secos, bem como a CB pura, assim como as membranas impregnadas com os catalisadores PZnO1 e PZnO2 (CB-PZnO1 e CB-PZnO2).

Figura 19 – Imagens macroscópica da CB pura, CB-PZnO1 e CB-PZnO2



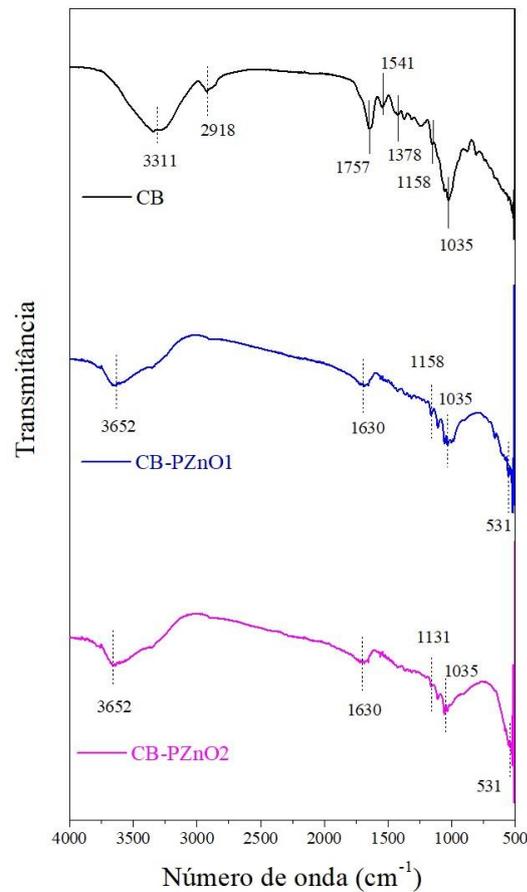
Fonte: a autora (2025).

A Figura 19 mostra o aspecto visual das membranas de CB antes e após o processo de modificação com os materiais catalíticos. Observa-se que a superfície dos materiais encontra-se completamente recoberto pelos compostos incorporados, o que indica uma boa adesão dos nanomateriais à matriz polimérica. Essa cobertura homogênea é um indicativo relevante da eficiência do processo de impregnação, aspecto fundamental para garantir a funcionalidade do sistema nas etapas posteriores de degradação de contaminantes.

A sequência visual, da CB pura (amostra mais clara) até os compósitos com PZnO1 e PZnO2 (amostras progressivamente mais escuras), sugere um aumento relativo da concentração de pirita e/ou óxidos metálicos. A variação de coloração entre as amostras corrobora com a coloração dos materiais em suspensão mostrados no item 4.1. Adicionalmente, observou-se que os compósitos obtidos apresentaram diâmetros médios de  $1,34 \pm 0,12$  cm para o sistema CB- PZnO1 e de  $1,27 \pm 0,10$  cm para CB-PZnO2, as medições foram realizadas manualmente com o uso de paquímetro em 20 amostras de cada catalisador.

Posteriormente, os materiais obtidos foram submetidos a técnicas de caracterização com o objetivo de verificar a natureza das partículas incorporadas à CB. As análises visaram confirmar a formação *in situ* desses compostos na estrutura da matriz, garantindo, assim, que os compósitos foram devidamente sintetizados e funcionalizados com sucesso. Feito isto, buscou-se caracterizar os materiais produzidos através da análise de FT-IR (Figura 20) com objetivo de verificar interações químicas entre a matriz (CB) e o material impregnado (PZnO1 e PZnO2), além de confirmar a presença de grupos funcionais característicos de cada componente e confirmar a incorporação bem-sucedida dos materiais catalíticos à matriz de celulose bacteriana.

Figura 20 - Espectros de FT-IR da (a) CB pura, (b) CB-PZnO1 e (c) CB-PZnO2



Fonte: a autora (2025).

Na Figura 20 são apresentados os espectros FT-IR da celulose bacteriana (CB) antes e após a impregnação dos materiais catalíticos PZnO1 e PZnO2. Nota-se, em todos os espectros a presença de bandas em torno de 3311 e 3652  $\text{cm}^{-1}$  que correspondem a sobreposição de ligações O-H da água presente na superfície do material. A banda em torno de 2918  $\text{cm}^{-1}$ , na CB, são típicas da estrutura polimérica da celulose, associada a ligações carbono-carbono e carbono-hidrogênio, essas regiões são típicas da estrutura polimérica da celulose, resultados semelhantes foram relatados por Santana et al. (2023) e Martínez et al. (2025). A banda em torno de 1757  $\text{cm}^{-1}$  pode ser associada ao alongamento das carbonilas, devido ao processo fermentação (Tapias et al. 2022). Segundo Bessa et al. (2022), também pode ser relacionada à presença de bactérias residuais presente na amostra da CB. Por fim, as bandas 1158 e 1035  $\text{cm}^{-1}$  correspondem aos modos de estiramento de ligações C-O-C e C-H (Santana et al. 2023).

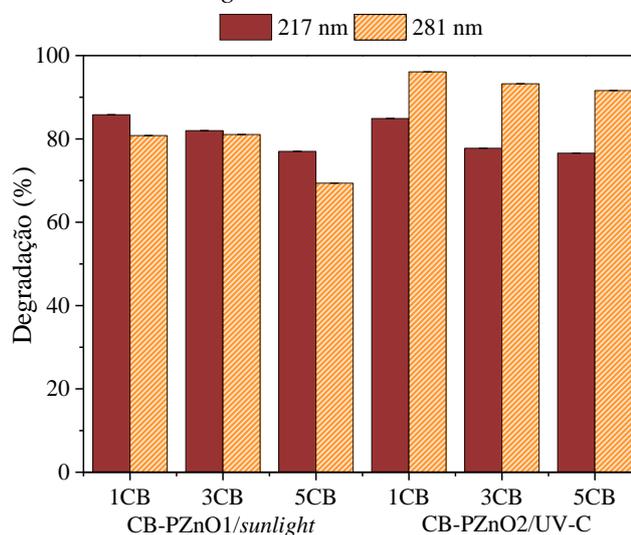
Os espectros de FT-IR após a impregnação, para as amostras CB-PZnO1 e CB-PZnO2 indica a presença de grupos funcionais característicos da CB e dos materiais catalíticos em suspensão, confirmando a incorporação do catalisador com a matriz polimérica. Destaca-se a presença das bandas 1630 e 531  $\text{cm}^{-1}$  que são associados a presença dos materiais catalíticos e

as bandas em torno de 1158 e 1035  $\text{cm}^{-1}$  relacionadas a CB no material. Desta forma, pode-se inferir que os catalisadores foram impregnados satisfatoriamente nos suportes podendo ser utilizados nas análises seguintes.

#### 4.4.2.2 Determinação da melhor quantidade de celulose bacteriana para degradação dos fármacos em solução aquosa

Os testes com membranas foram conduzidos utilizando os dois sistemas previamente selecionados nas análises realizadas com os catalisadores em suspensão. Inicialmente, não foram observadas variações significativas entre as concentrações iniciais e finais dos fármacos em solução, após 30 min de contato com os catalisadores em ausência de radiação, indicando que o processo adsorptivo foi desprezível nas condições avaliadas. Feito isso, nos ensaios de degradação, foram testadas diferentes quantidades de membrana com o intuito de avaliar a influência da massa do material na eficiência dos processos. Essa etapa permitiu verificar a resposta dos sistemas catalíticos frente ao aumento da superfície ativa disponível, o que pode impactar diretamente na geração de espécies reativas e, conseqüentemente, na taxa de degradação do fármaco. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 21.

Figura 21 – Verificação da melhor quantidade de CB utilizando os sistemas: CB-PZnO1/sunlight e CB-PZnO2/UV-C



Fonte: a autora (2025).

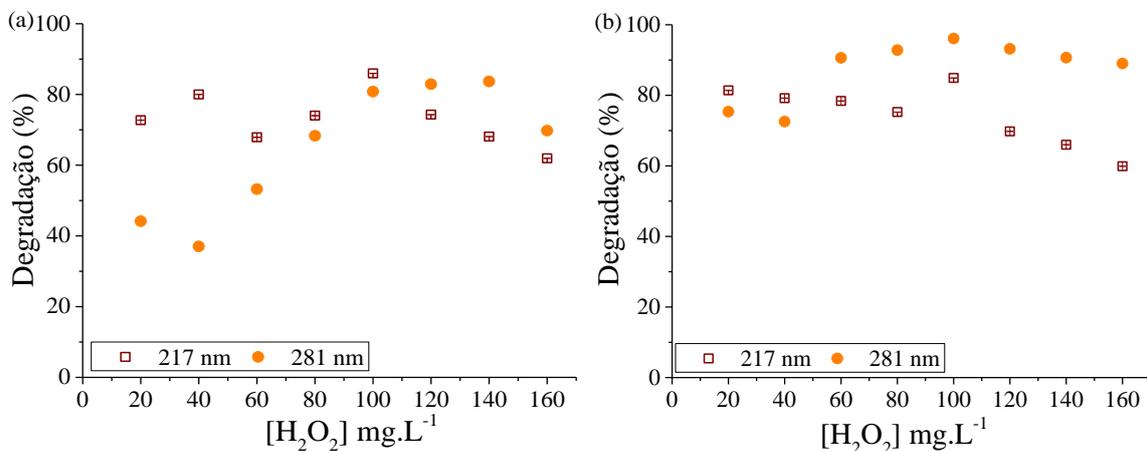
A partir da Figura 21, observou-se que o melhor desempenho foi obtido com a utilização de apenas uma membrana. A adição de mais unidades resultou em uma pequena diminuição na eficiência do processo, possivelmente devido à sobreposição das membranas e à limitação da incidência de luz no sistema, comprometendo a ativação do catalisador e, conseqüentemente, a geração de radicais hidroxilas. Esses resultados indicam que o excesso de material utilizando pode ser prejudicial para o processo, uma vez que quantidades elevadas

podem limitar a sua eficiência por dificultar o contato entre o contaminante e os sítios ativos, além de interferir na penetração da radiação e na formação de espécies oxidantes. Tal comportamento corrobora com os resultados obtidos nos ensaios com os catalisadores em suspensão, nos quais a maior eficiência foi observada utilizando-se a concentração de  $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , evidenciando que o aumento excessivo da carga catalítica não necessariamente promove ganhos no desempenho do sistema.

#### 4.4.2.3 Ajuste de parâmetros operacionais dos ensaios de degradação dos fármacos em solução aquosa com materiais catalíticos suportados

A investigação da concentração do agente oxidante se deu com o objetivo de avaliar sua influência na geração de espécies reativas de oxigênio e, conseqüentemente, na eficiência da degradação do fármaco. A Figura 22 apresenta os resultados obtidos.

Figura 22 – Influência da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na degradação dos fármacos atenolol e propranolol utilizando materiais catalíticos suportados em CB nos sistemas a) *sunlight*/CB-PZnO1 e b) UV-C/CB-PZnO2



Fonte: a autora (2025).

Através da análise da Figura 22 (a), observa-se que para o sistema *sunlight*/CB-PZnO1 a concentração de  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  proporcionou a maior eficiência no tratamento dos fármacos em estudo, atingindo percentuais de degradações de 86 e 81% nos  $\lambda$  de 214 e 281 nm, respectivamente. Observa-se ainda, uma queda gradual da eficiência a concentrações superiores de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $140$  a  $160 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), sugerindo efeito sequestrante, onde o excesso de agente oxidante atua como competidor pelos radicais hidroxila, reduzindo sua disponibilidade para a oxidação dos poluentes-alvo (Galeano et al. 2019; Imran et al. 2025). Outra observação

importante que precisa ser ressaltada foi a maior eficiência de degradação no  $\lambda$  214 nm, em comparação ao  $\lambda$  281 nm. Esse comportamento pode sugerir uma degradação preferencial de espécies com maiores coeficientes de absorção na faixa de 214 nm, onde estão presentes transições  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  ou  $\pi \rightarrow \pi^*$ , comuns em anéis aromáticos simples, grupos amina e outros cromóforos de baixa complexidade. A radiação solar artificial mostrou-se mais eficaz em atacar esses grupos funcionais acessíveis e sensíveis, cuja absorção predomina nessa região espectral.

A Figura 22 (b) mostra que a eficiência de degradação no sistema UV-C/CB-PZnO<sub>2</sub> atinge valores superiores a 90%, para  $\lambda$  281 nm, nas concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entre 80 e 120 mg·L<sup>-1</sup>, entretanto, o maior percentual de degradação (85%) para o  $\lambda$  214 nm foi observado ao utilizar a concentração de 100 mg·L<sup>-1</sup>, sugerindo que esta é a melhor concentração do oxidante. Nota-se ainda que, a partir de 140 mg·L<sup>-1</sup>, a redução na eficiência pode estar relacionada à reação de *scavenging*, na qual o excesso de peróxido de hidrogênio atua como competidor na reação com os radicais gerados, formando espécies menos reativas. Além disso, a análise da degradação espectrofotométrica dos fármacos sob radiação UV-C na presença do compósito PZnO<sub>2</sub> revela uma clara predominância na remoção da banda em 281 nm, associada às estruturas aromáticas dos contaminantes. Essa diferença em relação à degradação observada em 214 nm indica que a radiação UV-C, promove a quebra eficaz dos anéis aromáticos, o que representa degradação efetiva dos compostos alvo. Com a identificação da concentração mais eficiente de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, observou-se o limite da capacidade oxidativa do sistema.

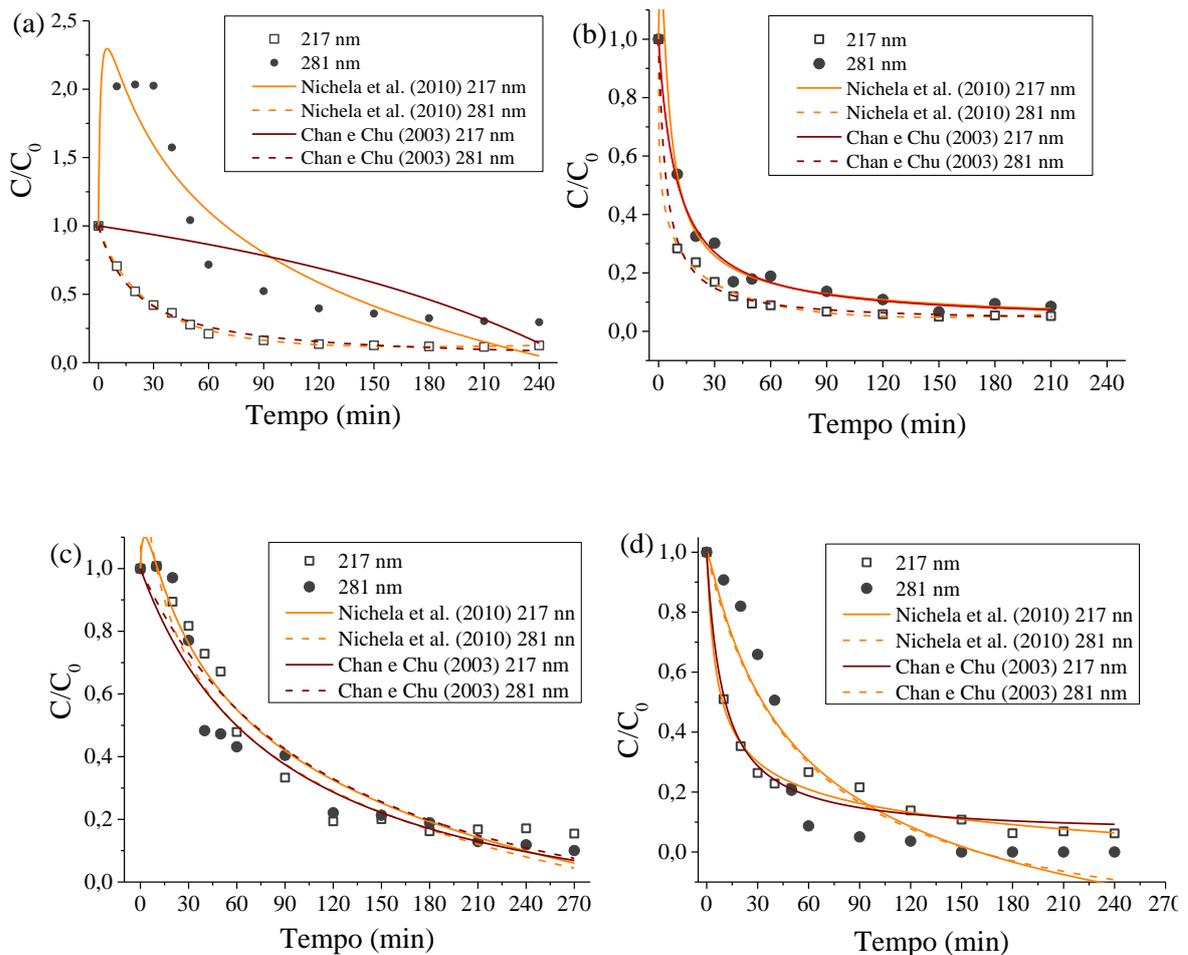
Feito isto, prosseguiu-se para o estudo cinético, visando compreender a dinâmica reacional dos processos selecionados.

#### **4.4.3 Acompanhamentos cinéticos da degradação dos fármacos utilizando os catalisadores em suspensão e suportados**

Com base nas condições operacionais selecionadas na etapa anterior, foram realizadas as cinéticas reacionais dos sistemas em estudo. Essa etapa do estudo possibilitou uma melhor compreensão da dinâmica do processo e da atuação dos catalisadores ao longo do tempo de reação. O comportamento cinético foi monitorado por espectrofotometria UV-Vis, nos  $\lambda$  específicos para cada contaminante, permitindo a análise da taxa de degradação e a adequação de diferentes modelos cinéticos aos dados experimentais. Os perfis cinéticos apresentaram comportamentos diferentes para cada um dos  $\lambda$  monitorados. Sendo assim, os modelos

cinéticos disponíveis na literatura foram utilizados para avaliar a adequação dos dados experimentais aos modelos propostos por Nichela *et al.* (2010) e Chan; Chu (2010). Desta forma, os ajustes aos modelos dos dados experimentais podem ser visualizados na Figura 23.

Figura 23 – Acompanhamento cinético da degradação dos fármacos atenolol e propranolol frente aos sistemas a) foto-Fenton/*sunlight*/PZnO1 e b) foto-Fenton/UV-C/PZnO2 (condições experimentais:  $V = 1000 \text{ mL}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (*sunlight*) e  $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (UV-C);  $[\text{catalisador}] = 1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 6$ ;  $T = 29 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 1 \text{ atm}$ ) e c) foto-Fenton/*sunlight*/CB-PZnO1 e d) foto-Fenton/UV-C/CB-PZnO2 (condições experimentais:  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (*sunlight*) e  $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (UV-C);  $\text{pH} = 6$ ;  $T = 29 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 1 \text{ atm}$ ).



Fonte: a autora (2025).

Por meio do perfil de degradação apresentado na Figura 23 (a), verifica-se que para o  $\lambda$  de 217 nm, o decaimento da concentração dos fármacos utilizando o sistema *sunlight*/PZnO1 aconteceu de maneira mais rápida nos primeiros 60 min de reação. Por outro lado, os grupamentos monitorados em 281 nm apresentaram um comportamento distinto, com provável formação de intermediários nos primeiros 50 min, conforme descrito por Cavalcanti *et al.* (2022). Contudo, após esse período, observa-se uma sequência de decaimento que segue um perfil de pseudo-primeira ordem, com estabilização em 120 min, fato este que pode ser observado no Apêndice C.

Ao final do tratamento com o sistema *sunlight*/PZnO1 foram obtidas degradações de 88 e 70% para os dois  $\lambda$  (217 e 281 nm, nesta ordem). Comportamento semelhante foi observado por Nichela et al. (2010), no estudo cinético de degradação dos compostos fenólicos. Os autores observaram um comportamento cinético complexo devido a presença de 3 etapas (formação de intermediários, degradação rápida após a geração dos subprodutos e uma fase de estabilização mais lenta). Esses intermediários, frequentemente absorventes na faixa do ultravioleta, podem estar interferindo nas leituras espectrofotométricas em 281 nm.

Para o sistema UV-C/PZnO2 (Figura 23 (b)), não se observou formação de intermediários nos dois  $\lambda$  monitorados, apresentando curvas típicas de pseudo-primeira ordem, conforme descrito por Chan; Chu (2003). Verifica-se ainda que a estabilização do tratamento para os  $\lambda$  de 217 e 281 nm se deu em 90 min (93% de degradação) e 120 min (89% de degradação), respectivamente.

Na Figura 23 (c), referente ao sistema *sunlight*/CB-PZnO1, nota-se que para 217 nm houve uma degradação relativamente lenta até aproximadamente 60 min de reação, com uma etapa de estabilização a partir de 120 min. Esse comportamento não permite, através da técnica analítica utilizada, afirmar se este é o comportamento isolado dos fármacos, ou se ocorre concomitantemente a degradação deles a formação de subprodutos. O mesmo comportamento também foi observado no  $\lambda$  de 281 nm. Em qualquer das hipóteses citadas, percebe-se que com o decorrer do tratamento há uma degradação dos grupamentos monitorados nos dois  $\lambda$  analisados.

Uma análise comparativa entre os sistemas *sunlight*/PZnO1 e *sunlight*/CB-PZnO1 indica que, o sistema empregando o catalisador suportado mostrou-se mais eficiente, com uma queda significativa da concentração dos contaminantes a partir de 20 min, fato este só observado a partir de 60 min para o sistema heterogêneo em suspensão. A degradação ao fazer uso do compósito CB-PZnO1 foi mais gradual e se estabilizou em torno de 210 min, atingindo degradações de 85 e 90% para os  $\lambda$  217 e 281 nm, nesta ordem.

Por fim, a Figura 23 (d), correspondente ao sistema UV-C/CB-PZnO2, permite constatar uma queda acentuada nos primeiros 60 min de reação para ambos os  $\lambda$ , principalmente para 281 nm, indicando uma degradação rápida dos contaminantes. Essa fase foi seguida por uma desaceleração progressiva da reação, com estabilização do sistema observada em torno de 180 min para os dois casos, indicando um comportamento semelhante ao descrito por Chan; Chu (2003). Neste sistema atingiu-se degradações de 94 e 100%, para 217 e 281 nm respectivamente. Com objetivo de confirmar as observações realizadas a

respeito do comportamento de cada sistema, foi realizado a análise dos parâmetros obtidos conforme disposto na Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros dos modelos cinéticos propostos por Chan; Chu (2003) e Nichela *et al.* (2010) para o acompanhamento cinético da degradação da mistura dos fármacos atenolol e propranolol via

POA					
Catalisadores em suspensão					
Modelo	Parâmetro	Sunlight/PZnO1		UV-C/PZnO2	
		217 nm	281 nm	217 nm	281 nm
<b>Chan; Chu (2003)</b>	$\rho$ ( $\text{min}^{-1}$ )	20,74	496,64	4,23	10,21
	$\sigma$ (adm)	1,01	0,9	1,03	1,03
	$S_R^2$	<b>0,0006</b>	0,3778	<b>0,0003</b>	<b>0,0007</b>
	$R^2$	<b>0,9908</b>	0,2444	<b>0,9955</b>	<b>0,9907</b>
<b>Nichela et al. (2010)</b>	$a$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,13	212,93	0,01	0,55
	$b$ (min)	50,74	0,39	820,81	2,29
	C	1,04	0,99	0,25	1,65
	D	6,02	88,54	1,91	0,01
	$S_R^2$	<b>0,0002</b>	<b>0,0665</b>	<b>0,0002</b>	<b>0,0007</b>
	$R^2$	<b>0,9905</b>	<b>0,8811</b>	<b>0,9977</b>	<b>0,9901</b>
<b>Teste F</b>		3,00	5,68	3,00	1,00
Catalisadores suportados na celulose bacteriana (CB)					
Modelo	Parâmetro	Sunlight/CB-PZnO1		UV-C/CB-PZnO2	
		217 nm	281 nm	217 nm	281 nm
<b>Chan; Chu (2003)</b>	$\rho$ ( $\text{min}^{-1}$ )	88,38	70,94	10,33	40,59
	$\sigma$ (adm)	0,7545	0,811	1,06	0,75
	$S_R^2$	<b>0,0069</b>	<b>0,0083</b>	<b>0,0014</b>	<b>0,0151</b>
	$R^2$	<b>0,9401</b>	<b>0,9276</b>	<b>0,9782</b>	<b>0,9017</b>
<b>Nichela et al. (2010)</b>	$a$ ( $\text{min}^{-1}$ )	3,17	16,66	3,19	1,56
	$b$ (min)	8,24	2,037	3,62	26,92
	C	0,99	0,99	0,99	0,99
	D	27,21	35,4	11,93	42,14
	$S_R^2$	<b>0,0058</b>	<b>0,0007</b>	<b>0,0016</b>	0,0191
	$R^2$	<b>0,9494</b>	<b>0,9414</b>	<b>0,9819</b>	0,8755
<b>Teste F</b>		1,18	11,85	1,14	1,26

$\rho$  = velocidade de degradação;  $\sigma$  = capacidade oxidativa;  $a$  = taxa inicial aparente;  $b$  = tempo de meia vida aparente; C = inclinação média durante a fase rápida; D = valor residual final.

