

## Degradação de Paracetamol e Propranolol usando fotoreator LED: Combinação de processos fotocatalíticos

Raissa Aguiar de Freitas<sup>1</sup>; Grazielle Elisandra do Nascimento<sup>2</sup>; Marina Nunes dos Santos Silva<sup>1</sup>; Giovanna Amaral Jorge Correia Guedes<sup>1</sup>; Marta Maria Menezes Bezerra Duarte<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal de Pernambuco, Av. dos Economistas-Cidade Universitária, Recife/PE, \*marta.duarte@ufpe.br.

### Resumo/Abstract

**RESUMO** - O aumento da demanda por água tem impulsionado o desenvolvimento de tecnologias eficazes para seu tratamento e/ou reuso, estimulando o crescimento de estudos na área. Entre os processos investigados, destacam-se o foto-Fenton e a fotocatálise heterogênea, especialmente pela eficiência na degradação de compostos orgânicos persistentes. Desta forma, a presente trabalho avaliou a degradação dos fármacos paracetamol e propranolol, em mistura binária, por meio da aplicação combinada dos processos foto-Fenton e fotocatálise heterogênea empregando dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) suportado em tecido-não tecido (TNT), sob irradiação com luz LED. Os resultados indicaram que o tratamento utilizando os processos combinados foi eficaz, com 94 e 86% de gradação para os  $\lambda_c$  de 228 e 279 nm, respectivamente em 120 min. Os dados experimentais dos compostos que absorvem em  $\lambda_c$  de 228 ajustaram ao modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood modificado e os do  $\lambda_c$  279 nm ao modelo empírico modificado da “curva logística” implementada no OriginLab 7.5. Nos ensaios toxicológicos, observou-se sensibilidade à solução tratada e a amostras contendo apenas ferro, sugerindo que o efeito pode estar relacionado a sua presença.  
**Palavras-chave:** Fármacos, Fotocatálise heterogênea, Foto-Fenton, Tratamento de efluentes.

**ABSTRACT** – The increase in demand for water has driven the development of effective technologies for its treatment and/or reuse, stimulating the growth of studies in the area. Among the processes investigated, photo-Fenton and heterogeneous photocatalysis stand out, especially for their efficiency in the degradation of persistent organic compounds. Thus, the present work evaluated the degradation of the drugs paracetamol and propranolol, in binary mixture, through the combined application of the photo-Fenton and heterogeneous photocatalysis processes using titanium dioxide ( $TiO_2$ ) supported in tissue-non-woven (TNT), under irradiation with LED light. The results indicated that the treatment using the combined processes was effective, with 94 and 86% gradation for the  $\lambda_c$  of 228 and 279 nm, respectively in 120 min. The experimental data for compounds absorbing at  $\lambda_c$  228 nm fit the modified Langmuir-Hinshelwood kinetic model and those at  $\lambda_c$  279 nm fit the modified empirical “logistic curve” model implemented in OriginLab 7.5. In toxicological assays, sensitivity to the treated solution and to samples containing only iron was observed, suggesting that the effect may be related to its presence.

**Keywords:** Drugs, Heterogeneous photocatalysis, Photo-Fenton, Effluent treatment.

### Introdução

Inúmeras tecnologias são empregadas nas estações de tratamentos convencionais de efluentes e de águas. Contudo, poluentes recalcitrantes, como pesticidas, produtos de higiene e principalmente fármacos, apresentam resistência parcial ou total a esses processos de tratamento. Como resultado, esses contaminantes são liberados nas águas superficiais, comprometendo sua qualidade (1).

Apesar de suas baixas concentrações, à exposição crônica a esses poluentes podem induzir efeitos cancerígenos e mutagênicos em organismos aquáticos e na saúde humana (2). Portanto, torna-se essencial a implementação de tratamentos terciários eficazes, que assegurem a reutilização da água tratada ou sua reintegração ao meio ambiente.

