



**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO
PARANÁ PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E
BIOQUÍMICOS**



TAMIRES PEREIRA ROSA

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE CLORIDRATO DE PROPRANOLOL EM
MEIO AQUOSO EMPREGANDO NANOCOMPÓSITOS DE BENTONITA E TiO_2**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

PATO BRANCO

2024

TAMIRES PEREIRA ROSA

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE CLORIDRATO DE PROPRANOLOL EM
MEIO AQUOSO EMPREGANDO NANOCOMPÓSITOS DE BENTONITA E TiO₂**

**Photocatalytic degradation of propranolol hydrochloride in aqueous medium
employing bentonite and TiO₂ nanocomposites.**

Dissertação apresentada como requisito para
obtenção do Título de Mestre em Tecnologia de
Processos Químicos e Bioquímicos da
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Brackmann.

Coorientador: Prof. Dr. Gustavo Lopes Colpani.

**PATO BRANCO
2024**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



TAMIRES PEREIRA ROSA

DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE CLORIDRATO DE PROPRANOLOL EM MEIO AQUOSO EMPREGANDO NANOCOMPÓSITOS DE BENTONITA E TiO₂

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestra Em Tecnologia De Processos Químicos E Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Tecnologia De Processos Químicos E Bioquímicos

Data de aprovação: 22 de março de 2024

Prof. Dr. Rodrigo Brackmann - Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Profa. Dra. Giane Gonçalves Lenzi - Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Gustavo Lopes Colpani – Universidade Comunitária da Região de Chapecó.
Profa. Dra. Leda Maria Saragioto Colpini – Universidade Federal do Paraná
Profa. Dra. Onélia Aparecida Bassoli Andreo – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 22/03/2024.

Documento foi gerado eletronicamente em: 22/03/2024 16:20:57
Para conferir a autenticidade deste documento acesse:
<http://sistemas2.utfpr.edu.br/sistemas.utfpr.edu.br/documentos>
Informe o Código Verificador: 00297104 e Código CRC: 51D1E332

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida e por estar ao meu lado em todos os momentos da minha jornada.

Aos meus pais, Edilcéia e Elias Rosa, pelo amor concedido ao longo de toda minha vida. À minha irmã, Keiciany, que mesmo distante, torceu por mim em cada etapa deste trabalho. E as minhas pequenas sobrinhas Gabriela e Manuela que são meu amor incondicional. Só tenho a agradecer por todo o carinho, apoio e incentivo de vocês. Amo vocês profundamente.

Ao meu marido, Guilherme, por compartilhar a vida comigo e sempre me apoiar em meus estudos e na busca pelos meus sonhos. Obrigada por cada risada, cada momento de distração, sendo fundamental para eu ter chegado até aqui. Por ter sido meu companheiro em todas as horas, inclusive nos sábados e domingos, quando eu precisava ir ao laboratório desligar os equipamentos. Você sempre esteve ao meu lado, sendo meu apoio incondicional. Muito obrigada, amo muito você.

Aos meus amigos e colegas de laboratório que estiveram comigo durante esta jornada. Especialmente à Gabrielli, que caminhou ao meu lado desde o início, na graduação. Mesmo estando distante agora, esteve presente em cada passo do meu mestrado, tornando essa jornada mais leve com horas de trocas de áudios e risadas. Ter alguém passando pelas mesmas experiências que eu tornou tudo mais leve. Agradeço também ao meu amigo científico, Alberto, com quem desenvolvi uma amizade incrível e que sempre me apoiou quando precisei. À minha prima, Naioby, que mais uma vez esteve presente em todas as etapas deste trabalho, mesmo à distância, pronta para me amparar nos momentos de angústia e comemorar nas horas de alegria. Nossas conversas tornaram meus dias de laboratório mais leves. Te amo, Nayay. Também à minha prima, Thácila e o Lucas que nos últimos meses de mestrado, morando na mesma rua que eu, foram importantes, me dando apoio e muitas risadas, tornando o final deste trabalho mais prazeroso e leve. Obrigada por tudo, amo vocês. Ao meu amigo, Alaor, com quem compartilhei muitas tardes de laboratório e desenvolvi uma amizade verdadeira. Você é luz. Aos meus amigos de mestrado, Yasmin e Kalil, tivemos muitas trocas e foram muito importantes para o meu crescimento pessoal e profissional. Desejo todo sucesso do mundo para vocês.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Rodrigo Brackmann, meu pai científico, por todos os ensinamentos oferecidos ao longo desses 5 anos de orientação. Por cada conversa, conselho e ajuda. Obrigada por ter acreditado em mim quando nem eu mesma acreditava e por sempre me incentivar a dar o meu melhor. Obrigada por estar sempre presente, ajudando e auxiliando quando necessário, e por ser apenas um amigo nos momentos de angústia. Você foi fundamental para eu chegar até aqui e me encontrar. Agradeço ao meu Coorientador, Prof. Dr. Gustavo Lopes Colpani, por todo auxílio durante esse trabalho de mestrado.

Agradeço a Universidade Tecnológica Federal do Paraná por ter sido meu lar durante todos esses anos e também ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. A todos os professores por todos os ensinamentos e que de alguma forma contribuíram para a minha formação profissional. Agradeço à Central de Análises da UTFPR campus Pato Branco, ao Centro de Caracterização Multiusuário em Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais (C²MMa) da UTFPR campus Ponta Grossa, ao Laboratório de Tecnologias do Hidrogênio (Labtech), da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), ao Núcleo de Catálise (NUCAT) COPPE/UFRJ e ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) pelas caracterizações dos materiais que contribuíram para uma maior qualidade deste trabalho.

E por fim, a todos que, de alguma forma contribuíram para mais essa etapa na minha vida.

Meu muito obrigada.

“Palavras são, na minha nada humilde
opinião, nossa inesgotável fonte de
magia”

Alvo Dumbledore

RESUMO

A crescente presença de contaminantes, incluindo fármacos, nos recursos hídricos representa um desafio para a qualidade da água e a saúde pública. Os fármacos, como o propranolol, têm sido associados a efeitos adversos em organismos aquáticos devido à sua persistência no meio ambiente. Técnicas de descontaminação são essenciais, e os Processos Oxidativos Avançados (POAs), como a fotocatalise heterogênea, têm se destacado nesse cenário. Essa técnica utiliza semicondutores como o dióxido de titânio (TiO_2) para formar espécies reativas de oxigênio, que transformam os poluentes em substâncias menos tóxicas. A bentonita, um argilomineral, tem sido associada ao TiO_2 para aumentar a área específica e a capacidade de adsorção de poluentes, melhorando a eficiência fotocatalítica. O objetivo deste estudo é avaliar a eficácia do TiO_2 associado à bentonita na remoção do propranolol em água. As nanopartículas foram sintetizadas pelo método solvotérmico seguindo um planejamento experimental que teve como objetivo avaliar o efeito de três variáveis de síntese, temperatura e tempo de tratamento térmico e razão mássica TiO_2 /Bentonita, sobre a eficiência de remoção de cloridrato de propranolol do meio aquoso. Com base nas informações obtidas pelo planejamento experimental, empregaram-se condições de síntese específicas que permitiu a obtenção de um fotocatalisador com eficiência otimizada para remoção de propranolol do meio aquoso. Na remoção do propranolol em meio aquoso por fotocatalise heterogênea, a amostra mais eficaz foi a amostra tratada a 180°C por 20 horas, com razão TiO_2 /bentonita de 2, removendo 99,3% do propranolol em 210 minutos. Esse desempenho superior é atribuído ao tratamento térmico dessa amostra na temperatura mais alta, formando a fase anatase do TiO_2 , mais ativa na fotocatalise. A combinação de bentonita e TiO_2 resultou em melhoria significativa, comparada aos 61,1% obtidos com TiO_2 puro. A presença da bentonita favoreceu a dispersão das partículas de TiO_2 , aumentando a área específica disponível para a reação, que nesse caso foi crucial na produção de fotocatalisadores mais eficientes na remoção de poluentes como o propranolol. Além disso, o processo mostrou-se reprodutível, permitindo a separação e reutilização do fotocatalisador em múltiplos ciclos com pouca perda de eficiência.

Palavras-chave: Fotocatalise heterogênea, montmorilonita, anatase, argilomineral, organofilização, planejamento experimental.

ABSTRACT

The increasing presence of contaminants, including pharmaceuticals, in water resources represents a challenge for water quality and public health. Pharmaceuticals, such as propranolol, have been associated with adverse effects on aquatic organisms due to their persistence in the environment. Decontamination techniques are essential, and Advanced Oxidation Processes (AOPs), such as heterogeneous photocatalysis, have emerged in this scenario. This technique uses semiconductors like titanium dioxide (TiO_2) to form reactive oxygen species, which transform pollutants into less toxic substances. Bentonite, a clay mineral, has been associated with TiO_2 to increase the specific area and pollutant adsorption capacity, improving photocatalytic efficiency. The aim of this study is to evaluate the efficacy of TiO_2 associated with bentonite in removing propranolol from water. Nanoparticles were synthesized using the solvothermal method following an experimental design aimed at evaluating the effect of three synthesis variables: temperature, heating time, and TiO_2 /Bentonite mass ratio, on the efficiency of propranolol removal from the aqueous medium. Based on the information obtained from the experimental design, specific synthesis conditions were employed, allowing the obtainment of a photocatalyst with optimized efficiency for propranolol removal from the aqueous medium. In the removal of propranolol in aqueous medium by heterogeneous photocatalysis, the most effective sample was treated at 180°C for 20 hours, with a TiO_2 /bentonite ratio of 2, removing 99.3% of propranolol in 210 minutes. This superior performance is attributed to the thermal treatment of this sample at the highest temperature, forming the anatase phase of TiO_2 , which is more active in photocatalysis. The combination of bentonite and TiO_2 resulted in significant improvement, compared to the 61.1% obtained with pure TiO_2 . The presence of bentonite favored the dispersion of TiO_2 particles, increasing the specific area available for the reaction, which in this case was crucial in producing more efficient photocatalysts in the removal of pollutants such as propranolol. Furthermore, the process proved to be reproducible, allowing for the separation and reuse of the photocatalyst in multiple cycles with little loss of efficiency.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis, montmorillonite, anatase, clay mineral, organophilization, experimental design.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Rotas de descarte de fármacos	22
Figura 2 - Funcionamento dos beta-bloqueadores no organismo humano	24
Figura 3 - Estruturas moleculares de alguns beta-bloqueadores	25
Figura 4 - Estrutura molecular do propranolol	26
Figura 5 - Principais Processos Oxidativos Avançados	29
Figura 6 - Esquema de funcionamento da fotocatalise heterogênea	31
Figura 7 - Potencial das bandas de valência e de condução de alguns dos semicondutores mais utilizados.....	32
Figura 8 - Fases cristalinas do TiO ₂	33
Figura 9 - Representação das divisões dos argilominerais	35
Figura 10 - Estrutura cristalina das argilas do tipo esmecita	36
Figura 11 - Representação da hidratação da Bentonita	38
Figura 12 - Troca de cátions por íons de sais quaternários de amônio em meio aquoso	40
Figura 13- Degradação fotocatalítica com a) apenas TiO ₂ e b) adicionando adsorvente	41
Figura 14 – Fluxograma das etapas desenvolvidas no presente trabalho	43
Figura 15 - Solução de AM com a bentonita após agitação em shaker para o teste de CTC.....	45
Figura 16 - Representação esquemática da obtenção dos nanocompósitos Bentonita-TiO ₂	47
Figura 17 - Reator solvotérmico utilizado nas sínteses	47
Figura 18 - Reator fotocatalítico de bancada em modo batelada.....	53
Figura 19 - Inchamento de Foster no tempo a) 0 e b) 24h	55
Figura 20 - Mecanismo de inchamento da argila em água na presença e na ausência de surfactante.....	57
Figura 21 - Perfis de perda de massa (TGA) das bentonitas (B-IN, B-Na e B-OR)...	58
Figura 22 - Perfis de perda de massa, DTG e DTA da bentonita a) B-IN, b) B-Na e c) B-OR	60
Figura 23 – Difractogramas de raios X das amostras de a) bentonita (B-IN, B-Na e B-OR) e b) das mesmas amostras com ampliação em torno do pico de difração de 7,1° (montmorilonita)	62
Figura 24 - Representação do espaçamento basal de uma argila do tipo esmecita .	63
Figura 25 - Espectros FTIR da bentonita <i>in natura</i> (B-IN), bentonita sódica (B-Na) e bentonita organofílica (B-OR).....	65
Figura 26 - Imagens de MEV da B-IN com ampliações de a)500x e b)1kx	67
Figura 27 - Imagens de MEV da B-Na com ampliações de a)250x e b)500x.....	67
Figura 28 - Imagens de MEV da B-OR nas ampliações de a)500x e b)2kx	68