Fonte: a autora (2025).

Analisando a Tabela 6, pode-se observar que para a maioria dos casos (análise do sistema empregado para cada um dos  $\lambda$  monitorados) os dados experimentais se ajustaram bem aos dois modelos cinéticos avaliados. Esse resultado pode ser corroborado pelos altos valores de coeficiente de regressão linear ( $R^2$ ) e baixos valores da soma quadrática dos resíduos – variância ( $S_R^2$ ), ou seja, superiores a 0,90 e inferiores a 0,01. Aliado a isso, foi realizada uma análise estatística através do teste F de Fisher, que obteve valores iguais ou inferiores ao valor tabelado ( $F_{0,25;2,2} = 3,00$ ) (Montgomery; Runger, 2016). As exceções foram

observadas ao monitorar a degradação dos grupamentos que absorvem em 281 nm, quando se verificou valores de  $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$ , indicando que os dados experimentais se ajustaram melhor a um modelo do que a outro, ou seja, que os dois não podem ser aplicados sem diferenças significativas. Esse resultado pode ser corroborado ainda ao fazer uma análise específica dos valores de  $R^2$ , quando se verifica que para o sistema *sunlight*/PZnO1, em 281 nm, não houve adequação ao modelo proposto por Chan; Chu (2003) e das  $S_R^2$ , que apresentou um maior valor para o sistema *sunlight*/CB-PZnO1.

Ainda analisando a Tabela 6, pode-se fazer algumas inferências a respeito dos dados paramétricos de cada modelo. O sistema *sunlight*/PZnO1 apresentou valor baixo para  $b$ , indicando degradação inicial lenta (associada à formação de intermediários), seguida por uma fase mais acelerada, conforme esperado em sistemas complexos com múltiplas etapas reacionais.

Para o sistema UV-C/PZnO2, os perfis cinéticos obtidos nos dois comprimentos de onda (217 e 281 nm) apresentaram degradação contínua e progressiva, sem indícios de comportamento anômalo ou formação de intermediários com absorção significativa. Com relação a avaliação da capacidade oxidativa máxima desse sistema, observou-se um alto potencial oxidativo, com valores de  $\sigma$  iguais a 1,03 para os  $\lambda$  de 217 e 281 nm. Outro parâmetro relevante para a avaliação cinética é a taxa de degradação, representada por  $\rho$ . De acordo com Paulino, Araújo e Salgado (2015), baixos valores de  $\rho$  indicam uma degradação mais acentuada nos primeiros instantes da reação. Com base nessa premissa, dentre todos os sistemas avaliados, o UV-C/PZnO2, apresentou a maior velocidade de degradação.

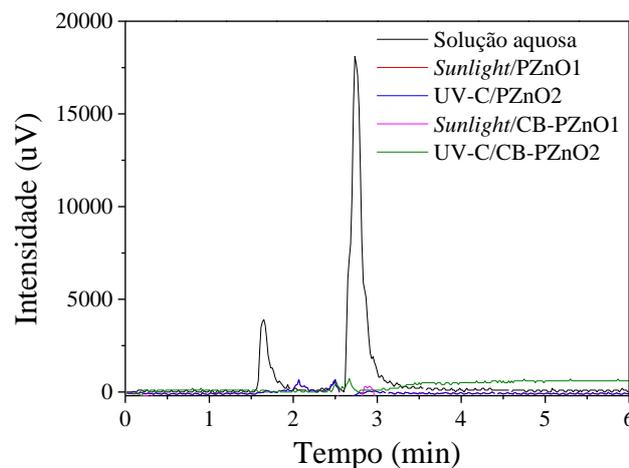
Para o sistema *sunlight*/CB-PZnO1, o valor de  $\rho$  para o  $\lambda$  de 217 nm foi superior ao apresentado para o  $\lambda$  de 281 nm, evidenciando uma taxa de degradação maior para o primeiro  $\lambda$ , condizente com o comportamento experimental de degradação mostrado na Figura 23 (c). Em contrapartida, para o sistema UV-C/CB-PZnO2, os resultados foram diferentes, desta vez, maior valor de  $\rho$  (40,59  $\text{min}^{-1}$ ) foi observado em 281 nm, indicando uma cinética de degradação mais lenta do que a observada para este sistema empregando o catalisador em suspensão.

Por fim, ao avaliar os parâmetros do modelo de Nichela et al. (2010) pode-se afirmar que o sistema *sunlight*/PZnO1 para os grupamentos monitorados em 281 nm apresentou maior taxa média de oxidação ( $a = 212,93$ ), dada a formação inicial de intermediários ( $C/C_{0=10\text{min}} \approx 2x C/C_{0=0\text{min}}$ ) enquanto o sistema *sunlight*/PZnO2 em 217 nm apresentou menor tempo de meia-vida aparente, uma vez que apresentou o maior valor de  $b$ .

De modo a entender melhor o comportamento dos dados experimentais frente aos modelos testados foram gerados os gráficos de resíduos para todos os sistemas analisados (Apêndice D). Verificou-se que os resíduos deixados pelo ajuste dos dados experimentais aos modelos estudados flutuaram em torno da linha média de modo aleatório, com baixa dispersão. A maior dispersão foi observada para o sistema *sunlight*/PZnO1, no qual ocorreu a possível formação de intermediários, ratificando assim os dados obtidos na Figura 23 e na Tabela 6.

Portanto, os dados experimentais demonstram que a adequação ao modelo cinético foi diferente para o conjunto de sistemas estudado, sendo o modelo de Nichela et al. (2010) particularmente útil em quando se observa uma formação de intermediários e cinéticas complexas. Por outro lado, o modelo de Chan; Chu (2003) é adequado para sistemas com degradação em dois estágios. Por fim, no tempo de estabilização de cada sistema foi analisada via cromatografia de alta eficiência como mostrado na Figura 24.

Figura 24 - Cromatogramas da solução aquosa contendo os fármacos atenolol e propranolol antes e após o tratamento empregando os sistemas *sunlight*/PZnO1, UV-C/PZnO2, *sunlight*/CB-PZnO1 e UV-C/CB-PZnO2.



Fonte: a autora (2010).

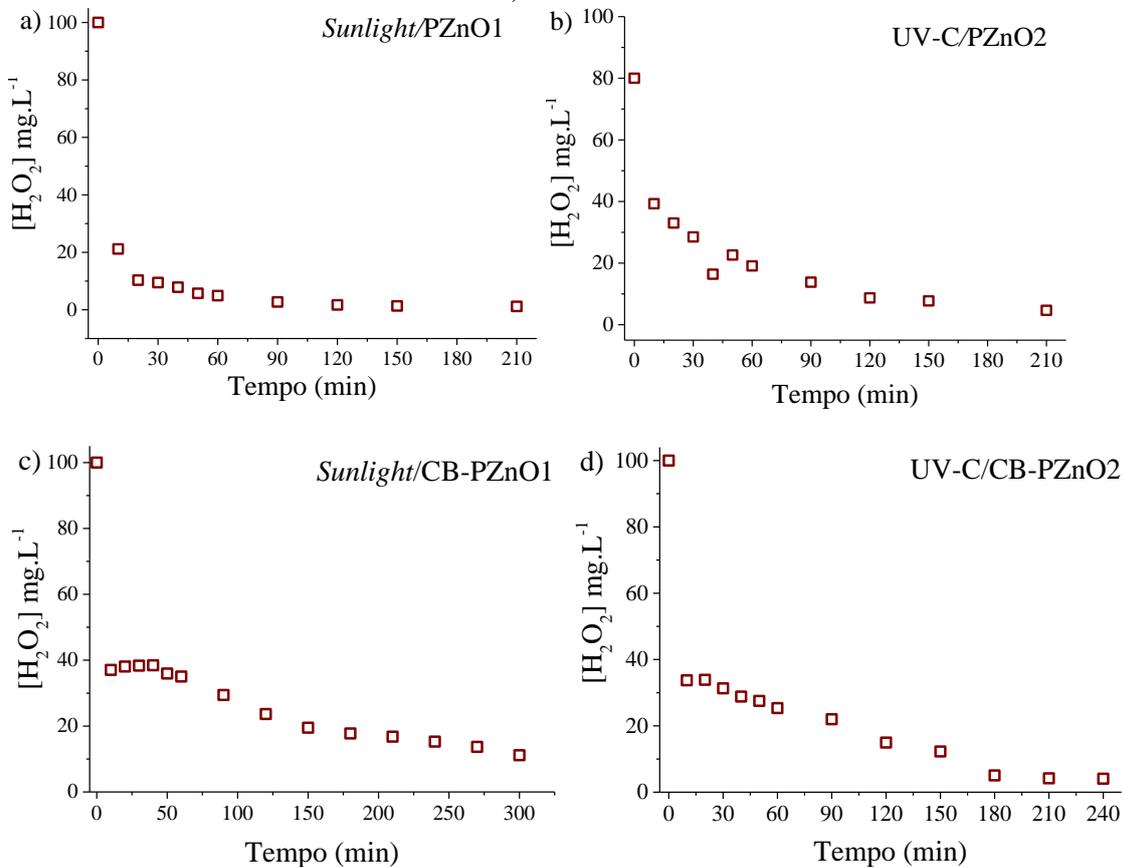
Na Figura 24 observam-se os cromatogramas obtidos antes e após a degradação dos fármacos, para os sistemas selecionados. A redução das áreas de pico reflete uma degradação completa dos compostos-alvo com eficiência de 100%. Essa abordagem de quantificação por CLAE é amplamente empregada na literatura. Abdelhaleem et al. (2022) quantificaram a degradação do analgésico paracetamol por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), obtendo perfis cinéticos detalhados do composto. Hiramí et al. (2023) monitoraram a degradação de ibuprofeno em um sistema Fenton, medindo por HPLC uma eficiência de degradação de 88,3 % ao longo de 180 min.

Por outro lado, assim como neste trabalho, é possível encontrar estudos que utilizam as duas técnicas (UV-Vis e CLAE) analíticas para a quantificação de suas amostras. Leite et al. (2024), aplicaram as técnicas de UV-Vis e HPLC para acompanhar a degradação do anti-inflamatório norfloxacino. Zyoud et al. (2025) empregaram as mesmas técnicas para seguir a fotodegradação da tetraciclina, confirmando a queda progressiva do pico HPLC do fármaco. Diante desses resultados, avançou-se para a etapa de avaliação da concentração do agente oxidante durante os processos de degradação.

#### 4.4.4 Acompanhamento do consumo de agente oxidante no tratamento da solução aquosa utilizando catalisadores em suspensão e suportados

Com o objetivo de compreender o comportamento do agente oxidante ao longo do processo de degradação, realizou-se o acompanhamento de seu consumo durante os tempos estabelecidos nos ensaios cinéticos. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Figura 25.

Figura 25 - Acompanhamento do consumo de  $H_2O_2$  durante a degradação dos fármacos atenolol e propranolol utilizando os sistemas: a) *Sunlight*/PZnO1, b) UV-C/PZnO2, c) *Sunlight*/CB-PZnO1 e d) UV-C/CB-PZnO2



Fonte: a autora (2025).

Através da Figura 25, é possível observar que o consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para todos os sistemas analisados foi significativo logo nos primeiros 10 min de tratamento, com um decaimento da concentração inicial para valores iguais ou inferiores a  $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , ou seja, constatou-se uma redução expressiva, indicando uma rápida decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  nos sistemas. Para os sistemas que fizeram uso do catalisador em suspensão, ao final dos tratamentos, isto é, após 210 min, a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual foi de apenas 1,16 e 4,60  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  para o *sunlight*/PZnO1 e o UV-C/PZnO2, nesta ordem; indicando consumos de 98,8 e 94,3% do agente oxidante.

No sistema *sunlight*/CB-PZnO1, observou-se uma queda inicial da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , seguida por um decréscimo gradual, com tendência à estabilização a partir de 120 min, atingindo valores em torno de  $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ao final de 300 min. No caso do sistema UV-C/CB-PZnO2, um comportamento semelhante foi observado. No entanto, diferentemente do sistema anterior, a estabilização da concentração residual ocorreu de forma mais precoce, por volta dos 120 min, com valores residuais em torno de  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  após 240 min.

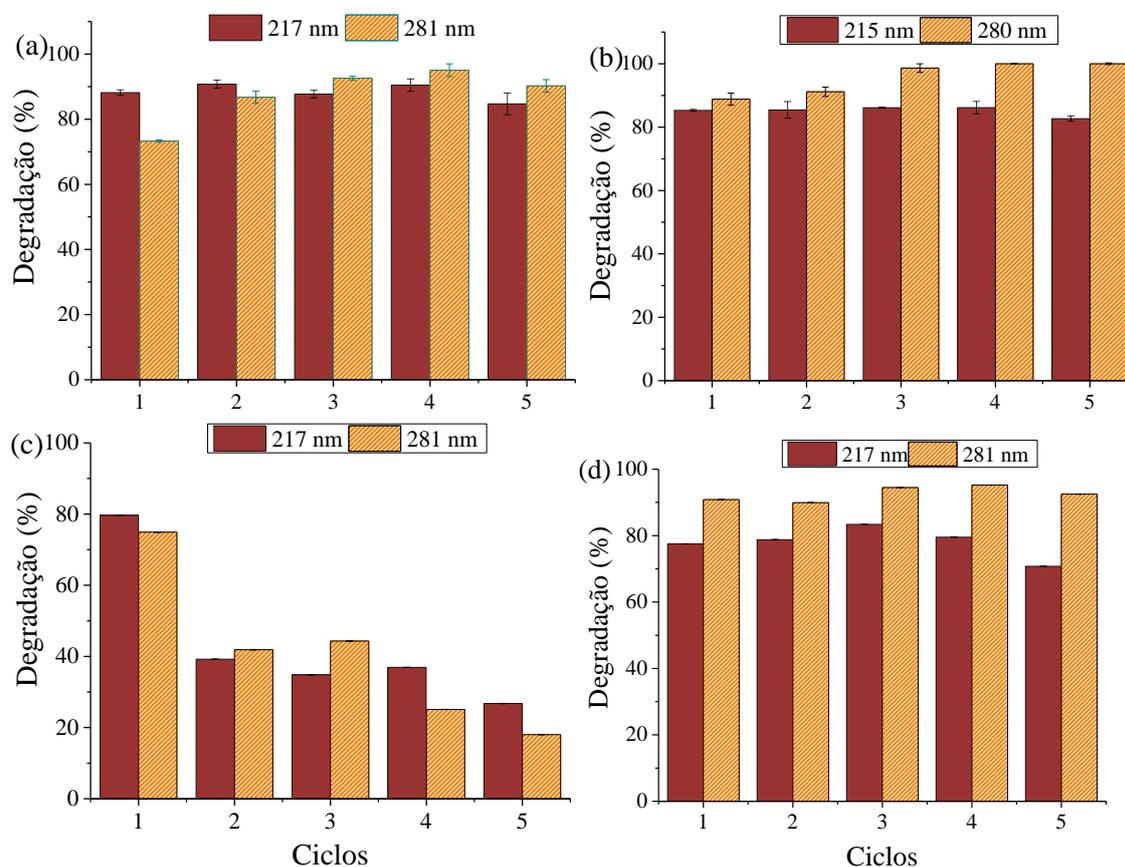
Esses resultados indicam que a eficiência dos sistemas está associada à disponibilidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e ao tipo de radiação empregada, influenciando não apenas a taxa de degradação, mas também o tempo de estabilização da reação. Esse padrão é característico de sistemas de pseudo-primeira ordem em que o consumo do  $\text{H}_2\text{O}_2$  é compatível com a formação contínua de radicais, mas que, após certo tempo, apresenta limitação na geração ou aproveitamento dessas espécies devido à diminuição da concentração do reagente ou à saturação dos sítios catalíticos (Antela et al. 2024; Li et al. 2024). Concluída a fase de monitoramento do consumo do agente oxidante, avançou-se para avaliar o reúso dos materiais, tanto em suspensão quanto suportados em celulose bacteriana, com foco na sustentabilidade do processo.

#### **4.4.5 Reúso de catalisadores em suspensão e suportados no tratamento dos fármacos em solução aquosa**

A avaliação da reutilização dos materiais catalíticos é uma análise essencial para verificação da estabilidade e durabilidade do catalisador. Desta forma, testes de reúso foram realizados com o objetivo de investigar a eficiência fotocatalítica dos materiais catalíticos desenvolvidos em suspensão e suportados em CB no tratamento dos fármacos em solução aquosa após diferentes ciclos. Os resultados dos cinco ciclos estão apresentados na Figura 26.

Os ensaios foram conduzidos no tempo de estabilização de cada sistema, obtidos no estudo cinético.

Figura 26 – Monitoramento do reuso dos materiais catalíticos em suspensão (a) *sunlight*/PZnO1, (b) UV-C/PZnO2 e suportados (c) *sunlight*/CB-PZnO1 e (d) UV-C/CB-PZnO2



Fonte: a autora (2025).

A partir da Figura 26 (a) e (b), observa-se que a eficiência de degradação para os grupamentos monitorados no  $\lambda$  de 217, durante os 5 ciclos, não apresentou diferenças significativas na degradação dos fármacos em solução aquosa quando se utilizou os materiais catalíticas em suspensão. Entretanto, para o  $\lambda$  de 281 nm, nota-se que houve um aumento de aproximadamente 22% de degradação até o ciclo 4. Isso pode estar relacionado ao processo de lavagem do catalisador, após cada ciclo de utilização, que favoreceu a remoção de possíveis impurezas contidas nos seus sítios ativos. O mesmo comportamento foi observado por Harini et al. (2022), após seis ciclos, a taxa de degradação dos contaminantes estudados foi consistente, sem redução significativa.

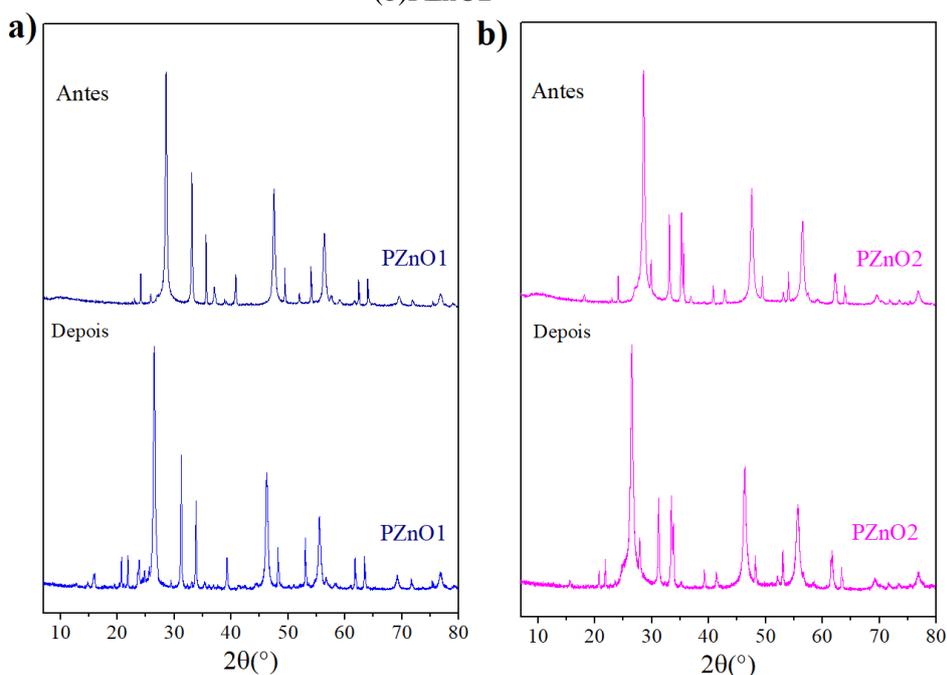
Desta forma, após os 5 ciclos de degradação, observa-se que os materiais permaneceram com alta eficiência catalítica, de 84 e 89% para o sistema *sunlight*/PZnO1 e 83 e 100% para o sistema UV-C/PZnO2, respectivamente para os  $\lambda$  de 217 e 280 nm, demonstrando assim estabilidade e bom potencial para ser reutilizável. Por outro lado, conforme apresentado nas

Figuras 26 (c) e (d), os sistemas utilizando os materiais catalíticos suportados não exibiram comportamento de aumento de eficiência ao longo dos ciclos de reuso. Ao contrário, verificou-se uma tendência de redução gradual na atividade fotocatalítica, especialmente pronunciada no sistema *sunlight*/PZnO1, cuja eficiência apresentou uma queda mais acentuada em comparação aos demais. Essa diminuição no desempenho pode ser atribuída a diversos fatores, como a lixiviação parcial dos componentes ativos durante os ciclos de operação, a saturação de sítios catalíticos por espécies intermediárias ou produtos da reação, além de eventuais modificações estruturais na superfície do catalisador, que comprometem sua reatividade. Tais fenômenos são comuns em processos de reuso e impactam diretamente a disponibilidade de sítios ativos e a geração eficiente de espécies oxidantes. Ademais, a ausência de incremento na eficiência nos ciclos subsequentes reforça a hipótese de que não há ativação adicional ou regeneração espontânea do material sob as condições testadas.

#### 4.4.5.1 Caracterização suspensão pós-tratamento

Com o objetivo de avaliar a integridade estrutural dos catalisadores após sua aplicação nos POA, os materiais PZnO1 e PZnO2 foram caracterizados por DRX e MEV, tanto antes quanto após os ensaios de degradação. A figura 27 mostra os resultados obtidos para a análise de DRX.

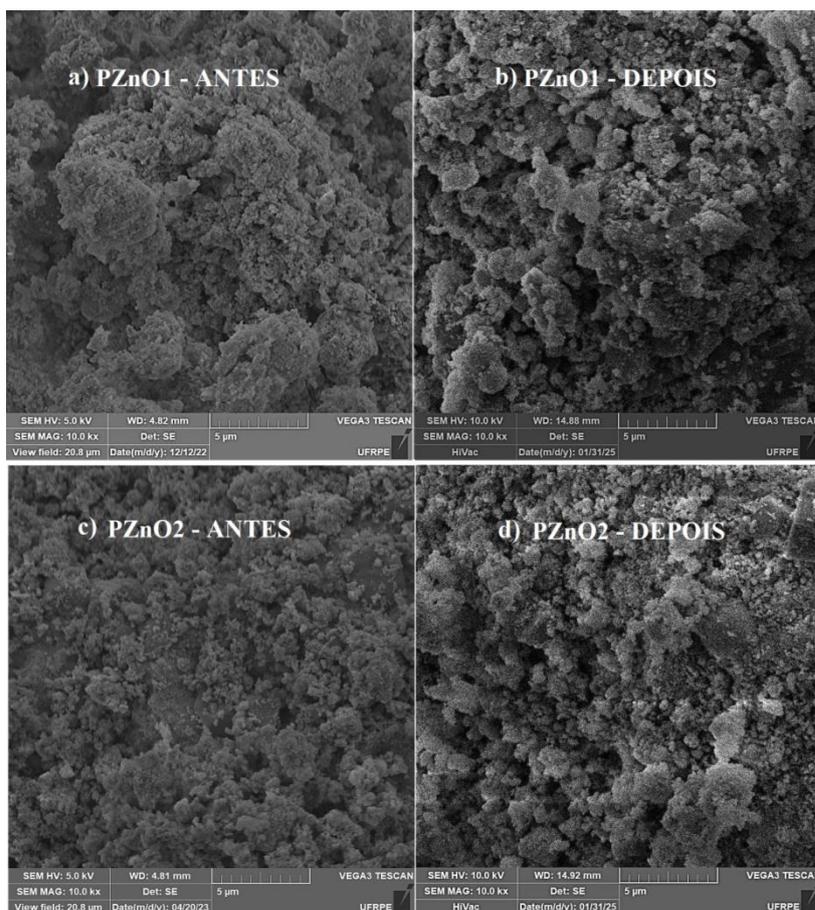
Figura 27- Difratoogramas de raios X dos catalisadores antes e após o uso dos POA (a)PZnO1 e (b)PZnO2



Fonte: a autora (2025).

