



ESTUDO DE PARTICULAS DE ZnO PURO E DOPADO COM Ag APLICADO NA DEGRADAÇÃO DA CAFEÍNA: INFLUÊNCIA DO PH

Study of pure and Ag-doped ZnO particles applied in caffeine degradation: influence of PH

Laura Santos Ribas¹, Lariana Negrão Beraldo de Almeida², Giane Gonçalves Lenzi¹

¹Universidade Tecnológica Federal do Paraná — UTFPR, Universidade do Oeste Paulista - UNOESTE, Presidente Prudente - SP.

e-mail: laurasantosribas@gmail.com; beraldolariana@gmail.com; gianeg@utfpr.edu.br

RESUMO - A cafeína quando detectada em água potável bem como em águas superficiais é classificada como um contaminante de preocupação emergente. Esta denominação inclui substâncias nas quais os efeitos aos seres vivos são pouco conhecidos, e não há legislação que apresente limite máximo de descarte. A fotocatalise heterogênea revela-se como uma técnica capaz de degradar compostos orgânicos por meio da formação de intermediários reativos. Alguns dos fatores que influenciam a reação fotocatalítica é o pH, parâmetro este que pode alterar a superfície do catalisador sendo esta mudança favorável ou não para a adsorção das moléculas poluentes e posteriormente a reação fotocatalítica. A presente pesquisa avaliou a influência do pH na degradação fotocatalítica da cafeína utilizando ZnO puro e com 5%Ag como catalisador. Foi possível verificar que, de modo geral, em meio reacional básico a cinética de degradação do poluente foi superior em relação ao meio ácido, contudo para os três diferentes valores de pH, ao final da reação a degradação da cafeína foi acima de 98% para ambos os catalisadores.

Palavras-chave: Fotocatálise Heterogênea; Catalisador; Contaminante Emergente

ABSTRACT – Caffeine, when detected in drinking water and surface water, is classified as a contaminant of emerging concern. This designation includes substances whose effects on living beings are little known, and there is no legislation that sets a maximum discharge limit. Heterogeneous photocatalysis has proven to be a technique capable of degrading organic compounds through the formation of reactive intermediates. Some of the factors that influence the photocatalytic reaction are pH, a parameter that can alter the surface of the catalyst, whether or not this change is favorable for the adsorption of pollutant molecules and subsequent photocatalytic reaction. This research evaluated the influence of pH on the photocatalytic degradation of caffeine using pure ZnO and 5% Ag as a catalyst. It was possible to verify that, in general, in a basic reaction medium the kinetics of degradation of the pollutant were superior in relation to the acidic medium, however, for the three different pH values, at the end of the reaction the degradation of caffeine was above 98% for both catalysts..

Keywords: Heterogeneous Photocatalysis; Catalyst; Emerging Contaminant

INTRODUÇÃO

Cafeína é encontrada em diversas espécies vegetais como em grãos de café, guaraná, cacau, ervas dentre outros. Contudo, quando detectada em águas superficiais e águas para consumo humano é classificada como um poluente de preocupação emergente. Tais compostos compreendem substâncias com características e aplicações diversas podendo ser substâncias já conhecidas e que até então não havia técnicas analíticas para determiná-las no ambiente, bem como inclui aqueles compostos que recentemente foram descobertos e classificados como contaminantes (Arfanis *et al.* 2017; Pitarch *et al.* 2016).

A presença de cafeína na água é uma preocupação crescente, especialmente porque este composto, amplamente consumido e descartado, é encontrado frequentemente em corpos d'água e efluentes tratados. A cafeína é um indicador de poluição antropogênica e pode ter efeitos adversos sobre a fauna aquática, além de representar um desafio para os sistemas de tratamento de água tradicionais. Sua persistência em ambientes aquáticos se deve à sua estrutura química estável e à resistência aos processos de degradação convencionais. Isso levanta questões sobre a eficácia dos tratamentos de água atuais e a necessidade de métodos avançados, como a fotocatalise, para garantir a remoção eficaz desse e de outros micropoluentes emergentes (Carvalho *et al.*, 2022).