Entre as tecnologias de tratamento terciário, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA), que geram radicais livres, especialmente o radical hidroxila ( $\cdot OH$ ), por meio de reações fotocatalisadas ou quimicamente catalisadas. Esses processos são capazes de degradar poluentes orgânicos, resultando em produtos secundários ou na completa mineralização, gerando  $CO_2$ , sais inorgânicos e água. Dentre os POA, sobressai-se os processos foto-Fenton e a fotocatálise heterogênea (3).

O foto-Fenton degrada poluentes com aplicação de  $H_2O_2$ , íons ferrosos e radiação UV, que regenera os  $Fe^{2+}$  e mantém a produção de  $\cdot OH$ . Para aprimorar esse processo, catalisadores sólidos como  $TiO_2$ ,  $CdS$  e  $ZnO$ , utilizados na fotocatálise heterogênea, têm sido incorporados ao foto-Fenton convencional. Tal combinação oferece um ciclo

redox alternativo e amplia a faixa de absorção de luz, aumentando a eficiência do sistema (4-5).

O TiO<sub>2</sub> é o catalisador mais utilizado na fotocatálise, devido as suas propriedades como: baixo custo, estabilidade química em ampla faixa de pH, facilidade de fixação em sólidos e ausência de toxicidade (6). No entanto, o uso do TiO<sub>2</sub> em suspensão é desafiador devido à necessidade de separá-lo dos produtos. Fixá-lo em um suporte sólido elimina essa etapa, tornando o processo mais prático (7).

Um suporte promissor é o tecido-não tecido (TNT), feito de fibras e polipropileno. Ele se destaca pelo baixo custo e alta porosidade, facilitando a impregnação de substâncias ativas e ampliando suas aplicações (8).

Além disso, a combinação dos dois processos possibilita a substituição da luz UV que embora seja eficaz, seu uso envolve alto consumo energético e riscos à saúde. Por isso, lâmpadas de diodos emissores de luz (LEDs) surgem como alternativa sustentável, com menor impacto ambiental e energético (9).

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho da combinação dos processos foto-Fenton e da fotocatálise heterogênea, utilizando TiO<sub>2</sub> suportado em tecido-não tecido (TNT) em um fotoreator LED, no processo de degradação dos fármacos paracetamol e propranolol em uma mistura binária.

## Experimental

### Soluções de trabalho e reagentes

Os princípios ativos dos fármacos paracetamol (lote: 18J24-B002-040227) e propranolol (lote: 18f03-b0008-050621) foram utilizados na preparação da solução de trabalho, composta pela mistura dos fármacos na concentração de 10 mg·L<sup>-1</sup> cada. Os fármacos foram quantificados em curva analítica (1 a 15 mg·L<sup>-1</sup>) nos comprimentos de onda característicos ( $\lambda_c$ ) da mistura dos fármacos em espectrofotômetro de ultravioleta-visível (UV/Vis) da marca Thermoscientific, modelo Genesys 10S. Durante a análise da mistura, observou-se a sobreposição dos  $\lambda_{máx}$  dos diferentes fármacos, com a detecção nos comprimentos de onda de 228 nm e 279 nm. Desta forma, nesse estudo optou-se pelo monitoramento dos compostos que absorvem nesses comprimentos, visto a impossibilidade de quantificação individual de cada fármaco em mistura. As curvas foram previamente avaliadas conforme o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (11).

Outros reagentes utilizados nos ensaios foram: sulfato ferroso hepta-hidratado (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, FMaia) como fonte de ferro, peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 35% v/v, Éxodo Científica), dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub> P25, Aerioxide) usado como catalisador, ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,2 mol·L<sup>-1</sup>, Merck) e hidróxido de sódio (NaOH, 0,2 mol·L<sup>-1</sup>, Merck) para ajuste do pH das soluções, com auxílio de um pHmetro

(Quimis, Q400AS). O ácido perclórico (HClO<sub>4</sub>, 70-72%, Merck) foi utilizado para ajuste do pH da solução do TiO<sub>2</sub>.