As análises do difratograma de raios X, Figura 27, não evidenciaram alterações significativas nos padrões de difração dos catalisadores após o uso. Observa-se deslocamentos irrelevantes e diminutas variações nas intensidades dos picos, sugerindo que o material preservou sua integridade estrutural mesmo após a exposição às condições reacionais. Esses resultados indicam uma boa estabilidade estrutural e reforçam a fotoestabilidade das fases ativas, como os óxidos de ferro e zinco presentes nos sistemas catalíticos avaliados. Akshhaya et al. (2022) também observaram estabilidade do material sintetizado com ZnO. Por meio da análise de DRX, os autores não observaram deslocamentos de pico, indicando a integridade do catalisador ao longo de seis ciclos de degradação. Feito isto, com intuito de investigar possíveis alterações morfológicas nos catalisadores antes e após sua aplicação nos POA, foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) conforme Figura 28.

Figura 28 – Imagens de MEV dos materiais catalíticos obtidas com ampliação de 10.000× e escala de 5 µm: (a) PZnO1 antes do uso no POA; (b) PZnO1 após o uso no POA; (c) PZnO2 antes do uso no POA; (d) PZnO2 após o uso no POA.



Fonte: a autora (2025).

As imagens obtidas por MEV, apresentadas na Figura 28, complementam essa avaliação ao revelar aspectos morfológicos relevantes. Observa-se que, antes do uso, os materiais (a) PZnO1 e (c) PZnO2 apresentam morfologia relativamente heterogênea, com aglomerados de partículas distribuídos de forma irregular e superfícies rugosas.

Após o uso no POA, (Figura 28 (b)) PZnO1 manteve a morfologia geral, embora seja possível notar uma leve alteração na organização das partículas, com maior evidência de estrutura granular exposta, o que pode estar associado à atuação do meio reacional sobre a superfície catalítica. Para o material PZnO2 (Figura 28 (d)), após o uso, observa-se uma maior compactação dos aglomerados e possível reorganização morfológica da superfície em comparação ao material inicial. Essas pequenas mudanças visuais, não mostra degradação severa ou perda estrutural marcante, o que confirma a estabilidade morfológica dos catalisadores frente às condições de reação empregadas.

#### 4.5 APLICAÇÃO DOS MATERIAIS CATALÍTICOS EM SUSPENSÃO E SUPOSTADOS NO TRATAMENTO DOS FÁRMACOS EM EFLUENTE SINTÉTICO

Nesta seção, são apresentados os resultados da aplicação dos materiais catalíticos, tanto em suspensão quanto suportados em celulose bacteriana, para promover a degradação dos fármacos presentes em efluente sintético.

##### 4.5.1 Estudo de degradação dos fármacos em efluente sintético utilizando materiais catalíticos em suspensão

Nos testes iniciais com o efluente sintético, foram avaliados os sistemas que apresentaram maior eficiência para SA. Para tal, foram testadas as condições experimentais previamente estabelecidas no estudo com solução aquosa, utilizando os catalisadores em suspensão, ou seja, aplicadas concentrações de  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no sistema *sunlight*/PZnO1 e  $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  no sistema UV-C/PZnO2 e uma concentração de  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de catalisador para ambos os sistemas. Considerando a complexidade desta nova matriz, optou-se por estender o tempo reacional de 120 para 180 min.

Os resultados obtidos indicaram que o primeiro sistema (*sunlight*/PZnO1) não apresentou eficiência, promovendo apenas 10% de degradação no  $\lambda$  de 217 nm e nenhuma degradação no  $\lambda$  281 nm. Por outro lado, o sistema UV-C/PZnO2 conduziu degradações de 43,7% e 63,5% nos  $\lambda$  de 214 e 281 nm, respectivamente. Esse resultado evidencia a maior

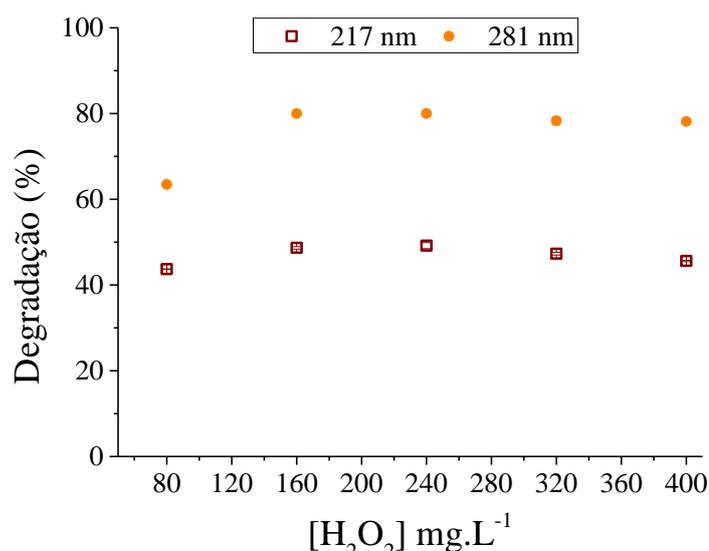
eficiência da radiação UV-C na ativação do catalisador, favorecendo a geração de espécies reativas capazes de promover a degradação dos compostos presentes na matriz sintética.

Visto isso, considerando o baixo desempenho do sistema *sunlight*/PZnO1 e a superioridade do sistema UV-C/PZnO2, optou-se por dar continuidade ao estudo apenas com o sistema mais eficiente. Desta forma, realizou-se a avaliação do efeito da concentração do agente oxidante sobre a eficiência do processo, com o objetivo de maximizar a degradação dos fármacos presentes no efluente sintético.

#### 4.5.1.1 Ajuste de parâmetros operacionais dos ensaios de degradação dos fármacos em efluente sintético com materiais catalíticos em suspensão

As concentrações do agente oxidante ( $H_2O_2$ ) avaliadas foram definidas com base em múltiplos inteiros do valor inicial, variando progressivamente entre o dobro, triplo, quádruplo e até cinco vezes essa concentração (80, 160, 240, 320 e 400  $mg.L^{-1}$ ). Essa abordagem permitiu avaliar com maior precisão o impacto da disponibilidade de peróxido de hidrogênio na geração de espécies oxidantes reativas e, conseqüentemente, na eficiência do sistema UV-C/PZnO2. Os resultados obtidos estão dispostos na Figura 29.

Figura 29 – Influência da concentração de  $H_2O_2$  na degradação dos fármacos atenolol e propranolol em efluente sintético utilizando materiais catalíticos em suspensão no sistema UV-C/PZnO2.



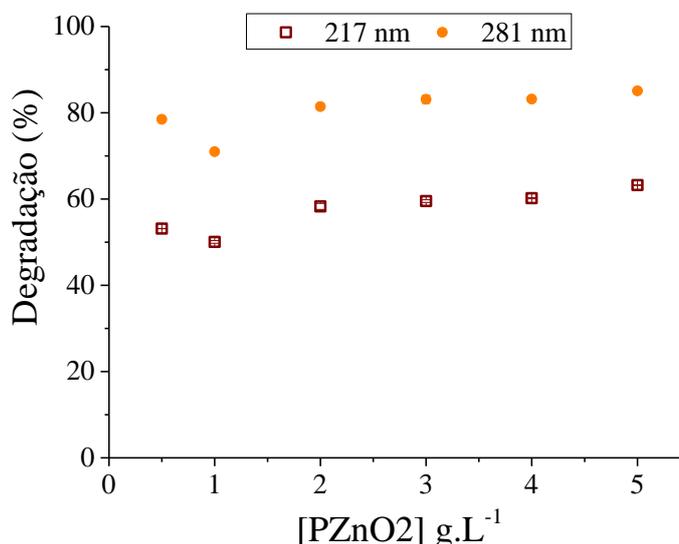
Fonte: a autora (2025).

Com base nos testes mostrados na Figura 29, foi possível verificar que a concentração de 160  $mg.L^{-1}$  de  $H_2O_2$  resultou no melhor desempenho do sistema UV-

C/PZnO<sub>2</sub>, alcançando percentuais de degradação de aproximadamente 49 e 80% nos  $\lambda$  de 217 nm e 281 nm, respectivamente. Visando confirmar essa tendência e delimitar a faixa ideal de concentração do agente oxidante mais adequada, foram realizados testes adicionais com 120 mg·L<sup>-1</sup> e 200 mg·L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Nessas condições, observaram-se percentuais de degradação de 47 e 81% para 120 mg·L<sup>-1</sup>, e de 45 e 81% para 200 mg·L<sup>-1</sup>, nos  $\lambda$  de 217 e 181 nm, nesta ordem. Considerando que os valores obtidos para 120 mg·L<sup>-1</sup> foram próximos aos registrados para 160 e 200 mg·L<sup>-1</sup>, optou-se por utilizar essa concentração nos testes subsequentes, visando à redução do consumo de reagente e, conseqüentemente, dos custos operacionais.

Até aqui, a concentração do catalisador foi mantida fixa em 1 g·L<sup>-1</sup>, de modo a isolar o efeito da variação do agente oxidante sobre a eficiência do processo. Com a definição da melhor concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (120 mg·L<sup>-1</sup>) entre as analisadas, a etapa seguinte consistiu na investigação do efeito da concentração do catalisador PZnO<sub>2</sub> sobre o desempenho do sistema UV-C/PZnO<sub>2</sub>. De acordo com Imran et al. (2025), ajustar adequadamente a quantidade do fotocatalisador é fundamental para alcançar a eficiência máxima na degradação, uma vez que isso influencia diretamente a área superficial exposta e a disponibilidade dos sítios ativos. Desse modo, a concentração do catalisador foi variada de 0,5 a 5,0 g·L<sup>-1</sup>, estando os resultados obtidos apresentados na Figura 30.

Figura 30 – Influência da concentração de PZnO<sub>2</sub> no desempenho do sistema UV-C/PZnO<sub>2</sub> utilizando [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 120 mg·L<sup>-1</sup>



Fonte: a autora (2025).

A partir da análise da Figura 30, observou-se que o desempenho catalítico variou conforme a concentração do catalisador PZnO<sub>2</sub>, não apresentou diferença significativa da eficiência a partir da concentração de 2 g·L<sup>-1</sup>. A partir desse valor, a eficiência de degradação tende à estabilização, indicando que a elevação da concentração não promove ganhos

expressivos no tratamento. Sabe-se que o aumento da concentração de catalisador a base de ferro no meio reacional pode competir com os radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), reduzindo a disponibilidade desses agentes oxidantes para a degradação dos poluentes (Li; Cheng, 2021). Essa condição também pode diminuir o número de sítios ativos disponíveis. Além disso, o excesso de ferro pode induzir à turbidez da solução, comprometendo a transmitância da radiação no sistema, o que afeta negativamente a taxa de absorção de luz e, conseqüentemente, a eficiência do processo de tratamento (Wang et al. 2023). Com base nos resultados obtidos, foi possível identificar as condições operacionais que favorecem a degradação. Concluída essa etapa, prosseguiu-se com o estudo empregando os catalisadores suportados em CB.

#### **4.5.2 Estudo de degradação dos fármacos em efluente sintético utilizando materiais catalíticos em suportados**

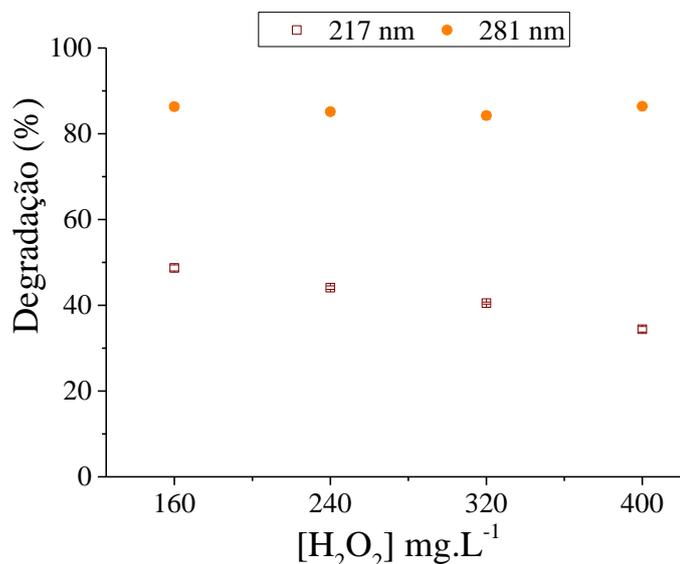
Dando continuidade à investigação do desempenho dos POA, os ensaios com catalisadores suportados em CB foram conduzidos com base nos sistemas que apresentaram melhor eficiência nos tratamentos, realizados em meio aquoso. Assim, buscando manter a coerência experimental e possibilitar uma comparação direta entre as abordagens, adotaram-se concentrações iniciais de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  para o sistema *Sunlight*/CB-PZnO1 e  $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  para o sistema UV-C/CB-PZnO2, por um período de 180 min.

Conforme mostrado nos resultados das análises, o primeiro sistema utilizando radiação *sunlight* não apresentou eficiência na degradação dos fármacos ao longo dos 180 min de tratamento (apenas 4% para o  $\lambda$  de 281 nm). Esse comportamento já era esperado, uma vez que resultado semelhante foi observado ao tratar o efluente sintético, com catalisadores em suspensão. A semelhança nos resultados sugere que a forma de aplicação do catalisador, ainda que agora suportado em membrana, não foi suficiente para potencializar a geração de espécies oxidantes sob radiação *sunlight*. Por outro lado, o sistema que utilizou radiação UV-C demonstrou desempenho expressivo, com percentuais de degradação igual a 47 e 66% para os  $\lambda$  de 217 e 281 nm, nesta ordem. Diante desses resultados, e considerando o maior potencial oxidativo promovido pela radiação UV-C aliada ao uso do catalisador imobilizado, optou-se por dar continuidade aos testes com esse sistema nas etapas subseqüentes do estudo.

##### ***4.5.2.1 Ajuste de parâmetros operacionais dos ensaios de degradação dos fármacos em efluente sintético com materiais catalíticos suportados***

Desta forma, com base nos resultados obtidos, foi realizada a investigação da influência da concentração do agente oxidante ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) no desempenho do sistema com radiação UV-C e catalisador suportado em membrana. A concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  é um parâmetro crucial nos POA, uma vez que está diretamente relacionada à geração de espécies reativas, responsáveis pela degradação dos compostos orgânicos. No entanto, como visto nos experimentos anteriores, em concentrações excessivas, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode atuar como sequestrante dessas espécies reativas, comprometendo a eficiência do processo. Assim, foram realizados ensaios com concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  iguais a 160, 240, 320 e 400  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (Figura 31).

Figura 31 – Influência da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na degradação dos fármacos atenolol e propranolol em efluente sintético utilizando materiais catalíticos suportados em celulose bacteriana no sistema UV-C/CB-PZnO<sub>2</sub>



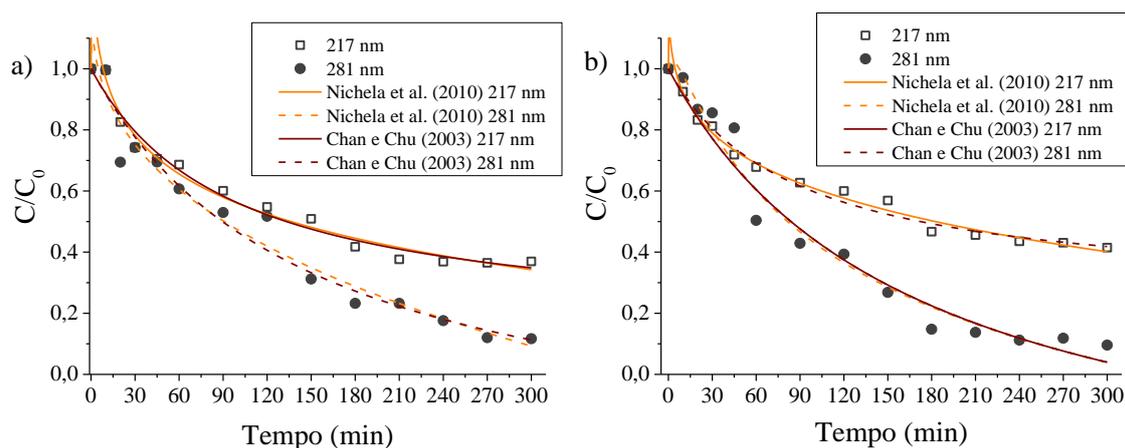
Fonte: a autora (2025).

Os resultados apresentados na Figura 31 indicam que para o  $\lambda$  de 281 nm, observa-se elevada eficiência de degradação dos fármacos em todas as concentrações avaliadas, com valores superiores a 90%, indicando que a degradação nesse  $\lambda$  ocorre de forma eficaz. Em 217 nm, nota-se uma leve tendência de redução na eficiência de degradação à medida que a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  aumenta, sugerindo que o excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode estar atuando como sequestrante de radicais hidroxilas, prejudicando a formação das espécies oxidantes responsáveis pela degradação. Considerando esse comportamento, a concentração de 160  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  foi selecionada para as próximas etapas do estudo.

### 4.5.3 Estudo cinético de degradação dos fármacos em efluente sintético com materiais catalíticos em suspensão e suportados em celulose bacteriana

Feita a seleção das melhores concentrações operacionais, passou-se para a avaliação cinética da degradação dos fármacos na matriz de efluente sintético. Para tal, utilizou-se os sistemas catalíticos UV-C/PZnO<sub>2</sub> e UV-C/CB-PZnO<sub>2</sub>. Assim como os demais estudos cinéticos realizados até aqui, os dados experimentais obtidos a partir do monitoramento da razão  $C/C_0$  ao longo do tempo foram ajustados utilizando os modelos cinéticos propostos por Chan; Chu (2003) e Nichela et al. (2010), com o objetivo de descrever o comportamento reacional da degradação do efluente sintético (Figura 32).

Figura 32 – Acompanhamento cinético da degradação do efluente sintético utilizando aos sistemas a) UV-C/ PZnO<sub>2</sub> e b) UV-C/CB-PZnO<sub>2</sub>. Condições experimentais: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 120 e 160 mg·L<sup>-1</sup>; V= 50 mL; [PZnO<sub>2</sub>] = 2 g·L<sup>-1</sup> pH = 6; T = 29 ± 1 °C, p = 1 atm



Fonte: a autora (2025).

Através da Figura 32, é possível observar que em ambos os casos, observa-se uma redução da razão  $C/C_0$  ao longo do tempo, indicando a eficiência (63 e 88 % e 57 e 90 %) na degradação dos contaminantes, nos dois  $\lambda$  analisados. Nota-se que nos dois sistemas analisados, a degradação do efluente sintético se deu de maneira constante, com tendência à estabilização gradual a partir de 270 min. Além disso, o comportamento cinético se mostrou semelhante nos dois  $\lambda$ . Este perfil reacional indica que a matriz, sendo mais complexa, apresentou uma velocidade de degradação inferior a observada para a solução aquosa.

Visando compreender de forma mais aprofundada o desempenho dos sistemas catalíticos testado este perfil cinético, torna-se essencial a análise dos parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos empregados mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros dos modelos cinéticos propostos por Chan; Chu (2003) e Nichela *et al.* (2010) para o acompanhamento cinético da degradação da mistura dos fármacos atenolol e propranolol em efluente sintético utilizando os sistemas UV-C/PZnO<sub>2</sub> e UV-C/CB-PZnO<sub>2</sub>

Modelo	Parâmetros	UV-C/PZnO <sub>2</sub>		UV-C/CB-PZnO <sub>2</sub>	
		217 nm	281 nm	217 nm	281 nm
<b>Chan; Chu (2003)</b>	$\rho$ (min <sup>-1</sup> )	113,81	111,56	111,21	111,31
	$\sigma$ (adm)	1,34	0,66	1,16	0,76
	$S_R^2$	0,0004	0,0043	0,0012	0,0038
	$R^2$	0,9868	0,9655	0,9762	0,9595
	a (min <sup>-1</sup> )	2,79	1,31	8,39	13,82
<b>Nichela et al. (2010)</b>	b (min)	0,08	29,02	0,28	0,001
	C	0,81	0,99	0,94	0,6484
	D	1,49	38,74	3,84	1,2797
	$S_R^2$	0,0004	0,0039	0,0009	0,0038
	$R^2$	0,9881	0,9676	0,9822	0,9592
<b>Teste F</b>		1,0	1,1	1,3	1,0

Fonte: a autora (2025).

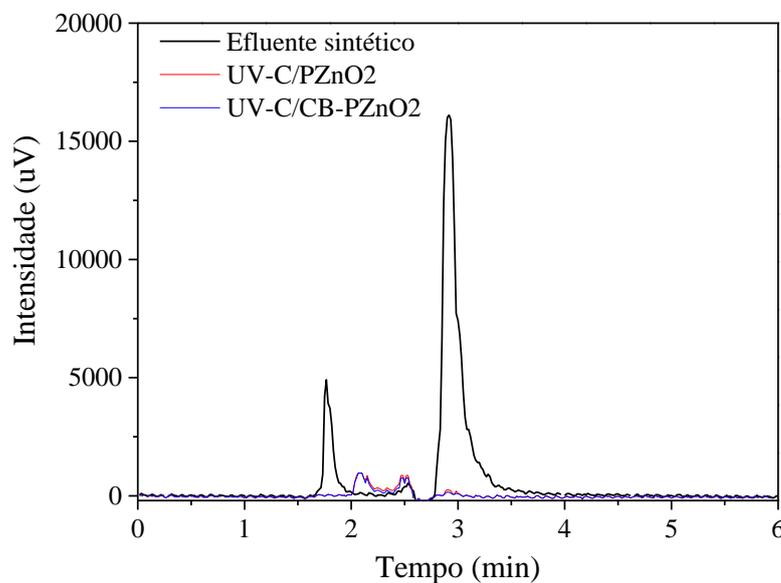
Através da análise dos parâmetros cinéticos apresentados na Tabela 7, foi possível verificar que os dados experimentais podem ser descritos pelos dois modelos, visto que os valores de  $R^2$  foram superiores a 0,9592 e  $S_R^2 \leq 0,0043$ . Este resultado é corroborado pelo teste F, em que os valores de  $F_{\text{calculado}}$  foram inferiores ao valor tabelado ( $F_{0,25;2,2} = 3,00$ ) (Montgomery; Runger, 2016).

Além disso, os valores de  $\rho$ , relacionados à velocidade inicial de degradação, foram elevados e muito próximos entre si, variando de 111,21 a 113,81 min<sup>-1</sup>, o que é compatível com o perfil constante de degradação observado. Por fim, ao avaliar os parâmetros do modelo de Nichela *et al.* (2010) pode-se afirmar que o sistema UV-C/CB-PZnO<sub>2</sub> para os grupamentos monitorados em 281 nm, apresentou maior taxa média de oxidação ( $a = 13,82$ ), enquanto o sistema UV-C/PZnO<sub>2</sub> também no 281 nm apresentou maior valor de b correspondente ao menor tempo de meia-vida aparente.