Um dos processos promissores no tratamento de tais poluentes é a fotocatalise heterogênea, que tem emergido como uma tecnologia crucial nos dias de hoje, principalmente devido à sua versatilidade e eficiência em aplicações ambientais e industriais. Este processo envolve o uso de materiais fotocatalíticos que, ao serem ativados pela luz, iniciam reações químicas capazes de degradar substâncias poluentes, transformando-as em compostos menos nocivos ou até mesmo em elementos inofensivos (Ziollj; Jardim, 1998).

Isso é particularmente relevante no contexto atual, onde a contaminação ambiental, especialmente por compostos orgânicos persistentes, é uma preocupação crescente. A fotocatalise se destaca como uma abordagem sustentável para a purificação de águas residuais e a descontaminação de ambientes, sendo capaz de degradar uma ampla gama de poluentes, desde compostos orgânicos voláteis até substâncias farmacêuticas. Ademais, o desenvolvimento de novos materiais fotocatalíticos, como nanocompósitos e heteroestruturas, tem ampliado as possibilidades de aplicação desse processo, tornando-o mais eficiente e economicamente viável.

Estudos recentes têm explorado a eficiência da fotocatalise na remoção de cafeína de soluções aquosas, demonstrando a capacidade desta técnica em alcançar taxas significativas de degradação do composto, mesmo em baixas concentrações. A utilização de fotocatalisadores dopados, como o TiO_2 modificado com metais nobres, tem mostrado resultados promissores, sugerindo que a fotocatalise pode ser uma solução viável para enfrentar o desafio dos micropoluentes em sistemas de tratamento de efluentes. Esses avanços tecnológicos indicam um futuro onde a fotocatalise poderá ser amplamente aplicada para garantir a segurança da água e a proteção ambiental (Korekar *et al.*, 2020)

Os fotocatalisadores são de fundamental importância na reação fotocatalítica; sua escolha, seu custo e suas propriedades fazem toda diferença na reação química. Os fotocatalisadores comumente utilizados são semicondutores inorgânicos, que estão sob a forma de óxidos, sulfetos, compósitos e óxidos complexos, como por exemplo, o TiO_2 , ZnO , CdS , ZnS , entre outros (Jardim; Teixeira, 2004). Partículas de ZnO comumente são empregadas como fotocatalisadores na degradação de diversos poluentes. Tal material é assim utilizado devido ao baixo custo e suas propriedades como forte capacidade de oxidação e boa propriedade fotocatalítica (Lee *et al.* 2016).

Muitos são os processos para a síntese de partículas de ZnO , além disso a adição de metais como Ag , Fe , Mg , dentre outros, podem melhorar o desempenho do material na degradação de poluentes, isso porque a adição de tais metais, por exemplo, pode aumentar a área específica, diminuir o valor do band gap do semicondutor e assim favorecer a reação fotocatalítica.

Alguns trabalhos já relataram melhoria na degradação de alguns contaminantes como Rodamina B, indigotina (composto da tintura do azul anil), desinfecção da água com *E. coli*, quando utilizaram Ag em TiO_2 na reação de fotocatalise (Chaker *et al.* 2016), bem como na redução de mercúrio (II) quando utilizado catalisador de Ag/TiO_2 (Lenzi *et al.* 2011).

Em relação aos fatores que podem influenciar a reação fotocatalítica têm-se o pH, concentração inicial de poluente, concentração inicial de catalisador, intensidade da fonte luminosa dentre outros. O pH é um importante parâmetro a ser analisado em reações de fotocatalise heterogênea, pois pode alterar as

propriedades superficiais das partículas do catalisador bem como modificar as características dos poluentes orgânicos a serem degradados (Jardim; Teixeira, 2004; Santos *et al.* 2019).

Na fotocatalise heterogênea, a primeira etapa da reação é a adsorção da molécula na superfície do fotocatalisador. Essa adsorção é influenciada pelos radicais hidroxila (OH•) formados, que por sua vez, são dependentes do pH da solução. Por exemplo, em pHs básicos a formação de OH• aumenta, o que pode influenciar na velocidade de degradação dos poluentes (Yasmina *et al.* 2014). Neste contexto, a presente pesquisa avaliou a influência do pH na degradação da cafeína presente em solução aquosa, utilizando ZnO puro e com 5%Ag-ZnO como catalisador.