Figura 29 – Análise de MEV-EDS da bentonita <i>in natura</i> : a) imagem de MEV; distribuição superficial dos elementos b) silício, c) magnésio, d) cálcio, e) alumínio, f) potássio e g) sódio	69
Figura 30 - Análise de MEV-EDS da bentonita sodificada: a) imagem de MEV; distribuição superficial dos elementos b) silício, c) magnésio, d) cálcio, e) alumínio, f) potássio e g) sódio	70
Figura 31 - Análise de MEV-EDS da bentonita organofilizada: a) imagem de MEV; distribuição superficial dos elementos b) silício, c) oxigênio, d) magnésio, e) cálcio, f) alumínio, g) ferro, h) potássio e i) sódio	72
Figura 32 - Espectros de EDS da bentonita a) <i>in natura</i> (B-IN), b) sodificada (B-Na) e c) organofilizada (B-OR).....	73
Figura 33 Difractogramas de raios X dos fotocatalisadores de bentonita-TiO ₂ com a identificação das respectivas fases cristalinas. * = montmorilonita, ♦ =quartzo, ♣=sepiolita ♠ = anatase.....	76
Figura 34 Espectros FTIR das estruturas de Bentonita-TiO ₂	79
Figura 35 Remoção do cloridrato de propranolol empregando nanocompósitos de Bentonita-TiO ₂ por meio de adsorção por 60 min e fotocatalise durante 150 min.....	81
Figura 36 - Remoção do cloridrato de propranolol empregando os nanocompósitos de Bentonita-TiO ₂ : a) percentagem relativa da degradação do propranolol por meio de adsorção por 60 min e fotocatalise durante 150 min (testes de 1 ao 11, teste 12 apenas fotocatalise), b) percentagem de propranolol que foi removida do meio aquoso após os 60 min de adsorção seguidos de 150 min de fotocatalise	83
Figura 37 - a) Superfície de resposta, b) curvas de contorno para a degradação do propranolol em função da temperatura e do tempo de síntese	87
Figura 38 - Superfície de resposta, b) curvas de contorno para a degradação do propranolol em função da razão TiO ₂ /bentonita e tempo de tratamento térmico	88
Figura 39 - a) Superfície de resposta, b) curvas de contorno para a degradação do propranolol em função da razão TiO ₂ /bentonita e temperatura de tratamento térmico	89
Figura 40- Estimativa dos efeitos significativos na degradação do propranolol após 60 min de adsorção seguidos de 150 min de fotocatalise empregando nanocompósitos bentonita-TiO ₂	90
Figura 41 - Valores preditos <i>versus</i> valores observados na degradação do propranolol após 60 min de adsorção seguidos de 150 min de fotocatalise empregando nanocompósitos bentonita-TiO ₂	91
Figura 42 Perfil de perda de massa da amostra a) B-OR e b)BT8 e seus perfis DTG e DTA	93
Figura 43 - Difractogramas de raios X das amostras bentonita organofilizada (B-OR), ótima (BT8) e de TiO ₂ sintetizado nas mesmas condições do compósito	95
Figura 44 - Espectros de FTIR da amostra ótima e do TiO ₂ sintetizados nas mesmas condições	96
Figura 45 - Imagens de MEV do TiO ₂ preparado nas condições ótimas do planejamento experimental, nas ampliações de a) 250x e b) 1kx	99
Figura 46 - Imagens de MEV do compósito bentonita-TiO ₂ (BT8) nas ampliações de a) 500x e b) 3kx.....	99

Figura 47 - Análise de MEV-EDS do compósito BT8: (a) imagem de MEV; distribuição superficial dos elementos b) oxigênio, c) titânio	100
Figura 48 - Imagem MEV da amostra BT8 e EDS de cinco regiões distintas	101
Figura 49 - Imagens de TEM para a amostra B-OR em diferentes ampliações	102
Figura 50 - Orientações dos sais quaternários de amônio entre as galerias da bentonita	103
Figura 51 - Imagens de TEM para a amostra B-OR em diferentes ampliações com a determinação da distância basal da argila	104
Figura 52 - Imagens de TEM da amostra de TiO ₂ sintetizada nas condições ótimas do planejamento experimental em diferentes ampliações.....	104
Figura 53 - Análises de TEM da amostra de TiO ₂ sintetizada nas condições ótimas do planejamento experimental em diferentes ampliações: a) imagem de TEM com figura inserida mostrando a distribuição de tamanho de cristalito com ajuste log-normal, b) imagem de HRTEM com determinação da distância interplanar, c) padrão típico de difração de elétrons para a fase anatase do TiO ₂	105
Figura 54 - Imagens de TEM do nanocompósito BT8, em diferentes ampliações ..	106
Figura 55 - (a-b) Imagens de TEM do compósito BT8, c) imagem em modo STEM, d) mapeamento superficial e distribuição dos elementos: e) Mg, f) Si, g) Ti, h) O e i) Al	107
Figura 56 - a) Espectros de absorbância das amostras TiO ₂ e BT8, b) Gráfico de Tauc derivado da função Schuster-Kubelka–Munk (SKM) para determinação da energia de <i>band gap</i> do TiO ₂ e do nanocompósito BT8.....	108
Figura 57 – Isotermas de adsorção (■) e dessorção (●) de N ₂ a -196 °C para as amostras a) B-OR, b) TiO ₂ e c) BT8. d) E a distribuição BJH de volume de poros das três amostras.....	110
Figura 58 - Remoção do cloridrato de propranolol empregando a amostra ótima e o TiO ₂ nas condições ótimas, por meio de adsorção por 60 min e fotocatalise durante 150 min	111
Figura 59 - Investigação do reuso do nanocompósito BT8 na degradação fotocatalítica do propranolol	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reagentes empregados nas sínteses dos fotocatalisadores	44
Tabela 2 - Composição química da bentonita	44
Tabela 3 - Combinação dos níveis dos fatores estudados e as respostas medidas .	48
Tabela 4 - Caracterizações empregadas para as amostras B-IN, B-Na, B-OR, os compósitos e para a amostra ótima	52
Tabela 5 - Perda de água das amostras de bentonita antes e após tratamento químico.....	58
Tabela 6 – Composição química das bentonitas: <i>in natura</i> , sodificada, organofilizada	66
Tabela 7 - Elementos químicos presentes em cada uma das amostras.	75
Tabela 8 - Variáveis avaliadas na síntese dos nanocompósitos e codificação das amostras.....	75
Tabela 9 - Efeitos estimados na degradação do propranolol após 60 min de adsorção seguidos de 150 min de fotocatalise empregando nanocompósitos bentonita-TiO ₂	92
Tabela 10 - Composição química da amostra ótima	98
Tabela 11 - Elementos químicos presentes na amostra BT8	102
Tabela 12 – Propriedades texturais das amostras B-OR, TiO ₂ e BT8.....	110

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Classes de alguns poluentes orgânicos emergentes	20
---	----

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVO GERAL	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3 REFERENCIAL TEÓRICO	19
3.1 CONTAMINANTES EMERGENTES	19
3.1.1 Fármacos no ambiente	21
3.1.2 β -bloqueadores	24
3.1.2.1 Propranolol	25
3.1.2.2 Toxicidade do propranolol	27
3.1.2.3 Metodologias para descontaminação de propranolol do meio aquoso.....	28
3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	28
3.2.1 Fotocatálise heterogênea	30
3.2.1.1 Dióxido de titânio.....	33
3.2.2 Argilas	34
3.2.2.1 Bentonitas	36
3.2.2.2 Capacidade de Inchamento	37
3.2.2.3 Capacidade de troca catiônica	39
3.2.2.4 Sodificação	39
3.2.2.5 Organofilização	39
3.2.3 Associação de argilas e TiO ₂	40
4 MATERIAL E MÉTODOS	43
4.1 PREPARAÇÃO DA BENTONITA	44
4.1.1 Capacidade de troca catiônica (CTC)	44
4.1.2 Sodificação	45
4.1.3 Organofilização	46
4.2 SÍNTESE DOS FOTOCATALISADORES	46
4.2.1 Síntese dos nanocompósitos Bentonita-TiO ₂ pelo método Solvotérmico	46
4.2.1.1 Planejamento experimental.....	48
4.3 CARACTERIZAÇÕES DA BENTONITA	48
4.3.1 Análise termogravimétrica (TGA-DTA)	48
4.3.2 Inchamento de Foster	49
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES	49
4.4.1 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX).....	49
4.4.2 Difratometria de Raios X (DRX).....	49
4.4.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	50
4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura com detectores de Energia Dispersiva de Raios X (MEV-EDS)	50