Os gráficos de resíduos, para os sistemas analisados, foram gerados de modo a entender melhor a distribuição dos dados experimentais frente aos modelos testados (Apêndice E). Os resultados indicam que os resíduos obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos oscilaram aleatoriamente em torno da linha média, apresentando baixa dispersão, o que reforça a qualidade do ajuste realizado.

Feito isto, com o objetivo de confirmar a degradação dos fármacos procedeu-se à análise das amostras nos tempos de estabilização dos dois sistemas selecionados por CLAE. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 33.

Figura 33 - Análise cromatográfica dos fármacos atenolol e propranolol no efluente sintético nos tempos de estabilização dos sistemas UV-C/PZnO2 e UV-C/CB-PZnO2



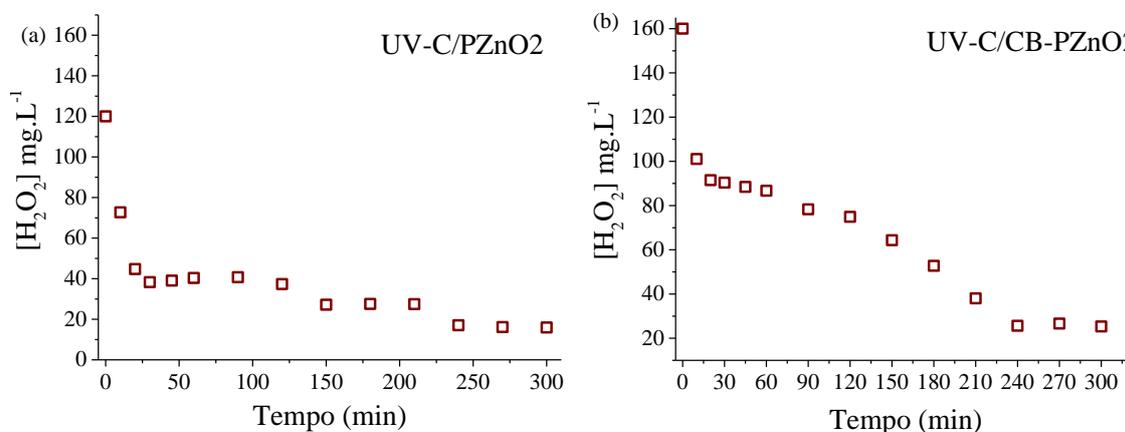
Fonte: a autora (2025).

A Figura 33 apresenta os cromatogramas obtidos para o efluente sintético antes e após os sistemas selecionados. Nela, observa-se a completa redução (100%) dos picos correspondentes aos fármacos, evidenciando sua degradação total no efluente sintético. Vale ressaltar que os dados dos espectros de UV-Vis não evidenciaram este resultado, uma vez que se trata de uma técnica pouco seletiva, que não consegue acompanhar individualmente cada um dos analitos, fato que pode ser observado através das análises cromatográficas. Além disso, a presença de novos picos de baixa intensidade no cromatograma final, para os dois sistemas, pode estar relacionada à formação de intermediários de degradação, frequentemente gerados durante os POA, o que corrobora as análises de espectrofotometria de UV-Vis.

#### 4.5.4 Acompanhamento do consumo de $H_2O_2$ na degradação dos fármacos em efluente sintético

Como já mencionado durante toda a pesquisa, o monitoramento da concentração de  $H_2O_2$  ao longo do tempo é uma ferramenta importante para relacionar a eficiência do POA à disponibilidade do agente oxidante. Desta forma, a Figura 34 apresenta os perfis de consumo de  $H_2O_2$  para os sistemas UV-C/PZnO2 e UV-C/CB-PZnO2, permitindo avaliar a dinâmica da reação em ambos os casos.

Figura 34 – Acompanhamento do consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  durante a cinética de degradação dos fármacos em solução aquosa através dos sistemas: (a) UV-C/ PZnO<sub>2</sub> e (b) UV-C/CB-PZnO<sub>2</sub>



Fonte: a autora (2025).

A análise da variação da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figura 34), permite compreender como o oxidante foi consumido durante os tratamentos. Na Figura 34 (a), referente ao sistema UV-C/PZnO<sub>2</sub>, observou-se uma redução acentuada na concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  nos primeiros 30 min de reação, com decaimento de 120 para 40 mg·L<sup>-1</sup>. Após esse ponto, a concentração estabilizou-se gradualmente, mantendo-se em torno de 15 mg·L<sup>-1</sup> no final do experimento (300 min). Esse comportamento indica uma fase inicial de consumo intenso do oxidante, possivelmente devido à geração rápida de espécies reativas sob radiação UV-C, seguida por uma etapa mais lenta.

Na Figura 34 (b) observa-se que o consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no sistema UV-C/CB-PZnO<sub>2</sub> ocorreu de forma mais lenta quando comparado ao sistema com o catalisador em suspensão (Figura 30 a)). Nos primeiros 30 min de reação, a concentração do oxidante diminuiu de 160 mg·L<sup>-1</sup> para 90 mg·L<sup>-1</sup>, evidenciando uma taxa de consumo inicial menos acentuada. A partir desse ponto, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi consumido de maneira gradual e contínua. Ao final de 240 min, o sistema apresentou uma concentração final de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em torno de 25 mg·L<sup>-1</sup>.

Desta forma, observa-se a partir dos resultados obtidos, que o sistema em suspensão UV-C/PZnO<sub>2</sub> confirmam o comportamento típico, conforme descrito por Yang et al. (2019), em que o consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  nos primeiros minutos é mais acentuado, refletindo uma rápida geração de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ). Abdelhaleem et al. (2022) observaram esse mesmo comportamento quando ao analisar a degradação do fármaco paracetamol, os autores justificaram essa maior eficiência inicial a maior concentração do agente oxidante no início na reação. Por outro lado, sistemas com catalisadores suportados, como no caso do UV-C/CB-

PZnO<sub>2</sub>, demonstraram consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gradual ao longo do tempo, semelhante ao observado por Chen et al. (2013) na degradação de um contaminante orgânico.

#### 4.6 TOXICIDADE

Considerando que os POA, embora eficazes na degradação de poluentes orgânicos, podem originar intermediários com toxicidade equivalente ou até superior a dos compostos precursores, torna-se fundamental a avaliação dos efeitos tóxicos residuais nas amostras tratadas (Moraes et al. 2021). Diante disso, foram realizados ensaios de toxicidade antes e após os tratamentos selecionados, com o propósito de verificar se, além da degradação dos contaminantes, os processos também promoviam a redução do potencial tóxico das matrizes analisadas. Essa análise foi realizada para ambas as matrizes utilizadas neste estudo (a solução aquosa e o efluente sintético), utilizando os materiais catalíticos em suspensão e suportados em celulose bacteriana.

A abordagem adotada foi dividida em duas etapas. A primeira consistiu em bioensaios com sementes, utilizando sementes de agrião (*Barbarea verna*) e couve (*Brassicaoleracea acephala*) como organismos-teste. Essa etapa é particularmente relevante, uma vez que alterações no desenvolvimento inicial das plantas podem indicar a presença de substâncias com potencial impacto ecológico. Desta forma, os resultados obtidos nos bioensaios com sementes são apresentados na Tabela 8. Ressalta-se que nos ensaios relacionados ao controle positivo (ácido bórico) não houve germinação das sementes utilizadas.

Tabela 8 –Avaliação da toxicidade por meio dos índices de crescimento relativo (ICR) e germinação (IG) de sementes de agrião e couve expostas a amostras tratadas por diferentes sistemas de POA

Parâmetros	ICR		IG (%)	
	Agrião	Couve	Agrião	Couve
<b>Sementes</b>				
<b>Controle Negativo</b>	1,0	1,0	100,0	100,0
<b>Controle Positivo</b>	-	-	0,0	0,0
<b>Solução aquosa inicial</b>	0,9	1,0	106,4	73,5
<b>SA-Sunlight/PZnO1</b>	0,8	0,6	108,8	63,7
<b>SA-UV-C/PZnO2</b>	0,8	0,7	98,2	72,8
<b>SA-Sunlight/CB-PZnO1</b>	0,4	0,6	29,1	27,2
<b>SA-UV-C/CB-PZnO2</b>	0,9	0,5	84,1	71,3
<b>Efluente sintético inicial</b>	0,9	0,8	60,9	60,6
<b>ES-UV-C/PZnO2</b>	0,6	0,6	37,8	31,3
<b>ES-UV-C/CB-PZnO2</b>	1,0	0,9	119,3	79,9

Fonte: a autora (2025).

A partir dos resultados mostrados na Tabela 8, observa-se que, todas as amostras tratadas assim como as amostras iniciais das duas matrizes, apresentaram índices de crescimento radicular (ICR) inferiores ao controle negativo (ICR = 1,0), o que indica algum grau de interferência no desenvolvimento das sementes após a exposição às amostras. Ainda assim, de modo geral, os valores permaneceram iguais ou superiores ao valor de referência para toxicidade (ICR  $\geq$  0,8), com exceção de alguns casos específicos. Young et al. (2012), afirmam que uma solução apresenta toxicidade se o valor do índice de crescimento radicular for menor que 0,8.

Ao comparar os valores de ICR das amostras tratadas com POA com aqueles das respectivas amostras iniciais (solução aquosa inicial e efluente sintético inicial), nota-se uma redução no índice de crescimento para a maioria dos sistemas, o que pode estar relacionado à formação de subprodutos tóxicos intermediários ao fazer uso do POA. Essa tendência foi mais pronunciada nas sementes de couve, que se mostraram mais sensíveis às amostras testadas, especialmente nos sistemas que utilizaram catalisadores suportados.

Destaca-se que os tratamentos com maior impacto negativo sobre ambos os tipos de sementes (agrião e couve) foram: a solução aquosa tratada com radiação solar utilizando o catalisador PZnO1 suportado em CB (SA-*sunlight*/CB-PZnO1) e o efluente sintético tratado com radiação UVC e o catalisador PZnO2 em suspensão (ES-UV-C/PZnO2). Ambos os sistemas apresentaram valores de ICR abaixo de 0,8 para as duas espécies vegetais (em especial para couve, com valores ICR iguais a 0,6 e 0,4), sendo classificados como tóxicos de acordo com os critérios adotados. Esses mesmos sistemas também apresentaram os menores índices de germinação (IG), reforçando a evidência de efeitos fitotóxicos. O IG para couve, por exemplo, foi de apenas 27,2% para a solução aquosa tratada com CB-PZnO1 sob radiação solar, e de 31,3% para o efluente sintético tratado com PZnO2 sob radiação UV-C.

Em contrapartida, alguns tratamentos demonstraram desempenho promissor na redução da toxicidade. Notavelmente, o sistema ES-UV-C/CB-PZnO2 apresentou ICR = 1,0 para agrião e 0,9 para couve, com índices de germinação superiores aos observados nas amostras iniciais (119,3% para agrião e 79,9% para couve). Esse resultado sugere que a combinação entre o catalisador PZnO2 suportado em CB e a radiação UV-C promoveu não apenas a degradação dos poluentes presentes no efluente sintético, mas também dos subprodutos intermediários tóxicos.

De acordo com Zheng et al. (2019), tanto o agente oxidante quanto os sais de ferro empregados nos POA podem exercer efeitos tóxicos, prejudicando o crescimento vegetal.

Considerando essa possibilidade, foram conduzidos ensaios específicos com o objetivo de avaliar a influência isolada do peróxido de hidrogênio e dos catalisadores contendo ferro sobre a germinação e o desenvolvimento radicular das sementes. Os resultados obtidos, no entanto, não indicaram efeitos adversos significativos relacionados a esses componentes, uma vez que não foram observadas reduções significativas nos índices de germinação ou no crescimento radicular em comparação com o controle. Esses achados sugerem que a toxicidade observada nos sistemas tratados está associada à formação de intermediários reacionais durante os processos de oxidação.

Em resumo, os resultados obtidos evidenciam que, apesar da elevada eficiência dos POA na degradação de compostos orgânicos, a avaliação dos efeitos tóxicos residuais é indispensável. Isso porque alguns sistemas podem gerar subprodutos intermediários com toxicidade igual ou superior à dos poluentes originais. Conforme destacado por Moraes et al. (2021), o aumento da toxicidade após o tratamento por POA pode estar relacionado à formação desses intermediários reacionais, os quais podem comprometer a qualidade das matrizes tratadas.

Na literatura é possível encontrar alguns autores que também avaliaram a possível toxicidade utilizando sementes, após os POA. Napoleão et al. (2018) investigaram a toxicidade de substâncias farmacêuticas (ácido acetilsalicílico, diclofenaco, dipirona e paracetamol) por meio de sementes. Os pesquisadores estudaram as espécies *Impatiens balsamina* (balsamina) e *Celosia cristata* (crista-de-galo) para avaliar as soluções antes e após ao processo de foto-Fenton. Os resultados indicaram uma redução nos valores de IG e ICR das amostras após o POA. Santos et al. (2020) estudaram a toxicidade de uma solução contendo a mistura dos fármacos cetoprofeno, meloxicam e tenoxicam, utilizando sementes de alface (*Lettuce veneranda*), antes e após POA. Os autores verificaram que a solução, antes do POA, não apresentou efeitos tóxicos. No entanto, após o tratamento, as soluções influenciaram negativamente o crescimento das sementes em estudo. Rodrigues-Silva et al. (2022) também utilizaram sementes de alface para monitorar a toxicidade de uma solução contendo o fármaco isoniazida, após os tratamentos de Fenton e foto-Fenton. Os autores verificaram efeito inibitório do crescimento para as sementes testadas. Espiñeira et al. (2025) investigaram a toxicidade da degradação da amoxicilina utilizando POA assistidos por radiação UV-C, utilizando testes de fitotoxicidade com três espécies vegetais: *Raphanus sativus*, *Solanum lycopersicum* e *Lactuca sativa*. Os resultados mostraram que *L. sativa* foi a espécie mais sensível, apresentando inibição total da germinação em ambos os sistemas

avaliados. Em contrapartida, *R. sativus* demonstrou maior resistência, enquanto *S. lycopersicum* apresentou sensibilidade intermediária.

Considerando que os ensaios anteriores revelaram maior sensibilidade apenas para uma das espécies vegetais testadas, reforça-se a importância de empregar diferentes organismos representativos da biota em avaliações toxicológicas, uma vez que distintas espécies podem apresentar níveis variados de sensibilidade frente à mesma amostra. Nesse contexto, os ensaios com o microcrustáceo *Artemia salina* foram realizados e os resultados obtidos para a taxa de mortalidade da espécie estão detalhados na Tabela 9.

Tabela 9 – Resultados dos ensaios de toxicidade utilizando *Artemia salina* expostas a soluções aquosas (SA) e efluentes sintéticos (ES) tratados por POA

Sistemas	Taxa de mortalidade <i>Artemia salina</i> (%)
Solução aquosa inicial	0,0
SA-Sunlight/PZnO1	0,0
SA-UV-C/PZnO2	0,0
SA-Sunlight/CB-PZnO1	85,0
SA-UV-C/CB-PZnO2	0,0
Efluente sintético inicial	22,5
ES-UV-C/PZnO2	22,5
ES-UV-C/CB-PZnO2	0,0

Fonte: a autora (2025).

Os resultados da Tabela 9, indicaram 100% de sobrevivência dos indivíduos expostos à maioria das amostras analisadas, tanto das soluções aquosas quanto dos efluentes tratados. Esses resultados indicam que, na maioria dos sistemas aplicados, a aplicação do POA não produziu efeito tóxico sob o organismo-teste. Souza et al. (2024) destacam a *Artemia salina* como um modelo amplamente utilizado na avaliação de toxicidade aguda e genotoxicidade, em razão de seu ciclo de vida curto, alta reprodutibilidade e facilidade de cultivo, características que tornam esse organismo especialmente útil para estudos de monitoramento ambiental.

No entanto, dois sistemas destacaram-se negativamente: o tratamento da solução aquosa com radiação solar utilizando o catalisador CB-PZnO1 (AS-Sunlight/CB-PZnO1), que apresentou uma taxa de mortalidade de 85%, e o efluente sintético tratado com PZnO2 em suspensão sob radiação UVC (ES-UV-C/PZnO2), com 22,5% de mortalidade. Além disso, o próprio efluente sintético inicial, antes do tratamento, já apresentou toxicidade relevante (22,5%), indicando a presença de compostos nocivos mesmo antes da aplicação do POA.

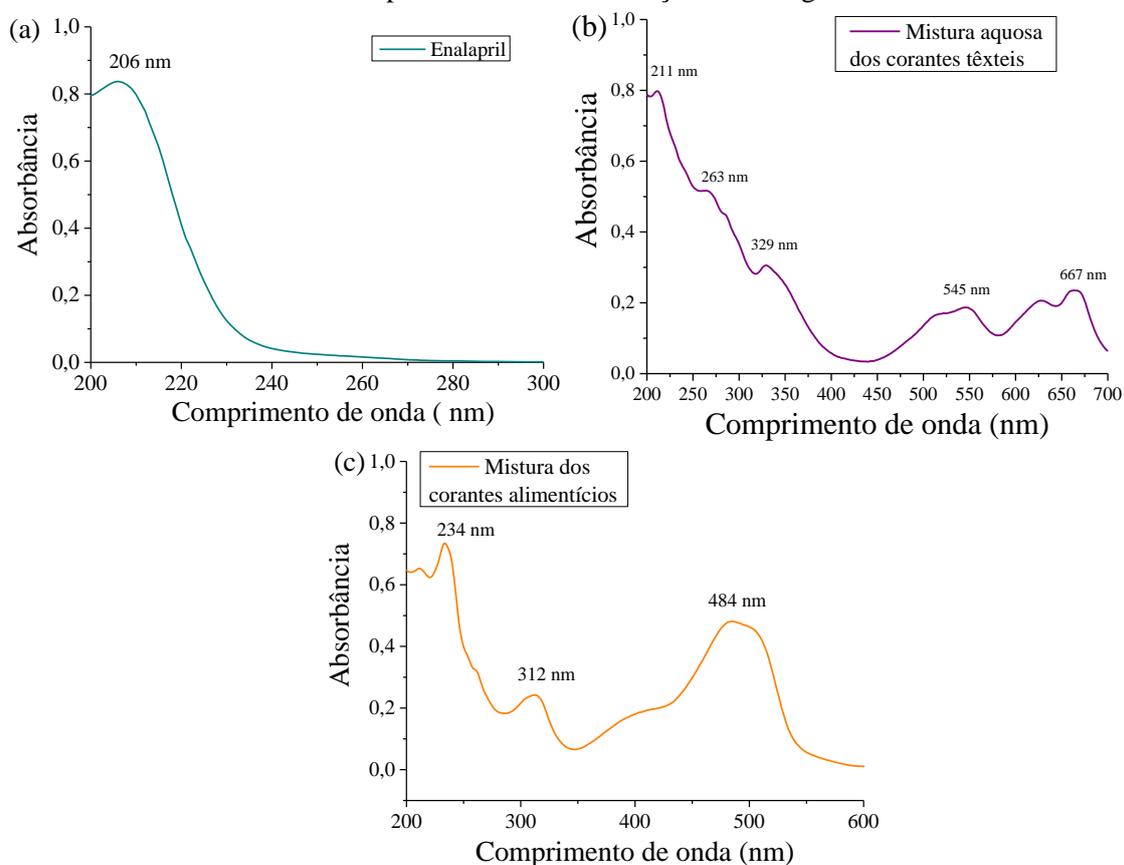
Esses dados reforçam as observações feitas nos ensaios com sementes, evidenciando que determinados sistemas, embora eficientes na degradação de poluentes, podem gerar intermediários com efeitos tóxicos relevantes.

Na literatura, é possível encontrar estudos que utilizaram *Artemia salina* como organismo-teste em ensaios ecotoxicológicos, devido à sua sensibilidade a contaminantes e subprodutos gerados em processos de tratamento. Nippes et al. (2021) investigaram a toxicidade residual de compostos como 2,4-D, diazepam, nicotina e paracetamol após sua degradação por diferentes POA, incluindo o processo Foto-Fenton, utilizando como bioindicadores sementes de *Lactuca sativa* e o microcrustáceo *Artemia salina*. Embora os tratamentos tenham sido eficientes na remoção dos contaminantes, os autores observaram toxicidade residual expressiva para o diazepam, evidenciada por uma taxa de mortalidade de até 92% para as *Artemias* e redução na germinação de *L. sativa* de aproximadamente 40%. Por outro lado, Cunha et al. (2024) empregaram o sistema  $\text{TiO}_2$  sob radiação solar para o tratamento do betabloqueador metoprolol, alcançando 98% de degradação e 42% de mineralização. Neste caso, os subprodutos gerados não apresentaram toxicidade significativa para *Artemia salina*, demonstrando que a escolha do sistema catalítico e das condições operacionais influencia diretamente na formação (ou não) de subprodutos tóxicos.

#### 4.7 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO CATALÍTICO NO TRATAMENTO DE OUTROS CONTAMINANTES

Para iniciar o estudo da degradação dos demais contaminantes (enalapril, corantes têxteis e alimentícios), primeiramente foi realizado uma varredura espectral para identificação dos picos característicos de cada substância, conforme apresentado na Figura 33.

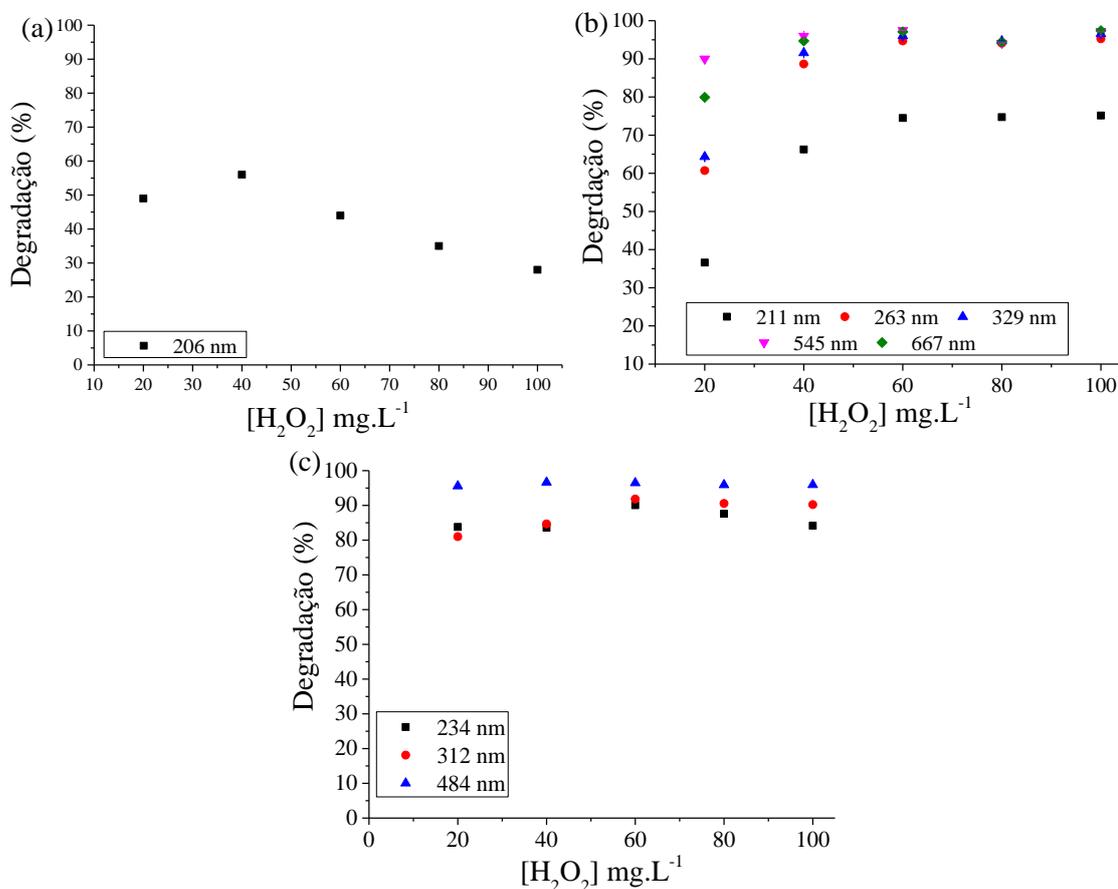
Figura 35 – Espectro das soluções aquosas de: (a) enalapril, (b) corantes têxteis sintéticos vermelho reativo 195 e azul turquesa aractive A&B e (c) corantes alimentícios roxo açáí e amarelo crepúsculo com concentração de  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$



Fonte: a autora (2025).