METODOLOGIA

MATERIAIS

O catalisador empregado nesta pesquisa foi o ZnO (Dinâmica Química) puro e dopado com 5% de Ag. A dopagem do ZnO com Ag foi realizada seguindo o método de impregnação via úmida com excesso de solvente, conforme descrito na literatura (Lenzi *et al.*, 2011). Inicialmente, a quantidade desejada de ZnO, utilizado como suporte, foi pesada em um béquer, enquanto em outro béquer foi medida a quantidade necessária do sal precursor de prata, o nitrato de prata (AgNO₃). Em seguida, água ultrapura (Milipore Milli-Q) foi adicionada ao béquer contendo o sal precursor até sua completa dissolução. A solução aquosa resultante e o óxido de zinco foram então transferidos para um balão de fundo redondo, que foi mantido sob agitação constante por 24 horas em um sistema de evaporador rotativo, sem aquecimento. Após esse período, o excesso de solvente (água) foi removido por evaporação a vácuo utilizando o sistema de rotaevaporação com aquecimento a 90° C. O catalisador foi então colocado em uma estufa com circulação e renovação de ar (SOLAB – SL 102) a 100°C por 20 horas para garantir a completa secagem do material.

CARACTERIZAÇÕES

Os catalisadores ZnO puro e com Ag foram caracterizados por meio da fisissorção de N₂ e Difração de Raios-X.

FISISSORÇÃO DE N₂

O equipamento utilizado foi o QUANTACHROME – Modelo Nova 2000 e as análises foram realizadas com a adsorção de N₂ a 77 K. O cálculo da área específica foi realizado por meio do método B.E.T (Braunauer, Emmet e Teller) e o volume específico e o diâmetro médio de poro foram determinados a uma pressão relativa de 0,99.

DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

As análises foram realizadas em um difratômetro de Raios X Bruker D8 Advance, 2 θ de 5 a 80°, com 2°/min na varredura, 40 kV e 35 mA que fica localizado no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) na UEM. O resultado obtido foi então comparado aos padrões publicados pela JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) (1995).

ENSAIOS EXPERIMENTAIS

A reação foi conduzida em um reator cilíndrico de 2 L, equipado com uma camisa de refrigeração e com volume útil de 1 L de uma solução aquosa contendo 20 mg.L⁻¹ de cafeína, com a adição de 0,3 g de catalisador. A suspensão foi mantida sob agitação magnética constante e submetida a um fluxo contínuo de ar. A temperatura foi controlada e mantida a 25 °C, utilizando-se um banho termostatizado. A irradiação foi fornecida por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125W, posicionada acima do reator. Em intervalos de tempo predefinidos amostras foram coletadas, filtradas em membranas de nylon (0,22 μ m de tamanho de poro e 13 mm de diâmetro), e analisadas em espectrofotômetro UV-Vis (Femto-800 XI). Antes dos ensaios fotocatalíticos, foram realizados testes de fotólise, ou seja, na ausência de catalisadores, e de adsorção, na ausência de luz. A concentração de catalisador utilizada nas reações foi de 0,3 gL⁻¹ e a solução sintética de cafeína (20 mg L⁻¹) foi preparada com água ultrapura. As condições adotadas neste trabalho correspondem às condições ótimas identificadas em estudos anteriores realizados pelo mesmo grupo de pesquisa (Almeida *et al.*, 2017).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os resultados da análise de fisissorção de N₂ e fotoacústica.

Tabela 1. Resultados fisissorção de N₂.

Catalisador	Área Específica (m ² /g)	Volume de Poro (cm ³ /g)	Diâmetro médio de poro (Å)
ZnO puro	8	0,0115	29
5%Ag/ZnO	8	0,0116	26