### Suporte do TiO<sub>2</sub> no TNT

Os TNT foram utilizados na forma de cilindro (altura: 3 cm e diâmetro: 4 cm). Foi preparada a solução do TiO<sub>2</sub> (50 g·L<sup>-1</sup>) e o pH foi ajustado para 2,5 com HClO<sub>4</sub>, e exposta ao ultrassom (Ultronique, Q5.9/37A, 35 Hz) por cerca de 30 min. O ciclo de imersão, secagem e pesagem foi repetido até que cada suporte fosse impregnado com cerca de 100 mg de TiO<sub>2</sub>, conforme Santana *et al.* (12). Para a confirmação se o TiO<sub>2</sub> foi suportado no TNT, foi avaliada a reprodutibilidade do método de recobrimento. Para isso, foram calculados a média e a dispersão dos dados para 6 amostras de TNT, bem como foi avaliado se o TiO<sub>2</sub> lixiviava para a solução durante a sua aplicação.

### Emprego do POA TiO<sub>2</sub><sup>sup</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> e definição das condições operacionais

Os experimentos de degradação foram realizados empregando o POA TiO<sub>2</sub><sup>sup</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>, em condições previamente avaliada. Foi utilizada uma concentração de peróxido de hidrogênio ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]) de 60 mg·L<sup>-1</sup>, uma concentração de ferro ([Fe]) de 1 mg·L<sup>-1</sup>. Além disso, foi utilizado a massa de dióxido de titânio (m<sub>TiO2</sub>) de 100 mg suportado no TNT. Os ensaios foram realizados por 60 min, com 50 mL da mistura (10 mg·L<sup>-1</sup> de cada fármaco). O pH da solução foi ajustado para 3,5 com o auxílio do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2 mol·L<sup>-1</sup>). Os ensaios foram realizados em duplicata e a eficiência do processo foi analisada por meio do percentual (%) de degradação e por monitoramento da varredura espectral. Em seguida, a partir dos resultados obtidos, foram realizados estudos variando-se a [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] em 50, 60, 80 e 100 mg·L<sup>-1</sup>.

O fotoreator LED utilizado é composto por uma caixa de madeira, equipado com seis lâmpadas LED de potência 10 W cada, dispostas em paralelo na parte interna da tampa, revestido internamente com papel alumínio (10). A emissão de fôtons, mensurada utilizando um radiômetro (Empórionet), foi de 5,42 x 10<sup>6</sup> µW.cm<sup>-2</sup> na faixa visível e de 42 µW.cm<sup>-2</sup> na faixa UV-A/UV-B.

### Cinética de degradação

Depois de serem determinadas as condições operacionais, foi avaliada a evolução cinética da degradação dos compostos, no intervalo de tempo de 10 a 180 min. Os experimentos foram realizados em duplicata e a eficiência dos processos combinados foi avaliada a partir do % de degradação e por meio dos espectros obtidos. Ao final do estudo cinético, também foi determinada a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual. Os dados experimentais foram avaliados para o modelo cinético de proposto por He *et al.* (13).

### Estudos de ecotoxicidade

Os experimentos empregando as sementes de berinjela (*Solanum melongena*) e cenoura (*Zanahoria brasília Irecê*),

foram realizados de acordo com a metodologia empregada por Nascimento *et al.* (10), no qual dez sementes foram colocadas sob papel de filtro que foram dispostos em placas de Petri. Foram adicionadas as sementes 2 mL das soluções antes (pH natural) e após o tratamento (pH 7) corrigido com solução de NaOH (2 mol·L<sup>-1</sup>), por um período de 120 h, a 20 ± 1°C, na ausência de luz. Mesmo procedimento foi feito para o controle negativo usando água destilada e uma solução de ácido bórico 3% como controle positivo. Após o período de incubação, foram identificadas as sementes que germinaram e medido o comprimento das raízes crescidas dessas sementes com ajuda de um paquímetro. Em seguida, foram calculados os índices de germinação (IG) (Equação 1) e de crescimento relativo (ICR) (Equação 2) (14).

$$ICR = \frac{CRA}{CRC} \quad (1)$$

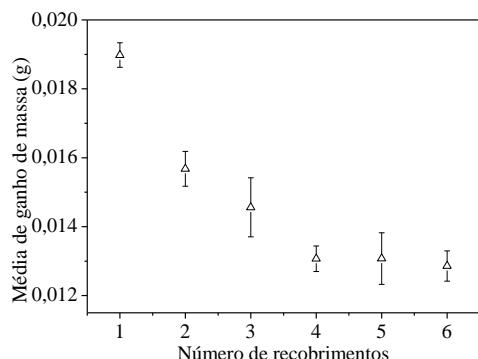
$$IG = ICR * \left( \frac{SGA}{SGC} \right) * 100 \quad (2)$$

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.

