



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM BACHARELADO EM QUÍMICA



THAMIRES MARIA DA SILVA SANTOS

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Síntese, caracterização e efeito da atividade fotocatalítica de nanocristais de óxido de zinco dopado com cobre e nanocompósitos de óxido de zinco dopado com cobre/óxido de cobre na degradação do 17- α -Metiltestosterona em meio aquoso

Maceió – AL

2022

THAMIRES MARIA DA SILVA SANTOS

Síntese, caracterização e efeito da atividade fotocatalítica de nanocristais de óxido de zinco dopado com cobre e nanocompósitos de óxido de zinco dopado com cobre/óxido de cobre na degradação do 17- α -Metiltestosterona em meio aquoso

Trabalho de Conclusão de Curso apresentada ao curso de Bacharel em Química da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas
Coorientador: Prof^ª. Dr^a Anielle Christine Almeida Silva

Maceió – AL

2022

Catálogo na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

S237s Santos, Thamires Maria da Silva.

Síntese, caracterização e efeito da atividade fotocatalítica de nanocristais de óxido de zinco dopado com cobre e nanocompósitos de óxido de zinco dopado com cobre/óxido de cobre na degradação do 17- α -Metiltestosterona em meio aquoso / Thamires Maria da Silva Santos. – 2022.

32 f. : il., tabs. color.

Orientador: Noelio oliveira Dantas.

Co-orientadora: Anielle Christine Almeida Silva.

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Química: Bacharelado) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2022.

Bibliografia: f. 30-32.

1. Fotocatálise. 2. 17- α -Metiltestosterona. 3. Óxido de zinco. I. Título.

CDU: 544.526.5:542.943

AGRADECIMENTOS

Este TCC não traz apenas resultados de uma pesquisa científica, traz também toda uma bagagem de superação, aprendizado de MUITA luta. Foram anos de idas e vindas, tentativas e desistências, amor e ódio, alegria e dor. Todo o meu trajeto na universidade foi marcado por histórias das quais me fazem refletir como aguentei por tanto tempo, e aí me vem o start do quanto as pessoas ao meu redor foram importantes por me fizeram suportar o sacrifício que é se manter sã no meio acadêmico.

Agradeço muito a Deus por ter me dado força, sabedoria e paciência para enfrentar de frente e de peito aberto todas as dificuldades e não ter me deixado fraquejar. Se fraquejei, pensei em desistir, logo Ele colocou pessoas das quais me fizeram ver o quanto não estou só e o quanto posso confiar em suas promessas. Sou completamente ciente de que Ele esteve comigo o tempo todo e essa vitória, hoje, é inteiramente Dele e da força que trouxe em meu coração para suportar cada momento.

A minha mãe e meu pai, toda a minha gratidão por terem me criado da melhor forma possível e terem me dado tudo o que estava ao alcance para me fazer feliz e me ajudar a crescer na vida, tanto profissional quanto pessoal, esse título também é de vocês, e ao meu irmão que só serve pra encher meu saco e tirar dinheiro do meu bolso, mas que faz parte da minha vida e eu tenho que aturar. Agradeço por serem a família imperfeita que tenta se manter de pé e dar força um ao outro o tempo inteiro, sempre com palavras positivas afim de motivarmos um ao outro.

Ícaro, agradeço por ter entrado minha vida e ter me feito acreditar no quanto eu sou capaz e no quanto eu posso conquistar, caso eu queira. Você foi e sempre será um dos maiores incentivadores da minha vida, desde o momento em que te conheci você não me deixou desistir e se hoje estou aqui grande parte é pela força que me passou e por todos os aconselhamentos.

Danilo e João, sou eternamente grata por todo o conhecido que me foi transferido, por todos os conselhos acadêmicos e por toda a amizade que me foi cedida. Ambos foram pessoas que me mostraram o lado real de cada situação atípica que passei, porém, não deixaram de estender a mão para me ajudar. Embora não tenhamos brilho e nem um pingão de sorte na vida, sei que podemos contar um com o outro, mostrando que amizade é, além de tudo, apoiar quando preciso e alertar quando necessário. Obrigada por serem meus amigos, abrirem meus olhos quando necessário e puxarem minha orelha quando não sou capaz de enxergar determinadas situações e por torcerem tanto pela vitória.

Jéssica, a pessoa mais perturbada que tenho que em minha vida, não sei como tenho paciência para aguentar toda a sua ladainha de surtos, mas também a pessoa que aparece do nada dizendo que eu não posso desistir e que eu vou conseguir fazer o que quero. Te agradeço por fazer parte da minha vida, por ser minha amiga e por ter estado do meu lado durante a graduação. Sua leveza se fez necessária em determinados momentos.

Aos que fizeram parte da minha jornada de crises: Karol, Sara, Grazi, Jônatas, Walber, Jamilly e todos que passaram por minha vida e presenciaram meus surtos de desistências (todo início de período era um diferente) o meu muito obrigada por serem sempre a minha força, obrigada por não me deixarem cair e desistir.

E, por fim, os meus amigos da QUALITEX que estão diariamente enchendo meu saco e comendo o meu juízo, porém torcendo por mim e surtando junto quando necessário. Fabi, Jedson e Marcos, vocês são as pessoas mais perturbadas que já conheci e isso faz eu me sentir em casa, obrigada por dividirem o mesmo neurônio de loucura e idiotice comigo.

Sim, foi difícil, mas Deus dá a vitória e ninguém é maior que Ele para tirar.

RESUMO

A presença de hormônios em corpos hídricos gera problemas de saúde em seres humanos, animais e plantas, por perturbar o ecossistema e por serem compostos classificados como desreguladores endócrinos. Com o alto custo para tratamentos de águas residuais contaminadas com poluentes emergentes (PEs), o desenvolvimento de tecnologias capazes e eficientes para o tratamento desses poluentes se faz necessário. Neste contexto, o presente trabalho avaliou a ação fotocatalítica do Óxido de Zinco (ZnO) dopado com Cobre (Cu), em diferentes proporções, na degradação do hormônio 17- α -Metiltestosterona, utilizado na piscicultura para inversão sexual de peixes. Para isso foram sintetizados quatro materiais de composição mista ZnO/Cu. Fatores como concentração de dopagem (ZnO:0,1Cu, ZnO:0,4Cu, ZnO:1,0Cu e ZnO:4,0Cu), massa (0,01, 0,02 e 0,04 g) e concentração de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (0,05, 0,1, 0,5 e 1,0 mmol) foram avaliados. Dentre os parâmetros analisados, todos demonstraram que uma menor dopagem/massa/[H₂O₂] alcançou uma eficiência significativa nos resultados finais. Para a massa o fato associou-se ao efeito 'bloqueador' criado na solução, por meio das partículas, impedindo a penetração da irradiação de luz ultravioleta (UV); na avaliação do H₂O₂ quanto maior a concentração, menor a eficiência, que foi explicado por um excesso causado no meio, onde reações paralelas (parasitas), captura de HO[•] e produção de radicais menos reativos que o radicais hidroxilas, são favorecidas. Em efeitos de dopagem, possivelmente, o fato da redução da cristalinidade para maiores concentrações afetou a eficiência das reações. Assim, obteve-se um percentual de remoção de 92,54% de degradação do hormônio 17- α -Metiltestosterona, utilizando ZnO:0,1Cu com massa de 0,01 g e 0,05 mmol de H₂O₂ no meio reacional.

Palavras-chaves: Fotocatálise, 17- α -Metiltestosterona, Óxido de Zinco (ZnO).

ABSTRACT

The presence of hormones in water bodies creates health problems in humans, disturbs the ecosystem and pollutes groundwater. With the high cost of wastewater treatment with emerging pollutants (EPs), the development of capable and efficient technologies for the treatment of these pollutants is necessary. In this context, the present work evaluated the photocatalytic action of Zinc Oxide (ZnO) doped with Copper (Cu), in different proportions, in the removal of 17- α -Methyltestosterone hormone, used in fish farming for sexual inversion of fish. To this end, four materials of mixed ZnO/Cu composition were synthesized. Factors such as doping concentration (ZnO:0.1Cu, ZnO:0.4Cu, ZnO:1.0Cu and ZnO:4.0Cu), mass (0.01, 0.02 and 0.04 g) and hydrogen peroxide (H₂O₂) (0.05, 0.1, 0.5 and 1.0 mmol) were evaluated. Among the parameters analyzed, all showed that a lower doping/mass/H₂O₂ achieves a significant efficiency in the final results. For the mass the fact was associated with the 'protective' effect created in the solution, through the particles, preventing the penetration of the ultraviolet (UV) light irradiation; In the H₂O₂ evaluation the higher the concentration, the lower the efficiency, which was explained by an excess caused in the medium, where parallel reactions, capture of \bullet OH and production of radicals less reactive than hydroxyl radicals, are favored. In doping effects, possibly, the fact of reduced crystallinity for higher concentrations affected the efficiency of the reactions. Thus, a 92.54% removal percentage of 17- α -Methyltestosterone hormone degradation was obtained using ZnO:0.1Cu with mass of 0.01 g and 0.05 mmol of H₂O₂ in the reaction medium.