4.4.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	50
4.4.6 Espectroscopia de Refletância Difusa na região do UV-Vis (DRS UV-VIS)....	51
4.4.7 Fisissorção de N ₂	51
4.5 TESTES FOTOCATALÍTICOS	52
4.5.1 Sistema reacional	52
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
5.1 CARACTERIZAÇÕES DA BENTONITA: <i>IN NATURA</i> (B-IN), SODIFICADA (B-NA) E ORGANOFILIZADA (B-OR).....	55
5.1.1 Capacidade de troca catiônica	55
5.1.2 INCHAMENTO DE FOSTER.....	55
5.1.3 Análise termogravimétrica	57
5.1.4 Difratomia de raios X (DRX).....	61
5.1.5 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	64
5.1.6 Fluorescência de Raios X.....	66
5.1.7 Microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS)	66
5.2 CARACTERIZAÇÕES DOS NANOCOMPÓSITOS DE TiO₂:BENTONITA	75
5.2.1 Difratomia de raios X (DRX)	75
5.2.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	78
5.3 TESTES FOTOCATALÍTICOS	81
5.3.1 Execução do planejamento experimental.....	81
5.3.2 Caracterizações amostra “ótima” (BT8).....	92
5.3.2.1 Análise termogravimétrica (TGA)	92
5.3.2.2 Difratomia de raios X.....	94
5.3.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	96
5.3.2.4 Fluorescência de Raios X (FRX).....	98
5.3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura com detectores de Energia Dispersiva de Raios X (MEV-EDS)	98
5.3.2.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	102
5.3.2.7 Espectroscopia de Refletância Difusa na região do UV-Vis (DRS UV-Vis).....	107
5.3.2.8 Fisissorção de N ₂	109
5.3.3 Teste fotocatalítico com o nanocompósito BT8.....	111
5.3.3.1 Avaliação da fotoestabilidade (reuso).....	112
8 CONCLUSÃO	114

1 INTRODUÇÃO

A presença crescente de contaminantes que comprometem a qualidade da água e potencialmente afetam a saúde está se tornando mais comum nos recursos hídricos, devido ao aumento do consumo e aos efluentes industriais. Entre esses contaminantes, os fármacos emergem como agentes capazes de interferir no sistema endócrino dos organismos vivos.

Os fármacos, devido à sua capacidade de persistir no ambiente, têm sido associados a efeitos adversos na saúde dos organismos aquáticos por períodos prolongados, conforme evidenciado por estudos recentes. Entre os fármacos mais comuns, estão os beta-bloqueadores, como o propranolol, que são particularmente relevantes devido ao seu amplo uso na cardiologia e sua influência em processos fisiológicos vitais, como a regulação da pressão arterial e da frequência cardíaca.

É crucial promover avanços no desenvolvimento de técnicas para descontaminar a água contaminada com esses fármacos. Entre as abordagens, os Processos Oxidativos Avançados (POAs), especialmente a fotocatalise heterogênea, têm demonstrado eficácia na remoção de substâncias tóxicas presentes em águas e efluentes.

A fotocatalise heterogênea é um POA capaz de formar espécies reativas de oxigênio, tais como os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), superóxido ($\text{O}_2\bullet$) e o oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), a partir da incidência de radiação sobre um semicondutor. Isto permite a transformação de espécies poluentes em substâncias de menor toxicidade e mais simples, tais como CO_2 e H_2O . Neste contexto, o semicondutor mais utilizado é o dióxido de titânio (TiO_2) por se tratar de um material de baixo custo, atóxico, insolúvel em água, quimicamente estável e com absorção de comprimentos de onda no UV. Uma das etapas imprescindíveis para a fotocatalise heterogênea é a adsorção. Nesse sentido, o TiO_2 tem sido associado com materiais de elevada área superficial, formando compósitos. Neste cenário, se destacam os argilominerais.

Dentre os argilominerais, tem-se verificado que a bentonita melhora a estabilidade e a atividade do TiO_2 , o que pode resultar em maior eficiência fotocatalítica. Estudos demonstram que, quando associa-se TiO_2 à bentonita, há um aumento da área específica e conseqüentemente da capacidade de adsorção de poluentes, facilitando, dessa forma, o seu tratamento por meio do processo fotocatalítico.

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência do semicondutor dióxido de titânio (TiO_2) associado com bentonita no processo de fotodegradação do poluente propranolol em meio aquoso.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Sintetizar compósitos de bentonita e TiO_2 eficientes na remoção do fármaco cloridrato de propranolol em meio aquoso por meio de tratamentos fotocatalíticos.

2.2 Objetivos específicos

- Realizar tratamentos químicos na bentonita *in natura* (sodificação e organofilização) visando maior capacidade de adsorção do propranolol;
- Incorporar TiO_2 à bentonita organofilizada utilizando o tratamento solvotérmico, formando compósitos, de acordo com um planejamento experimental;
- Caracterizar os compósitos obtidos em relação às suas propriedades morfológicas, ópticas e estruturais;
- Examinar o desempenho fotocatalítico dos compósitos obtidos na reação de degradação do propranolol em água;
- Avaliar a influência das variáveis do planejamento experimental (razão TiO_2 /bentonita, tempo e temperatura de tratamento solvotérmico) sobre a atividade fotocatalítica;
- Verificar se há correlação entre as propriedades dos compósitos e seu desempenho fotocatalítico;
- Avaliar a reprodutibilidade do processo fotocatalítico de degradação do propranolol empregando os compósitos;
- Avaliar a capacidade do reuso dos compósitos na reação de degradação fotocatalítica do propranolol.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Contaminantes emergentes

A água é um recurso vital para a qualidade de vida dos seres humanos. No entanto, com o aumento da população e do desenvolvimento industrial, sua qualidade pode ser afetada. Por isso, há uma preocupação crescente com uma classe específica de poluentes: os chamados contaminantes emergentes (DEY; BANO; MALIK, 2019).

Os contaminantes emergentes (CEs), também conhecidos como Contaminantes de Preocupação Emergente (CPEs), têm recebido destaque nas últimas décadas e são objeto de estudos por pesquisadores em todo o mundo. Segundo a USEPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos), esses contaminantes são definidos como substâncias prejudiciais que não são atualmente monitoradas e podem vir a ser alvo de futuras regulamentações, dependendo de pesquisas sobre seus efeitos tóxicos, impactos na saúde e níveis presentes na água potável (USEPA, 2022).

Compreender os perigos associados à exposição a centenas de novos compostos ainda não contemplados nas leis existentes permite prever e reduzir danos graves para as próximas gerações. Muitos dos efeitos são causados pela exposição contínua a esses compostos, ocorrendo em concentrações muito baixas, especialmente em ambientes aquáticos, na faixa de nanograma a picograma por litro (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017). Centenas de compostos têm sido considerados CEs e podem estar presentes nos solos, água, ar, podendo ser de origem natural (proveniente de diferentes espécies de plantas) ou predominantemente de forma antrópica (proveniente da agropecuária e atividade agrícola, efluentes domésticos, hospitalares e industriais, fármacos, entre outros) (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017). Dentre os diversos CEs, os principais compostos com elevado potencial de causar danos tanto para o ambiente quanto para os seres humanos compreendem os plastificantes, hormônios, fármacos, pesticidas, produtos de beleza e nanopartículas (UFU, 2020).

Estima-se que menos da metade do esgoto doméstico produzido seja coletado no Brasil, e que apenas 37,5% receba o tratamento necessário. Subentende-se que grande parte do que é produzido em esgotos domésticos e industriais volta ao meio aquático sem nenhum tratamento (RENEW; HUANG, 2004; SENTA et al., 2013).

Os fármacos, após serem ingeridos, são eliminados pela urina de forma inalterada, chegando ao meio aquático pelo esgoto doméstico. Essa emissão tem impacto significativo devido às características hidrofílicas dessas substâncias e à dificuldade de remoção pelos tratamentos convencionais de ETEs (DÍAZ-CRUZ; LÓPEZ DE ALDA; BARCELÓ, 2003). A medicina veterinária é responsável por aproximadamente 80% das emissões de fármacos no meio aquático (CHÁFER-PERICÁS et al., 2010; GAO et al., 2012) já que os animais eliminam cerca de 90% dos medicamentos pela urina (DELGADO et al., 2023).

Alguns dos CEs podem causar alterações no sistema endócrino dos seres vivos, sendo conhecidos como interferentes endócrinos, que, mesmo em quantidades diminutas, podem causar danos à saúde dos organismos vivos (GHISELLI; JARDIM, 2007; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017). A classe dos antibióticos também merece atenção, pois a exposição contínua a essas substâncias levou ao desenvolvimento da resistência dos microrganismos, havendo relatos dessa resistência desde a década de 1990 (DELGADO et al., 2023). Alguns dos principais poluentes orgânicos são apresentados no Quadro 1.

Quadro 1 - Classes de alguns poluentes orgânicos emergentes

Produtos Farmacêuticos	
Classe	Exemplos
Antibióticos	Clorotetraciclina, eritromicina, sulfametoxazol, lincomicina, trimetoprim
Analgésicos e anti-inflamatórios	Diclofenaco, paracetamol, ibuprofeno
Drogas psiquiátricas	Diazepam, fluoxetina, paroxetina
β -Bloqueadores	Atenolol, propranolol, metoprolol, betaxolol
Contraceptivos	Etinilestradiol, desogestrel, mestranol
Produtos de Higiene	
Classe	Exemplo
Protetores solares	Benzofenonas, parabenos
Repelente de insetos	N, N-dietiltoluamida
Antissépticos	Triclosano, clorofeno
Fragrâncias	Almíscares nitrados, policíclicos e marocíclicos
Interferentes Endócrinos	
Classe	Exemplo
Surfactantes	Alquifenóis lineares, carboxilados e etoxilados, compostos perfluorados

Aditivos de gasolina	Metil-t-butil éter
Hormônios naturais	17 β -estradiol, progesterona, testosterona, estrona
Agrotóxicos	Atrazina, clordano, dieldrin, hexaclorobenzeno

Fonte: Adaptado de (DA SILVA; COLLINS, 2011; KATSUMATA, 2014)

Esses compostos são motivo de preocupação uma vez que seus efeitos a longo prazo são desconhecidos. Isso se torna um grande problema, pois não há controle sobre a utilização desses contaminantes nem sobre a concentração que já existe no ambiente (GOGOI et al., 2018).

3.1.1 Fármacos no ambiente

Os fármacos no ambiente têm sido objeto de estudos ao longo de vários anos devido à ampla variedade de classes presentes e ao potencial de efeitos indesejáveis no ecossistema (DE AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013; KHASAWNEH; PALANIANDY, 2021). O uso extensivo desses compostos por seres humanos e animais, que possuem sistemas receptores semelhantes, destaca a relevância dessas pesquisas (DAUGHTON, 2016; DORNE et al., 2007; EBELE; ABOU-ELWAFAB ABDALLAH; HARRAD, 2017).