## Resultados e Discussão

### Suporte do TiO<sub>2</sub> no TNT

Após procedimento de suporte do TiO<sub>2</sub> no TNT, foi avaliada a reprodutibilidade do método de recobrimento e os resultados estão apresentados na Figura 1.



**Figura 1.** Ganho de massa vs número de recobrimentos para o TNT.

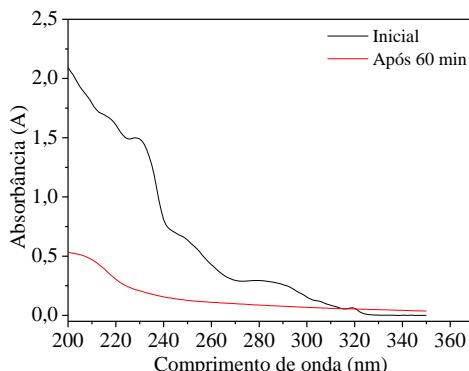
Os resultados da Figura 1 mostram uma boa reprodutibilidade da metodologia de recobrimento do TNT com o TiO<sub>2</sub> uma vez que se verificou uma baixa variação dos valores do ganho de massa em cada cilindro de TNT. Observou-se também um maior ganho de massa no primeiro recobrimento, pois na primeira imersão há uma maior disponibilidade de poros no material. Esse ganho de massa

vai diminuindo até ficar constante devido aos poros do TNT já estarem bastante preenchidos.

Também foi avaliado se o TiO<sub>2</sub> lixiviava para a solução. Para isso, os TNT utilizados foram recolhidos, secos e pesados. Após isso, foi calculada a diferença entre o antes e depois dos experimentos. Esse procedimento foi realizado para 25 amostras de TNT e constatado que a massa lixiviada para as soluções foi em média menor que 5%.

### Emprego do POA TiO<sub>2sup</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> e definição das condições operacionais

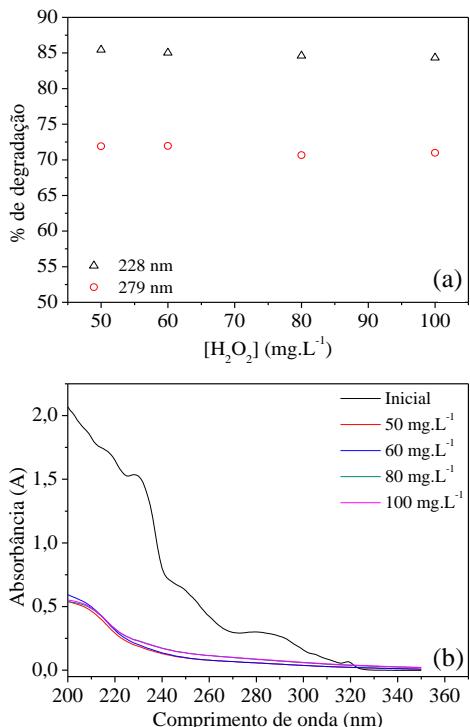
Os espectros de espectrofotometria UV-Vis da mistura binária dos fármacos paracetamol e propranolol antes do tratamento e após 60 min de tratamento combinado TiO<sub>2sup</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> estão apresentados na Figura 2.



**Figura 2.** Varredura espectral via espectrofotometria UV-Vis da mistura binária dos fármacos antes e após o tratamento pelo POA TiO<sub>2sup</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>.