Keywords: Photocatalysis, 17- α -Methyltestosterone, Zinc Oxide (ZnO).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular do 17- α -Metiltestosterona.	16
Figura 2 - Diferentes tipos de materiais.....	19
Figura 3 - Curva analítica do 17-Alfa-Metiltestosterona.....	21
Figura 4 - Esquematização das reações fotocatalíticas de variações de massas.....	22
Figura 5 - Esquematização das reações fotocatalíticas com a presença de peróxido de hidrogênio	23
Figura 6 - A. Foto das amostras de pó com o aumento da concentração de Cu; B. DRX das amostras de ZnO com concentrações crescentes de Cu; O inset mostra a concentração de CuO formada em tal amostra.	24
Figura 7 - Gráficos das reações de variação de massa.	26
Figura 8 - Gráficos das reações de ativação de peróxido de hidrogênio.	27
Figura 9 - Comparação entre reações com (vermelho) e sem (preto) peróxido de hidrogênio.	29

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Exemplos de Poluentes Emergentes.....	15
Tabela 2 - Potencial de oxidação de alguns oxidantes.	17
Tabela 3 - POAs comumente utilizados e suas possibilidades.....	17
Tabela 4 - Poluentes Emergentes degradados por processo fotocatalítico.....	20
Tabela 5 - Resultados, em termos de porcentagem, das reações descritas na Figura 9.....	30

LISTA DE ABREVIATURAS

POAs	Processos Oxidativos Avançados
MT	17- α -Metiltestosterona
PEs	Poluentes Emergentes
UV	Luz Ultravioleta
HO \cdot	Radical hidroxila
O $_2$ \cdot^-	Radical superóxido
E $_g$	Band gap
pH	Potencial Hidrogeniônico
DRX	Difração de Raios-X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1	POLUENTES EMERGENTES DE PREOCUPAÇÃO AMBIENTAL	15
3.2	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	16
3.2.1	FOTOCATÁLISE.....	18
4	METODOLOGIA	21
4.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	21
4.2	AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA E DA INFLUÊNCIA DE MASSA DO FOTOCATALISADOR	22
4.3	ESTUDO DA EFICIÊNCIA NA PRESENÇA DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	23
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	24
5.1	CARACTERIZAÇÕES	24
5.1.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	24
5.2	AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA	25
5.2.1	ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE MASSA DE FOTOCATALISADOR.....	25
5.3	ESTUDO DA EFICIÊNCIA NA PRESENÇA DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	27
5.4	ESTUDO COMPARATIVO	28
6	CONCLUSÃO	30
	REFERÊNCIAS	31

1 INTRODUÇÃO

As práticas agrícolas, descargas industriais e do ser humano, desempenham um papel importante na geração de águas residuais altamente contaminadas com os chamados Poluentes Emergentes (PEs). Essa classe de micropoluentes incluem além das substâncias tensoativas, produtos de higiene pessoal, produtos farmacêuticos, hormônios, ftalatos, retardadores de chama, entre outros. A presença dessas substâncias no meio ambiente representa um sério risco ambiental, uma vez que alguns deles podem apresentar efeitos nocivos aos ambientes aquáticos, bem como na fertilidade animal (DEBLONDE et al., 2011, WU et al., 2010, BARRIOS, et al., 2015, BOLONG et. al, 2009).

O 17- α -Metiltestosterona (MT) é um hormônio sintético, derivado metilado da testosterona, de uso amplo e indiscriminado pela piscicultura. O MT possui ação andrógena, onde causa uma inversão sexual quando administrado em determinados tipos de peixe, tal ação tem valorização no meio produtor, uma vez que peixes machos atingem um peso maior que as fêmeas. O hormônio é comumente administrado por via oral, sendo adicionado em rações ou por imersão das pós-larvas, e de fácil excreção após o período de tratamento hormonal. (DRUMMOND, 2007). A técnica de imersão consiste na exposição periódica ou constante dos peixes ao MT, sendo uma técnica de baixo custo e fácil desenvolvimento. (BOMBARDELLI, 2005). Embora a técnica seja a mais empregada tem-se como problema principal o risco do descarte indevido nesse processo, podendo gerar águas residuais onde não se estima o risco ambiental causado.

Muitas técnicas utilizadas para a remoção dos PEs são limitadas por não serem economicamente viáveis, por envolverem reações lentas ou por não atingirem a degradação total do poluente. Em função dessas limitações, existe uma necessidade imediata de desenvolvimento de processos que realmente eliminem as espécies poluentes, garantindo assim a qualidade dos recursos hídricos (PEREIRA e FREIRE, 2005). Em meio a necessidade de métodos alternativos, e de baixo custo, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) destacam-se nesse segmento.

Os POAs são reações que envolvem a geração de radicais, como exemplo do radical hidroxila (HO^\bullet), sendo capazes de oxidar componentes orgânicos ou ainda transformá-los em intermediários biodegradáveis. O HO^\bullet pode ser gerado através de catalisadores, como o Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2), por irradiação de luz ultravioleta (UV), entre outros. (SOARES, 2011).

Dentre os POA's, os processos fotocatalíticos que utilizam Óxido de Zinco (ZnO) como fotocatalisador têm sido um dos métodos mais utilizados para remoção de poluentes orgânicos tóxicos presentes em águas residuais. No entanto, a utilização dessa tecnologia apresenta algumas desvantagens associadas as limitadas atividades fotocatalíticas deste material, provocadas pela alta taxa de recombinação dos pares elétron-buraco foto-gerados. (ZHOU, et al., 2012; ARAGAW, et al., 2020).

Para contornar esse problema, uma abordagem alternativa seria a produção de compósitos capazes de alterar a atividade fotocatalítica do ZnO através da junção com outros materiais (WANG, X. et al., 2009). Neste contexto, o presente trabalho propõe o desenvolvimento de um fotocatalisador de composição mista Óxido de Zinco dopado com Cobre (ZnOCu) e avaliação de sua eficiência fotocatalítica, na remoção de PEs.

2 OBJETIVOS

Desenvolver, caracterizar e aplicar catalisadores nanoestruturados de óxidos de zinco dopado com cobre, aprimorando suas propriedades fotocatalíticas para aplicação em remoção de 17- α -Metiltestosterona em meio aquoso.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar o óxido de zinco dopado com cobre em diferentes proporções através do método de coprecipitação;
- Realizar a Difração de Raios-X das amostras, determinando o tamanho médio do cristalito usando a equação de Scherrer e a porcentagem de CuO;
- Avaliar a atividade fotocatalítica e o efeito da massa dos materiais produzidos;
- Verificar a influência da presença de peróxido de hidrogênio no processo fotocatalítico.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLUENTES EMERGENTES DE PREOCUPAÇÃO AMBIENTAL

As atividades antropogênicas causam uma série de problemas ao Meio Ambiente e à saúde humana, e a introdução contínua dos chamados Poluentes Emergentes (PEs) é uma delas. Os PEs não são necessariamente novos compostos químicos, mas substâncias que podem estar presentes no Meio Ambiente há muito tempo, cuja importância e presença é alvo de estudos (DULIO e SLOBODNIK, 2009).

Este grupo químico é composto por diferentes substâncias, como compostos endócrinos, produtos de cuidados pessoais, herbicidas, pesticidas, produtos farmacêuticos, hormônios e outros (FENG et al., 2020; SHAH et al., 2020; JOSEPH, et al., 2019, STARLING et al., 2019). Na Tabela 1 estão dispostos alguns exemplos desses poluentes.

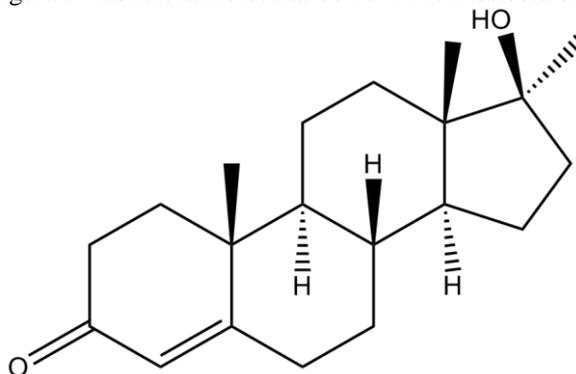
Tabela 1 - Exemplos de Poluentes Emergentes.