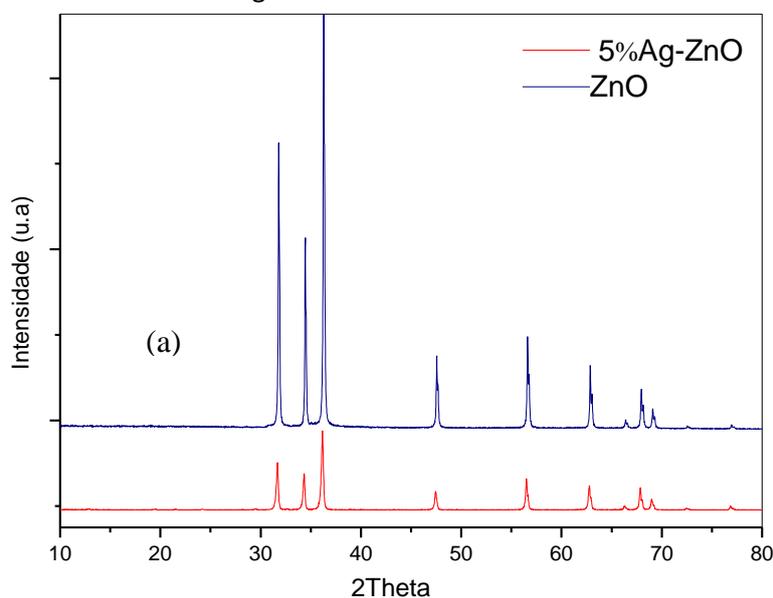
Os resultados indicam que a adição de prata (Ag) à superfície das partículas de ZnO não altera significativamente as características porosas do material, mantendo-se a área específica do catalisador 5%Ag/ZnO comparável à do ZnO puro. Isso sugere que o método de preparação por impregnação é eficaz em preservar as propriedades texturais do ZnO, o que é essencial para manter a performance catalítica do material. Anucha *et al.* (2021) corroboram essa observação, destacando que a dopagem de metais, como a prata, tende a modificar as propriedades eletrônicas do catalisador, como a redução na recombinação de pares elétron-buraco, sem afetar drasticamente sua estrutura física e porosa. Essa manutenção das características texturais é fundamental, pois a área específica do catalisador influencia diretamente a disponibilidade de sítios ativos para a adsorção e degradação de contaminantes.

Em relação ao DRX, os difratogramas obtidos para os dois catalisadores estudados estão apresentados na Figura 1.

Os resultados obtidos da análise de difração de raios-X (DRX) para os catalisadores de ZnO e 5%Ag-ZnO revelam características importantes da estrutura cristalina desses materiais.

A presença de picos característicos da estrutura hexagonal wurtzita do ZnO, com posições em aproximadamente 2 θ = 32°, 34°, 36°, 47°, 57°, 62° e 68°, é consistente com a literatura, que identifica essa fase como a mais comum e estável para o ZnO. Essa estrutura hexagonal é amplamente reconhecida por sua alta atividade fotocatalítica, em parte devido à sua excelente estabilidade e propriedades eletrônicas favoráveis.

Figura 1. DRX das partículas de ZnO e 5%Ag-ZnO.