Os espectros da Figura 2 mostram o decaimento dos picos referentes aos λc estudados, comprovando a eficácia do processo TiO<sub>2sup</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>. Foram constatados percentuais de degradação de 85,2% para os compostos que absorvem no λc de 228 nm e de 71,1% no λc de 279 nm. Desta forma, buscando-se ainda melhorar os resultados da degradação, passou-se ao estudo da variação da [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] e os resultados estão apresentados na Figura 3.

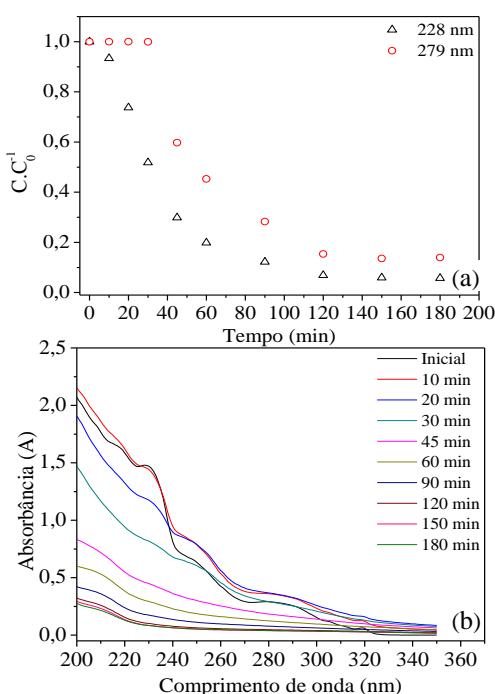
Ao analisar a Figura 3(a) foi observada uma pequena diferença entre os percentuais de degradação. Para os níveis avaliados, os maiores valores de degradação foram empregando as [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] de 50 e 60 mg·L<sup>-1</sup>. Este comportamento também foi constatado pelos espectros obtidos, apresentados na Figura 3(b). Desta forma, foi selecionada a menor [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] para os estudos posteriores, minimizando os gastos com esse reagente. Sendo assim, o estudo cinético foi realizado empregando as condições de [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] de 50 mg·L<sup>-1</sup>, [Fe] = 1 mg·L<sup>-1</sup> e m<sub>TiO2</sub> = 100 mg.



**Figura 3.** Estudo da  $[H_2O_2]$ . (a) – Percentual de degradação e (b) – Varredura espectral.

#### Cinética de degradação

A evolução cinética da degradação da mistura binária paracetamol e propranolol e o acompanhamento espectral ao longo do tempo estão apresentados na Figura 4.

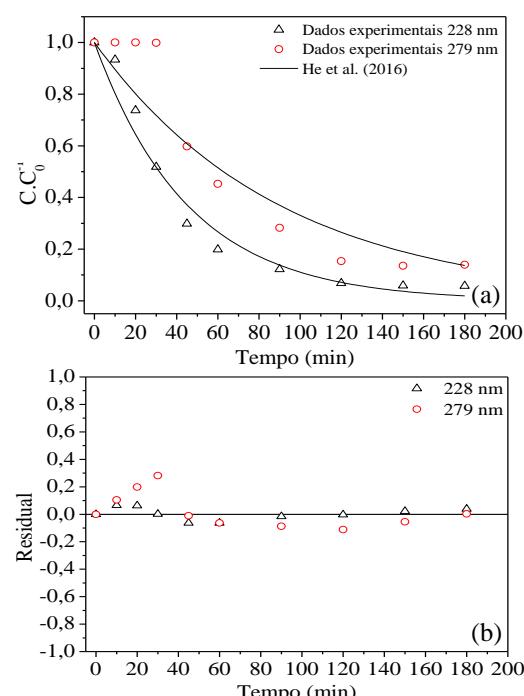


**Figura 4.** Estudo cinético. (a) - Evolução cinética de degradação da mistura binária e (b) – Acompanhamento espectral

De acordo com os resultados da Figura 4(a), foi observado que para o  $\lambda_c$  de 228 nm houve um decaimento rápido nos primeiros 90 min, se estabilizando em 120 min. Para o  $\lambda_c$  de 279 nm não houve degradação nos primeiros 30 min de reação, indicando um estágio de decaimento lento, seguido de um rápido até a estabilização do sistema também em 120 min. Neste tempo, os percentuais de degradação foram de 94 e 86% para os  $\lambda_c$  de 228 e 279 nm, respectivamente.