Classes	Exemplos de PEs
Farmacêuticos	
Antibióticos veterinários e humanos	Trimetoprima, eritromicina, lincomicina, sulfametoxazol
Analgésicos, anti-inflamatórios	Codeína, ibuprofeno, acetaminofeno, ácido acetilsalicílico, diclofenaco, fenoprofeno
Drogas psiquiátricas	Diazepam
Reguladores lipídicos	Bezafibrato, ácido clofíbrico, ácido fenofíbrico
β-blockers	Metoprolol, propanolol, timolol
Contrastes de raios-x	Iopromida, iopamidol, diatrizoato
Esteroides e hormônios	
Produtos de cuidado pessoal	
Fragrâncias	Musks nitro, policíclicos e macrocíclicos
Agentes de proteção solar	Benzofenona, metilbenzilideno cânfora
Repelentes de insetos	N, N-dietiltoluamida
Antissépticos	
Corantes	
Surfactantes e metabólitos de surfactante	
Retardadores de chama	
Aditivos e agentes industriais	
Aditivos de gasolina	

Fonte: adaptado de Vaz Júnior (2018)

Dentre esses diversos contaminantes de preocupação ambiental, tem-se o 17- α -Metiltestosterona (Figura 1), um esteróide sintético, derivado metilado da testosterona. Possui fórmula molecular $C_{20}H_{30}O_2$, massa molar de $302,44 \text{ g mol}^{-1}$, pouco solúvel em água e solúvel em solventes orgânicos, absorvendo luz no comprimento de onda de 249 nm (CARVALHO et al., 2018; PUBCHEM, 2022).

Figura 1 - Estrutura molecular do 17- α -Metiltestosterona.



Fonte: Autora (2022)

Esse hormônio foi utilizado durante a Segunda Guerra Mundial com o intuito de aumentar a agressividade dos soldados durante a batalha (LISE et al., 1999). Além disso, é comumente utilizado na piscicultura, masculinizando peixes da linhagem Tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) para melhoramento da reprodução, uma vez que nessa espécie, ocorre um maior ganho de massa, sendo desejável do ponto de vista econômico (DRUMMOND, 2007; SILVA et al., 2022).

Entretanto, há evidências de problemas provocados pela presença desse composto, a exemplo, os estudos realizados por Rivero-Wendt e colaboradores (2016), os quais mostram distúrbios no desenvolvimento, tais como malformações de cauda, edemas, desenvolvimento anormal da cabeça e atraso de eclosão. Em vista disso, são necessários mais estudos a fim de tentar contornar o problema da presença dessas espécies nos corpos hídricos.

3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

O termo Processos Oxidativos Avançados (POAs) foi introduzido por Glaze et al. em 1987, em um trabalho de revisão sobre o uso de ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta na purificação da água. Neste trabalho, os autores demonstram as semelhanças

mecânicas desses tratamentos e suas diferenças para aplicação, uma vez que, dependendo da finalidade do tratamento e da qualidade da água, um ou outro será mais adequado (GLAZE et al., 1987).

Os POAs constituem uma classe de tratamentos de efluentes baseados na geração de espécies com poder altamente oxidante, sendo o radical hidroxila (HO^\bullet) a espécie mais proeminente. Este possui um alto potencial de redução ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$), sendo assim, classificado como um grande agente oxidante (BABU et al., 2019). Na Tabela 2 estão dispostos o potencial de oxidação de alguns radicais oxidantes comumente utilizados.

Tabela 2 - Potencial de oxidação de alguns oxidantes.

	Radical Oxidante	Potencial de redução
1	Radical hidroxila HO^\bullet	2,8 V
2	Radical sulfato $\text{SO}_4^{\bullet-}$	2,6 V
3	Ozônio O_3	2,1 V
4	Ânion persulfato $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	2,1 V
5	Peróxido de hidrogênio H_2O_2	1,8 V
6	Íon permanganato MnO_4^-	1,7 V
7	Ânion peroximonosulfato HSO_5^-	1,4 V

Fonte: adaptado de Aziz e Amr (2019)

POAs são processos que são essencialmente eficazes na degradação de uma gama de poluentes, como pesticidas, tintas, toxinas naturais, e vários outros que são prejudiciais ao meio ambiente e à saúde. Eles podem ser usados no tratamento de estações de tratamento industrial, hospitalar ou de esgoto. Alguns exemplos de POAs e suas possibilidades podem ser vistos na Tabela 3 (AMETA; AMETA, 2018; MIKLOS et al., 2018).

Tabela 3 - POAs comumente utilizados e suas possibilidades.

Fenton	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$
Fenton-like	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$
Foto-fenton	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} (\text{Fe}^{3+})/\text{UV}$ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+} - \text{Oxalato}$ $\text{Mn}^{2+}/\text{Ácido oxálico}/\text{Ozônio}$
Fotocatálise	$\text{TiO}_2/\text{hv}/\text{O}_2$ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ O_3/UV $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Fonte: adaptado de Aziz e Amr (2019)

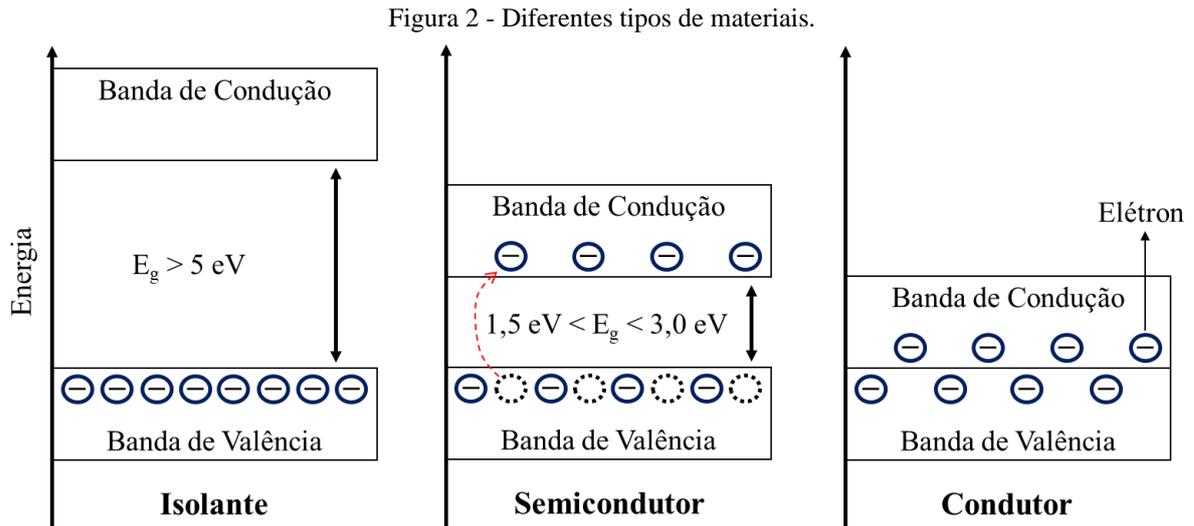
De modo geral, as espécies oxidantes geradas degradarão o poluente em compostos biodegradáveis, ou levarão à sua mineralização, ou seja, a formação de CO₂, H₂O e sais inorgânicos (AMETA; AMETA, 2018). A principal vantagem do uso das POAs é que não há transferência de fase do poluente, ou seja, geralmente, o poluente será transformado em compostos com menor toxicidade em relação ao poluente inicial. Além disso, poderá também ocorrer a mineralização completa do poluente, o que impedirá a geração de lodo, com exceção ao caso das aplicações clássicas de Fenton, onde o catalisador de ferro gera lodo após ajustes de pH para neutro (BABU et al., 2019).

3.2.1 FOTOCATÁLISE

De um modo geral, a fotocatalise envolve a ativação de um material ou substância (denominado fotocatalisador) por fótons de luz, que por sua vez aumenta a velocidade de uma reação química, sem que ocorra o seu consumo. Assim, fotocatalise é um fenômeno no qual um par elétron-buraco é gerado, através da exposição de um material semiconductor à luz (GIL et al., 2019).

A depender do estado físico dos fotocatalisadores, as reações são categorizadas em dois tipos, catálise homogênea e catálise heterogênea. Dessa forma, quando o fotocatalisador pode ser dissolvido na fase líquida, denomina-se Fotocatalise Homogênea, e quando forem sólidos suspensos no líquido ou imobilizados em superfícies, é chamado de Fotocatalise Heterogênea (SILLANPÄÄ, 2020).

A diferença de energia entre a banda de valência (HOMO) e a banda de condução (LUMO) é denominada *band gap* (E_g). A depender do valor de E_g , os materiais são classificados em isolantes, semicondutores ou condutores, como mostra a Figura 2 (AMETA; AMETA, 2018).