Conforme mostrado na Figura 35, cada solução apresentou  $\lambda$  diferentes para a quantificação das amostras antes e após tratamento via POA, sendo 206 nm para o fármaco enalapril; 211, 263, 329, 545 e 667 nm para a mistura dos corantes têxteis e 234, 312 e 484 nm para a mistura de corantes alimentícios. Feito isso, foram realizados teste para verificação da identificação da melhor concentração de agente oxidante (Figura 36) para cada contaminante estudado. Para isto, foi selecionado o sistema UV-C/PZnO<sub>2</sub>, tendo em vista que foi o mais eficiente no tratamento do efluente sintético.

Figura 36 – Avaliação da melhor  $[H_2O_2]$  para o tratamento do (a) enalapril; (b) corantes têxteis vermelho reativo 195 e azul turquesa aractive A&B e (c) corantes alimentícios roxo açáí e amarelo crepúsculo



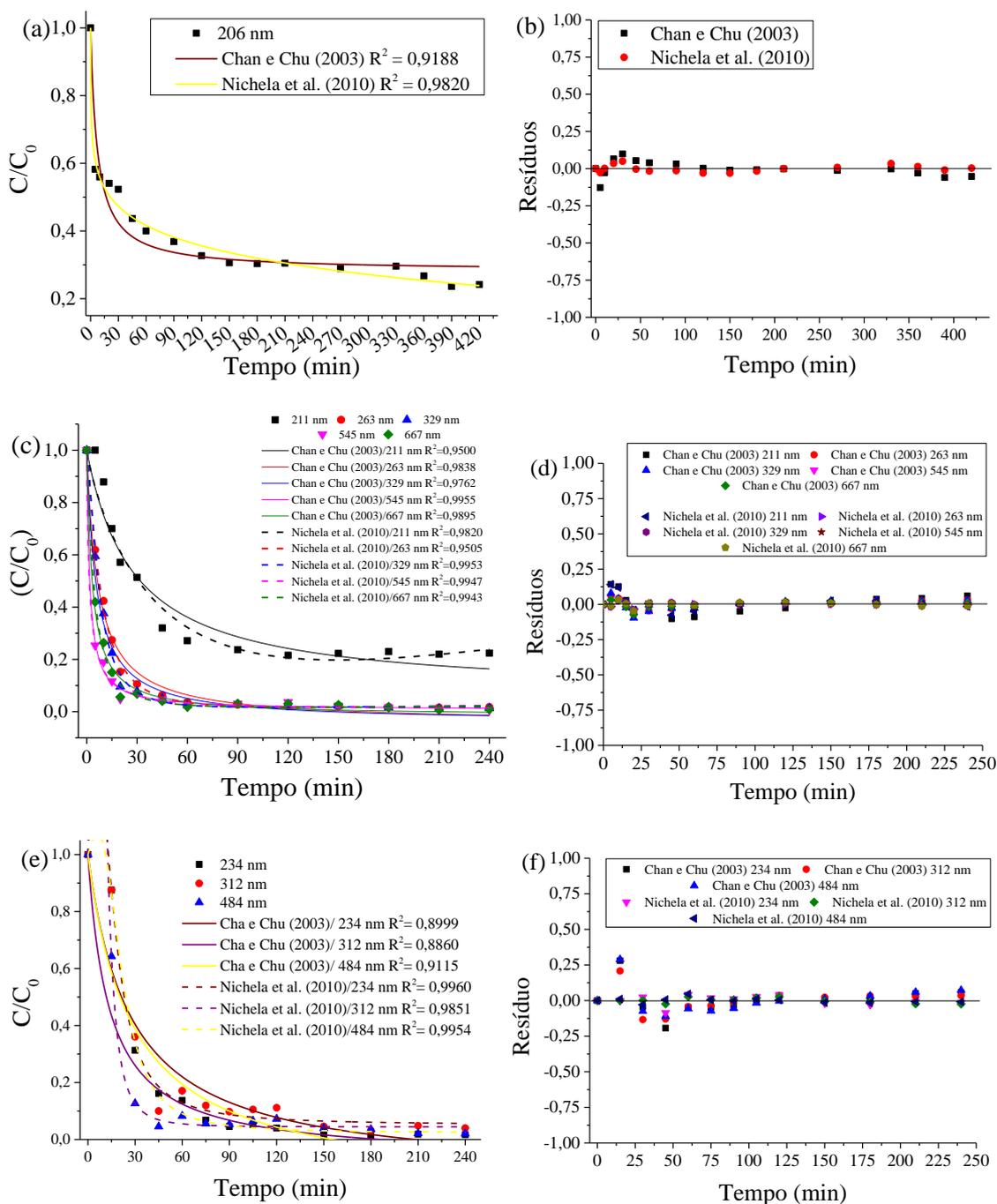
Fonte: a autora (2025).

Como ilustrado na Figura 36, observam-se valores limites para o  $H_2O_2$  em cada sistema testado. Esse comportamento pode ser atribuído ao excesso do agente oxidante presente, indicando uma possível saturação do sistema quanto à geração e utilização das espécies reativas (Feng et al. 2024; Koliali et al. 2025; Asheghmoalla et al. 2025). Desta forma, as melhores concentrações de  $H_2O_2$  foram definidas em 40 mg.L<sup>-1</sup> para o enalapril e 60 mg.L<sup>-1</sup> para os corantes têxteis e alimentícios.

Em seguida, foi realizado o estudo cinético da degradação de cada contaminante, ampliando-se o volume de reação de 50 mL para 1000 mL. A comparação entre os dois volumes não revelou diferenças significativas na eficiência dos sistemas (< 5%), o que justificou a condução dos experimentos cinéticos em escala de 1000 mL. Durante o processo, foram coletadas amostras em intervalos predeterminados e quantificadas por espectrofotometria nos  $\lambda$  característicos de cada sistema, permitindo traçar os perfis de concentração em função do tempo. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos

cinéticos propostos por Chan; Chu (2003) e Nichela et al. (2010). O gráfico de ajuste e o correspondente gráfico de resíduos encontram-se na Figura 37.

Figura 37– Acompanhamento cinético da degradação dos contaminantes orgânicos e gráfico de resíduos dos dados experimentais frente aos modelos cinéticos de Chan; Chu (2003) e Nichela et al. (2010) para: (a) e (b) enalapril; (c) e (d) corantes têxteis sintéticos vermelho reativo 195 e azul turquesa aractive A&B e c) corantes alimentícios roxo açaí e amarelo crepúsculo. Condições experimentais:  $V = 1000 \text{ mL}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (enalapril) e  $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (corantes têxteis e alimentícios); catalisador =  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 6$ ;  $T = 29 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 1 \text{ atm}$



Fonte: a autora (2025).

Por meio do perfil de degradação apresentado na Figura 37, verifica-se que o decaimento da concentração de todos os contaminantes estudados, aconteceu de maneira mais rápida nos primeiros 60 min de reação. Após esse período, a degradação aconteceu de forma mais lenta seguida por uma fase de estabilização. Observa-se que a estabilização da degradação do fármaco demandou um tempo maior em comparação aos corantes estudados, ocorrendo após 390 min de reação, com um percentual de degradação de 76%. Em contrapartida, a estabilização do corante têxtil foi atingida em 120 min, com percentuais de degradação de 78, 98, 99, 99 e 99% para os grupamentos monitorados nos  $\lambda$  de 211, 263, 329, 545 e 667 nm, nesta ordem. Para os corantes alimentícios, a estabilização ocorreu em 180 min, com percentuais de remoção de 98%, 97% e 96% para os  $\lambda$  234, 312 e 484 nm, respectivamente.

De forma geral, os dados experimentais apresentaram melhor ajuste ao modelo cinético proposto por Nichela et al. (2010), conforme evidenciado pelos maiores valores de  $R^2$  obtidos em comparação com o modelo de Chan; Chu (2003). No entanto, para os corantes têxteis, observaram-se valores de  $R^2$  semelhantes entre os dois modelos, indicando que ambos são adequados para representar o comportamento cinético da degradação desses compostos.

Com objetivo de entender melhor o comportamento dos dados experimentais frente aos modelos testados, observa-se na Figura 37 (b), (d) e (f) que os resíduos deixados pelo ajuste dos dados experimentais aos modelos estudados flutuaram em torno da linha média de modo aleatório, com baixa dispersão.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este item apresenta as considerações finais desta pesquisa, destacando as principais conclusões obtidas a partir dos experimentos realizados. Os resultados alcançados permitiram não apenas validar os objetivos propostos, como também identificar novas possibilidades de investigação e aprimoramento da abordagem adotada. Diante disso, também são sugeridas direções para trabalhos futuros que possam ampliar o escopo e a aplicabilidade dos métodos estudados. Por fim, são relacionadas as produções científicas originadas ao longo do desenvolvimento desta tese, evidenciando sua contribuição para o avanço do conhecimento na área.

### 5.1 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nesta pesquisa mostraram que as metodologias utilizadas para a síntese dos materiais catalíticos compostos por pirita e óxido de grafeno, assim como pirita e óxido de zinco foram apropriadas, fato constatado através das análises de caracterização que confirmaram a presença dos materiais precursores nas estruturas finais sintetizadas. Desta maneira, foi possível produzir quatro tipos de catalisadores diferentes, cuja aplicação foi destinada aos tratamentos da solução aquosa contendo a mistura dos fármacos atenolol e propranolol.

Os ensaios preliminares realizados em matriz aquosa mostraram que os catalisadores sintetizados não exibiram capacidade adsorptiva. Esse resultado inclui o POG, apesar de ser composto por óxido de grafeno, material geralmente associado a propriedades adsorptivas. Tal comportamento pode estar relacionado à baixa concentração empregada na síntese do catalisador misto. Verificou-se também que a concentração do agente oxidante empregado contribuiu positivamente para aumentar a eficiência dos tratamentos empregados. Entre os sistemas testados para os ensaios de degradação dos fármacos em mistura, o *sunlight*/PZnO1 e UV-C/PZnO2 apresentaram melhor eficiência.

A avaliação cinética destes sistemas seguiu um perfil de pseudo-primeira ordem com ajuste dos dados experimentais aos dois modelos cinéticos aplicados (Chan; Chu (2003) e Nichela et al. (2010)), exceto para o  $\lambda$  281 nm no sistema *sunlight*/PZnO1, o qual apresentou uma possível formação de intermediários nos primeiros 60 min, seguido de uma degradação lenta até 50 min de reação. O monitoramento do agente oxidante durante os estudos cinéticos,

em todos os sistemas avaliados, revelou baixas concentrações residuais de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ao final do processo, indicando sua efetiva participação nas reações de degradação.

Os sistemas selecionados mantiveram eficiência ao utilizar os materiais catalíticos PZnO1 e PZnO2 suportados em celulose bacteriana. No entanto, a avaliação do reuso revelou desempenho inferior em relação aos catalisadores em suspensão, os quais apresentaram aumento nos percentuais de degradação ao longo dos ciclos de reutilização. Dentre todos os sistemas avaliados, observou-se maior eficiência quando os materiais catalíticos foram empregados em suspensão. Esses sistemas também se mostraram mais eficientes quando estudado o reuso dos materiais catalíticos em 5 ciclos.

Os testes com efluente sintético mostraram uma eficiência maior para a radiação UV-C. No entanto, devido à complexidade da matriz os percentuais de degradação dos fármacos foram menores aos obtidos na matriz aquosa. De uma forma geral, os sistemas selecionados foram eficientes nas degradações dos fármacos nas duas matrizes estudadas.

Com base na elevada eficiência dos sistemas avaliados, o estudo foi expandido para a aplicação em outros contaminantes orgânicos, incluindo o fármaco enalapril, corantes têxteis (vermelho reativo e azul turquesa) e corantes alimentícios (roxo açaí e amarelo crepúsculo). Os quais apresentaram bom desempenho nas diferentes matrizes avaliadas, com percentuais de degradação satisfatórios sobretudo para os materiais catalíticos em suspensão.

Os tratamentos selecionados foram submetidos a ensaios de toxicidade utilizando sementes de agrião (*Barbarea verna*), couve (*Brassica oleracea*) e *Artemia salina*, com o objetivo de avaliar os efeitos ecotoxicológicos antes e após a degradação. De modo geral, os sistemas estudados não demonstraram toxicidade significativa frente aos organismos-teste, com exceção dos sistemas sunlight/CB-PZnO1 em solução aquosa e UV-C/PZnO2 em efluente sintético, que apresentaram respostas tóxicas em determinadas condições, indicando a necessidade de atenção quanto à formação de subprodutos em contextos específicos.

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados alcançados neste estudo, observa-se a importância de aprofundar e aprimorar a investigação desenvolvida. Nesse sentido, propõem-se as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Identificar os subprodutos através de análise de espectrometria de massas e realizar testes de mineralização, determinado as concentrações de carbono orgânico total, para uma melhor compreensão da eficiência e seletividade do processo;
- Acompanhar a degradação dos fármacos através da cromatografia líquida de alta eficiência;
- Analisar o reúso dos materiais catalíticos na matriz efluentes sintético;
- Desenvolver modelos cinéticos que possam representar fidedignamente o processo de degradação;
- Realizar um *scale-up* que permita tratar maiores volumes de amostras;
- Tratar amostras de efluentes oriundos de indústrias farmacêuticas, bem como amostras oriunda de hospitais e esgotos domésticos.

### 5.3 ARTIGOS PUBLICADOS

Até o momento, esta tese de doutorado resultou na publicação de dois artigos em periódicos de circulação internacional. A seguir, são apresentados os títulos das publicações acompanhados de seus respectivos códigos de identificação digital (DOI).

- *Production of pyrite-based catalysts supported on graphene oxide and zinc oxide to treat drug mixture via advanced oxidation processes* (2024). DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-024-34931-1> (Apêndice F)
- *Preparation and characterization of composites based on pyrite and zinc oxide and their effects on the degradation of  $\beta$ -blocking drugs: Advanced oxidation, kinetics and toxicity* (2025). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2025.02.029> (Apêndice G)

## REFERÊNCIAS

- ABDELHALEEM, Amal et al. Photocatalytic degradation of paracetamol using photo-Fenton-like metal-organic framework-derived CuO@ C under visible LED. **Journal of Cleaner Production**, v. 379, p. 134571, 2022.
- ACISLI, Ozkan et al. Combination of ultrasonic and Fenton processes in the presence of magnetite nanostructures prepared by high energy planetary ball mill. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 34, p. 754-762, 2017.
- AHMADI, Sajad et al. A critical review on combining adsorption and photocatalysis in composite materials for pharmaceutical removal: Pros and cons, scalability, TRL, and sustainability. **Energy Nexus**, p. 100396, 2025.
- ALJEBOREE, Aseel M. et al. Photocatalytic of pharmaceutical tetracycline (TCS) by zinc oxide (ZnO). **J. Crit. Rev.**, v. 7, n. 7, p. 960-962, 2020.
- ALSAAD, A. M. et al. Optical band gap and refractive index dispersion parameters of boron-doped ZnO thin films: A novel derived mathematical model from the experimental transmission spectra. **Optik**, v. 211, p. 164641, 2020.
- AMALI, M. R. et al. ZnO/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Bentonite: An efficient solar-light active magnetic photocatalyst for the degradation of pharmaceutical active compounds. **Molecules**, v. 27, n. 10, p. 3050, 2022.
- AMETA, Rakshit et al. Fenton and photo-Fenton processes. In: **Advanced oxidation processes for waste water treatment**. Academic Press, p. 49-87, 2018.
- ANTELA, Kevin U. et al. Automated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> monitoring during photo-Fenton processes using an Arduino self-assembled automatic system. **Talanta**, v. 275, p. 126195, 2024.
- APHA: AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 22 ed. Washington: APHA, 2012.
- ASHEGHMOALLA, Mina; MEHRVAR, Mehrab. Photodegradation of Aqueous Pharmaceuticals in a Continuous UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> System: Photoreactor Modeling. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 117115, 2025.
- AZIZAN, Nur Alyaa Zahida; YUZIR, Ali; ABDULLAH, Norhayati. Pharmaceutical compounds in anaerobic digestion: A review on the removals and effect to the process performance. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 105926, 2021.
- BABUPONNUSAMI, Arjunan; MUTHUKUMAR, Karuppan. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 557-572, 2014.
- BARHOUMI, Natija et al. Pyrite as a sustainable catalyst in electro-Fenton process for improving oxidation of sulfamethazine. Kinetics, mechanism and toxicity assessment. **Water Research**, v. 94, p. 52-61, 2016.

BATTERJEE, M. G. et al. Green hydrothermal synthesis of ZnO nanoparticles for UV-induced photocatalytic degradation of Ciprofloxacin. **Catalysts**, v. 12, n. 11, art. 1347, 2022.

BEHNAJADY, M. A.; MODIRSHAHLA, N.; GHANBARY, F. A kinetic model for the decolorization of CI Acid Yellow 23 by Fenton process. **Journal of hazardous materials**, v. 148, n. 1-2, p. 98-102, 2007.

BELTRAME, Thiago Favarini et al. Efluentes, resíduos sólidos e educação ambiental: Uma discussão sobre o tema. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 20, n. 1, p. 283-294, 2016.

BENSALAH, Nasr; DBIRA, Sondos; BEDOUI, Ahmed. Mechanistic and kinetic studies of the degradation of diethyl phthalate (DEP) by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 11, p. 100224, 2019.

BENTES, Vera LI et al. Composite of iron phosphate-supported carbon from the açai (Euterpe oleracea) as a solid catalyst for photo-Fenton reactions. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 16, p. 100520, 2021.

BESSA, Wissam, et al. Kevlar fabric reinforced polybenzoxazine composites filled with silane treated microcrystalline cellulose in the interlayers: The next generation of multi-layered armor panels. **Defence Technology**, 2022, 18.11: 2000-2007.

BHATIA, Vibhu; DHIR, Amit; RAY, Ajay K. Photocatalytic degradation of atenolol with graphene oxide/zinc oxide composite: optimization of process parameters using statistical method. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 409, p. 113136, 2021.

BHUIN, A. et al. Photocatalytic degradation of antibiotics and anticancer activities of two-dimensional ZnO nanosheets. **Scientific Reports**, v. 14, art. 10406, 2024.

BORROMEO, L. E. et al. UV-induced photocatalytic degradation of diclofenac using naturally derived TiO<sub>2</sub>@rGO composite. **Open Access Library Journal**, v. 10, n. 4, p. 1–13, 2023.

BOUTRA, Belgassim et al. Magnetically separable MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TA/ZnO nanocomposites for photocatalytic degradation of Congo Red under visible light. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 497, p. 165994, 2020.

BRODIE, Benjamin Collins. XIII. On the atomic weight of graphite. **Philosophical transactions of the Royal Society of London**, n. 149, p. 249-259, 1859.

BROWN, Adrian J. XLIII.—On an acetic ferment which forms cellulose. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v. 49, p. 432-439, 1886.

CAMARGOS, Juliana Sofia Fonseca; DE OLIVEIRA SEMMER, Adriana; DA SILVA, Sidney Nicodemos. Características e aplicações do grafeno e do óxido de grafeno e as principais rotas para síntese. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, n. 8, p. 1118-1130, 2017.

CASTILLO-ZACARÍAS, Carlos et al. Antidepressant drugs as emerging contaminants: Occurrence in urban and non-urban waters and analytical methods for their detection. **Science of the Total Environment**, v. 757, p. 143722, 2021.

CAVALCANTI, V. O. M et al. Degradation of mixtures of pressure-regulating drugs present in different matrices using magnetite/Fenton. **Chemical Papers**, v. 76, n. 10, p. 6297–6308, 2022.

CHAN, Kwai Hing; CHU, Wei. Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. **Chemosphere**, v. 51, n. 4, p. 305-311, 2003.

CHANGOTRA, R.; DHIR, A. Striking dual functionality of iron pyrite-graphene oxide nanocomposites in water treating and water splitting reactions. **Chemical Engineering Journal**, 442, 136201, 2022.

CHEN, Shiyan et al. Polyol mediated synthesis of ZnO nanoparticles templated by bacterial cellulose. **Carbohydrate polymers**, v. 92, n. 2, p. 1953-1959, 2013.

CHEN, Tianyou et al. Heterogenization of homogeneous catalysts in polymer nanoparticles: From easier recovery and reuse to more efficient catalysis. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 489, p. 215195, 2023.

CHEN, Wei-Hsiang et al. Removals of pharmaceuticals in municipal wastewater using a staged anaerobic fluidized membrane bioreactor. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 140, p. 29-36, 2019.

CHI, H. et al. Photocatalytic Degradation of Ciprofloxacin by GO/ZnO/Ag Composite Materials. **Nanomaterials**, v. 15, n. 5, art. 383, 2023.

COA, M et al. Visible light activated photocatalytic degradation of tetracycline by a magnetically separable composite photocatalyst: graphene oxide/magnetite/cerium-doped titania. **Journal of colloid and interface science**, v.467, p. 129-139, 2016.

COGAN, N. G. et al. Membrane aging effects on water recovery during full-scale potable reuse: Mathematical optimization of backwashing frequency for constant-flux microfiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 286, p. 120294, 2022.

CUNHA, Rebeca Fabbro et al. Development of TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts with high photocatalytic activity under simulated solar light: Metoprolol degradation and optimization via Box-Behnken. **Catalysis Today**, v. 432, p. 114607, 2024.

DAI, Chenbo et al. Enhancing anaerobic digestion of pharmaceutical industries wastewater with the composite addition of zero valent iron (ZVI) and granular activated carbon (GAC). **Bioresource Technology**, v. 346, p. 126566, 2022.

DAPAAH, Malcom Frimpong et al. Efficient persistent organic pollutant removal in water using MIL-metal–organic framework driven Fenton-like reactions: A critical review. **Chemical Engineering Journal**, v. 431, p. 134182, 2022.

DEBNATH, Priyanka et al. Insight into photocatalytic degradation of amoxicillin by biofabricated granular zinc oxide nanoparticle: mechanism, optimization and toxicity evaluation. **International Journal of Environmental Research**, v. 15, p. 571-583, 2021.

Della-Flora, A. et al. Degradation of the anticancer drug flutamide by solar photo-Fenton treatment at near-neutral pH: Identification of transformation products and in silico (Q)SAR risk assessment. **Environmental Research**, v. 183, p. 109223, 2020.

DEMIR, Aydeniz et al. Degradation of antiviral drug molnupiravir using a dual function FeII/FeIII/LDH@ carbon felt cathode in the heterogeneous electro-Fenton process: Kinetics and mineralization study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, n. 5, p. 113665, 2024.

DOMINGUES, E. et al. PPCPs abatement using TiO<sub>2</sub>-based catalysts by photocatalytic oxidation and ozonation: The effect of nitrogen and cerium loads on the degradation performance and toxicity impact. **Science of The Total Environment**, p.164000, 2023.

DUARTE, Filipe da Silva et al. Magnetic zinc oxide/manganese ferrite composite for photodegradation of the antibiotic rifampicin. **Materials**, v. 15, n. 22, p. 8185, 2022.

EL-FAKHARANY, E. M et al. Green synthesis, characterization, anti-SARS-CoV-2 entry, and replication of lactoferrin-coated zinc nanoparticles with halting lung fibrosis induced in adult male albino rats. **Scientific Reports**, v. 13(1), p. 15921, 2023.

EROGLU, Ayse Nur et al. Patterned ZnO nanorods/indium sulfide based self-powered photoelectrochemical photodetectors. **Optical Materials**, v. 148, p. 114763, 2024.