A partir do acompanhamento dos espectros (Figura 4(b)) foi observada uma redução gradual na amplitude dos picos referentes aos  $\lambda_c$  estudados com o tempo e a partir de 120 min não foi constatada diferença significativa nos espectros. Além disso, não foi identificada a formação de novos picos pela técnica de espectrofotometria UV-Vis, para a faixa de comprimento de onda estudada, indicando assim, a possível não formação de subprodutos de degradação.

Conforme He *et al.* (13), quando o  $TiO_2$  é aplicado como catalisador, a cinética de fotocatálise de compostos orgânicos se ajusta ao modelo de Langmuir-Hinshelwood, que realizando algumas considerações, pode ser simplificado em uma equação cinética de pseudo-primeira ordem. Sendo assim, este modelo foi utilizado para ajuste dos dados experimentais obtidos, e os resultados podem ser visualizados na Figura 5.



**Figura 5.** Estudo cinético. (a) - Ajuste do modelo cinético de He *et al.* (2016) e (b)– Resíduos deixados pelo modelo de He *et al.* ajustados aos dados cinéticos.

Através da Figura 5(a) foi verificado que o modelo cinético de pseudo-primeira ordem simplificado por He e colaboradores representou bem os dados cinéticos experimentais da degradação dos compostos que absorvem no  $\lambda_c$  de 228 nm com alto valor do coeficiente de regressão linear ( $R^2$ ) de 0,97 e baixo valor da soma dos quadrados dos erros (RSS) de 0,038. Para o  $\lambda_c$  de 279 nm não foi observado bom ajuste, uma vez que os valores de  $R^2$  e de RSS foram de 0,89 e 0,156.

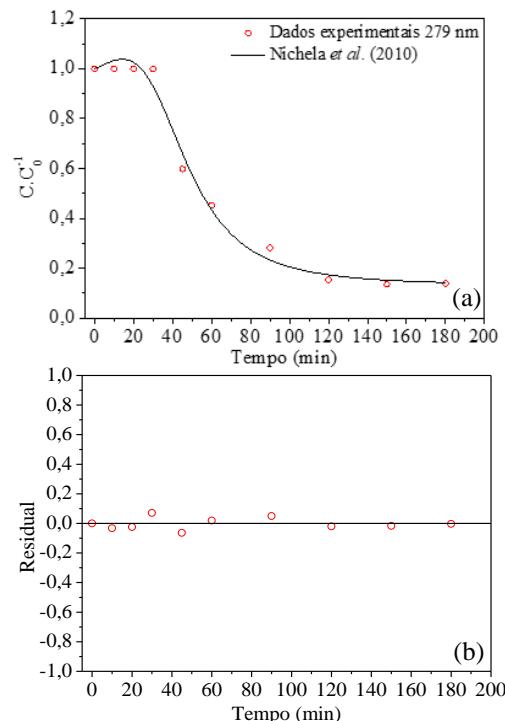
Os valores das constantes cinéticas ( $k$ ) obtidos pelo ajuste do modelo foram  $0,02 \pm 0,001 \text{ min}^{-1}$  para o  $\lambda_c$  de 228 nm e  $0,01 \pm 0,002 \text{ min}^{-1}$  para o  $\lambda_c$  de 279 nm. O maior valor de  $k$  para o  $\lambda_c$  de 228 nm indica uma maior velocidade de degradação, quando comparada ao  $\lambda_c$  de 279 nm, como pode ser visualizado na Figura 5(a). Ao analisar a Figura 5(b) observou-se uma distribuição residual aleatória com baixos valores para o  $\lambda_c$  de 228 nm, indicando um bom ajuste dos dados experimentais aos calculados pelo modelo cinético. Para o  $\lambda_c$  de 279 nm essa distribuição não apresentou valores tão baixos nos primeiros minutos, devido ao não ajuste do modelo empregado.