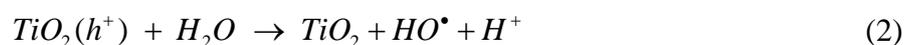


Fonte: Autora (2022)

Os processos fotocatalíticos são realizados utilizando um óxido metálico semicondutor como catalisador, e oxigênio como agente oxidante. Diversos óxidos podem ser utilizados, a exemplo, o óxido de titânio (TiO_2), um dos óxidos mais utilizados para esse tipo de processo, visto que é conhecido por ter um bom desempenho, baixo custo e alta estabilidade. Inicialmente, através da absorção da radiação, a reação fotocatalítica é desencadeada, promovendo a excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução, tendo assim a formação de pares elétron-buraco (Equação 1) (ANDREOZZI et al., 1999; AZIZ; AMR, 2019):



A capacidade redutora dos elétrons formados permite a redução de alguns metais e oxigênio dissolvido, tendo a formação do íon radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$), a medida que os buracos restantes são capazes de oxidar moléculas de água adsorvidas (H_2O), ou íons hidroxila adsorvidos (HO^-), em radicais hidroxila (HO^\bullet), como mostra as Equações 2 e 3. Por fim, de forma genérica, os radicais HO^\bullet oxidam as moléculas do poluente, formando gás carbônico (CO_2) e água (H_2O), vide Equação 4 (ANDREOZZI et al., 1999; AZIZ; AMR, 2019).



Os fotocatalisadores possuem diversas propriedades, tais como transmitância óptica, baixa resistividade, dureza mecânica, estabilidade térmica, entre outros. E em virtude disso, são materiais versáteis e objetos de estudos de vários autores, em aplicações em sensores de gás, baterias de íons de lítio, células solares, diodo emissor de luz, supercapacitores, materiais antiembaçamento, autolimpantes, etc (BIRKEL et al., 2012; ALI; TAJAMMUL, 2013; KUMARA et al., 2013; BANERJEE et al., 2015). Além disso, diversos estudos são encontrados na literatura fazendo o uso de fotocatalisadores na remediação ambiental de águas contendo PEs, como pode ser visto na Tabela 4.

Tabela 4 - Poluentes Emergentes degradados por processo fotocatalítico.

Sistema fotocatalítico	Poluentes	Referência
Fe₃O₄/CdS–ZnS nanoestruturado	Pesticida Clorpirifós e Verde Malaquita G	Soltani-Nezhad et al. (2020)
WO₃ dopado com nanopartículas de ZnO	Diazinon	Maleki et al. (2020)
La dopado com TiO₂	Metilparation	Chen et al. (2011)
TiO₂ nanométrico	Tetraciclina	Zhu et al. (2013)
Filmes finos de MnO₂/In₂O₃	17- α -Ethinilestradiol	Ferreira et al. (2018)
TiO₂ e um nanocompósito Au-TiO₂	Hormônio Estrone	Sornalingam et al. (2018)
TiO₂-Gd³⁺ e TiO₂-Sm³⁺	17- α -Metiltestosterona	Arévalo-Pérez et al. (2020)
ZnO dopado com Cu	17- α -Metiltestosterona	Este trabalho

Fonte: Autora (2022)

4 METODOLOGIA

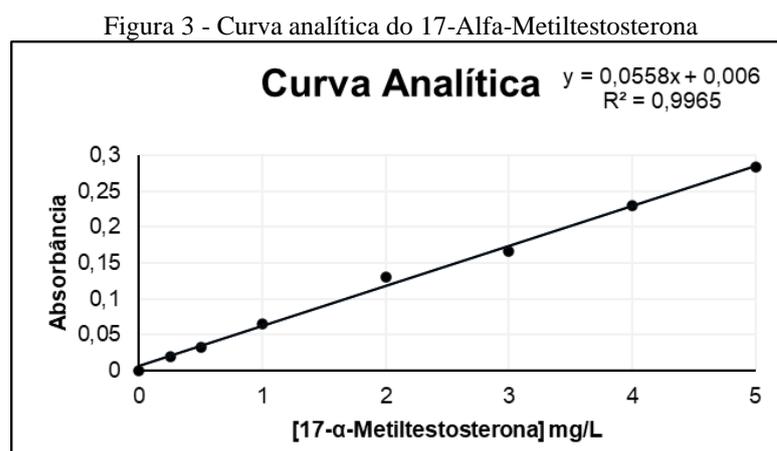
4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os nanocristais de ZnO foram sintetizados baseando na metodologia patenteada (BR10201800771). Os nanocompósitos de ZnOCu foram sintetizados incorporando cloreto de cobre (II) na síntese com as seguintes porcentagens (0,1;0,4;1,0;4,0;12,0 %).

Como materiais a serem avaliados, de acordo com a revisão literária, o óxido de zinco (ZnO) dopado com cobre, em diferentes proporções do metal dopante, sintetizados e caracterizados, e o 17- α -Metiltestosterona, em uma concentração de 5,0 mg L⁻¹ foram pré-estabelecidos como fotocatalisador e poluente, respectivamente.

Estabeleceram-se cinco dopagens de cobre para o óxido de zinco (ZnO:0,1Cu; ZnO:0,4Cu; ZnO:1,0Cu, ZnO:4,0Cu e ZnO:12,0Cu), onde todos foram sintetizados via coprecipitação. A caracterização estrutural das amostras foi realizada utilizando um difratograma XRD-6000 (Shimadzu Corp., Tokyo, Japan), usando uma radiação monocromática Cu-K α 1 ($\lambda = 1.54056\text{\AA}$). Com base nos DRX foi possível determinar o tamanho médio do cristalito usando a equação de Scherrer e a porcentagem de CuO formado na amostra.

Para avaliar a ação fotocatalítica dos materiais, organizou-se as reações por variação de massa e variação da adição Peróxido de Oxigênio (H₂O₂). Todas as reações aconteceram de forma padronizada, como pode ser observado na Figura 4, para as reações de variação de massa, e na Figura 5, para as reações de variação da adição H₂O₂. Para melhor avaliar os resultados obtidos nas reações, construiu-se uma curva analítica do 17- α -Metiltestosterona, como mostra a Figura 3.

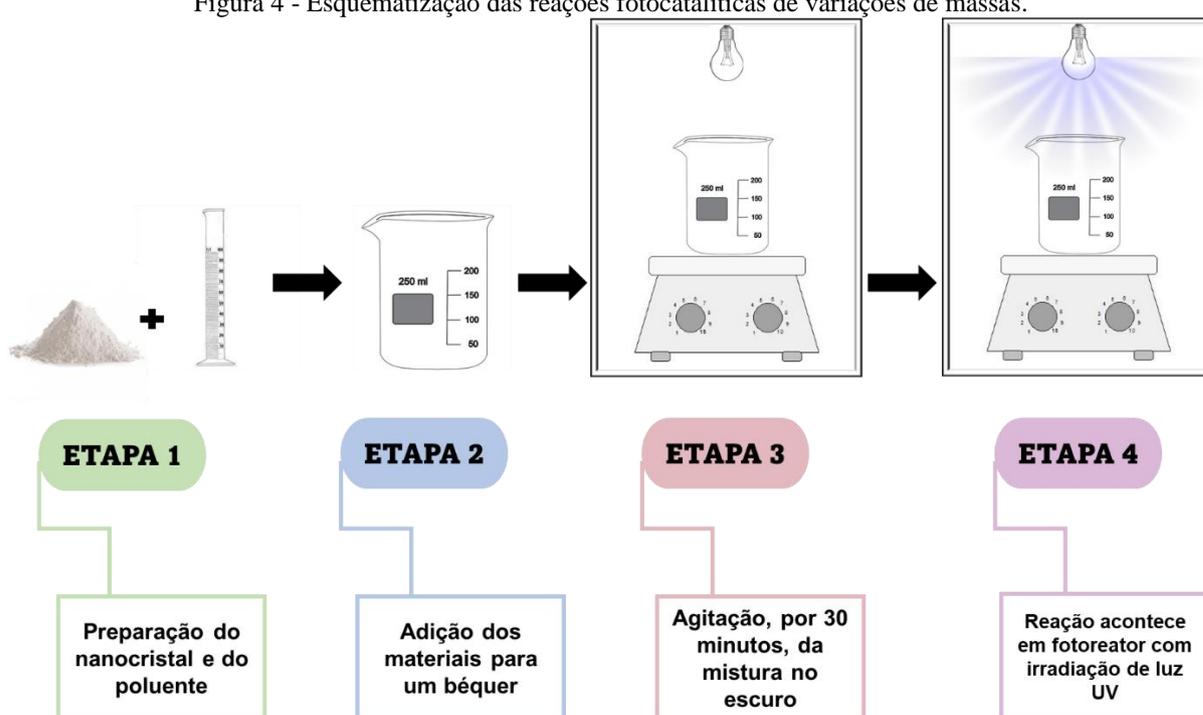


Fonte: Autora (2022)

A curva analítica foi construída a partir de uma solução estoque, utilizando o comprimento de onda de 249 nm, onde o hormônio 17- α -Metiltestosterona absorve a luz. A curva foi utilizada para calcular valores de concentração final, assim, sendo possível avaliar a ação fotocatalítica das nanopartículas e as porcentagens de degradação do poluente, ao fim da reação.