ERTUGAY, Nese; ACAR, Filiz Nuran. Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S1158-S1163, 2017.

ESPÍNEIRA, P. S. et al. Harnessing UV-C photoassisted AOPs: Amoxicillin degradation, disinfection by-products formation, and *Enterococcus faecalis* inactivation in aquaculture water. **Journal of Environmental Management**, 388, 125983, 2025.

FAN, Zhiyong; LU, Jia G. Zinc oxide nanostructures: synthesis and properties. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 5, n. 10, p. 1561-1573, 2005.

FARSHCHI, M. E.; AGHDASINIA, H.; KHATAEE, A. Heterogeneous Fenton reaction for elimination of Acid Yellow 36 in both fluidized-bed and stirred-tank reactors: computational fluid dynamics versus experiments. **Water research**, v. 151, p. 203-214, 2019.

FENG, C. et al. Boosted H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilization and selective hydroxyl radical generation for water decontamination: Synergistic roles of dual active sites in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> activation. **Water Research**, 267, 122453, 2024.

FIGLIORINI, M.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão Educação e Tecnologia Digital**, v. 18, n. 1, p. 79-91, 2014.

GALEANO, L. A. et al. Disinfection by chemical oxidation methods. **Applications of Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Drinking Water Treatment**, v. 67, p. 257-295, 2019.

GAN, X. et al. The efficient degradation and mechanism of sulfamethoxazole using ZnO/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> heterojunction under visible light. **Frontiers in Environmental Science**, v. 11, 2023.

GAO, Y. et al. Oxidation of  $\beta$ -blocker atenolol by a combination of UV light and chlorine: Kinetics, degradation pathways and toxicity assessment. **Separation and Purification Technology**, v. 231, 2020.

GARCIA, M. R.; LI, X.; MARTÍNEZ, P. Efficient removal of pharmaceuticals from wastewater: comparative assessment of photocatalysis, ozonation and pulsed corona discharge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 406, art. 124699, 2025.

GHERNAOUT, Djamel; ELBOUGHDIRI, Noureddine; GHAREBA, Saad. Fenton technology for wastewater treatment: dares and trends. **Open Access Library Journal**, v. 7, n. 1, p. 1-26, 2020.

GHUMRA, D. P.; AGARKOTI, C.; GOGATE, P. R. Improvements in effluent treatment technologies in Common Effluent Treatment Plants (CETPs): Review and recent advances. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 147, p. 1018-1051, 2021.

GIANNAKIS, S et al. Modeling and treatment optimization of pharmaceutically active compounds by the photoFenton process: The case of the antidepressant Venlafaxine. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 5, n. 1, p. 818-828, 2017.

GOLSHEIKH, A. M et al. One-pot hydrothermal synthesis and characterization of FeS<sub>2</sub> (pyrite)/graphene nanocomposite. **Chemical engineering journal**, v. 218, p. 276-284, 2013.

GOMES J. O et al. Degradation mechanism of fipronil and its transformation products, matrix effects and toxicity during the solar/photo-Fenton process using ferric citrate complex. **Journal of Environmental Management**, v. 269, p. 110756, 2020.

GOU, Y et al. Insights into the degradation mechanisms and pathways of cephalexin during homogeneous and heterogeneous photo-Fenton processes. **Chemosphere**, v. 285, p. 131417, 2021.

GRUBBS, F. E.; BECK, G. Extension of samples sizes and percentage points for significance tests of outlying observations. **Technometrics**. v. 14, n. 4, p. 847-854, 1972.

GUARDIANO, M.G et al. Simultaneous heterogeneous photo-Fenton degradation of azithromycin and clarithromycin in wastewater treatment plant effluents. **Journal of Water Process Engineering**, v. 69, p. 106870, 2025.

GUERRA, MM Hinojosa et al. Oxidation mechanisms of amoxicillin and paracetamol in the photo-Fenton solar process. **Water research**, v. 156, p. 232-240, 2019.

GUL, Bahar Yavuzturk et al. A review of cellulose-based derivatives polymers in fabrication of gas separation membranes: Recent developments and challenges. **Carbohydrate Polymers**, v. 321, p. 121296, 2023.

GUO, He et al. Degradation of chloramphenicol by pulsed discharge plasma with heterogeneous Fenton process using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites. **Separation and Purification Technology**, v. 253, p. 117540, 2020.

HAN, Chee-Hun et al. Oxidation of tetracycline and oxytetracycline for the photo-Fenton process: Their transformation products and toxicity assessment. **Water research**, v. 172, p. 115514, 2020.

HANIF, Md Abu et al. Boosting the visible light photocatalytic activity of ZnO through the incorporation of N-doped for wastewater treatment. **Coatings**, v. 12, n. 5, p. 579, 2022.

HASAN, Imran et al. UV light driven photocatalytic degradation of ibuprofen drug by polyaniline supported rGO@ MnO<sub>2</sub> nanocomposite. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 444, p. 114952, 2023.

HASANMASHAEI, Hanieh et al. Magnetic graphene oxide supported plasmonic nanoparticles as visible-light driven photocatalysts: Experimental study and artificial intelligent modelling for tetracycline degradation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 960, p. 170660, 2023.

HASHAM FIROOZ, M. et al. Enhanced tetracycline degradation with TiO<sub>2</sub>/natural pyrite S-scheme photocatalyst. **Scientific Reports**, v. 14, art. 4954, 2024.

HASSANPOOR, Shahed; TAMRI, Elham. FeS<sub>2</sub>/SRGO nanocomposite: Synthesis, characterization and comprehensive study of supercapacitor behavior in different electrolytes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 932, p. 167711, 2023.

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

HIRAMI, Yuki et al. Enhanced degradation of ibuprofen using a combined treatment of plasma and Fenton reactions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 642, p. 829-836, 2023.

HOUNFODJI, Jean Wilfried et al. Molecular insights on the adsorption of some pharmaceutical residues from wastewater on kaolinite surfaces. **Chemical Engineering Journal**, v. 407, p. 127176, 2021.

HULAGABALI, Mallikarjun M.; VESMAWALA, Gaurang R.; PATIL, Yogesh D. Synthesis, characterization, and application of graphene oxide and reduced graphene oxide and its influence on rheology, microstructure, and mechanical strength of cement paste. **Journal of Building Engineering**, v. 71, p. 106586, 2023.

HUMMERS JR, William S.; OFFEMAN, Richard E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339-1339, 1958.

IMAMVALI, Shaik et al. Label-free biosensing of persistent organic pollutants in sewage water using spoof surface plasmon polaritons. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 388, p. 116504, 2025.

IMRAN, Mohd et al. Excellent successive photo-induced degradation of tetracycline using CuO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites: Synergistic effects of CuO integration and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in a photo-Fenton system. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 171, p. 106068, 2025.

Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO). DOQCGCRE-008: Orientações sobre Validação de Métodos Analíticos. Rev. 09, 2020.

ISA, E. D. M et al. Photocatalytic degradation of selected pharmaceuticals using green fabricated zinc oxide nanoparticles. **Advanced Powder Technology**, v. 32(7), p. 2398-2409, 2021.

JAIN, B. et al. Zinc oxide nanoparticle incorporated on graphene oxide: an efficient and stable photocatalyst for water treatment through the Fenton process. **Advanced Composites and Hybrid Materials**, v. 3(2), p. 231-242, 2020.

JANSSENS, R. et al. Coupling of nanofiltration and UV, UV/TiO<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes for the removal of anti-cancer drugs from real secondary wastewater effluent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, p. 103351, 2019.

JESUS, Jany HF et al. Wastewater sludge recycling: An efficient catalyst for photo-Fenton degradation of antibiotics and effluent disinfection. **Chemical Engineering Journal**, v. 467, p. 143380, 2023.

JOHARI, Seyed Ali et al. Acute toxicity of nanoscale zeolitic imidazolate framework 8 (ZIF-8) to saltwater planktonic species *Artemia salina* and *Nannochloropsis oculata*. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 31, n. 3, p. 4025-4035, 2024.

KAKAVANDI, Babak et al. Application of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ C catalyzing heterogeneous UV-Fenton system for tetracycline removal with a focus on optimization by a response surface method. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 314, p. 178-188, 2016.

KALANTARY, Roshanak Rezaei et al. Enhanced photocatalytic inactivation of *E. coli* by natural pyrite in presence of citrate and EDTA as effective chelating agents: Experimental evaluation and kinetic and ANN models. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 7, n. 1, p. 102906, 2019.

KARKI, S et al. Polymeric membranes for industrial applications: Recent progress, challenges and perspectives. **Desalination**, v. 573, p. 117200, 2024.

KHADEMIAN, E et al. A systematic review on carbohydrate biopolymers for adsorptive remediation of copper ions from aqueous environments-part A: Classification and modification strategies. **Science of the Total Environment**, v. 738, p. 139829, 2020.

KHALIL, A. M et al. Nanostructured porous graphene for efficient removal of emerging contaminants (pharmaceuticals) from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 398, 125440, 2020.

KHAN, A. H et al. Application of advanced oxidation processes followed by different treatment technologies for hospital wastewater treatment. **Journal of Cleaner Production**, v. 269, p. 122411, 2020.

KHUZWAYO, Zack; CHIRWA, Evans MN. Analysis of catalyst photo-oxidation selectivity in the degradation of polyorganochlorinated pollutants in batch systems using UV and UV/TiO<sub>2</sub>. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 23, n. 1, p. 17-25, 2017.

KISHOR, R et al. Ecotoxicological and health concerns of persistent coloring pollutants of textile industry wastewater and treatment approaches for environmental safety. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 105012, 2021.

KOLIAI, R et al. Role of operating conditions in degrading persistent substances in water: A comparative review of UV-based oxidation processes. **Desalination and Water Treatment**, 100955, 2025.

KONG, M et al. Distribution, abundance, and risk assessment of selected antibiotics in a shallow freshwater body used for drinking water, China. **Journal of Environmental Management**, v. 280, p. 111738, 2021.

KOVÁCS, K et al. Free radical chemistry of atenolol and propranolol investigated by pulse and gamma radiolysis. **Radiation Physics and Chemistry**, 196, 110141, 2022.

KRISHNA, K. G. et al. Zinc oxide based gas sensors and their derivatives: a critical review. **Journal of Materials Chemistry C**, v.11(12), p. 3906-3925, 2023.

KROON, F. J et al. Sources, presence and potential effects of contaminants of emerging concern in the marine environments of the Great Barrier Reef and Torres Strait, Australia. **Science of the Total Environment**, v. 719, p. 135140, 2020.

KUCHARSKI, D et al. The assessment of environmental risk related to the occurrence of pharmaceuticals in bottom sediments of the Odra River estuary (SW Baltic Sea). **Science of The Total Environment**, p. 154446, 2022.

KUMAR, A et al. Construction of dual Z-scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>/Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>I<sub>2</sub> heterojunction for visible and solar powered coupled photocatalytic antibiotic degradation and hydrogen production: Boosting via I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> and Bi<sup>3+</sup>/Bi<sup>5+</sup> redox mediators. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 284, p. 119808, 2021.

KUMAR, N. et al. Top-down synthesis of graphene: A comprehensive review. **FlatChem**, v. 27, p. 100224, 2021.

LAI, L et al. Critical review of natural iron-based minerals used as heterogeneous catalysts in peroxide activation processes: Characteristics, applications and mechanisms. **Journal of Hazardous Materials**, v. 416, p. 125809, 2021.

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

LEI, C et al. Environmental transformations and ecological effects of iron-based nanoparticles. **Environmental Pollution**, v. 232, p. 10-30, 2018.

LEITE, Ramon Resende et al. Sustainable photocatalytic degradation of antibiotic norfloxacin using microfibrillated cellulose@ ZnO nanocomposites. **Chemosphere**, v. 369, p. 143888, 2024.

LI, Haolin et al. Plasmon-enhanced photocatalytic properties of Au/ZnO nanowires. **Applied Surface Science**, v. 583, p. 152539, 2022.

LI, Junsuo et al. Triggering nanoconfinement effect in advanced oxidation processes (AOPs) for boosted degradation of organic contaminants: A review. **Chemical Engineering Journal**, p. 158428, 2024.

LI, Tao et al. High removal efficiency of antibiotic and dyes by heterogeneous photo-Fenton process using red mud and waste Maotai distillers' grains as catalyst precursors. **Applied Surface Science**, p. 162701, 2025.

LI, Yu; CHENG, Hefa. Chemical kinetic modeling of organic pollutant degradation in Fenton and solar photo-Fenton processes. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 123, p. 175-184, 2021.

LIBERTO, Di Giovanni et al. Rational design of semiconductor heterojunctions for photocatalysis. **Chemistry—A European Journal**, v. 27, n. 53, p. 13306-13317, 2021.

LIU, H. et al. Degradation of ciprofloxacin by persulfate activated with pyrite: mechanism, acidification and tailwater reuse. **RSC Advances**, v. 12, n. 46, p. 29991–30000, 2022.

LIU, Lumin et al. Treatment of industrial dye wastewater and pharmaceutical residue wastewater by advanced oxidation processes and its combination with nanocatalysts: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 42, p. 102122, 2021.

LIU, Shou-Heng; TANG, Wen-Ting. Photodecomposition of ibuprofen over g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/rGO heterostructured composites under visible/solar light. **Science of The Total Environment**, v. 731, p. 139172, 2020.

LIU, T.; ZHANG, B.; SUN, L. Iron-Based Molecular Water Oxidation Catalysts: Abundant, Cheap, and Promising. **Chemistry—An Asian Journal**, v. 14, n. 1, p. 31-43, 2019.

LIU, Zehua et al. Carboxymethyl- $\beta$ -cyclodextrin functionalized TiO<sub>2</sub>@ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ RGO magnetic photocatalyst for efficient photocatalytic degradation of tetracycline under visible light irradiation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, n. 5, p. 113303, 2024.

LONKAR, S. P.; PILLAI, V. V.; ALHASSAN, S. M. Facile and scalable production of heterostructured ZnS-ZnO/Graphene nano-photocatalysts for environmental remediation. **Scientific reports**, v. 8, 13401, 2018.

LOUCKS, Daniel P.; VAN BEEK, Eelco. Water quality modeling and prediction. In: **Water resource systems planning and management**. Springer, Cham. p. 417-467, 2017.

LOUNNAS, A et al. Degradation by photo-Fenton process using Fe-clay as heterogeneous catalyst under sunlight and microwave irradiation. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 168, p. 112965, 2024.

LU, M. C et al. Occurrence and treatment efficiency of pharmaceuticals in landfill leachates. **Waste Management**, v. 55, p. 257-264, 2016.

LUCENA, A. L. A et al. Evolution of combined radiation for the treatment of lamivudine and zidovudine via AOP. **Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly**, v. 28 p. 179 – 190, 2022.

LUMBAQUE, Elisabeth Cuervo et al. Solar photo-Fenton-like process at neutral pH: Fe (III)-EDDS complex formation and optimization of experimental conditions for degradation of pharmaceuticals. **Catalysis today**, v. 328, p. 259-266, 2019.

LUO, Hongwei et al. Application of iron-based materials in heterogeneous advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 407, p. 127191, 2021.

MA, Xiao et al. Challenges and opportunities in catalytic membrane-based oxidation-filtration systems for water remediation. **Chemical Engineering Journal**, p. 165546, 2025.

MANIKANIK; CHOPRA, L. Photocatalytic activity of zinc oxide for dye and drug degradation: A review. **Materials Today: Proceedings**. 2021.

MARCHETTI, M. D.; AZEVEDO, E. B. Degradation of NSAIDs by optimized photo-Fenton process using UV-LEDs at near-neutral pH. **Journal of Water Process Engineering**, v. 35, 101171, 2020.

MARTINEZ, Juan Camilo et al. Production of bacterial cellulose from banana waste (*Musa paradisiaca*): A sustainable material for making cardboard paper. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 63, p. 103484, 2025.

MASHAYEKH-SALEHI, A.; AKBARMOJENI, K.; ROUDBARI, A.; VAN DER HOEK, J. P.; NABIZADEH, R.; DEGHANI, M. H.; YAGHMAEIAN, K. Use of mine waste for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-assisted heterogeneous Fenton-like degradation of tetracycline by natural pyrite nanoparticles: Catalyst characterization, degradation mechanism, operational parameters and cytotoxicity assessment. **Journal of Cleaner Production**, v. 291, 125235, 2021.

MCA.Y.G et al. Mechanistic study of atenolol, acebutolol and carbamazepine adsorption on waste biomass derived activated carbon. Division of Sustainability, College of Science and Engineering, Hamad Bin Khalifa University, **Qatar Foundation, Doha, Qatar**, 2017.

MELLO, K et al. Multiscale land use impacts on water quality: Assessment, planning, and future perspectives in Brazil. **Journal of Environmental Management**, v. 270, 2020.

MEYER, Corina et al. Comparing the abatement of pharmaceuticals and their human metabolites in wastewater treatment plants—Insights from biological and advanced treatment stages. **Water Research**, p. 123983, 2025.

MIETTINEN, Mirella; KHAN, Sabaa Ahmad. Pharmaceutical pollution: A weakly regulated global environmental risk. **Review of European, Comparative & International Environmental Law**, v. 31, n. 1, p. 75-88, 2022.

MINALE, Mengist et al. Application of graphene-based materials for removal of tetracyclines using adsorption and photocatalytic-degradation: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 276, p. 111310, 2020.

MIRALLES-CUEVAS, S. et al. Combination of nanofiltration and ozonation for the remediation of real municipal wastewater effluents: acute and chronic toxicity assessment. **Journal of hazardous materials**, v. 323, p. 442-451, 2017.

MOHAMED, K. M. et al. Recent advances in ZnO-based nanostructures for the photocatalytic degradation of hazardous, non-biodegradable medicines. **Crystals**, v. 13, n. 2, p. 329, 2023.

MOHAMMADI AZAR, Dariush et al. Preparation of FeS<sub>2</sub>/ZnO nanocomposites for efficient photocatalytic degradation of organic pollution from water: optical, structural, and optimisation studies. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 103, n. 18, p. 6894-6906, 2023.

MOKHTARI, H. et al. Synergic antibiofilm effect of thymol and zinc oxide nanoparticles conjugated with thiosemicarbazone on pathogenic *Pseudomonas aeruginosa* strains. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 49(7), p. 9089-9097, 2024.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2016. ISBN 978-85-216-3241-2.

MORADI, Masoud et al. Visible-light-driven photocatalytic inactivation of *Escherichia coli* by titanium dioxide anchored on natural pyrite. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 144, p. 109913, 2022.

MORAES, N. F. S et al. Performance verification of different advanced oxidation processes in the degradation of the dye acid violet 17: reaction kinetics, toxicity and degradation prediction by artificial neural networks. **Chemical Papers**, v. 75, p. 539–552, 2021.

MUAMBO, Kimberly Etombi et al. Pharmaceuticals in raw and treated water from drinking water treatment plants nationwide: Insights into their sources and exposure risk assessment. **Water Research X**, v. 24, p. 100256, 2024.

MUTIYAR, P. K.; GUPTA, S. K.; MITTAL, A. K. Fate of pharmaceutical active compounds (PhACs) from River Yamuna, India: An ecotoxicological risk assessment approach. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 150, p. 297-304, 2018.

NAITALI, F.; GHOUALEM, H. Photocatalytic decontamination of pharmaceutical effluent in a double tube reactor by ZnO catalyst. **Physico chemical characterization and optimization**. 2021.

NAPOLEÃO, D. C. et al. Use of the photo-Fenton process to discover the degradation of drugs present in water from the Wastewater Treatment Plants of the pharmaceutical industry. **Afinidad**, v. 75, 2018.

NAPOLEÃO, D. C.; SANTANA, R. M. R. Review on the use of advanced oxidative processes in the degradation of persistent organic pollutants. **World Journal of Tectile Engineering and Technology**, p. 63 – 72, v. 7, 2021.

NASCIMENTO, G. E. D. et al. Investigation of paracetamol degradation using LED and UV-C photo-reactors. **Water Science and Technology**, v. 81(12), p. 2545-2558, 2020.

NAYAK, Jagdeep Kumar et al. Microalgal remediation of anaerobic pretreated pharmaceutical wastewater for sustainable biodiesel production and electricity generation. **Journal of Water Process Engineering**, v. 35, p. 101192, 2020.

NGUYEN, V. H. et al. Photocatalytic remediation of persistent organic pollutants (POPs): a review. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, p. 8309 – 8337, 2020.

NICHELA, D. et al. Degradation kinetics of hydroxy and hydroxynitro derivatives of benzoic acid by Fenton-like and photo-Fenton techniques: A comparative study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 98, p. 171–179, 2010.

NIDHEESH, P.V. et al. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 197, p. 210-227, 2018.

NIPPES, R. P.; MACRUZ, P. D.; SCALIANTE, M. H. N. O. Toxicity reduction of persistent pollutants through the photo-fenton process and radiation/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> using different sources of radiation and neutral pH. **Journal of Environmental Management**, 289, 112500, 2021.

NODEHI, R. N.; SHEIKHI, S. Nanomaterial-based AOPs for the removal of organic pollutants in aqueous matrices: a systematic review of response surface methodology (RSM) models. **Environmental Technology & Innovation**, p. 103718, 2024.

NOZAKI, Kazusa et al. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface water and fish from three Asian countries: Species-specific bioaccumulation and potential ecological risks. **Science of The Total Environment**, v. 866, p. 161258, 2023.

ORAL, O.; KANTAR, C. Diclofenac removal by pyrite-Fenton process: Performance in batch and fixed-bed continuous flow systems. **Science of The Total Environment**, v. 664, p. 817-823, 2019.

ORTA, M. M. et al. Adsorption of propranolol onto montmorillonite: Kinetic, isotherm and pH studies. **Applied Clay Science**, v. 173, p. 107 – 114, 2019.

OZTURK, Dilara; GÜLCAN, Mehmet. Synthesis, characterization, and in-situ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generation activity of activated Carbon/Goethite/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO for heterogeneous electro-Fenton degradation of organics from woolen textile wastewater. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 122, p. 251-263, 2023.

PAIU, Maria et al. First insight on the effective removal of pentoxifylline drug under visible-light-driven irradiation with ZnO catalyst obtained via precipitation. **Journal of Environmental Management**, v. 386, p. 125420, 2025.

PAN, Xiaosen et al. Bacterial cellulose hydrogel for sensors. **Chemical Engineering Journal**, v. 461, p. 142062, 2023.

PAPAIOANNOU, D. et al. Investigation of pharmaceutical and personal care product interactions of soil and beets (*Beta vulgaris L.*) under the effect of wastewater reuse. **Chemosphere**, v. 238, p. 124553, 2020.

PARANHOS, J.; MERCADANTE, E.; HASENCLEVER, L. Os esforços inovativos das grandes empresas farmacêuticas no Brasil: o que mudou nas duas últimas décadas? **Revista Brasileira de Inovação**, Campinas, SP, v. 19, p. e0200015, 2020.

PARIHAR, V.; RAJA, M.; PAULOSE, R. A brief review of structural, electrical and electrochemical properties of zinc oxide nanoparticles. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 53, n. 2, p. 119-130, 2018.

PATRA, A. K. et al. Morphology Evolution of single-crystalline hematite nanocrystals: magnetically recoverable nanocatalysts for enhanced facet-driven photoredox activity. **From the journal: Nanoscale**. V.1, 2016.

PAULINO, T. R. S.; ARAÚJO, R. S.; SALGADO, B. C. B. Estudo de oxidação avançada de corantes básicos via reação Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ). **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 20, p. 347-352, 2015.

PEIXOTO, F.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Corantes têxteis: uma revisão. **Holos Environment**, v. 5, p. 98-106, 2013.

PEREIRA, M. A. Desenvolvimento Insustentável, Degradação Dos Recursos Hídricos E A Magnitude Das Doenças Emergentes. **CIÊNCIAS AMBIENTAIS: RECURSOS HÍDRICOS**, p. 236, 2020.

PHAN, H. T. B. et al. Visible light-induced degradation of propranolol with peroxymonosulfate as an oxidant and a radical precursor. **Separation and Purification Technology**, v. 289, p. 120764, 2022.