Os medicamentos abrangem substâncias de origem sintética ou biológica, utilizadas para diagnosticar, tratar, aliviar, prevenir doenças e promover o bem-estar. Desenvolvidos para serem biologicamente ativos e persistentes, mantendo sua atividade terapêutica nos humanos e, conseqüentemente, no meio aquático, esses compostos apresentam propriedades físico-químicas, como polaridade, volatilidade, alta lipofilicidade, persistência e adsorção, que dificultam sua remoção pelos processos convencionais de tratamento de esgoto (KHASAWNEH; PALANIANDY, 2021).

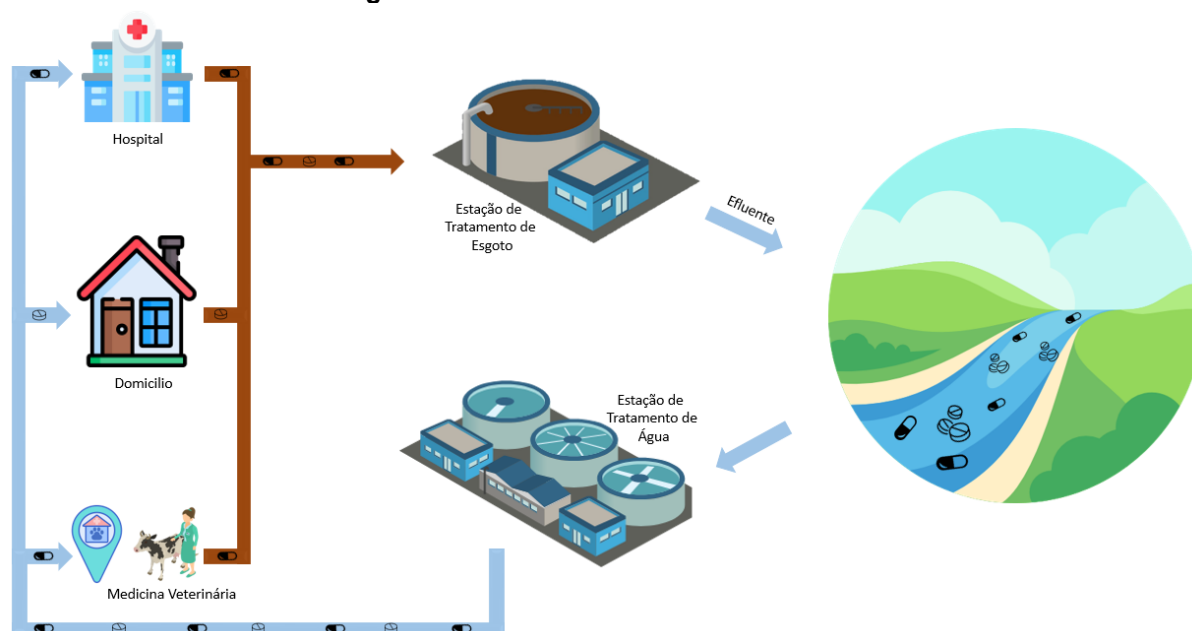
Alguns compostos, como os inseticidas organofosforados, originalmente desenvolvidos como pesticidas, também encontram aplicação na medicina veterinária para controlar parasitas em gado, expandindo assim a definição tradicional de produtos farmacêuticos (BEAN et al., 2022).

Além dos riscos associados aos fármacos em sua composição individual, ainda existe a problemática da mistura desses contaminantes, que pode levar à formação de novos compostos e representar um risco para o ambiente. Se vários

medicamentos com o mesmo modo de ação ou semelhante estiverem presentes no meio aquático, a toxicidade desta mistura pode ser maior do que a sua presença individual (KUMARI; KUMAR, 2022; ZHANG et al., 2017).

Uma das principais rotas de descarte dos fármacos residuais no ambiente é pelo esgoto doméstico devido ao consumo de medicamentos. Os fármacos são parcialmente metabolizados, ou seja, sofrem uma modificação em sua estrutura logo após serem ingeridos pelo organismo. Entretanto, alguma parcela pode não sofrer essa alteração e ser evacuada no esgoto, de forma inalterada, na forma de metabólitos ou conjugados. Outras fontes de descarte de fármacos também têm grande contribuição, como hospitais, agricultura, as próprias indústrias de fármacos e o descarte inadequado dos medicamentos vencidos (ADELEYE et al., 2022; CALAMARI et al., 2003; FRASCAROLI et al., 2021; GROS et al., 2010; PATEL et al., 2019). Essas rotas de descarte de medicamentos podem ser observadas na Figura 1.

Figura 1 - Rotas de descarte de fármacos



Fonte: Autoria própria (2024)

Quando os fármacos entram em contato com a água após serem descartados, podem sofrer processos naturais como diluição, transformação e até eliminação, dependendo de suas propriedades físico-químicas. Entretanto, o uso contínuo desses compostos contribui para a liberação contínua no ambiente, afetando os ecossistemas

aquáticos (BISOGNIN; WOLFF; DATA, 2018; FARRÉ et al., 2010; JUNIOR et al., 2014; MACHADO, 2022).

Por serem de difícil degradação, os fármacos podem permanecer no meio ambiente por um longo período de tempo e acabam alterando a fisiologia dos organismos aquáticos, que são sensíveis a esses compostos, causando assim um grande impacto ambiental (GAO et al., 2018; ROMERO et al., 2011). Esses organismos aquáticos enfrentam exposição constante a concentrações reduzidas desses compostos ao longo de seu ciclo de vida, acarretando efeitos adversos, tais como defeitos congênitos, alterações morfológicas, impactos no crescimento e na reprodução, genotoxicidade, entre outros (MARCOUX et al., 2013).

Santos et al. (2023) investigaram a exposição dos peixes corvina (*Argyrosomus regius*) a $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de venlafaxina, resultando em modificações na expressão de neurotransmissores, indicando alterações no sistema nervoso desses peixes. Fortuna et al. (2022) analisaram o impacto das pílulas anticoncepcionais no peixe-zebra, revelando que a exposição ao levonorgestrel causou efeitos semelhantes a ansiogênicos, alta taxa de mortalidade e níveis elevados de cortisol. A trifloxistrobina, amplamente usada no controle de doenças fúngicas em plantações, pode ter efeitos prejudiciais no ecossistema do solo, especialmente nas atividades enzimáticas dos microrganismos do solo, inibindo os processos de nitrificação e desnitrificação e resultando em desequilíbrios no ciclo do nitrogênio. Além disso, observou-se que esse fungicida reduz a capacidade dos microrganismos do solo de sequestrar carbono (XIAO et al., 2023).

Uma análise conduzida por López-Serna et al. (2013) nas águas subterrâneas de Barcelona identificou a presença de diversos fármacos em suas formas transformadas. Destacam-se o enalapril e o propranolol, onde foram encontrados os metabólitos enalaprilato e 4-hidroxiopropranolol em concentrações superiores aos compostos originais, atingindo cerca de $12,5 \times 10^{-6}$ e $21,4 \times 10^{-6} \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. O estudo de Klein et al. (2021) indicou que a concentração do metabólito da gencitabina (2',2'-difluorodesoxicidina) alcançou até $116 \times 10^{-3} \text{ mg L}^{-1}$ no efluente de um hospital brasileiro, ultrapassando a concentração de seu composto original.

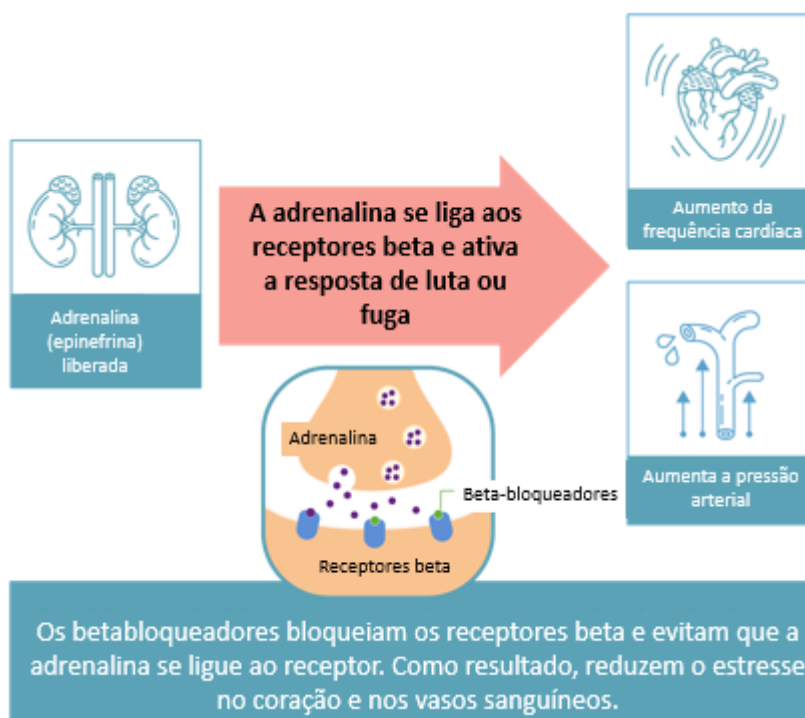
Uma pesquisa conduzida em Brasília (DF) entrevistou pessoas em locais públicos, revelando que 62% descartam medicamentos de acordo com a data de

validade, 80,7% afirmam nunca terem recebido informações sobre o descarte adequado, 34,8% descartam de maneira incorreta, incluindo o descarte junto ao lixo comum (73,6%), enquanto 8,5% descartam na pia e 7,0% no vaso sanitário (RAMOS et al., 2017). Sendo assim, fica compreensível a importância de se estudar mecanismos eficientes na remoção desses fármacos do meio aquático.

3.1.2 β -bloqueadores

Os beta-bloqueadores, amplamente usados na cardiologia, atuam como antagonistas dos receptores beta-adrenérgicos, controlando processos fisiológicos como pressão arterial, frequência cardíaca e reatividade das vias aéreas. Ao bloquear a ação da adrenalina, esses medicamentos têm impacto significativo no sistema cardiovascular, sendo especialmente úteis no tratamento de condições cardíacas como hipertensão, insuficiência cardíaca e angina, aliviando os sintomas ao reduzir a frequência cardíaca, pressão arterial e carga no coração (LUCIA; EGUCHI; KOCH, 2018; ROCKMAN; KOCH; LEFKOWITZ, 2002; WANG; GARERI; ROCKMAN, 2018). A Figura 2 mostra o funcionamento dos beta-bloqueadores.