4.2 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA E DA INFLUÊNCIA DE MASSA DO FOTOCATALISADOR

Figura 4 - Esquemática das reações fotocatalíticas de variações de massas.



Fonte: Autora (2022)

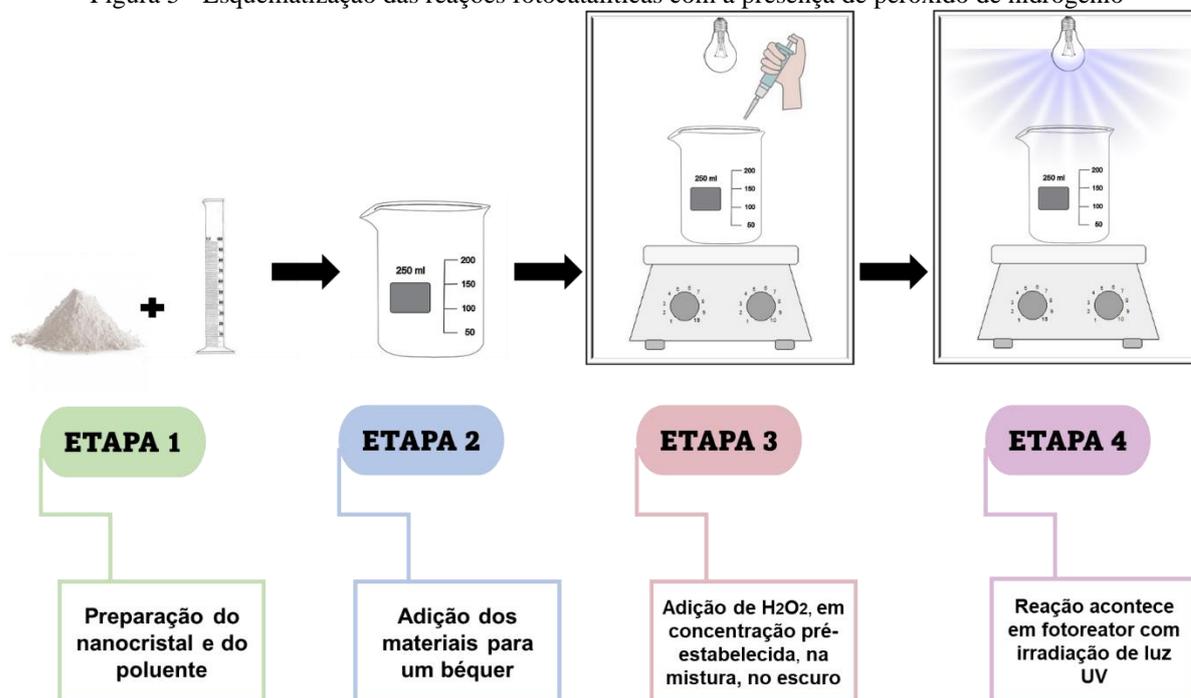
Para o esquema das reações, a Figura 4 demonstra o processo, em que nas etapas 1 e 2 houve a preparação dos materiais a serem utilizados. Na etapa 1 pesou-se a massa da nanopartícula, variando entre 0,01, 0,02 e 0,04 g, e mediu-se o volume da solução do poluente, sendo fixo para todas as reações, em 100 mL. Após a preparação, os materiais foram adicionados em um béquer de 250 mL.

A representação do fotoreator está disposta na Figura 4, nas etapas 3 e 4. O fotoreator utilizado é um sistema fechado, onde contém um agitador magnético e uma lâmpada, que emite irradiação de luz ultravioleta (UV). A etapa 3 avalia as interações fotocatalisador-poluente, essa interação é analisada na reação onde há ausência de irradiação da luz UV (escuro). Assim,

deixou-se a mistura em agitação constante por um tempo de 30 minutos. Na etapa 4 a reação acontece por 90 minutos, com a irradiação da luz UV, durante esse tempo retirou-se alíquotas de 5 mL nos tempos: 0, 5, 10, 15, 20, 30, 60 e 90 minutos. Ao todo realizou-se doze reações.

4.3 ESTUDO DA EFICIÊNCIA NA PRESENÇA DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Figura 5 - Esquematisação das reações fotocatalíticas com a presença de peróxido de hidrogênio



Fonte: Autora (2022)

Para avaliar o efeito catalisador do peróxido de hidrogênio, para cada amostra sintetizada, foram realizados estudos com quatro concentrações de H₂O₂, sendo elas: 0,05, 0,1, 0,5 e 1,0 mmol, totalizando dezesseis reações. O procedimento seguiu o esquema apresentado na Figura 5, utilizando a massa de 0,01 g de nanopartícula para todas essas reações. As etapas 1 e 2 correspondem a preparação do material para realização das reações. Para a etapa 3 a avaliação das interações fotocatalisador-poluente no escuro não se é mais necessária, visto que essa interação foi avaliada no subitem 4.2, assim, o H₂O₂ foi adicionado e em seguida realizada etapa 4.

Fora do fotoreator, para todas as reações executadas nos subitens 4.2 e 4.3, cada alíquota foi levada para centrifugação, com velocidade de 3000 rpm, por 10 minutos. O sobrenadante foi retirado e analisado em Espectrofotômetro (UV-VIS).

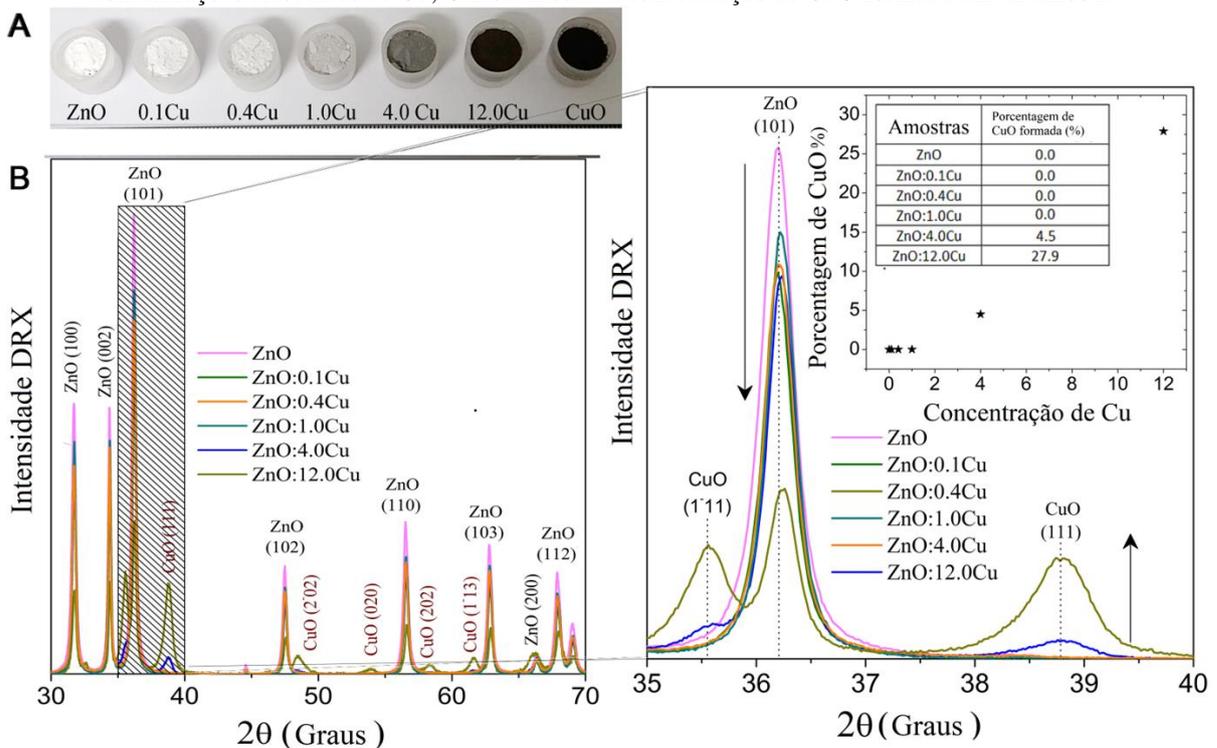
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÕES

5.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As propriedades estruturais das nanopartículas de ZnO puro e dopado com Cu foram investigadas utilizando difração de Raios-X (DRX) (Figura 6). A Figura 6A ilustra a mudança de cor nas amostras em pó com dopagem de Cu com o aumento da concentração. Os difratogramas das amostras de ZnOCu com concentrações crescentes são mostrados na Figura 6B, em que se observou que a amostra de ZnO, possui picos estreitos confirmando a alta cristalinidade da amostra, e os picos de difração de Bragg são característicos de wurtzita ZnO hexagonal (JCPDS-no: 36-1451). O tamanho de cristalito de ZnO foi obtido usando a equação de Scherrer, sendo 20 nm, confirmando a formação de nanocristais.