PHOON, B. L. et al. Conventional and emerging technologies for removal of antibiotics from wastewater. **Journal of hazardous materials**, v. 400, p. 122961, 2020.

PŁOSKA, J. et al. Bacterial cellulose innovative biopolymer and possibilities of its applications in dairy industry. *International Dairy Journal*, v. 140, p. 105586, 2023.

PONIATOWSKA, A.; TRZASKOWSKI, M.; CIACH, T. Production and properties of top-down and bottom-up graphene oxide. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 561, p. 315-324, 2019.

PONKSHE, A.; THAKUR, P. Significant mineralization of beta blockers propranolol and Atenolol by  $\text{TiO}_2$  induced photocatalysis. **Materials Today: Proceedings**, v. 18, p. 1162-1175, 2019.

PRIAC, A.; BADOT, P.; CRINI, G. Treated wastewater phytotoxicity assessment using *Lactuca sativa*: focus on germination and root elongation test parameters. **Comptes Rendus Biologies**, v. 340, p. 188-194, 2017.

QIAO, J.; XIONG, Y. Electrochemical oxidation technology: A review of its application in high-efficiency treatment of wastewater containing persistent organic pollutants. **Journal of Water Process Engineering**, v. 44, p. 102308, 2021.

RAOUFI, A.; EBRAHIMI, M.; BOZORGMEHR, M. R. Application of response surface modeling and chemometrics methods for the determination of Atenolol, Metoprolol and Propranolol in blood sample using dispersive liquid-liquid microextraction combined with HPLC-DAD. **Journal of Chromatography B**, v. 1132, p. 121823, 2019.

RASHEED, H. M. et al. A review on modified ZnO to address environmental challenges through photocatalysis: Photodegradation of organic pollutants. **Materials Today Energy**, p. 101774, 2025.

RASHEED, T. et al. Environmentally related contaminants of high concern: Potential sources and analytical modalities for detection, quantification, and treatment. **Environment International**, v. 122, p. 52-66, 2019.

RAVICHANDRAN, S. et al. Effect of polyaniline/FeS<sub>2</sub> composite and usages of alternates counter electrode for dye-sensitized solar cells. **Materials Today: Proceedings**, v. 49, p. 2615-2619, 2022.

ROBKHOB, P. et al. Effect of silver doping on antidiabetic and antioxidant potential of ZnO nanorods. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 58, p. 126448, 2020.

RODRIGUES-SILVA, F. et al. Study of isoniazid degradation by Fenton and photo-Fenton processes, by-products analysis and toxicity evaluation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 425, p. 1-8, 2022.

RODRÍGUEZ, C. et al. Graphene oxide-ZnO nanocomposites for removal of aluminum and copper ions from acid mine drainage wastewater. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 17(18), p. 6911, 2020.

RODWIHOK, C. et al. Effective removal of hazardous organic contaminant using integrated photocatalytic adsorbents: Ternary zinc oxide/zeolite-coal fly ash/reduced graphene oxide nanocomposites. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 662, 131044, 2023.

ROY, K.; MOHOLKAR, V. S. Carbamazepine degradation using ternary hybrid advanced oxidation process of hydrodynamic cavitation+ photocatalysis (UV/ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)+ persulfate: kinetic investigations. **Journal of Water Process Engineering**, 58, 104874, 2024.

RUAN, Y. et al. Review on the synthesis and activity of iron-based catalyst in catalytic oxidation of refractory organic pollutants in wastewater. **Journal of Cleaner Production**, v. 321, p. 128924, 2021.

RUEDA-SALAYA, L. et al. Solar photocatalytic degradation of diclofenac aqueous solution using fluorine doped zinc oxide as catalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 391, p. 112364, 2020.

SALEH, M. et al. The use of basalt powder as a natural heterogeneous catalyst in the Fenton and Photo-Fenton oxidation of cationic dyes. **Advanced Powder Technology**, v. 32, p. 1264-1275, 2021.

SALEH, R.; TAUFIK, A. Degradation of methylene blue and congo-red dyes using Fenton, photo-Fenton, sono-Fenton, and sonophoto-Fenton methods in the presence of iron (II, III) oxide/zinc oxide/graphene (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO/graphene) composites. **Separation and Purification Technology**, v. 210, p. 563-573, 2019.

SALEH, T. A.; MUSTAQEEM, M.; KHALED, M. Developing water treatment technologies in removing heavy metals from wastewater: A review. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, p. 100617, 2021.

SALEHI, M. Global water shortage and potable water safety; Today's concern and tomorrow's crisis. **Environment International**, v. 158, p. 106936, 2022.

SANG, F. et al. Degradation of ciprofloxacin using heterogeneous Fenton catalysts derived from natural pyrite and rice straw biochar. **Journal of Cleaner Production**, v. 378, 134459, 2022.

SANTANA, C. S.; VELLOSO, C. C. V.; AGUIAR, A. A kinetic study about the influence of phenolic mediators in the decolorization of different dyes by fenton systems. **Química Nova**, v. 42, n. 2, p. 149-155, 2019.

SANTANA, I. L. S. et al. Development of magnetite modified graphite electrode: Application in electro-Fenton process for degradation of antidiabetic drug metformin hydrochloride. **Chemical Engineering and Processing-Process Intensification**, v. 211, p. 110243, 2025.

SANTANA, R. M. et al. Photo-Fenton process under sunlight irradiation for textile wastewater degradation: monitoring of residual hydrogen peroxide by spectrophotometric method and modeling artificial neural network models to predict treatment. **Chemical Papers**, v. 75, n. 6, p.2305-2316, 2021.

SANTANA, R. M. R. et al. Degradation and kinetic study of Reactive blue BF-5G and Remazol red RB 133% dyes using Fenton and photo-Fenton process. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 21, p. 104-118, 2017.

SANTANA, R. M. R. et al. Original nanostructured bacterial cellulose/pyrite composite: Photocatalytic application in advanced oxidation processes. **Chemosphere**. v. 319, p. 137953, 2023.

SANTIAGO-ESPIÑEIRA, P. et al. Harnessing UV-C photoassisted AOPs: Amoxicillin degradation, disinfection by-products formation, and *Enterococcus faecalis* inactivation in aquaculture water. **Journal of Environmental Management**, 388, 125983, 2025.

SANTIAGO-MARTÍN, A. et al. .Fármacos e metais traço na água de superfície utilizada para irrigação de culturas: Risco para a saúde ou atenuação natural?. **Ciência do Ambiente Total**, v. 705, p. 135825, 2020.

SANTOS, C. R. et al. Aquatic concentration and risk assessment of pharmaceutically active compounds in the environment. **Environmental Pollution**, v. 290, p. 118049, 2021.

SANTOS, M. M. M. et al. Degradation of Ketoprofen, Tenoxicam and Meloxicam Drugs by Photo-Assisted Peroxidation and Photo-Fenton Processes: Identification of Intermediates and Toxicity Study. **Water Air Soil Pollut**, v. 231, p. 35, 2020.

SARKAR, S.; BHATTACHARJEE, C.; CURCIO, S. Studies on adsorption, reaction mechanisms and kinetics for photocatalytic degradation of CHD, a pharmaceutical waste. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 121, p. 154-163, 2015.

SAVIĆ, S. D. et al. Complete degradation of propranolol by a water falling film non-thermal plasma reactor: The effects of input power and plasma gases on transformation pathway. **Chemical Engineering Journal**, 497, 154685, 2024.

SCARIA, J.; GOPINATH, A.; NIDHEESH, P. V. A versatile strategy to eliminate emerging contaminants from the aqueous environment: Heterogeneous Fenton process. **Journal of Cleaner Production**, v. 278, p. 124014, 2021.

SCHLAMOVITZ, J. L.; BECKER, P. Differentiated vulnerabilities and capacities for adaptation to water shortage in Gaborone, Botswana. **International Journal of Water Resources Development**, v. 37, n. 2, p. 278-299, 2021.

SELIM, M. S. et al. Comparative study between three carbonaceous nanoblades and nanodarts for antimicrobial applications. **Journal of Environmental Sciences**, v. 136, p. 594-605, 2024.

SELLIER, A.; KHASKA, S.; LA SALLE, C. L. G. Assessment of the occurrence of 455 pharmaceutical compounds in sludge according to their physical and chemical properties: a review. **Journal of Hazardous Materials**, p. 128104, 2021.

SHAGHAGHI, Z. et al. Green synthesis of ZnO nanoparticles using the aqueous extract of *Platanus orientalis*: Structural characterization and photocatalytic activity. **Materials Chemistry and Physics**, 127900, 2023.

SHARMA, A.; AHMAD, J.; FLORA, S. J. S. Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products. **Environmental Research**. V. 167, p. 223- 233, 2018.

SHARMA, K.; THAKUR, I. S.; KAUSHIK, G. Occurrence and distribution of pharmaceutical compounds and their environmental impacts: A review. **Bioresource Technology Reports**, v. 16, p. 100841, 2021.

SHARMA, N. et al. Investigation of bandgap alteration in graphene oxide with different reduction routes. *Applied Surface Science*, 513, 145396, 2020.

SHARMA, V. et al. The Effect of Calcination Temperatures on the Structural and Optical Properties of Zinc Oxide Nanoparticles and their Influence on the Photocatalytic Degradation of Leather Dye. **Chemical Physics Impact**, p. 100196, 2023.

SHEIKHI, Samira et al. Removal of Non-Steroidal Anti-Inflammatory drugs (NSAIDs) from aqueous solution by ultrasound-based AOPs: a systematic review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 117065, 2025.

SHERIFF, I.; DEBELA, S. A.; MANS-DAVIES, A. The listing of new persistent organic pollutants in the stockholm convention: Its burden on developing countries. **Environmental Science & Policy**, v. 130, p. 9-15, 2022.

SHI, W. et al. Tetracycline removal from aqueous solution by visible-light-driven photocatalytic degradation with low cost red mud wastes. **Chemical Engineering Journal**, v. 382, p. 122876, 2020.

SHI, X. et al. Degradation of organic dyes by a new heterogeneous Fenton reagent-Fe<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub> nanoparticle. **Journal of Hazardous Materials**, v. 353, p. 182-189, 2018.

SHI, Z.; JAYATISSA, A. H.; PEIRIS, F. C. Fabrication of semiconducting pyrite thin films from hydrothermally synthesized pyrite (FeS<sub>2</sub>) powder. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, p. 535-542, 2016.

SILVA, A. B.; SOUZA, C. D.; OLIVEIRA, E. F. An overview on advanced oxidation processes for pharmaceutical degradation. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 12, p. 100567, fev. 2025.

SILVA, D. S.; DOVAL, J. C. L. Ecologia de reservatórios e interfaces. São Paulo, Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo, 2015.

SILVA, J. C. et al. Evaluation of the degradation potential of different advanced oxidation processes for a textile dye mixture: a kinetic study with mathematical modeling and toxicological tests. **Ciência e Natura**, v. 42, 2020a.

SILVA, M. P. et al. Adsorptive and photocatalytic activity of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-functionalized multilayer graphene oxide in the treatment of industrial textile wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-15, 2020b.

SILVA, M.G. et al. Production and application of bacterial Cellulose/Fe nanocomposite for degradation of aqueous mixture of textile dye. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 19, p. 100770, 2023.

SINGH, V.; GUPTA, S. P.; SAMANTA, S. K. Water resource rejuvenation via AOP based degradation of pharmaceuticals extensively used during COVID-19. **Journal of Water Process Engineering**, 67, 106137, 2024.

SMITH, Andrew T. et al. Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. **Nano Materials Science**, v. 1, n. 1, p. 31-47, 2019.

SOLTANI, Tayyeb; TAYYEBI, Ahmad; LEE, Byeong-Kyu. Photolysis and photocatalysis of tetracycline by sonochemically heterojunctioned BiVO<sub>4</sub>/reduced graphene oxide under visible-light irradiation. **Journal of environmental management**, v. 232, p. 713-721, 2019.

SOMATHILAKE, Purnima et al. Use of low pressure mercury lamps with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> for treating carbamazepine in drinking water: Batch and continuous flow through experiments. **Journal of water process engineering**, v. 26, p. 230-236, 2018.

SOUAF, Bouthaina et al. Persistent organic pollutants in abiotic and biotic matrices from an anthropized area: investigation of their occurrence and associated health risks. **Marine Pollution Bulletin**, v. 218, p. 118071, 2025.

SPATARO, Francesca et al. Man-made emerging contaminants in the High-Arctic fjord Kongsfjorden (Svalbard Archipelago, Norway): Occurrence, sources and risk assessment. **Science of The Total Environment**, v. 969, p. 178936, 2025.

STAUDENMAIER, L. Verfahren zur darstellung der graphitsäure. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, v. 31, n. 2, p. 1481-1487, 1898.

STEFAN, Mihaela I. (Ed.). **Advanced oxidation processes for water treatment: fundamentals and applications**. IWA publishing, 2017.

STURALA, Jiri et al. Chemistry of graphene derivatives: Synthesis, applications, and perspectives. **Chemistry–A European Journal**, v. 24, n. 23, p. 5992-6006, 2018.

SUBAŞI, B. S. et al. Photocatalytic degradation of tetracycline from aqueous solution with graphene oxide and hydroxyapatite composites. **Scientific Reports**, v. 15, art. 25894, 2025.

SUBEDI, Bikram et al. Mass loading and removal of pharmaceuticals and personal care products including psychoactives, antihypertensives, and antibiotics in two sewage treatment plants in southern India. **Chemosphere**, v. 167, p. 429-437, 2017.

SUMPTER, John P. et al. A comprehensive aquatic risk assessment of the beta-blocker propranolol, based on the results of over 600 research papers. **Science of the Total Environment**, v. 793, p. 148617, 2021.

TAPIAS, Yuly A. Ramírez et al. Bacterial cellulose films production by Kombucha symbiotic community cultured on different herbal infusions. **Food Chemistry**, v. 372, p. 131346, 2022.

THONGAM, Debika Devi; HANG, Da-Ren; GUPTA, Jagriti. Highly Active Sunlight-Driven Photocatalysis: Harnessing Z-scheme Charge Transfer in g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO Heterojunction for Effective Advanced Oxidation Processes. **Surfaces and Interfaces**, p. 107048, 2025.

TITCHOU, F. E. et al. Removal of persistent organic pollutants (POPs) from water and wastewater by adsorption and electrocoagulation process. *Groundwater for Sustainable Development*, v. 13, p. 100575, 2021.

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

VAKARELSKA, Ekaterina et al. Persistent organic pollutants (POPs)-QSPR classification models by means of machine learning strategies. **Chemosphere**, v. 287, p. 132189, 2022.

VELASCO-HERNÁNDEZ, A. et al. Synthesis and characterization of graphene oxide-TiO<sub>2</sub> thin films by sol-gel for photocatalytic applications. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 114, p. 105082, 2020.

VERAS, Tatiane Barbosa et al. Analysis of the presence of anti-inflammatories drugs in surface water: A case study in Beberibe river-PE, Brazil. **Chemosphere**, v. 222, p. 961-969, 2019.

WAGNER, Michal et al. Metal-organic frameworks for pesticidal persistent organic pollutants detection and adsorption–A mini review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 413, p. 125325, 2021.

WALENG, Ngwako Joseas; NOMNGONGO, Philiswa Nosizo. Occurrence of pharmaceuticals in the environmental waters: African and Asian perspectives. **Environmental Chemistry and Ecotoxicology**, v. 4, p. 50-66, 2022.

WANG, Chenglong et al. Construction of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Fe-MOFs Type-II heterojunction promotes photo-Fenton degradation of doxycycline. **Separation and Purification Technology**, v. 326, p. 124790, 2023.

WANG, Jingyi et al. Facile fabrication of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Biochar hybrid nanomaterials as catalysts for Photo-Fenton degradation of tetracycline. **Optical Materials**, v. 143, p. 114156, 2023.

WANG, T. et al. Degradation of Ciprofloxacin in Water by Magnetic Graphene Oxide Activated Peroxymonosulfate. **Toxics**, v. 11, n. 12, art. 1016, 2023.

WANG, X. et al. Pyrite enables persulfate activation for efficient atrazine degradation. **Chemosphere**, v. 244, p. 125568. 2020b.

WOLIŃSKA, Agnieszka et al. Biological activity of autochthonic bacterial community in oil-contaminated soil. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 227, p. 1-12, 2016.

WU, R. et al. Hydrothermal synthesis and crystal structure of pyrite. **Journal of Crystal Growth**, v. 266, n. 4, p. 523-527, 2004.

XIONG, Ruihan et al. UV-LED/chlorine degradation of propranolol in water: degradation pathway and product toxicity. **Chemosphere**, v. 248, p. 125957, 2020.

XU, Guorong et al. Strategies for Improving Performance of Iron-Based Catalysts in Activating Heterogeneous Fenton-like Oxidation in Pollutants Degradation: From the Perspective of Materials Structure Design. **Process Safety and Environmental Protection**, 2024.

YANG, B. et al. Enhanced heterogeneous Fenton degradation of Methylene Blue by nanoscale zero valent iron (nZVI) assembled on magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/reduced graphene oxide. **Journal of Water Process Engineering**, v. 5, p. 101-111, 2015.

YANG, Yi et al. Comparative study on degradation of propranolol and formation of oxidation products by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/persulfate (PDS). **Water Research**, v. 149, p. 543-552, 2019.  
YANG, Yi et al. Comparative study on degradation of propranolol and formation of oxidation products by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/persulfate (PDS). **Water Research**, v. 149, p. 543-552, 2019.

YAO, Yunjin et al. Pyrite-embedded porous carbon nanocatalysts assembled in polyvinylidene difluoride membrane for organic pollutant oxidation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 608, p. 2942-2954, 2022.

YI, Ming et al.  $\beta$ -blockers in the environment: Distribution, transformation, and ecotoxicity. **Environmental Pollution**, v. 266, p. 115269, 2020.

YOUNG, Brian Jonathan et al. Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 76, p. 182-186, 2012.

YU, Fangke et al. Hydrothermal synthesis of FeS<sub>2</sub> as a highly efficient heterogeneous electro-Fenton catalyst to degrade diclofenac via molecular oxygen effects for Fe (II)/Fe (III) cycle. **Separation and Purification Technology**, v. 248, p. 117022, 2020.

ZANGO, Zakariyya Uba et al. Recent trends in catalytic oxidation of tetracycline: An overview on advanced oxidation processes for pharmaceutical wastewater remediation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 116979, 2025.

ZHANG, Haichuan et al. High-efficiently utilizing micro-nano ozone bubbles to enhance electro-peroxone process for rapid removal of trace pharmaceutical contaminants from hospital wastewater. **Water Research**, v. 259, p. 121896, 2024.

ZHANG, Qian et al. Solar-driven photothermal-Fenton removal of ofloxacin through waste natural pyrite with dual-function. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 641, p. 128574, 2022.

ZHANG, Qian et al. Three-dimensional recyclable FeS<sub>2</sub>/reduced graphene oxide aerogel with high porosity reticulated structure for efficient removal of tylosin tartrate. **Separation and Purification Technology**, v. 324, p. 124463, 2023.

ZHANG, Sai et al. Recent developments of two-dimensional graphene-based composites in visible-light photocatalysis for eliminating persistent organic pollutants from wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 390, p. 124642, 2020.

ZHANG, Shoujuan et al. Geobacter sulfurreducens promoted the biosynthesis of reduced graphene oxide and coupled it for nitrobenzene reduction. **Journal of Environmental Sciences**, v. 138, p. 458-469, 2024.

ZHENG, Zai et al. Blue light-triggered chemical reactions underlie phosphate deficiency-induced inhibition of root elongation of Arabidopsis seedlings grown in petri dishes. **Molecular Plant**, v. 12, n. 11, p. 1515-1523, 2019.

ZHOU, Tang et al. Uniformly assembled polypyrrole-covered bacterial cellulose/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> flexible nanofiber membrane for catalytic degradation of tetracycline hydrochloride. **Journal of Water Process Engineering**, v. 47, p. 102775, 2022.

ZÚÑIGA-BENÍTEZ, Henry; PEÑUELA, Gustavo A. Application of solar photo-Fenton for benzophenone-type UV filters removal. **Journal of environmental management**, v. 217, p. 929-938, 2018.

ZYOUD, Ahed H. Photodegradation of aqueous tetracycline using CuS@ TiO<sub>2</sub> composite under solar-simulated light: Complete mineralization, catalyst efficiency, and reusability. **Heliyon**, v. 11, n. 2, 2025.

## APÊNDICE A – VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA DE QUANTIFICAÇÃO DOS FÁRMACOS UTILIZANDO ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NO ULTRAVIOLETA/VISÍVEL

A análise via espectrofotometria de UV/Vis foi realizada através de curvas analíticas nos comprimentos de onda característicos de 217 e 281 nm. Para esta etapa, foi utilizado um equipamento da Thermoscientific (Modelo Genesys) cujas curvas analíticas apresentaram faixa de concentração de 0,5 a 15 mg·L<sup>-1</sup>. Sendo assim, foram determinados os limites de quantificação (LQ) e de detecção (LD) do método. Em seguida, foi determinada a precisão do método através do coeficiente de variância (CV), que assim como o LQ e o LD foram obtidos conforme preconiza a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2017). Além destes parâmetros, foi determinada a linearidade da curva analítica através da obtenção do valor do coeficiente de correlação (r) e dos resíduos deixados pelo modelo. Este parâmetro também pode ser avaliado com base no teste de Grubbs, com intervalo de confiança de 95% (GRUBBS; BECK, 1972). Para isto são calculados o G< e G>, conforme as seguintes equações:

$$G < = \left( \frac{C_m - C_{<}}{\sigma} \right) \quad (A1)$$

$$G > = \left( \frac{C_m - C_{>}}{\sigma} \right) \quad (A2)$$

Em que, G< e G> é o menor e maior valor de absorbância medida, respectivamente. C<sub>m</sub> é o valor médio das absorbâncias, σ corresponde ao desvio padrão absoluto das sete replicatas. Com base no número de replicatas, os dados obtidos de G< e G> foram comparados ao valor numérico tabelado.

Por fim, foi verificada a exatidão do método, conforme determinado pela ANVISA, que expressa a relação percentual entre a concentração teórica e a média das concentrações obtidas experimentalmente. Sendo assim, este parâmetro foi determinado em três níveis de concentração, de modo a considerar regiões distintas das curvas analíticas. Os ensaios foram realizados em triplicatas.

MÉTODO ANALÍTICO PARA IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS FÁRMACOS ATENOLOL E PROPRANOLOL

Inicialmente, para determinação dos comprimentos de ondas característicos dos fármacos atenolol e propranolol, foi realizada uma varredura espectral de 200 a 350 nm da solução aquosa contendo a mistura dos fármacos em estudo, assim como de cada um isoladamente. É importante ressaltar que a análise foi realizada no pH natural da solução (6).

O resultado da análise mostraram picos característicos para os compostos analisados. Sendo, 224 e 275 nm para o atenolol, 214 e 290 nm para o propranolol, e 217 e 281 nm para a mistura dos fármacos. Os picos característicos encontrados estão de acordo com a literatura. Ponshe e Thakur (2019) avaliaram a degradação destes fármacos (isoladamente) através da técnica de UV/Vis. Os autores quantificaram os percentuais de degradação nos picos de máxima absorvância de cada analito, sendo eles: 224 nm para o atenolol e 214 nm para propranolol. Cavalcanti et al. (2022) investigaram a degradação simultânea dos dois fármacos em mistura, quantificando-os por espectrofotometria dos  $\lambda$  215 e 280 nm.

Após selecionar os comprimentos de onda ( $\lambda$ ) característicos da mistura dos fármacos, foram construídas curvas analíticas na faixa de concentração de 1 a 15  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Com o objetivo de garantir a confiabilidade dos resultados foi realizada a validação da metodologia, através da determinação dos valores dos limites de quantificação (LQ) e detecção (LD), nos dois  $\lambda$  selecionados, sendo eles iguais a 0,14 e 0,42  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  para o  $\lambda$  de 217 nm e de 0,20 e 0,62  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  para o  $\lambda$  de 281 nm. Estes valores indicam as concentrações limites em que as amostras estudadas podem ser detectadas com exatidão e precisão (LD) e a menor quantidade de analito na qual o método aplicado pode identificar o analito (LQ).