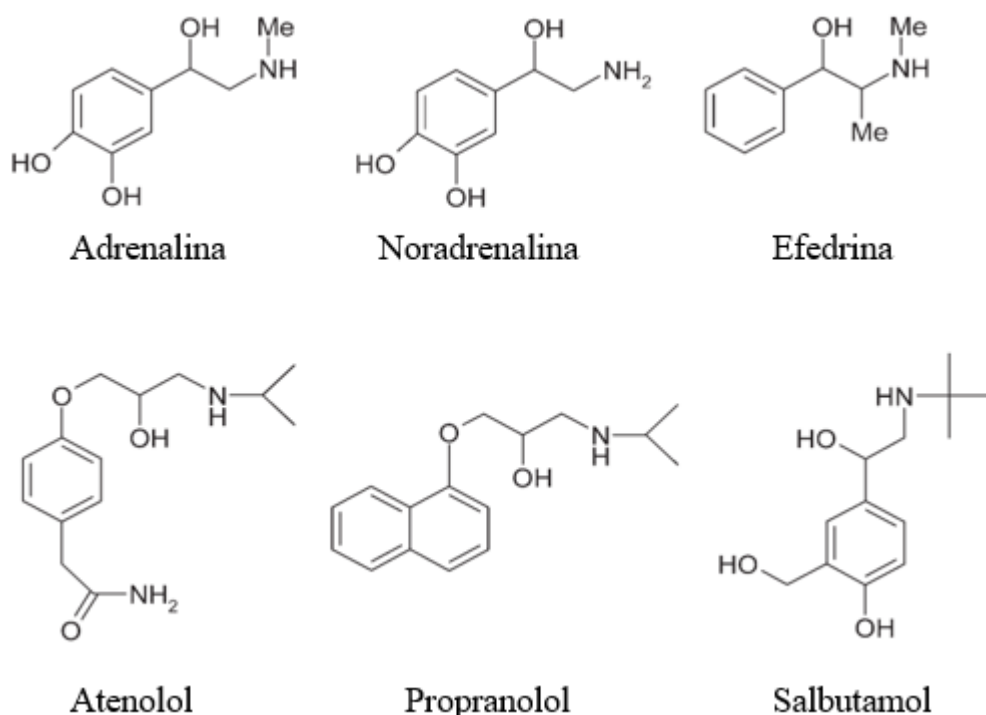
Figura 2 - Funcionamento dos beta-bloqueadores no organismo humano



Fonte: (AMIM, 2022)

Os beta-bloqueadores, uma classe diversificada de medicamentos amplamente empregados no tratamento de cardiopatias, exibem eficácia, mas também impõem riscos adversos que demandam cautela em sua prescrição. Em um estudo sobre a dispensação de medicamentos potencialmente perigosos, evidenciou-se que betabloqueadores, em casos extremos, causaram eventos adversos, incluindo mortes de pacientes. Os efeitos colaterais comuns abrangem hipotensão, vasodilatação, depressão cardíaca, disritmia, isquemia miocárdica e obstrução brônquica, situando esses medicamentos entre os que mais contribuem para óbitos e hospitalizações (BUAJORDET et al., 2001; SAEDDER et al., 2014). Diversos medicamentos beta-bloqueadores são utilizados no dia a dia e descartados incorretamente, sendo alguns deles apresentados na Figura 3.

Figura 3 - Estruturas moleculares de alguns beta-bloqueadores



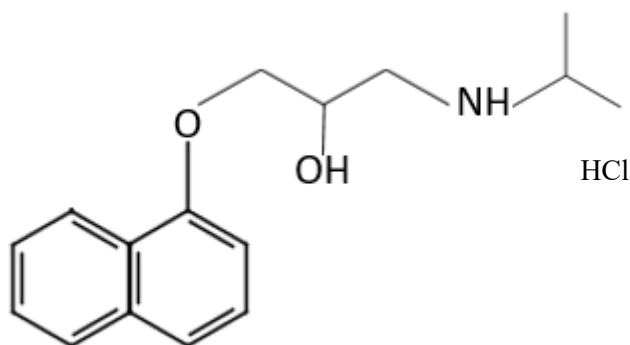
Fonte: (MACLEOD; SIMONS, 2004)

3.1.2.1 Propranolol

O cloridrato de propranolol, também conhecido simplesmente como propranolol, é um pó de coloração branca. Sua fórmula molecular é $C_{12}H_{21}NO_2 \cdot HCl$ e sua estrutura molecular é apresentada na Figura 4. Possui uma massa molecular de

295,80 g mol⁻¹. É solúvel em água e álcool etílico em temperatura ambiente e possui ponto de fusão entre 163 e 166 °C (“Farmacopeia Brasileira”, 2024).

Figura 4 - Estrutura molecular do propranolol



Fonte: Autoria própria (2024)

O propranolol foi desenvolvido no século XX pelo Sir James Black, que posteriormente recebeu o prêmio Nobel por sua contribuição revolucionária na área da cardiologia (STAPLETON, 1997). O propranolol, um medicamento antiarrítmico de classe II e beta bloqueador não seletivo, é amplamente usado no tratamento de condições cardiovasculares como hipertensão, angina, arritmias cardíacas, feocromocitoma, fibrilação atrial, pós-infarto, taquicardia e enxaquecas. Junto com outros β -bloqueadores como atenolol, metoprolol e nadolol, sua ação central consiste em inibir a ativação dos receptores β -adrenérgicos, prevenindo complicações circulatórias (BOIANI, 2022; GANGIREDDY et al., 2019; NÁJERA-AGUILAR et al., 2022; VIDYADHARA et al., 2017).

Esse fármaco é altamente lipofílico, o que implica em uma absorção quase completa após ser ingerido. A maior parte passa por metabolização no fígado, e cerca de 30% do medicamento atinge a circulação sistêmica no corpo humano (HUANG et al., 2004; SONI; PAPRIKAR; LIN, 2021; TOGARU et al., 2017).

O propranolol pode ser classificado como um fármaco persistente no meio ambiente uma vez que foi detectado em concentrações comparáveis tanto em ambientes aquáticos quanto no soro sanguíneo de indivíduos que fazem uso desse medicamento. Assim, torna-se um medicamento com significativo impacto ambiental, exigindo estudos para desenvolver métodos de remoção eficazes desse composto do meio ambiente (COLPANI et al., 2022; KYZAS et al., 2015).

3.1.2.2 Toxicidade do propranolol

Diversos estudos apresentam evidências de que a presença do propranolol, em uma faixa que varia de 0,5 a valores superiores a 200 mg L⁻¹, podem provocar efeitos adversos em diversos organismos aquáticos. Efeitos estes que vão desde interferências no sistema endócrino de peixes até a ocorrência de imobilização, toxicidade e mortalidade em peixes, algas e crustáceos (FONSECA et al., 2021; GODOY et al., 2019; MENZ et al., 2016; PINO et al., 2016; SUMPTER et al., 2021).

Alguns relatos na literatura indicam que o propranolol pode inibir a fotossíntese de algas verdes, assim, resultando na redução da taxa de crescimento e eficiência reprodutiva de organismos aquáticos. Além disso, alguns estudos *in vitro* apontaram alguns efeitos citotóxicos do propranolol em diversas células humanas, entre elas as células pulmonares, células epiteliais da córnea e da retina, células da pele e fibroblastos (CHEONG et al., 2008; ESCHER et al., 2006; FENT; WESTON; CAMINADA, 2006; HUGGETT et al., 2002; PHAN et al., 2022).

A exposição ao cloridrato de propranolol demonstra toxicidade nas mitocôndrias do coração de ratos, alterando sua função. Em peixes adultos, essa exposição reduz os níveis de testosterona e estradiol, aumentando o colesterol. Os alevinos que são expostos ao propranolol apresentam anormalidades no desenvolvimento, como diminuição da frequência cardíaca e edema pericárdico (FINN et al., 2012; FRAYSSE; MONS; GARRIC, 2006; MITCHELL; MOON, 2015; RIBEIRO et al., 2015; SEYDI et al., 2020; SOLÉ et al., 2010).

Além disso, nos ecossistemas aquáticos, a presença do propranolol está associada a impactos adversos, como taxas de mortalidade elevadas, redução nas taxas cardíacas em embriões, diminuição no comprimento de larvas, e efeitos negativos na população de mexilhões. Esses efeitos afetam diversas funções, incluindo alimentação, atividade branquial, orientação, apetite e capacidade de eclosão, com uma notável bioacumulação de propranolol no plasma de peixinhos cabeça-gorda (FINN et al., 2012; FRAYSSE; MONS; GARRIC, 2006; MITCHELL; MOON, 2015; RIBEIRO et al., 2015; SEYDI et al., 2020; SOLÉ et al., 2010). O propranolol demonstra ser mais prejudicial ao ser humano e ao ambiente do que outros medicamentos beta-bloqueadores, como atenolol, metoprolol entre outros.

3.1.2.3 Metodologias para descontaminação de propranolol do meio aquoso

Compostos como o propranolol apresentam resistência à degradação pelos métodos tradicionais de tratamento biológico e permanecem solúveis em água, resultando em sua persistência no ambiente, incluindo águas residuais e corpos d'água doce, por períodos prolongados (MICHAEL et al., 2012; PATEL et al., 2019; VERMA; HARITASH, 2020).

Com o objetivo de descontaminar os compostos presentes no meio aquático, têm sido investigadas tecnologias capazes de adsorver, degradar e mineralizar essas substâncias em formas menos tóxicas. Técnicas como fotocatalise, eletro-Fenton, fotoeletro-Fenton, UV/peróxido de hidrogênio (UV/H₂O₂) e UV/persulfato têm sido exploradas para a remoção de beta-bloqueadores presentes na água. Esses métodos baseiam-se na geração de radicais livres altamente reativos, como o radical hidroxila ([•]OH) (ISARAIN-CHÁVEZ et al., 2011; KRISHNA et al., 2019; NSUBUGA; BASHEER, 2019; YANG et al., 2018). Assim, diversas abordagens têm sido adotadas para eliminar beta-bloqueadores na água, incluindo técnicas como adsorção física, separação por membrana e oxidação eletroquímica (GANIYU et al., 2015; KYZAS et al., 2015; SIRÉS; OTURAN; OTURAN, 2010).

E dentre todas as tecnologias, a fotocatalise heterogênea vem sendo um método promissor para degradar contaminantes como o propranolol. Esse processo de oxidação avançada, não seletivo, utiliza uma fonte de radiação e um semicondutor (como o TiO₂) para degradar o composto (COLPANI et al., 2022).