Como o modelo empregado não foi adequado para representar os dados experimentais obtidos para o  $\lambda_c$  de 279 nm, foi utilizado o modelo proposto por Nichela *et al.* (15). Os autores afirmam que sistemas do tipo Fenton podem resultar em perfis cinéticos nos quais há um estágio de decaimento lento, seguido de um rápido. Desta forma, propuseram uma equação empírica, modificando a curva cinética OriginLab 7.5 (OriginLab Corporation, Northhampton, MA 01060, EUA), para ajustar os perfis de decaimento normalizados. O ajuste e o gráfico residual para os dados experimentais da degradação dos compostos que absorvem no  $\lambda$  de 279 nm estão apresentados na Figura 6.

Pela Figura 6(a) observou-se que o modelo proposto por Nichela *et al.* (15) representou bem os dados experimentais obtidos para o

$\lambda_c$  de 279 nm, com alto valor de  $R^2$  igual a 0,98 e baixo valor de RSS de 0,014, também constatado pela Figura 6(b) que apresentou distribuição residual aleatória com baixos valores. Santos *et al.* (16) também utilizaram este modelo para ajuste dos dados experimentais de degradação dos fármacos cetoprofeno, meloxicam e tenoxicam em mistura aquosa via fotocatálise apresentando valores de  $R^2$  superiores a 0,98.

Os parâmetros do modelo obtidos a partir ajuste foram:  $a$  igual a  $-0,003 \pm 0,0003 \text{ min}^{-1}$  que representa a taxa de oxidação média;  $b$  de  $45,6 \pm 4,8 \text{ min}$  que é o tempo necessário para atingir a metade da concentração inicial (meia-vida aparente);  $c$  igual a  $3,5 \pm 0,8$  que é a inclinação média durante a fase rápida; e  $d$  de  $0,13 \pm 0,04$  que é o valor final do resíduo, estes dois últimos parâmetros não têm dimensões.



**Figura 6.** Estudo cinético ( $\lambda_c$  de 279 nm). (a) - Ajuste do modelo cinético de Nichela *et al.* (2010) e (b) - Resíduos deixados pelo modelo Nichela *et al.* ajustados aos dados cinéticos.

A  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  residual, determinada por meio do método colorimétrico semiquantitativo com tiras de teste MQuant (Merk), foi obtida no final do experimento da cinética de reação (180 min) e o valor foi de  $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Esse resultado evidencia que a estabilização observada no sistema não decorreu devido ao consumo completo do peróxido de hidrogênio, indicando que a limitação da reação está associada a outros fatores, e não à ausência do agente oxidante.

#### Estudos de ecotoxicidade da mistura binária

Nesta etapa foi avaliado se a mistura dos fármacos após ser submetida ao tratamento heterogêneo poderia causar algum tipo de efeito toxicológico a sementes. Os testes de toxicidade foram realizados nas amostras antes e após 120 min de tratamento nas mesmas condições do estudo cinético. Os resultados dos ensaios obtidos para os índices de germinação (IG) e de crescimento radicular (ICR) podem ser observados na Tabela 1, ressaltando-se que não houve germinação das sementes expostas à solução de ácido bórico (controle positivo).

**Tabela 1.** Avaliação da toxicidade empregando sementes

Sementes	<i>Solanum melongena</i>	<i>Zanahoria brasília irecê</i>		
Parâmetros	IG (%)	ICR	IG (%)	ICR
Controle negativo	100,0	1,00	100,0	1,00
Solução antes do tratamento	68,3	0,94	63,6	0,85
Solução de Fe (1 mg·L <sup>-1</sup> )	44,4	0,61	52,3	0,69
Solução após tratamento	55,8	0,78	62,1	0,79

De acordo com os dados apresentados na Tabela 1, para ambas as sementes, o índice de germinação (IG) e crescimento radicular (ICR) da solução após o tratamento foi inferior à solução antes do tratamento. Conforme Young *et al.* (14), não há presença de inibição de crescimento radicular quando (ICR > 0,80).