A linearidade do processo também foi avaliada através do coeficiente de correlação (r), para ambas as curvas, sendo obtidos resultados superiores àqueles exigidos pela ANVISA para amostras de fármacos ( $> 0,99$ ). Em relação ao teste de Grubbs, os valores obtidos para  $G<$  e  $G>$ , para um intervalo de 95% de confiança, estão apresentados na Tabela A1. Vale ressaltar, que os testes foram realizados com sete repetições de cada um dos pontos da curva.

Tabela A1 – Valores referentes ao teste de Grubbs para cada nível de concentração analisado.

Concentração (mg·L <sup>-1</sup> )	217 nm		281 nm	
	G<	G>	G<	G>
<b>0,50</b>	0,84	2,01	0,78	1,95
<b>1,00</b>	1,69	0,89	1,10	1,98
<b>2,00</b>	1,59	1,43	1,61	1,04
<b>3,00</b>	1,06	1,45	1,35	1,80
<b>5,00</b>	1,05	1,88	1,05	1,12
<b>7,00</b>	1,42	1,32	1,25	1,54
<b>10,00</b>	1,37	1,53	1,62	1,59
<b>12,00</b>	0,86	1,67	1,23	1,35
<b>15,00</b>	1,63	1,19	1,34	0,87

Fonte: a autora (2025).

Através da análise da Tabela A1, nota-se que para as sete repetições, cada um dos pontos obtidos no teste de Grubbs apresentaram valores de G< e G> inferiores ao valor de referência para sete replicatas, que é igual a 2,02. Desta forma, estes resultados em conjunto com o coeficiente de correção (r), indicam a linearidade do método aplicado. Por fim, a precisão do método foi determinada através do coeficiente de variação (CV) (Tabela A2), em condições de reprodutibilidade segundo o DOQ-CGCRE-008 do INMETRO (2020).

Tabela A2- Valores dos coeficientes de variação (CV) para cada concentração da curva analítica nos dois  $\lambda$  selecionados.

Concentração (mg·L <sup>-1</sup> )	CV (%)	
	217 nm	281 nm
<b>0,50</b>	3,57	0,78
<b>1,00</b>	4,03	1,10
<b>2,00</b>	2,80	1,61
<b>3,00</b>	1,49	1,35
<b>5,00</b>	4,09	1,05
<b>7,00</b>	0,47	1,25
<b>10,00</b>	0,40	1,62
<b>12,00</b>	0,61	1,23
<b>15,00</b>	0,66	1,34

Fonte: a autora (2025).

A partir da Tabela A2 é possível constatar que todos os coeficientes de variação apresentaram valores abaixo de 5%. Desse modo, a curva analítica atende às exigências preconizadas pelo INMETRO (2020), indicando que a metodologia aplicada é precisa.

Por fim, foram realizados os ensaios de exatidão, cujos dados obtidos estão apresentados na Tabela A3.

Tabela A3 – Resultados obtidos para os ensaios de exatidão nos dois  $\lambda$  selecionados.

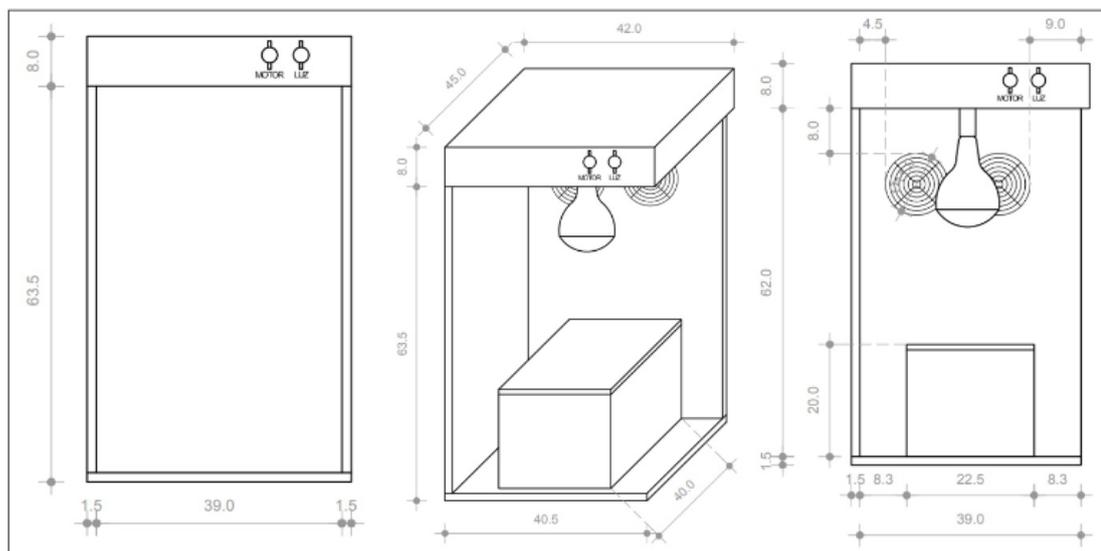
<b>Concentração teórica (mg·L<sup>-1</sup>)</b>	<b>% de erro relativo</b>	
	<b>217 nm</b>	<b>281 nm</b>
<b>1,25</b>	4,00	6,00
<b>4,25</b>	5,00	0,00
<b>7,25</b>	2,00	1,00

Fonte: a autora (2023).

Na Tabela A3 nota-se que em nenhum dos níveis, para os dois  $\lambda$  analisados, a relação percentual entre a concentração teórica e a média das concentrações obtidas foram superiores a 5%, sendo este o limite determinado pelo INMETRO (2020). Isto mostra que o método analisado é exato. Assim, a partir dos parâmetros analisados, é possível afirmar que a metodologia de análise é adequada e gera resultados precisos e confiáveis.

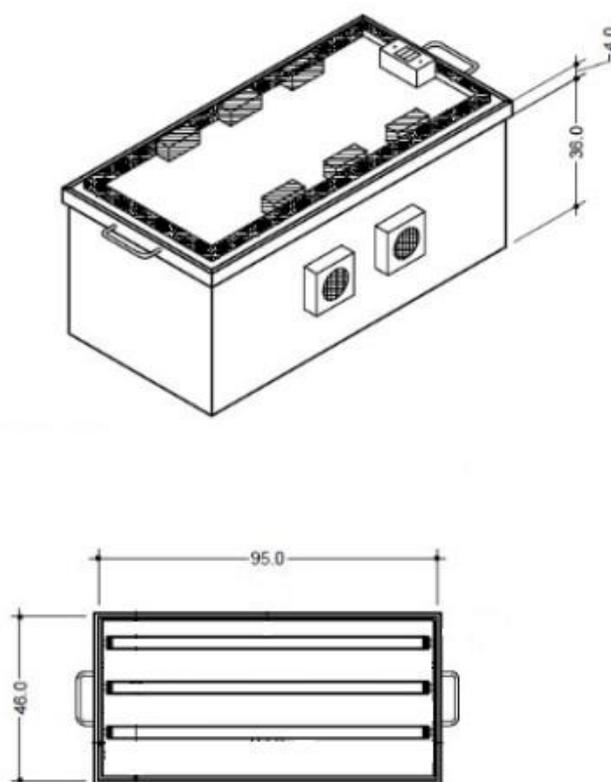
## APÊNDICE B – DESENHOS ESQUEMÁTICOS DOS REATORES DE BANCADA

Figura 1B- Reator de bancada equipado com lâmpada solar artificial



Fonte: Santana et al. (2017).

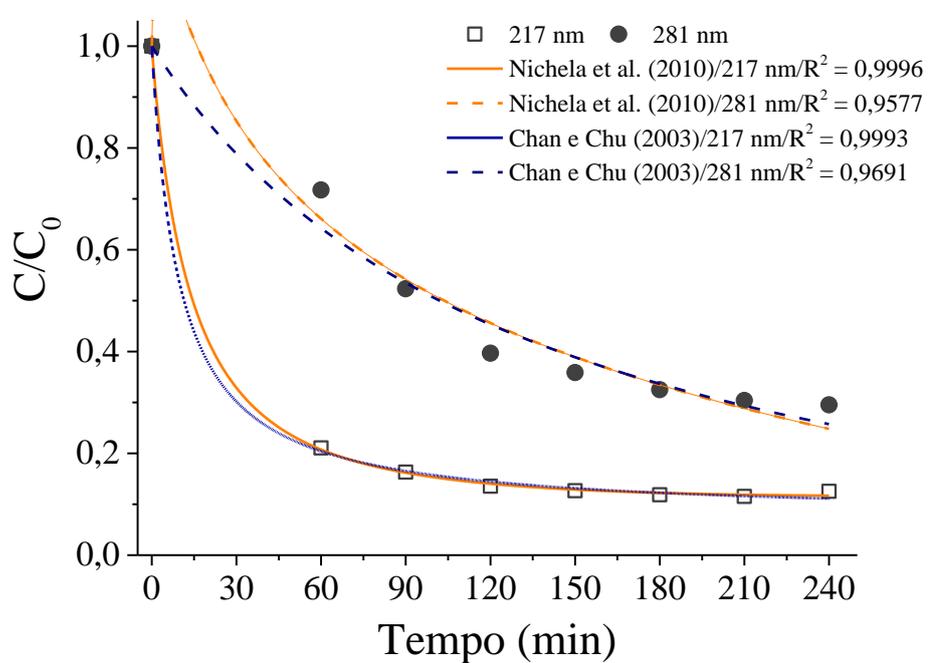
Figura 2B – Reator de bancada equipado com 3 lâmpadas UV-C em paralelo



Fonte: Lucena et al. (2022).

## APÊNDICE C – AJUSTE CINÉTICO COM NOVO TEMPO INICIAL

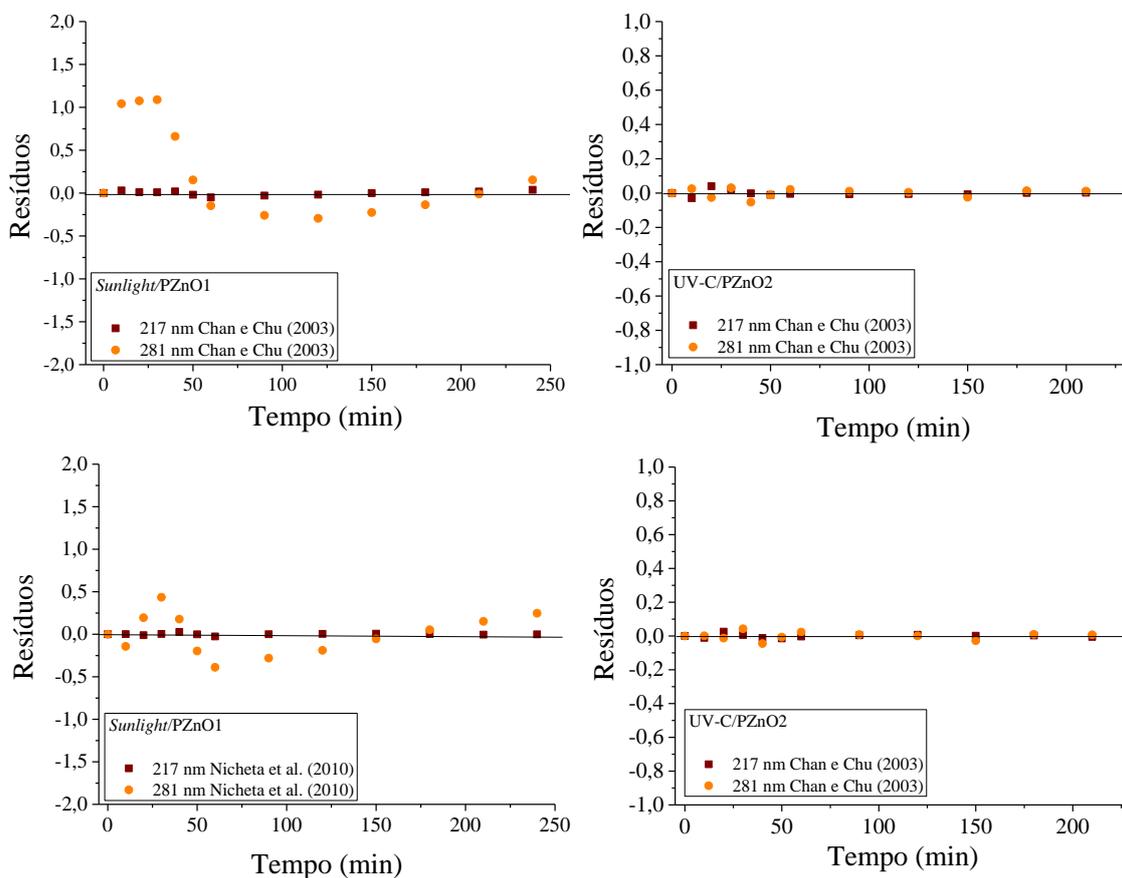
Figura 1C - perfil cinético da degradação dos fármacos de pseudo-primeira ordem



Fonte: a autora (2025).

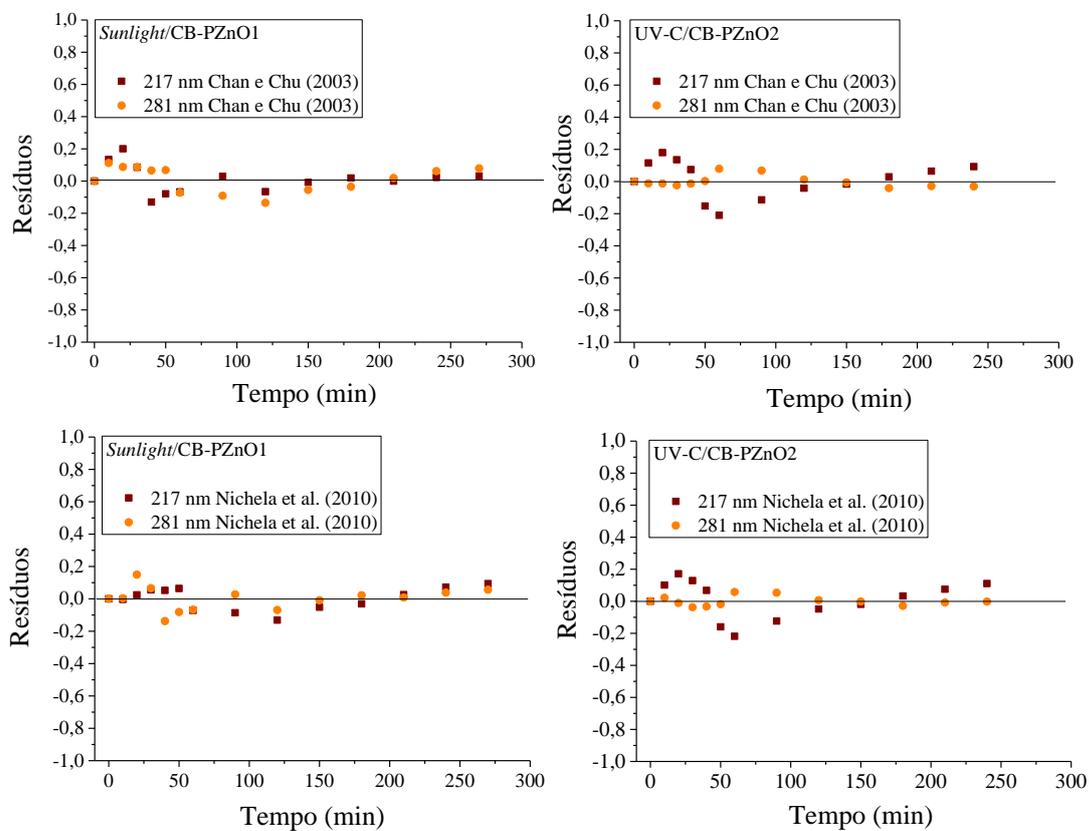
## APÊNDICE D – GRÁFICOS DE RESÍDUOS DOS DADOS EXPERIMENTAIS GERADOS PELOS MODELOS CINÉTICOS NA DEGRADAÇÃO DOS FÁRMACOS EM SOLUÇÃO AQUOSA

Figura 1D – Gráfico dos resíduos do ajuste dos modelos cinéticos para os sistemas *sunlight*/PznO1 e UV-C/PZnO2



Fonte: a autora (2025).

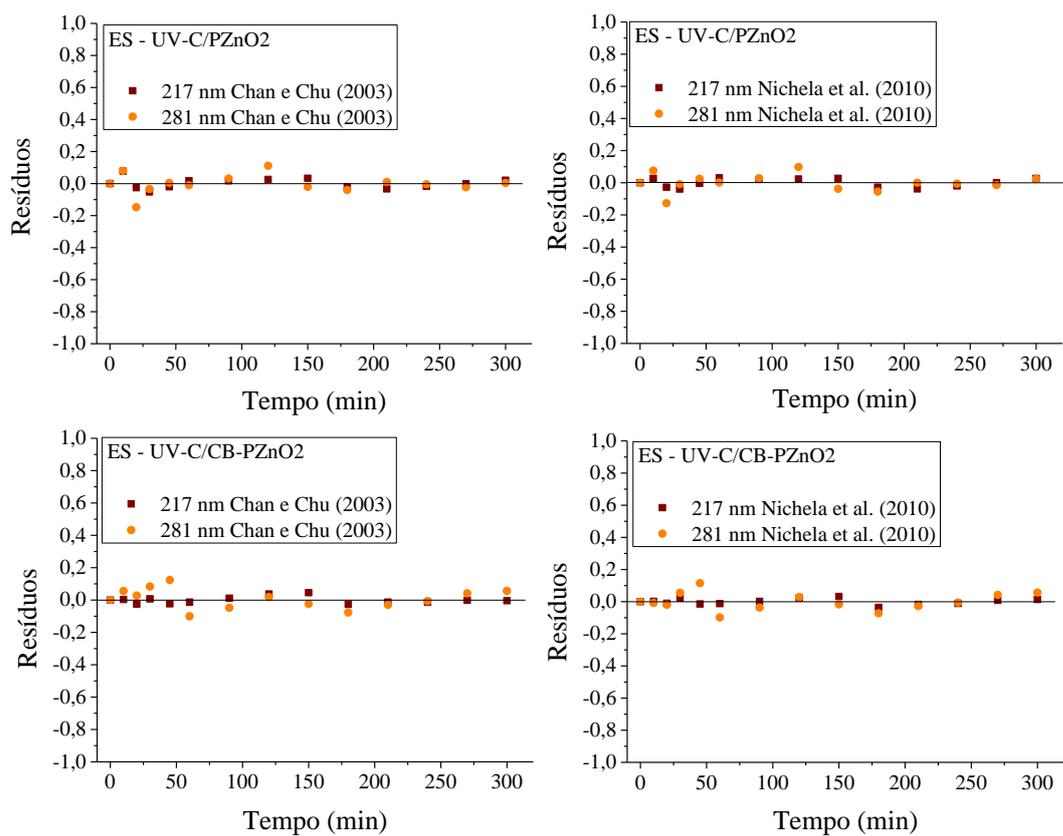
Figura 2D – Gráfico dos resíduos do ajuste dos modelos cinéticos para os sistemas *sunlight*/CB-PZnO1 e UV-C/CB-PZnO2



Fonte: a autora (2025).

## APÊNDICE E – GRÁFICOS DE RESÍDUOS DOS DADOS EXPERIMENTAIS GERADOS PELOS MODELOS CINÉICOS NA DEGRADAÇÃO TRATAMENTO DOS FÁRMACOS NO EFLUENTE SINTÉTICO

Figura 1E - Gráfico dos resíduos do ajuste dos modelos matemáticos para os sistemas *sunlight*/PznO1 e UV-C/PZnO2 no tratamento do efluente sintético



Fonte: a autora (2025).

## APÊNDICE F – ARTIGO PUBLICADO

Environmental Science and Pollution Research (2024) 31:55958–55973  
<https://doi.org/10.1007/s11356-024-34931-1>

RESEARCH ARTICLE



### Production of pyrite-based catalysts supported on graphene oxide and zinc oxide to treat drug mixture via advanced oxidation processes

Vanessa de Oliveira Marques Cavalcanti<sup>1</sup> · Daniella Carla Napoleão<sup>1</sup>  · Ingrid Larissa da Silva Santana<sup>1</sup> · Rayany Magali da Rocha Santana<sup>1</sup> · Alex Leandro Andrade de Lucena<sup>1</sup> · Maurício Alves da Motta Sobrinho<sup>1</sup>

Received: 15 January 2024 / Accepted: 3 September 2024 / Published online: 9 September 2024  
© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2024

#### Abstract

Advanced oxidation processes (AOP) stood out as an efficient alternative for the treatment of organic contaminants. In this work, there were proposed syntheses of mixed catalysts of pyrite and graphene oxide and pyrite and zinc oxide to treat a mixture of the drugs atenolol and propranolol in aqueous solution through the photo-Fenton process with ultraviolet radiation. The efficiency of the methodologies used in the syntheses was confirmed through different characterization analyses. It was verified that the pyrite and zinc oxide catalyst led to the best contaminant degradation percentages with values equal to 88 and 84% for the groups monitored at the wavelengths ( $\lambda$ ) of 217 and 281 nm. The degradation kinetics presented a good fit to the kinetic model proposed by Chan and Chu (2003) with  $R^2$  equal to 0.99, indicating a pseudo-first-order degradation profile. Finally, toxicity tests were carried out with two types of seeds, watercress and cabbage, for the solution before and after treatment. The cabbage seeds showed a reduction in germination percentages for the samples after treatments, while no toxicity was observed for watercress ones. This highlights the importance of evaluating the implications caused by products in relation to different organisms representing the biota.

**Keywords** AOP · Catalytic degradation · Hydrothermal synthesis · Iron nanoparticles · Organic pollutants, Toxicity

# APÊNDICE G – ARTIGO PUBLICADO

Chemical Engineering Research and Design 216 (2025) 486–498



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering Research and Design

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/cherd](http://www.elsevier.com/locate/cherd)

IChemE



## Preparation and characterization of composites based on pyrite and zinc oxide and their effects on the degradation of $\beta$ -blocking drugs: Advanced oxidation, kinetics and toxicity

Vanessa de Oliveira Marques Cavalcanti, Fernanda Sobreira Silva ,  
Ingrid Larissa da Silva Santana, Marina Gomes Silva, Rayany Magali da Rocha Santana,  
Maurício Alves da Motta Sobrinho, Daniella Carla Napoleão 

Department of Chemical Engineering, Universidade Federal de Pernambuco, Av. das Economistas s/n, Recife, Pernambuco 50740-590, Brazil

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Atenolol  
Material doping  
Photodegradation  
Propranolol

### ABSTRACT

This work highlights the synthesis of nanocomposites of  $\text{FeS}_2$  and  $\text{ZnO}$  through the hydrothermal method. The results obtained through the characterization techniques allowed to verify that the methodologies used to produce these nanocomposites were appropriate. The photocatalytic activities were also investigated by treating the mixture of beta-blocking drugs (atenolol and propranolol) using a simulated solar lamp. The best performance was observed by the photo-Fenton/sunlight/ $\text{FeS}_2\text{ZnO}^{\text{p}}$  system, with degradations of 89 and 76 % at  $\lambda$  analyzed. The produced nanocomposites demonstrated high photocatalytic activity after 120 min of exposure to the treatment. The assessment of toxicity before and after treatment was carried out using different organisms. The first of these was evaluated through the germination and root growth rates of watercress and cabbage seeds. And the second using *Artemia salina* microcrustaceans monitored based on lethality. Cabbage seeds showed a reduction in germination percentages after treatment. While no inhibition of germination and growth was observed for watercress seeds nor toxic effect on microcrustaceans after exposure to the analyzed solutions. It is also worth mentioning that the material has a high potential for reuse, indicating that the catalyst produced is a good alternative for use in the degradation reactions of the drugs atenolol and propranolol.