Figura 6 - A. Foto das amostras de pó com o aumento da concentração de Cu; B. DRX das amostras de ZnO com concentrações crescentes de Cu; O inset mostra a concentração de CuO formada em tal amostra.



Nas amostras com concentração ZnO:4Cu (com 4,5% de CuO NC) e ZnO:12Cu (com 27,9% de CuO NC), observa-se picos de difração característicos de CuO, que aumentam de intensidade com o aumento da concentração de Cu. Os picos observados para altas concentrações de Cu correspondem ao CuO monofásico com estrutura monoclinica (JCPDS-nº: 05-0661).

Para concentrações abaixo de ZnO:1Cu, observa-se um deslocamento do pico de difração principal do ZnO, indicando a incorporação substitucional de íons Cu^{2+} por íons Zn^{2+} na estrutura cristalina do ZnO. Além disso, não foram observados picos adicionais correspondentes à formação de CuO, indicando que não houve formação significativa de CuO a ser detectada nos difratogramas. Esse resultado demonstra a formação de apenas nanocristais de ZnO dopados com Cu para as amostras com concentrações de 0,1 Cu; 0,4 Cu; 1 Cu. Já a presença dos picos de difração adicionais do CuO confirmam a formação de nanocompositos formados por ZnO dopados com Cu mais nanocristais de CuO para as amostras de concentrações de 4 e 12 Cu). O inset na Figura 6B mostra a concentração de CuO formada em tal amostra.

5.2 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

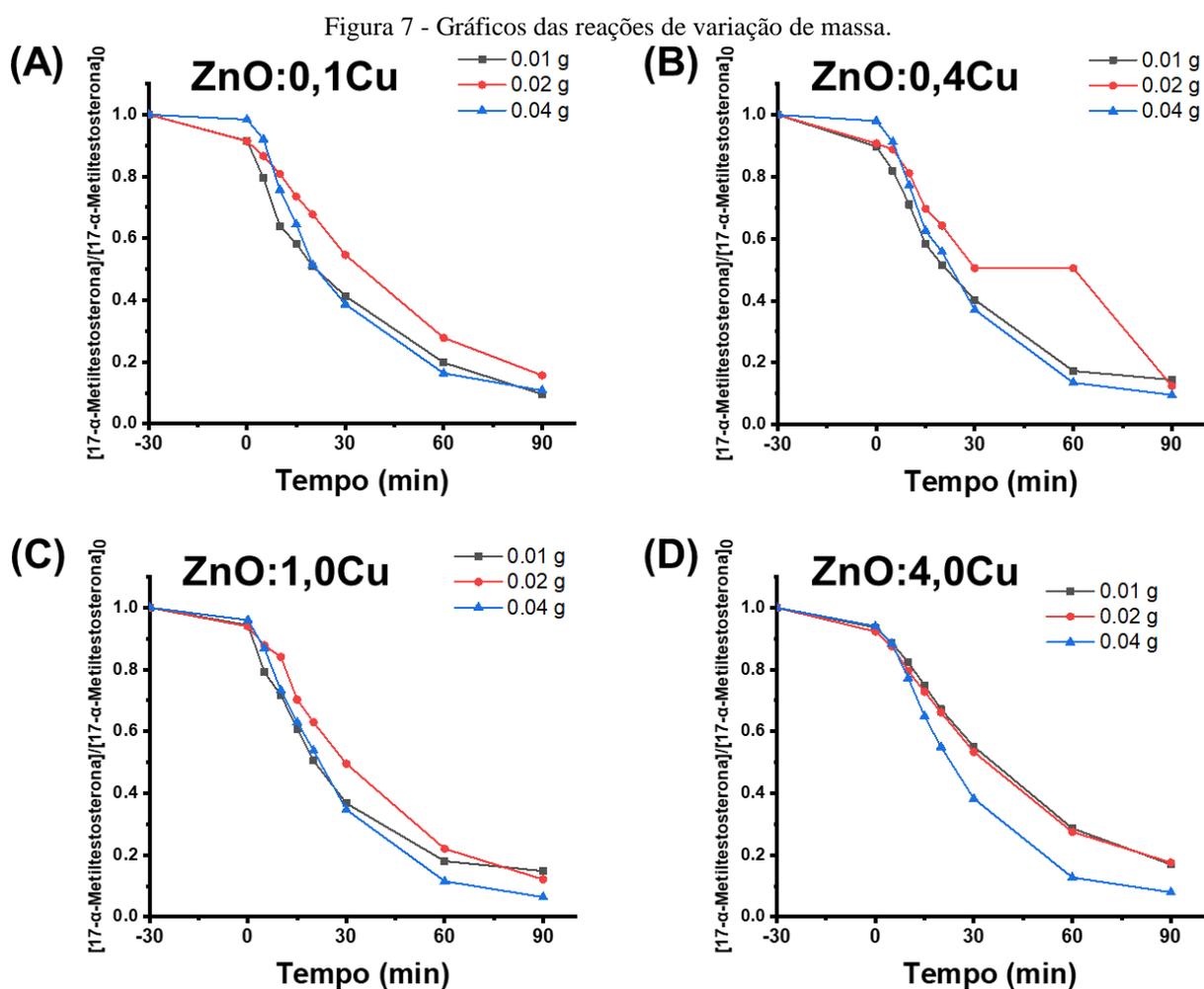
A avaliação da atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados na degradação do 17- α -Metiltestosterona, foram realizadas sob irradiação de luz UV em temperatura ambiente. Alguns aspectos importantes que influenciam o processo fotocatalítico foram avaliados nesse estudo, como massa, composição do catalisador e concentração de peróxido de hidrogênio. Os ensaios foram realizados para os quatro materiais sintetizados.

5.2.1 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE MASSA DE FOTOCATALISADOR

A Figura 7 mostra as taxas de degradação fotocatalítica do 17- α -Metiltestosterona em função do tempo. Para esses ensaios foram avaliados a massa (0,01, 0,02 e 0,04 g), a composição do fotocatalisador ((A): ZnO:0,1Cu, (B): ZnO:0,4Cu, (C): ZnO:1,0Cu e (D): ZnO:4,0Cu) e a interação fotocatalisador-poluinte no escuro, representada na abcissa <0.

Um dos parâmetros mais importantes na avaliação da eficiência do processo de fotodegradação é a quantidade de fotocatalisador utilizada em solução, pois embora a velocidade da reação, em geral, seja diretamente proporcional a massa do catalisador, acima de

uma determinada dosagem a velocidade de reação atinge um limite e torna-se independente. O comportamento observado, indica que um excesso de fotocatalisador foi utilizado nesses ensaios. Pois, quando presente em altas concentrações, esses materiais podem se agregar, reduzindo a área de interface com o substrato, causando decréscimo no número de sítios ativos. Ou seja, um efeito ‘protetor’ é criado por meio das partículas em suspensão na solução, impedindo assim que a irradiação da luz UV penetre no substrato, assim explicando o fato de que, com uma maior massa, a eficiência do fotocatalisador não aumenta. (SUAVE, 2013).



Fonte: Autora (2022)