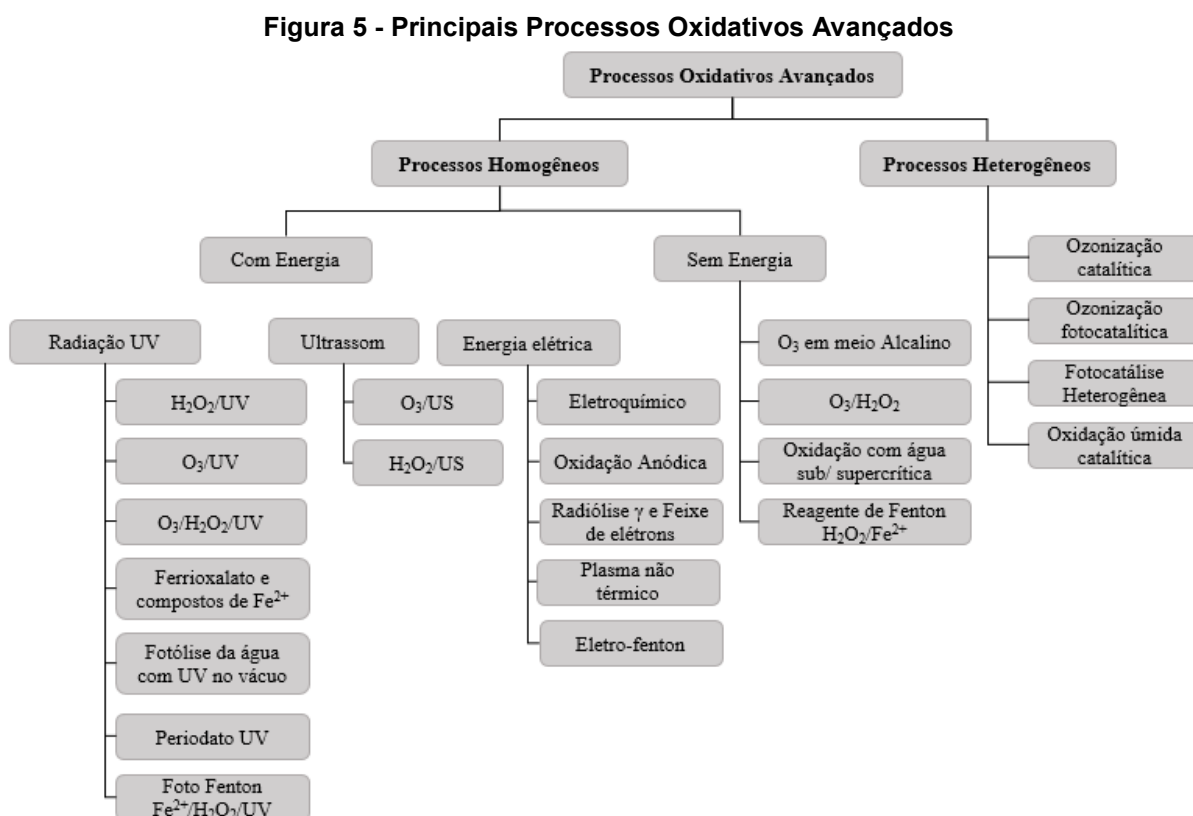
3.2 Processos oxidativos avançados

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido utilizados como alternativa na descontaminação ambiental visando a remoção de possíveis contaminantes tóxicos de matrizes aquosas principalmente uma vez que a complexidade molecular de muitos poluentes torna ineficazes os tratamentos convencionais no que tange à sua remoção (MELO et al., 2009; WANG; WANG, 2021; MENDES; BELLATO; NETO, 2009).

Os POAs consistem na formação de radicais com elevado poder oxidante, sendo os mais representativos os radicais hidroxila ([•]OH), que são substâncias extremamente reativas e pouco seletivas, com capacidade de oxidar e mineralizar a

matéria orgânica e degradar diversas substâncias tóxicas (DANTAS; DARCISSAC; CONTRERAS, 2005; PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006). De modo geral, os radicais hidroxilas oxidam a matéria orgânica por meio da abstração de hidrogênio, gerado na formação de um radical orgânico. Este radical, por sua vez, reage com o oxigênio presente no meio reacional, formando um radical orgânico peróxido que é ainda mais oxidante. Posteriormente a sucessivas etapas deste processo, pode-se transformar, parcial ou totalmente, os contaminantes em substâncias menos complexas como CO_2 , H_2O , ânions inorgânicos ou substâncias que apresentem menor toxicidade a depender do contaminante, de sua composição química, do seu grau de oxidação, pois, dependendo da estrutura molecular do poluente, podem ser gerados produtos de degradação mais tóxicos e menos biodegradáveis em relação ao composto original (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006; SOMMAGGIO, 2021; WANG; WANG, 2021).

São diversos os tipos de POAs (Figura 5), que podem ainda ser divididos em processos homogêneos e heterogêneos a depender do estado físico do catalisador empregado.



Fonte: Adaptado de (SILVEIRA, 2017)

3.2.1 Fotocatálise heterogênea

Para um melhor entendimento sobre o processo fotocatalítico heterogêneo, se faz importante uma breve explicação sobre catálise e catalisadores. Catálise consiste no emprego de catalisadores em reações químicas, que segundo a IUPAC, são substâncias que possuem a capacidade de aumentar a velocidade da reação ou mesmo inibi-la. Ainda que o catalisador participe da reação, o mesmo não é consumido ao final de um ciclo catalítico, podendo direcionar a reação para a formação de vários produtos (ARMOR, 1992; FERREIRA et al., 2022). E segundo Fogler (2014), catalisadores são substâncias que altera a velocidade de uma reação química.

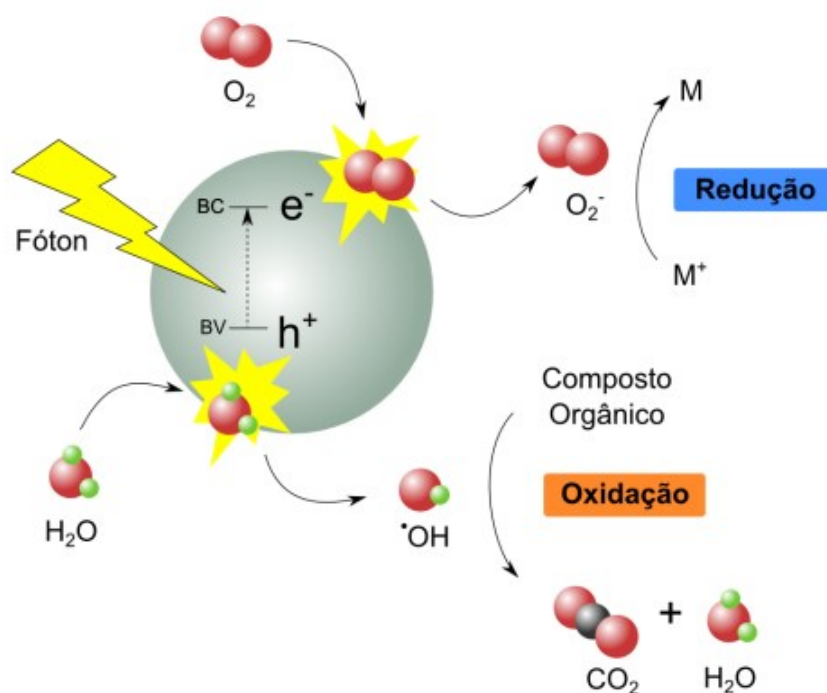
A fotocatalise heterogênea é muito estudada no mundo todo por se tratar de uma metodologia facilmente empregada em diversas áreas, como saúde, indústrias e limpeza ambiental na degradação de compostos emergentes (IBHADON; FITZPATRICK, 2013).

Esse processo baseia-se na ativação de um material semicondutor, com o intuito de gerar radicais, em particular radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), considerados espécies com elevado poder de oxidação, tanto de materiais orgânicos quanto inorgânicos (COPETE-PERTUZ et al., 2018).

Os semicondutores possuem uma banda de valência (BV, de menor energia) e uma banda de condução (BC, de maior energia), separadas entre si por uma região chamada de *band gap* (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; SANTANA, 2016). A fotocatalise heterogênea consiste em um sistema de excitação eletrônica por meio da incidência de radiação natural ou artificial sobre o semicondutor. Quando um fóton que incide sobre o semicondutor possui energia semelhante ou maior do que a energia de *band gap* do material, ou seja, a diferença de energia entre as BV e BC, ocorre a transferência de elétrons da BV para a BC, criando lacunas (h^+) na BV, que possuem elevado potencial positivo, com capacidade de gerar radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) a partir da oxidação de moléculas de água. Já a BC (com potencial negativo) reduz a molécula de O_2 , formando radicais superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$) (CASBEER; SHARMA; LI, 2012).

A Figura 6 apresenta, de forma simplificada, o processo de fotocatalise heterogênea.

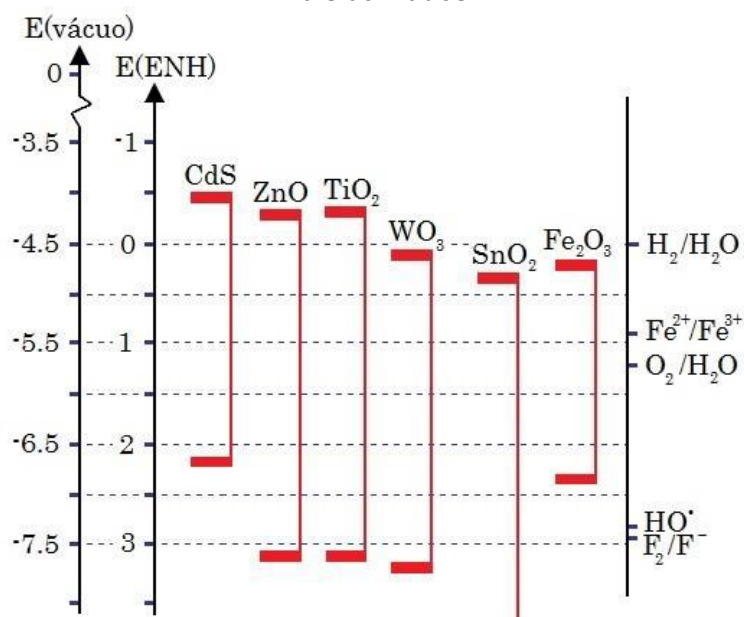
Figura 6 - Esquema de funcionamento da fotocatalise heterogênea



Fonte: (HERMES, 2014)

Alguns semicondutores são ativados apenas por radiação ultravioleta (UV), possuindo energias de *band gap* superiores a 3 eV, dentre os quais se destacam o TiO_2 , WO_3 e ZnO (BACCARO; GUTZ, 2017; QI et al., 2017). O TiO_2 é um dos semicondutores mais empregados na fotocatalise heterogênea devido à sua elevada capacidade de geração de radicais sob irradiação UV, principalmente na forma cristalina anatase (BUENO et al., 2019; ABREU, 2008). A Figura 7 mostra a energia de *band gap* de alguns semicondutores amplamente empregados.