Porém esse comportamento também foi observado com a solução de ferro, o que indica que a presença do ferro em solução foi a maior responsável pela inibição. Comportamento semelhante foi observado por Ahile *et al.* (17) que avaliaram o efeito toxicológico do tratamento foto-Fenton utilizando quelatos de ferro em sementes de rúcula.

### Conclusões

O emprego da fotocatálise heterogênea combinada com o processo foto-Fenton na degradação do paracetamol e propranolol de soluções de mistura binária mostrou resultados satisfatórios, visto que o tratamento conseguiu remover no mínimo 86% dos fármacos. O uso da radiação emitida pelas lâmpadas LED mostrando uma possível alternativa para a diminuição dos custos do processo.

No estudo toxicológico as sementes apresentaram sensibilidade às soluções tratadas, porém esse efeito pode estar atrelado à presença do ferro na solução, visto que os ensaios submetidos à solução unicamente contendo ferro, apresentaram a mesma inibição.

### Agradecimentos

Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC/CNPQ-UFPE) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - Brasil (CNPq).

### Referências

- Z. Zhang; N. Zhang; M. Zhao; Y. Zhang; W. Yang; B. Liu. R. *J. of Hydrology*. **2025**, 648, 132408.
- P. Zhang; J. Xu; X. Zhang; C. Hou; D. Wu. *Sep. and Pur. Technology*. **2025**, 355, 129544.
- Q. Zhang; D. Zheng; B. Bai; Z. Ma; S. Zong. *Che. Eng. Journal*. **2024**, 500, 157134.
- S. C. A. Durán; H. D. R. Mantilla; M. P. Moya; R. F. P. Nogueira. *J. of Env. Che. Eng.* **2024**, 12, 114401.
- H. Wang; S. Yu; T. Gao; X. Tan; X. Meng; S. Xiao. *J. of All. And Compounds*. **2023**, 960, 170688.
- M. S. Pereira; R. M. Benetti; G. C. B. Souza; F. Elyseu; A. M. Bernardin. *J. Phot. And Phot. A.: Chemistry*. **2024**, 447, 115265.
- W. Thomas; B. Krishnan; D. A. Avellaneda; E. O. G. Sanchez; J. A. A. Marrtinez; S. Shaji. *Appl. Surf. Science*. **2024**, 669, 160575.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 13370:2017 Não tecido – Terminologia. **2024**
- M. L. Duc; P. Bilik; R. Martinek. *Res. In Eng.* **2024**, 23, 102633.
- G. E. Nascimento; M. A. S. Oliveira; R. M. R. Santana; B. G. Ribeiro; D. C. S. Sales; J. M. Rodríguez-Díaz; D. C. Napoleão; M. A. Motta Sobrinho; M. M. M. B. Duarte. *Wat. Sci. & Tech.* **2020**, 81, 2545-2558.
- Inmetro. Orientação sobre validação de métodos analíticos (DOQ-CGCRE-008). **2022**, Revisão 09.
- R. M. Santana; T. C. L. Moura; G. E. Nascimento; L. V. C. Charamba; M. M. M. B. Duarte; D. C. Napoleão. *Elec. J. Envi. Man. Ed. And Technology*. **2019**, 23, 1-11.
- Y. He; N. B. Sutton; H. H. H. Rijnhaarts; A. A. M. Langenhoff. *Appl. Cat. B: Envi.* **2016**, 182, 132-141.
- B. J. Young; N. I. Riera; M. E. Beily; A. P. Bres; D. C. Crespo; A. E. Ronco. *Eco. And Env. Safety*. **2012**, 76, 182-186.
- D. Nichela; M. Haddou; M. F. Benoit; M. T. Maurette; E. Oliveros; F. S. G. Einschлага. *App. Cat. B: Env.* **2010**, 98, 171-179.
- M. M. M. Santos; M. M. Silva; A.L.A. Lucena; D. C. Napoleão; M. M. M. B. Duarte. *Wat., Air, & Soil Pollution*. **2020**, 231.
- J. U. Ahile; R. A. Wuana; A. U. Itodo; R. Sha'ato; J. A. Malvestiti; R. F. Dantas. *J. of Envi. Management*. **2021**, 278.