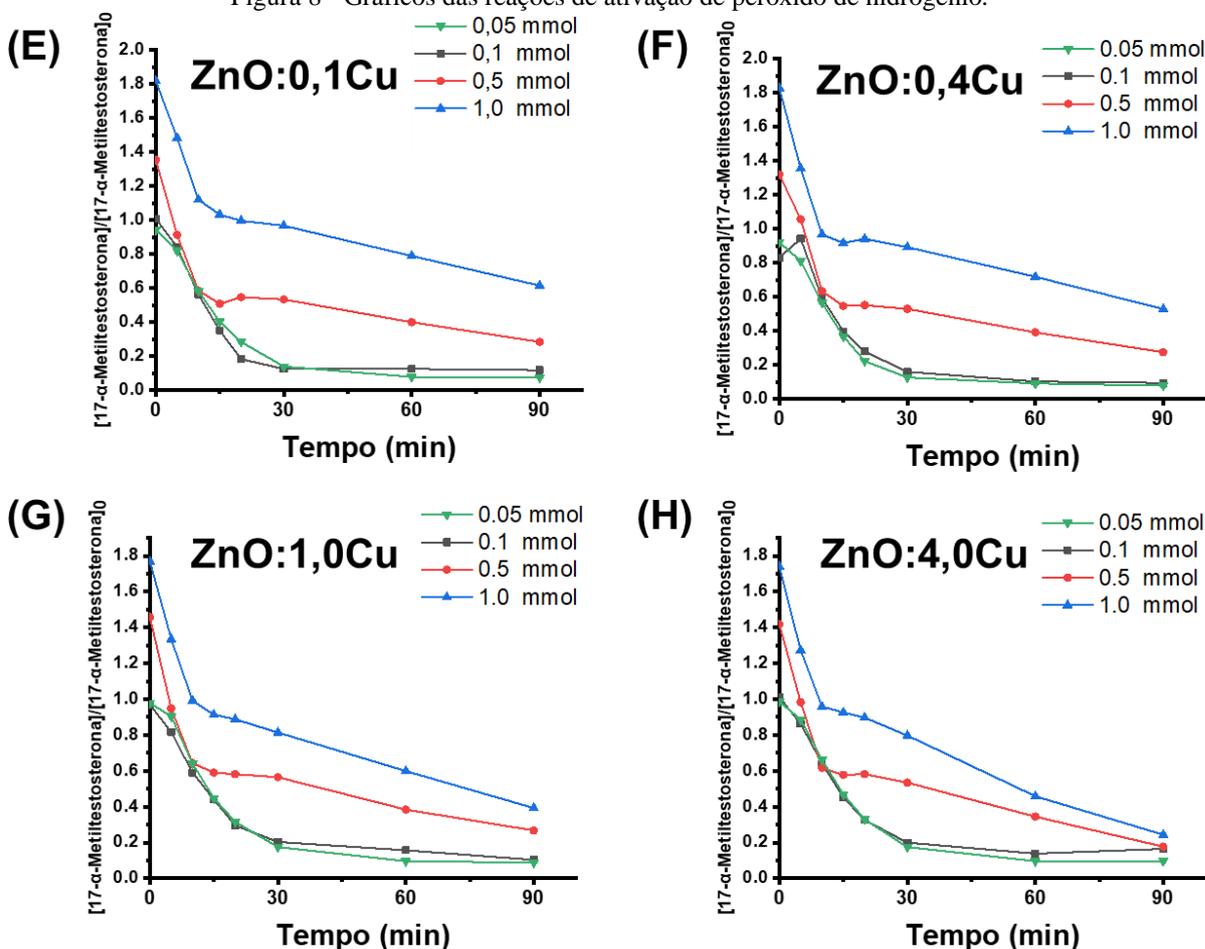
Neste sentido, ensaios de variação da massa realizados e apresentados na Figura 7A mostram pouca influência dessa variável na eficiência do processo, sendo alcançados 90,46%, 84,35% e 89,24% de degradação do 17- α -Metilttestosterona para as massas 0,01, 0,02 e 0,04 g, respectivamente. A baixa influência desse parâmetro também foi observada para as outras composições dos fotocatalisadores avaliados (Figura 7B, C e D). Através dos resultados pôde-

se observar também que o 17- α -Metiltestosterona mantém-se bastante estável no escuro, sendo significativamente degradado apenas na presença de radiação. Esse comportamento foi observado em todas as condições estudadas, independentemente da composição e da massa do fotocatalisador utilizado, evidenciando alta atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados.

5.3 ESTUDO DA EFICIÊNCIA NA PRESENÇA DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

A Figura 8 mostra as taxas de degradação fotocatalítica do 17- α -Metiltestosterona em função do tempo. Para esses ensaios foram avaliados a composição do fotocatalisador ((E) ZnO:0,1Cu, (F) ZnO:0,4Cu, (G) ZnO:1,0Cu e (H) ZnO:4,0Cu) com adição de diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio (0,05, 0,1, 0,5 e 1,0 mmol).

Figura 8 - Gráficos das reações de ativação de peróxido de hidrogênio.



Fonte: Autora (2022)

Através dos resultados pôde-se observar que o 17- α -Metiltestosterona apresentou um comportamento não esperado, um aumento da concentração de 17- α -Metiltestosterona no início da reação, em 0,5 mmol e 1,0 mmol de H₂O₂, esse comportamento não está associado a um aumento de concentração do poluente, mas sim ao fato de que o peróxido de hidrogênio e o poluente utilizado absorvem luz em comprimentos de onda próximos, 240 e 249 nm, respectivamente.

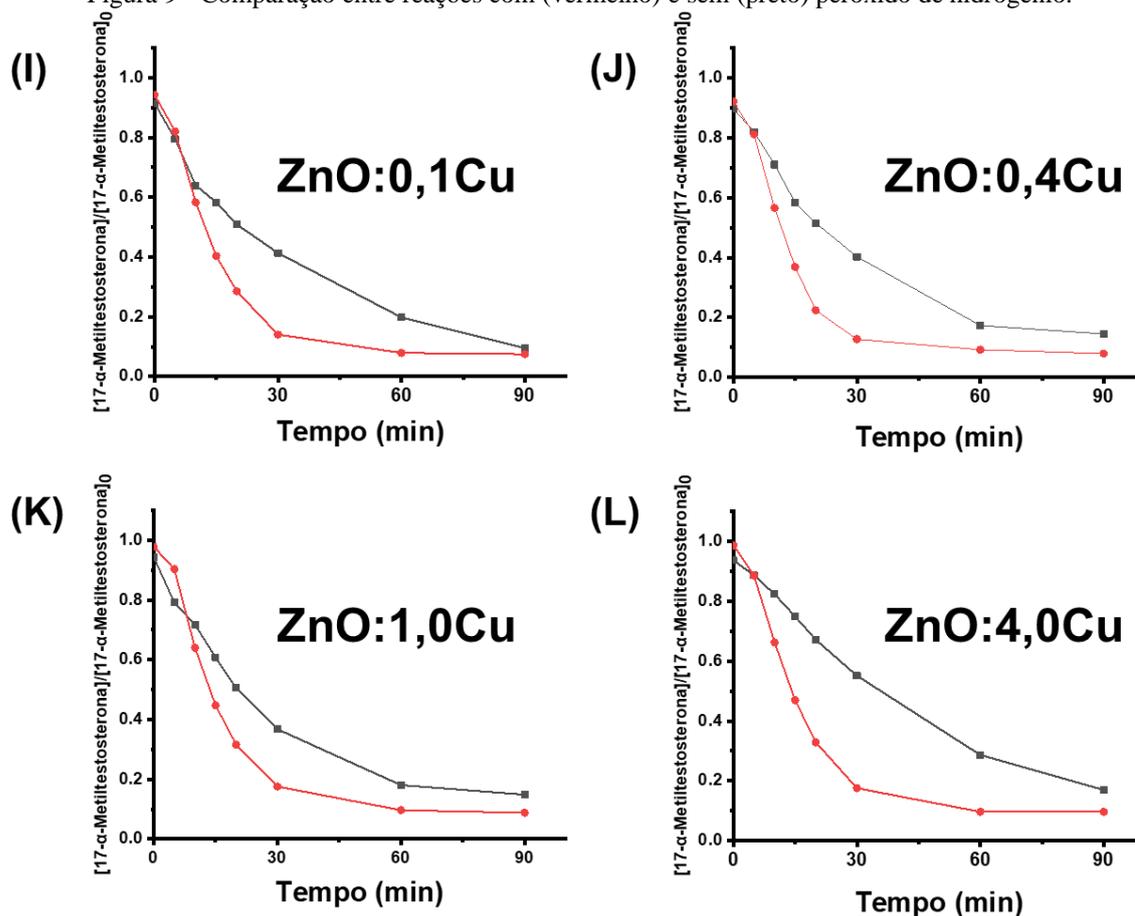
A influência da concentração de peróxido foi avaliada e os resultados apresentados na Figura 8E indicam que certa contribuição desse parâmetro para eficiência do processo depende da concentração de H₂O₂, sendo obtidos percentuais de 92,54%, 88,11%, 71,54% e 38,42% para 0,05, 0,1, 0,5 e 1,0 mmol, respectivamente. Comportamento semelhante também foi observado para as outras composições dos fotocatalisadores avaliados (Figura 8F, G e H). Para as reações de ativação de H₂O₂ podemos notar que não se tem um resultado condizente com o esperado, uma vez que, quanto maior a concentração de peróxido de hidrogênio, a reação fotocatalítica se torna menos eficiente. Esse comportamento indica que em concentrações maiores que 0,1 mmol pode haver um excesso de H₂O₂ no sistema e, nesses casos, reações paralelas, captura de HO• e produção de radicais menos reativos que o radicais hidroxilas, como mostra a Equação 5, são favorecidas e a eficiência do processo é reduzida. (RAMESH et al., 2017)



5.4 ESTUDO COMPARATIVO

Dentre as reações de variação de massa as que se mostraram mais eficientes, em nível de consumo de materiais e resultados, em conjunto, utilizaram 0,01 g de nanopartícula. E, para as reações com adição de H₂O₂ as variações mais eficientes utilizaram concentrações de 0,05 e 0,1 mmol de H₂O₂, com isso, para construção dos gráficos comparativos, utilizou-se a reação com 0,05 mmol de H₂O₂, que, por sua vez, fez uso de menos reagente Na Figura 9 temos os gráficos para as seguintes nanopartículas: (I) ZnO:0,1Cu, (J) ZnO:0,4Cu, (K) ZnO:1,0Cu e (L) ZnO:4,0Cu.