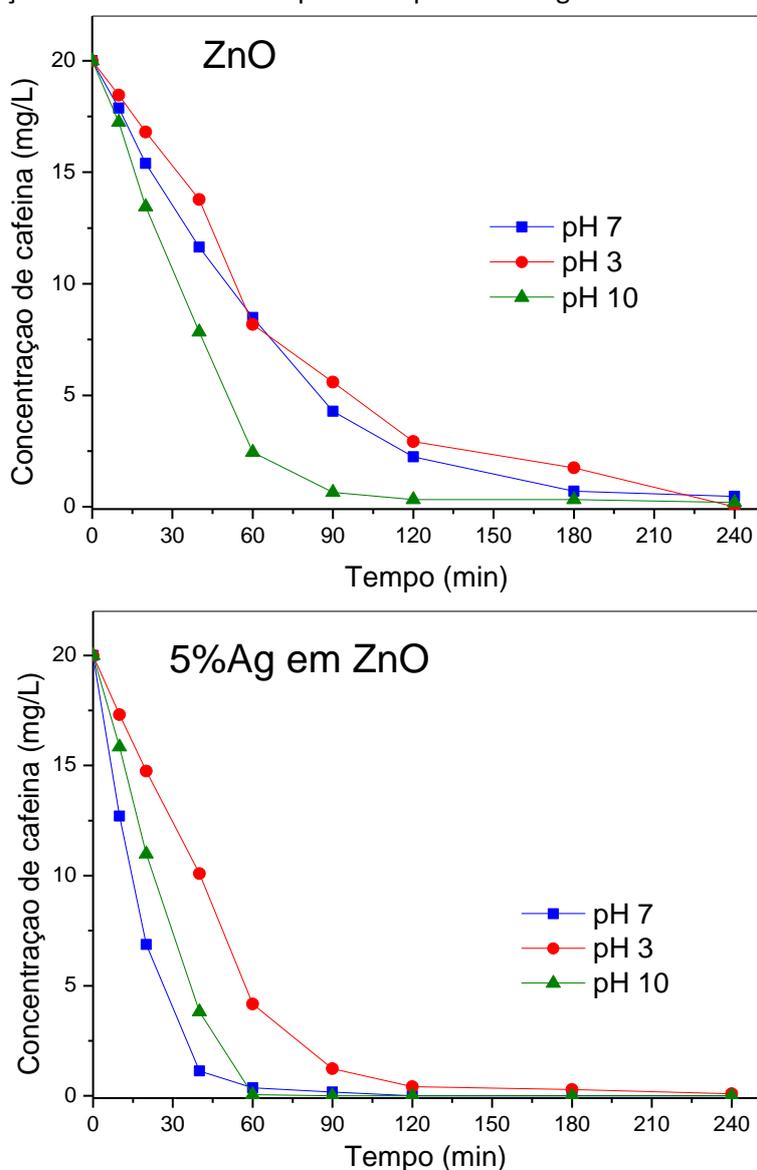


Para o catalisador 5%Ag-ZnO, além dos picos da estrutura wurtzita do ZnO, foram observados picos adicionais relacionados ao nitrato de prata (AgNO₃) em sua forma cristalina ortorrômbica. A identificação desses picos sugere que o processo de dopagem introduziu com sucesso a prata na matriz do ZnO, mas também pode indicar a presença de aglomerados ou fases segregadas de AgNO₃, o que é comum em processos de impregnação quando o precursor metálico não é completamente incorporado na estrutura do material. A presença de fases segregadas pode influenciar a atividade catalítica, dependendo da distribuição e do tamanho dos aglomerados de prata (Ravishankar, 2014).

Além disso, a coexistência dessas fases cristalinas pode desempenhar um papel significativo na modulação das propriedades fotocatalíticas do material, uma vez que a presença de AgNO_3 pode atuar como um co-catalisador, promovendo a transferência de elétrons e reduzindo a recombinação de pares elétron-lacuna. Essa combinação de fases e o impacto na eficiência fotocatalítica têm sido amplamente discutidos na literatura recente, destacando a importância de um controle preciso das condições de síntese para otimizar o desempenho dos catalisadores dopados (Mohtar *et al.*, 2021).

O resultado da degradação da cafeína por fotocatalise heterogênea com três diferentes valores de pH e com partículas de ZnO puro e dopado com 5%Ag é mostrado na Figura 2. Nota-se que a cinética das reações foi influenciada pelo valor do pH, seguindo uma ordem de básico (10) > neutro (7) > ácido (3) para o ZnO puro. Já com o catalisador 5%Ag-ZnO verifica-se que para todos os valores de pH houve um aumento na taxa da reação fotocatalítica quando comparado com o ZnO puro, demonstrando que adição de Ag favoreceu o desempenho do catalisador. Contudo, em pH neutro a taxa fotocatalítica foi ligeiramente superior ao pH básico até os primeiros 60 minutos, e após este período com o pH básico houve maior e/ou igual degradação que no pH neutro.

Figura 2. Fotodegradação da cafeína com ZnO puro e dopado com Ag em três valores de pH.



Uma maior degradação em pHs básicos, pode ser explicada de acordo com valor do ponto de carga zero (pHPCZ) do ZnO, que segundo a literatura (CRUZ *et al.* 2010) é próximo a 8. Isso significa que em soluções com pH acima deste valor, a superfície do catalisador torna-se carregada negativamente e em

valores abaixo do pH_{PCZ}, positivamente. Essa modificação influencia na adsorção dos compostos aniônicos e catiônicos (SILVA *et al.* 2024).