Figura 7 - Potencial das bandas de valência e de condução de alguns dos semicondutores mais utilizados



Fonte: (ABREU, 2008)

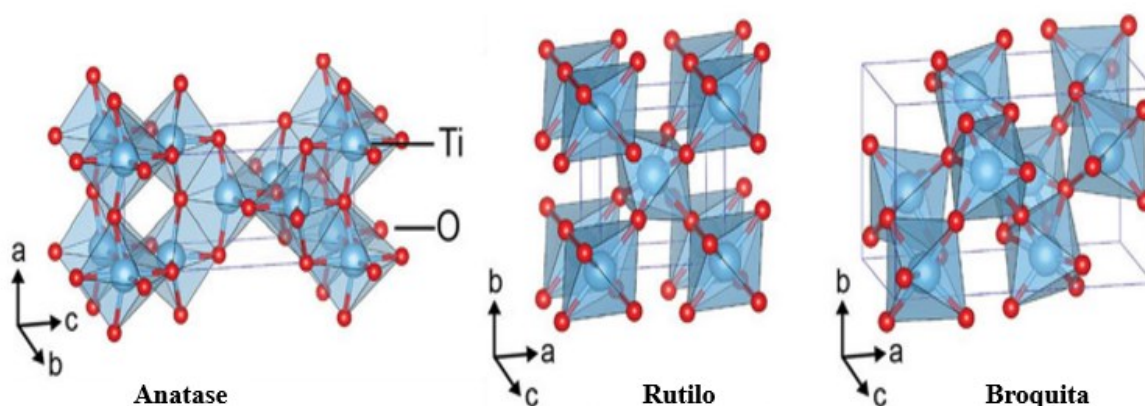
Existem alguns fatores que podem influenciar diretamente as reações fotocatalíticas heterogêneas. O pH é importante, pois pode alterar propriedades da superfície do catalisador, assim, interferindo na eficiência da reação (MOURÃO et al., 2009). Outro fator é a intensidade de luz, pois pode alterar a velocidade da reação. A oxigenação também é um fator importante, pois geralmente a sua quantidade no meio não é suficiente para oxidar a matéria orgânica, se fazendo necessária a sua adição ao mesmo. Além disso, o oxigênio é empregado como acceptor de elétrons para diminuir a recombinação dos pares elétron-lacuna, que é uma das maiores preocupações da utilização da fotocatalise (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

3.2.1.1 Dióxido de titânio

O dióxido de titânio, com fórmula química TiO_2 , é encontrado como um pó branco, não combustível e inodoro. Esse material tem sido alvo de pesquisa em diversos ramos, como o uso em protetores solares, células voltaicas, tintas e pigmentos devido as suas propriedades físico-químicas, como sua eficaz absorção de radiação na região do ultravioleta (UV) e alto índice de refração na região do visível, permitindo que o TiO_2 seja ideal para diversas funções (ANTEZANA; HURTADO, 2016; CHEN; MAO, 2007).

O TiO_2 pode ser encontrado em diversas formas cristalinas, entretanto é mais comum encontrá-lo nas fases anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e broquita (ortorrômbica), apresentadas na Figura 8 (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Figura 8 - Fases cristalinas do TiO_2



Fonte: (ETACHERI et al., 2015)

O polimorfo anatase tem se destacado em estudos em nanotecnologia devido a sua estabilidade na escala nanométrica, já a fase rutilo apresenta maior estabilidade em temperaturas mais elevadas, enquanto a broquita é mais estável apenas em condições específicas de pressão e temperaturas muito baixas (MOURA, 2013). A energia de *band gap* do TiO_2 é de 3,2 eV, dessa forma a sua fotoativação se dá apenas com radiação na região do ultravioleta (KARKARE, 2015). As energias de *band gap* das fases rutilo, anatase e broquita são de aproximadamente 3,03, 3,20 e 3,27 eV, respectivamente (MATTSSON; ÖSTERLUND, 2010; WUNDERLICH et al., 2004; TANG et al., 1995).

Existem diversos estudos sobre a atividade fotocatalítica das diferentes fases cristalinas do TiO_2 . A fase anatase possui elevada área de superfície e um maior

tempo de vida dos elétrons fotoexcitados, sendo eficiente na decomposição de poluentes em água. Por outro lado, a fase rutilo pode apresentar um desempenho fotocatalítico inferior quando comparado com a anatase (HANAOR; SORRELL, 2011; OHNO et al., 2001). Com o intuito de melhorar a eficiência do TiO_2 , tem-se investigado a mistura das fases anatase e rutilo. Resultados satisfatórios têm sido obtidos quando a amostra apresenta predominantemente a fase anatase, com menor quantidade de rutilo (SU et al., 2011; WANG et al., 2016). Um exemplo é o Degussa P25 (TiO_2 comercial), que possui excelente atividade fotocatalítica e é considerado como um fotocatalisador padrão. Isso se deve ao fato de conter as fases anatase (majoritária) e rutilo (minoritária), em proporções de 70:30 ou 80:20 (OHTANI; LI; ABE, 2010).

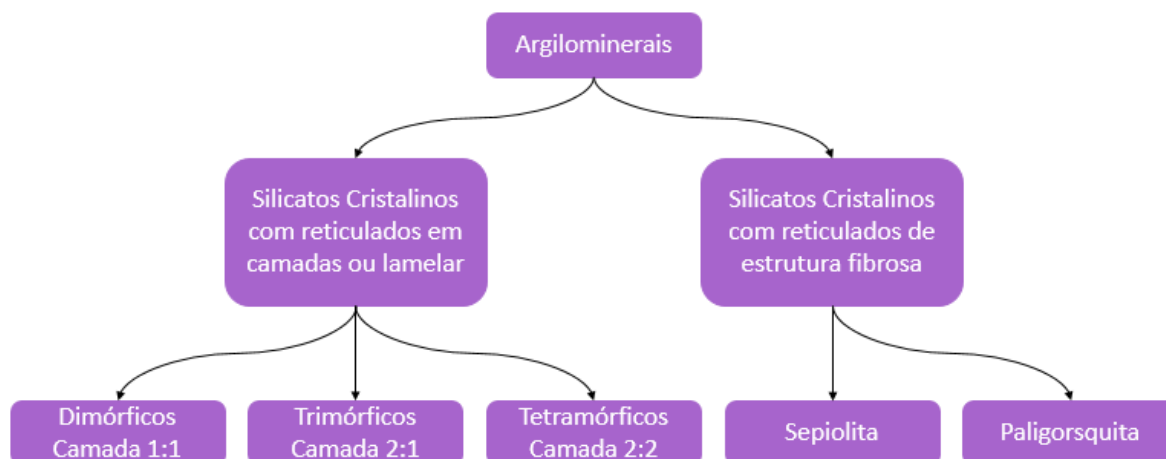
Além disso, diferentes estratégias têm sido estudadas para superar as limitações do TiO_2 , como, por exemplo, a sua imobilização em estruturas como polímeros, argilas, sílica e perlita, com o intuito de potencializar as propriedades dos compostos e auxiliar na fotocatalise heterogênea (BALAKRISHNAN et al., 2022). Neste trabalho, será investigada a imobilização do TiO_2 na superfície da bentonita.

3.2.2 Argilas

Há relatos do uso de argilas para fins estéticos e na produção de acessórios desde o início da civilização. As argilas podem ser encontradas em quase todos os tipos de solo, estando no estado puro em depósitos minerais, classificando-se como argilominerais. Estes são constituídos por partículas cristalinas micrométricas, que conferem as principais características das argilas (CUBAS, 2020; MARIANI; VILLALBA; ANAISSI, 2013).

A variedade de argilas é muito grande, sendo assim, torna-se necessário utilizar formas de identificação das mesmas. Uma dessas formas é por meio dos elementos químicos que fazem parte de sua composição, como Fe, Al, Mg, K, Na e Ca. O distanciamento basal entre as folhas de uma argila também pode ser usado para identificar as argilas, entretanto nem todas apresentam espaçamentos basais (BERTAGNOLLI, 2010). A Figura 9 mostra a representação das divisões dos argilominerais.

Figura 9 - Representação das divisões dos argilominerais



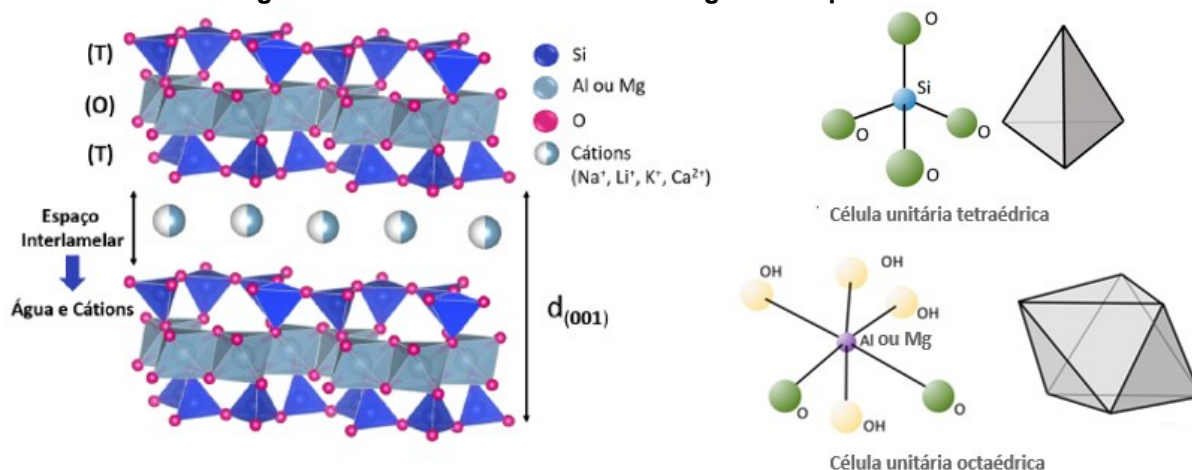
Fonte: Adaptado de (SILVA, 2022)

As argilas possuem uma granulação fina, com tamanho de partícula inferior a 2 μm , e apresentam estrutura cristalina lamelar ou fibrosa. Esses argilominerais lamelares são subdivididos com base em sua composição química e o tipo de empacotamento de sua estrutura cristalina, sendo as mais comuns estruturas do tipo 1:1 ou 2:1 (BARBOSA et al., 2006; VIEIRA COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007).

Argilominerais são silicatos de magnésio, ferro e alumínio hidratados. Sua estrutura cristalina lamelar apresenta folhas tetraédricas de silicatos, sendo ordenadas de forma hexagonal, às quais se ligam folhas octaédricas (LACERDA, 2020; ZHU et al., 2015). A estrutura 2:1 (esmecita) é composta por duas folhas tetraédricas (T) de silicato que se ligam a uma folha octaédrica (O) de aluminato por meio de átomos de oxigênio.

Entre as camadas tetraédricas e octaédricas dos argilominerais, há um espaço interlamelar, que é preenchido por cátions inorgânicos para equilibrar a carga negativa das camadas de argila. Esse espaço é mantido pela atração eletrostática fraca entre as camadas de argila, conhecida como lacuna de Van der Waals. Os cátions inorgânicos, como íons de cálcio (Ca^{2+}) ou magnésio (Mg^{2+}), podem se encaixar nesses espaços interlamelares para neutralizar a carga negativa das camadas de argila e estabilizar a estrutura da argila. Esses íons também podem ser trocados por outros íons em solução, o que influencia nas propriedades como a capacidade de troca catiônica da argila (CUBAS, 2020; ZENG et al., 2002; ZHU et al., 2015). A estrutura cristalina das argilas do tipo 2:1 conhecidas como esmecita é demonstrada na Figura 10.