Figura 9 - Comparação entre reações com (vermelho) e sem (preto) peróxido de hidrogênio.



Fonte: Autora (2022)

Em todos os gráficos vê-se que a cinética da reação acontece de forma mais rápida para as reações com adição de H₂O₂, em vermelho, que as reações sem adição, em preto. Com a adição de H₂O₂ pôde-se observar que em 30 minutos de reação a degradação do hormônio já atinge um resultado satisfatório. Na Figura 9I tem-se uma redução de 85,98%, em 30 minutos, enquanto aos 90 minutos esse percentual vai para 92,54%, uma diferença de apenas 6,56% para um intervalo de 1 hora de reação.

Avaliando o efeito da dopagem nas nanopartículas, os gráficos representados nas Figuras 3 e 4 apresentem uma similaridade das reações, mesmo com concentrações mais altas de dopagem de cobre os resultados obtidos não apresentam uma diferença significativa. Esse efeito deve-se, possivelmente, ao fato da redução da cristalinidade mostrado na Figura 3, uma vez que quanto menor a cristalinidade, menor a ação fotocatalítica do material.

Levando em consideração que acontece uma semelhança para os quatro materiais, pode-se levar em conta que a reação com menor dopagem de cobre, massa e concentração de H₂O₂ mostrou que além de um resultado com alta eficiência, se reproduzido em larga escala, será um

método com menor custo associado. Com a Tabela 5 podemos analisar os resultados para as reações demonstradas na Figura 9, assim, comprovando que as reações em presença de peróxido de oxigênio, além de serem mais rápidas, possuem um teor de degradação maior, sob o poluente.

Tabela 5 - Resultados, em termos de porcentagem, das reações descritas na Figura 9

Nanopartícula	Degradação do Poluente, Sem Adição de H₂O₂ (%)	Degradação do Poluente, Com Adição de H₂O₂ (%)
ZnO:0,1Cu	90,46%	92,54%
ZnO:0,4Cu	85,51%	92,12%
ZnO:1,0Cu	85,15%	91,24%
ZnO:4,0Cu	83,04%	90,36%

Fonte: Autora (2022)

6 CONCLUSÃO

Diante dos resultados obtidos, é possível notar que uma dopagem mais alta de cobre não resultou em uma eficiência maior. Essa mesma premissa vale para as reações onde foram analisadas variações de massa e de concentração de peróxido de oxigênio. Dentre as vinte e oito reações executadas, a que se sobressai, não apenas em números, nos resultados, mas também em termos de custo-benefício para o método empregado, utiliza os parâmetros de 0,01 g de massa de ZnO:0,1Cu com adição de 0,05 mmol de H₂O₂ sob influência de irradiação de luz UV, onde obteve-se um percentual de 92,54% de degradação do poluente ao fim da reação. Assim, podemos afirmar que os óxidos de zinco, dopados com cobre, utilizados nesse trabalho, possuem não só ação fotocatalítica eficiente para o poluente 17- α -Metiltestosterona, como também um custo-benefício, caso o método seja reproduzido em larga escala.

REFERÊNCIAS

AL-SABAHI, J. et al. Efficient visible light photocatalysis of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) in aqueous solutions using supported zinc oxide nanorods. *PLoS ONE* 12(12): e0189276, 2017.

AMETA, S.; AMETA, R. *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment*. Academic Press, 2018.

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

ARAGAW, S. G. Green synthesis of p-Co₃O₄/n-ZnO composite catalyst with *Eichhornia Crassipes* plant extract mediated for methylene blue degradation under visible light irradiation. *Materials Research Express*, 2020.

ARÉVALO-PÉREZ, J. C. et al. Photodegradation of 17 α -methyltestosterone using TiO₂-Gd³⁺ and TiO₂-Sm³⁺ photocatalysts and simulated solar radiation as an activation source. *Chemosphere*, v. 249, p. 126497, jun. 2020.

AZIZ, H. A.; AMR, S. S. A. *Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Water and Wastewater Treatment*. Engineering Science Reference - IGI Global, 2019.

BARRIOS J.A. et al. Electrooxidation treatment for removal of emerging pollutants in wastewater sludge. *Fuel*, v. 149, p.26-33, 2015.

BOLONG, N. et al. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, v.239, p.229-246, 2009.

BOMBARDELLI, R. A.; HAYASHI, C. Masculinização de larvas de tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) a partir de banhos de imersão com 17-a-metiltestosterona. *Revista Brasileira de Zootecnia, Viçosa*, v.34, n. 2, 2005.

CARVALHO, L. B. et al. Complexes between methyltestosterone and β -cyclodextrin for application in aquaculture production. *Carbohydrate Polymers*, v. 179, p. 386-393. Elsevier BV, Jan. 2018.

CHEN, H. et al. Photocatalytic degradation of commercial methyl parathion in aqueous suspension containing La-doped TiO₂ nanoparticles. *Environmental Technology*, v. 32, n. 13, p. 1515-1522, out. 2011.

DEBLONDE, T. et al. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International journal of hygiene and environmental health*, v.214, ed.6, p. 442–448, 2011.

DRUMMOND, C. D. Níveis de 17a-metiltestosterona em diferentes temperaturas na

inversão sexual de tilápias *Oreochromis niloticus*. 2007. 90 p. Tese (Doutorado em Zootecnia) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

FERREIRA, T. L. B. et al. Effects of MnO₂/In₂O₃ thin films on photocatalytic degradation 17 alpha-ethynylestradiol and methylene blue in water. *Journal Of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 29, n. 14, p. 12278-12287, 23 may 2018.

GIL, A. et al. Applications of Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Drinking Water Treatment. *The Handbook Of Environmental Chemistry*. Springer International Publishing, 2019.

LISE, M. L. Z. et al. O abuso de esteróides anabólico-androgênicos em atletismo. *Revista da Associação Médica Brasileira*. São Paulo, v. 45, n. 4, p. 364-370, set/out, 1999.

MALEKI, A. et al. The photocatalytic removal of diazinon from aqueous solutions using tungsten oxide doped zinc oxide nanoparticles immobilized on glass substrate. *Journal Of Molecular Liquids*, v. 297, p. 111918, jan. 2020.

PEREIRA, W.S., FREIRE, R. S. Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. *Química Nova*, v.28, n.1, p.130-136, 2005.

PUBCHEM. Methyltestosterone. Bethesda, 2022. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6010>>. Acesso em: 01 Jul. 2022.

RAMESH, K et al. Removal of colour and Chemical oxygen demand from textile effluente by Fenton oxidation method. *Science, Current Scient*, v.113, 2017.

SILLANPÄÄ, M. Advanced Oxidation Processes. *Advanced Water Treatment*. Elsevier, 2020.

SILVA, R. Z. C. et al. Masculinization protocol for Nile tilapia (*O. niloticus*) in Biofloc technology using 17- α -methyltestosterone in the diet. *Aquaculture*, v. 547, p. 737470, Elsevier BV. January, 2022.

SOARES, T. Avaliação da eficiência de tratamentos com radiação UV e UV/H₂O₂ na degradação de micropoluentes orgânicos. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Universidade de Stuttgart - Alemanha, 2011.

SOLTANI-NEZHAD, F. et al. Tayebbeh. Synthesis of Fe₃O₄/CdS–ZnS nanostructure and its application for photocatalytic degradation of chlorpyrifos pesticide and brilliant green dye from aqueous solutions. *Ecotoxicology And Environmental Safety*, v. 189, p. 109886, fev. 2020.

SORNALINGAM, K. et al. Photocatalysis of estrone in water and wastewater:

comparison between Au-TiO₂ nanocomposite and TiO₂, and degradation by-products. *Science Of The Total Environment*, v. 610-611, p. 521-530, jan. 2018.

SUAVE, J. Degradação Fotocatalítica Heterogênea de Polivinilpirrolidona dissolvida em água. Tese (Doutorado) em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

VAZ JÚNIOR, S. *Analytical Chemistry Applied to Emerging Pollutants*. Springer International Publishing, 2018.

WANG, B. et al. Sorption of arsenic onto Ni/Fe layered double hydroxide (LDH) biochar composites. *RSC Advances*, v.6, p. 17792-17799, 2016.

WU, C. et al. Detection of pharmaceuticals and personal care products in agricultural soils receiving biosolids application. *Clean-Soil, Air, Water*, v.38, p.230–237, 2010.

ZHOU, et al. Anatase TiO₂ Nanospindle/Activated Carbon (AC) Composite Photocatalysts with Enhanced Activity in Removal of Organic Contaminant. *International Journal of Photoenergy*, 2012.

ZHU, X. et al. Photocatalytic degradation of tetracycline in aqueous solution by nanosized TiO₂. *Chemosphere*, v. 92, n. 8, p. 925-932, ago. 2013.