Anucha *et al.*, (2021) também contribuem descrevendo que em um natureza básica como no pH 10, há uma favorecimento da geração de espécies reativas de oxigênio, como por exemplo $\cdot\text{OH}$, que são essenciais para a degradação de poluentes orgânicos como a cafeína, portanto um aumento da concentração de íons hidroxila no meio catalítico pode potencializar e melhorar a eficiência fotocatalítica.

Por outro lado, o ZnO dopado com 5% de Ag demonstrou maior eficiência em pH 7, o que sugere que a dopagem com prata altera as propriedades catalíticas do ZnO. A dopagem com metais como a prata pode reduzir a recombinação de pares elétron-lacuna, aumentando a eficiência do processo fotocatalítico. Além disso, o pH 7 é próximo do ponto isoelétrico de muitos materiais, o que minimiza a repulsão entre o catalisador e a cafeína, facilitando sua adsorção e subsequente degradação (Anucha *et al.*, 2021).

Os autores da literatura (Elhalil *et al.*, 2018) ao estudarem a fotodegradação da cafeína com catalisador ZnO-Al₂O₃ dopado com Mg, verificaram que em meio básico a reação foi levemente superior em relação ao pH ácido e neutro. Os pesquisadores descreveram que o pH_{PCZ} deste catalisador estudado (Mg-ZnO-Al₂O₃) ficou próximo de 8,4 contudo não compararam com o mesmo catalisador sem a presença do Mg. Essa observação corrobora com estudos que indicam a importância do controle do pH no design de sistemas fotocatalíticos otimizados para a remoção de poluentes em água.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados obtidos nesta pesquisa, pode-se concluir que a fotocatalise heterogênea, utilizando ZnO puro e ZnO dopado com 5% de Ag, mostra-se uma técnica promissora para a degradação de cafeína em ambientes aquosos. A variação do pH revelou-se um fator crucial na eficiência do processo, onde o ZnO puro apresentou melhor desempenho em condições mais alcalinas (pH 10), enquanto o ZnO dopado com 5% de Ag foi mais eficiente em pH neutro (pH 7). Isso sugere que a otimização das condições operacionais, como o ajuste do pH e a escolha do dopante, é essencial para maximizar a eficiência do processo de fotocatalise na remoção de poluentes emergentes como a cafeína.

Desta forma, ressalta-se a importância de explorar novas abordagens para o tratamento de efluentes, especialmente aqueles contendo contaminantes orgânicos que os métodos convencionais falham em eliminar completamente. A fotocatalise surge como uma tecnologia avançada com grande potencial para aplicação em larga escala, contribuindo para a melhoria da qualidade da água e a proteção dos ecossistemas aquáticos. A continuação das pesquisas nessa área é fundamental para o desenvolvimento de soluções mais eficazes e sustentáveis quanto à poluição da água.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, L. N. B.; LENZI, G. G.; PIETROBELLI, J. M. T. A.; SANTOS, O. A. A. Performance evaluation of catalysts of zno in photocatalytic degradation of caffeine solution. **Chemical Engineering Transactions**, v. 57, p. 667–672, 2017.

ANUCHA, C.B.; ALTIN, I.; BACAŞIZ, E.; STATHOPOULOS, V.N.; POLAT, I.; YASAR, A.; YÜKSEL, Ö.F. Silver Doped Zinc Stannate (Ag-ZnSnO₃) for the Photocatalytic Degradation of Caffeine under UV Irradiation. **Water**, v. 13, p. 1290, 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/w13091290>

ARFANIS, M.K.; ADAMOU, P.; MOUSTAAS, N. G.; TRIANTIS, T. M.; KONTOS, A. G.; FALARAS, P. Photocatalytic Degradation of Salicylic Acid and Caffeine Emerging Contaminants Using Titania Nanotubes. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p. 525–536, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.098>

CARVALHO, A. C. C.; SILVA, B. F.; MACHADO, A. A.; SANTAROSSA, M. A. S.; PAGANNI, W. S. A Ocorrência de Cafeína em Águas Superficiais Para Abastecimento Público. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v. 27, n. 4, 2022. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-415220210201>

CHAKER, H. L.; CHÉRIF-AOUALI, S.; KHAOULANI, A.; BENGUEDDACH, S; FOURMENTIN. Photocatalytic Degradation of Methyl Orange and Real Wastewater by Silver Doped Mesoporous TiO₂ Catalysts. **Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**. v. 318, p. 142–149, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.11.025>

CRUZ, L. H.; HENNING, F. G.; SANTOS, A. B.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação fotocatalítica de sulfametoxazol, trimetoprima e diclofenaco em solução aquosa. **Química Nova**, v. 33, n. 6, p.1270-1274, 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422010000600010>

ELHALIL, A.; ELMOUBARKI, R.; FARNANE, M.; MACHROUHI, A.; SADIQ, M.; MAHJOUBI, F. Z.; QOURZAL, S.; BARKA, N. Photocatalytic degradation of caffeine as a model pharmaceutical pollutant on Mg doped ZnO-Al₂O₃ heterostructure. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 10, p. 63-72, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enmm.2018.02.002>

JARDIM, W. F.; TEIXEIRA C. P. A. **Caderno Temático - Processos Oxidativos Avançados**. Campinas: UNICAMP, 2004.

KOREKAR, G.; KUMAR, A.; UGALE, C. Occurrence, fate, persistence and remediation of caffeine: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 34715–34733, 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-019-06998-8>

LEE, K. M. C. W.; LAI, K. S.; NGAI, RUAN, J. C. Recent Developments of Zinc Oxide Based Photocatalyst in Water Treatment Technology: A Review. **Water Research**, v. 88, p. 428–448, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.045>

LENZI, G. G.; FÁVERO, C. V. B.; COLPINI, L. M. S.; BERNABE, H.; BAESSO M. L.; SPECCHIA S.; SANTOS, O. A. A. Photocatalytic Reduction of Hg (II) on TiO₂ and Ag/TiO₂ Prepared by the Sol – Gel and Impregnation Methods. **Desalination**, v. 270, p.241–247, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.11.051>

MOHTAR, S. S.; AZIZ, F.; ISMAIL, A. F.; SAMBUDI, N. S.; ABDULLAH, H.; ROSLI, A. N.; OHTANI, B. Impact of Doping and Additive Applications on Photocatalyst Textural Properties in Removing Organic Pollutants: A Review. **Catalysts**, v. 11, p. 1160, 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/catal11101160>

PITARCHI E.; CERVERA, M. I.; PORTOLÉS, T.; BARREDA, M.; RENAU-PRUNONOSA, A.; MORELL, I.; LÓPEZ, F.; ALBARRAN, F., HERNANDEZ, F. Comprehensive Monitoring of Organic Micro-Pollutants in Surface and Groundwater in the Surrounding of a Solid-Waste Treatment Plant of Castellón, Spain. **Science of the Total Environment**, v. 548–549, p. 211–20, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.166>

RAVISHANKAR, T. N.; MANJUNATHA, K.; RAMAKRISHNAPPA, T.; NAGARAJU, G.; KUMAR, D.; SARAKAR, S.; ANANDAKUMAR, B. S.; CHANDRAPPA, G. T.; REDDY, V.; DUPONT, J. Comparison of the photo catalytic degradation of trypan blue by undoped and silver-doped zinc oxide nanoparticles. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 26, p. 7-17, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2014.03.027>

SANTOS, S. G.S.; PAULISTA, L. O.; SILVA, T. F. C. V.; DIAS, M. M.; LOPES, J. C. B.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Intensifying Heterogeneous TiO₂ Photocatalysis for Bromate Reduction Using the netmix Photoreactor. **Science of the Total Environment**, v. 664, p, 805–816, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.045>.

SILVA, F. A.; CANTANHEDE, L. B.; MARQUES, I. S.; FIGUEIREDO, G. P. Adsorção de Azul de Metileno Utilizando Carvão Ativado Preparado a Partir da Casca do Tamboril. **Química Nova**, v. 47, n. 3, 2024. DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20230106>.

YASMINA, M.; MOURAD, K.; MOHAMMED, S. H.; KHAOULA, C. Treatment Heterogeneous Photocatalysis ; Factors Influencing the Photocatalytic Degradation by TiO₂. **Energy Procedia**, v. 50, p. 559–566, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.06.068>.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de Fotodegradação de Compostos Orgânicos Catalisada Por TiO₂. **Química Nova**, v. 21, p. 319–325, 1998. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40421998000300013>