Figura 10 - Estrutura cristalina das argilas do tipo esmectita



Fonte: Adaptado de (CUBAS, 2020; “MINERAIS DE ARGILA”, 2023)

Os argilominerais de estrutura cristalina do tipo 2:1 são separados em grupos de mica, clorita, vermiculita, esmectita, saponita e paligorskita, sendo o grupo mais comum de ser encontrado o da esmectita. Faz parte desse grupo a argila bentonita (montmorilonita), que tem sido amplamente utilizada em pesquisas em diversas áreas da química (LACERDA, 2020; VIEIRA COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007).

3.2.2.1 Bentonitas

A bentonita é uma das argilas com maior abundância nos solos, nas suas variedades sódicas e cálcicas (ZIMMERMANN, 2018). Pertence ao grupo das esmectitas, possuindo a montmorillonita como seu argilomineral predominante, com fórmula geral $[(Na,Ca)_{0,3}[(Al,Mg)_2Si_4O_{10}](OH)_2.nH_2O]$ (ARAÚJO, 2016; LOPES et al., 2011).

Os materiais ricos em montmorillonita possuem diversas propriedades interessantes, como a alta área de superfície, capacidade de troca catiônica, elevada porosidade, baixa permeabilidade à água, alta viscosidade e plasticidade (BELBACHIR; MAKHOUKHI, 2017; MIYOSHI et al., 2018). Quando a bentonita se encontra em suspensão aquosa pode adsorver de sete a dez vezes o seu próprio peso, e assim apresentar um tamanho vinte vezes maior quando comparado ao seu volume seco (TEMRAZ; HASSANIEN, 2016; ZIMMERMANN, 2018).

Estas argilas podem ter suas propriedades físicas e químicas alteradas quando termicamente tratadas, a depender da mineralogia da argila e de sua estrutura

cristalina. A bentonita, ao ser exposta a tratamento térmico em altas temperaturas, apresenta aumento da sua área específica, de sua porosidade e ainda ocorre a eliminação da água adsorvida em sua superfície (ANDRINI et al., 2017; BAYRAM et al., 2010).

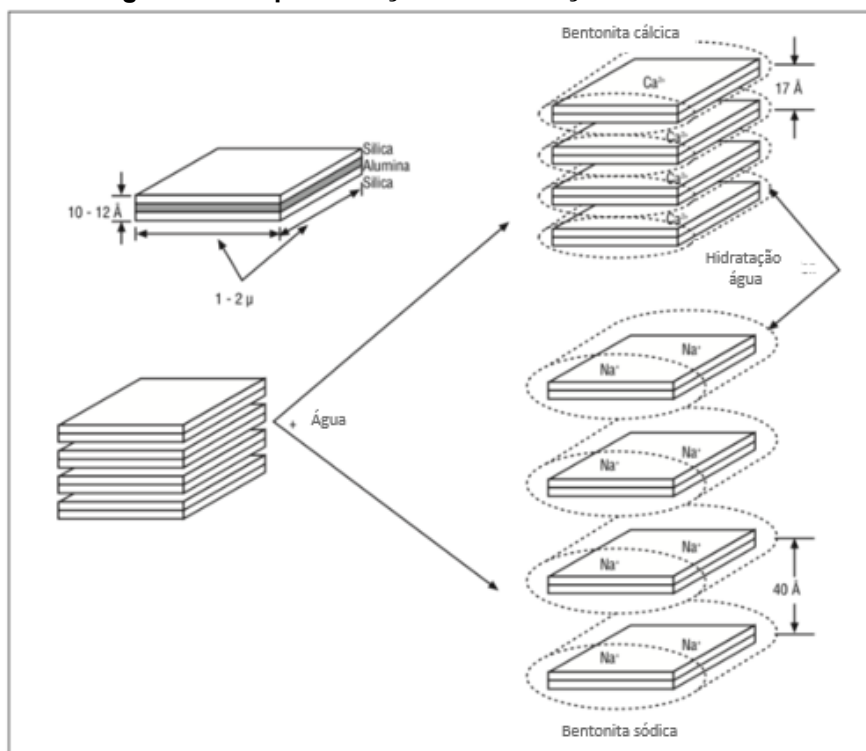
Segundo Yilmaz (2011), o tratamento térmico das argilas resulta na formação de partículas maiores e mais porosas. A bentonita torna-se não plástica quando tratada a 500 °C, e em 200 °C, o tamanho das partículas acaba reduzindo, o que pode ser atribuído à desidratação da argila. Logo, o tratamento térmico nas argilas aumenta a porosidade e a área superficial das mesmas.

A bentonita pertence ao grupo das esmecitas, caracterizadas por possuírem duas folhas tetraédricas de silicato e uma folha central de alumina, que se ligam por átomos de oxigênio. Entre esse conjunto de folhas, existem os cátions de compensação como Ca^{2+} , Na^+ e Li^+ (LOPES et al., 2011; ROSSETTO et al., 2009), resultantes de substituições isomórficas que podem ser do Al^{3+} por Mg^{2+} ou Mg^{2+} pelo Li^+ na camada octaédrica e do Si^{4+} pelo Al^{3+} na camada tetraédrica. Portanto, os cátions interlamelares podem ser substituídos por outros que se encontrem no meio aquoso, desde que não modifiquem a estrutura cristalina da bentonita, sendo que esses cátions substitutos podem ser tanto inorgânicos quanto orgânicos. A troca desses cátions interlamelares da argila por cátions orgânicos pode modificar a estrutura de hidrofílica para hidrofóbica, tornando a argila organofílica, com capacidade de adsorção de substâncias orgânicas (DE PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008; LEITE et al., 2011; LOPES et al., 2011; TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009).

3.2.2.2 Capacidade de Inchamento

Uma propriedade das bentonitas já citada anteriormente é sua capacidade de inchamento, podendo ser classificadas como expansivas ou não expansivas, o que varia dependendo da composição da mesma. Essa propriedade consiste em o mineral seco adsorver a água; assim, quando a água é adicionada nos seus espaços interlamelares, causa o inchamento da argila em até vinte vezes seu volume. A composição mineralógica não difere entre uma e outra, apenas os cátions trocáveis são diferentes (KARPIŃSKI; SZKODO, 2015; TEMRAZ; HASSANIEN, 2016; ZIMMERMANN, 2018). A Figura 11 mostra a representação da capacidade de inchamento da bentonitas sódica e cálcica.

Figura 11 - Representação da hidratação da Bentonita



Fonte: adaptado de (SILVA; FERREIRA, 2008)

Quando a bentonita possui predominantemente cátions de compensação de cálcio ou magnésio, sua capacidade de inchamento quando em contato com a água não é tão favorecida, não aumentando o espaço lamelar, ou seja, são argilas não expansivas, como pode ser observado na Figura 11. Por outro lado, quando o cátion predominante é sódio e ocorre a hidratação da argila seca, há a absorção de água, aumentando até 20 vezes seu tamanho inicial, conforme mencionado anteriormente, assim, sendo então denominada argila expansiva (RODRIGUES, 2009). Isso ocorre porque o cátion Na⁺ tem uma força de atração menor entre as camadas da argila, assim, o que resulta em uma maior separação entre as camadas. Já o cátion Ca²⁺ possui uma atração mais forte entre as camadas, reduzindo o tamanho das mesmas (SANTOS, 1989).

3.2.2.3 Capacidade de troca catiônica

A capacidade de troca catiônica (CTC) é a capacidade de a argila adsorver e trocar os cátions presentes na sua superfície e em seus espaços intermelares por cátions que estejam em solução aquosa, como Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ e H^+ , baseando-se em sua estequiometria. Dos cátions trocáveis da montmorilonita, 80% estão presentes nos espaços intermelares e apenas 20% na superfície. Na literatura, encontra-se que a CTC da montmorilonita pode variar de 80 até 150 meq/100g da argila (DE PAIVA, 2009; LIANG et al., 2006; LUCKHAM; ROSSI, 1999).

O CTC de uma argila é uma característica muito importante, ainda mais quando são empregadas como adsorventes. Essa característica desempenha um papel crucial na troca de íons durante o processo de modificação desses minerais, como na sodificação e organofilização (BERTAGNOLLI, 2010)

3.2.2.4 Sodificação

No Brasil, não é comum encontrar fontes naturais de bentonitas sódicas, mas sim diversas reservas de bentonitas cálcicas (LUZ; LINS, 2008). Com o intuito de se utilizar as bentonitas provenientes de indústrias brasileiras, ocorre o beneficiamento dessas bentonitas por meio da ativação com sódio. Já que as bentonitas sódicas têm uma vasta aplicação industrial, sendo precursoras de argilas organofílicas, adsorventes, ligantes de moldes em fundição, entre outras aplicações, ao contrário das bentonitas cálcicas (HASSAN, 1998; ROSÁRIO et al., 2019).

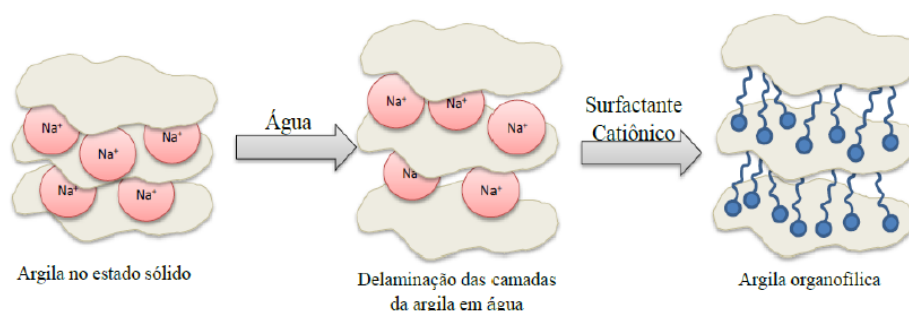
Assim, a ativação sódica das bentonitas é realizada com base no CTC da argila de forma estequiométrica, em via úmida, pois favorece a troca iônica. O cátion Ca^{2+} da bentonita cálcica é hidratado e substitui o Na^+ que está presente na solução. Nesse processo, o Na^+ então substitui o cátion trocável nos espaços interlamelares da bentonita (CALLEGARO, 2017; SANTOS, 1975).

3.2.2.5 Organofilização

Bentonitas organofílicas são obtidas a partir do processo de organofilização da bentonita sódica (bentonita-Na), uma argila bastante hidrofílica. Isso ocorre pela adição de sais quaternários de amônio, que possuem uma cadeia contendo pelo menos 12 átomos de carbono. Essas dispersões aquosas apresentam um alto grau

de delaminação ou grau de inchamento, onde as partículas da argila, conhecidas como lamelas, encontram-se separadas umas das outras, facilitando a introdução dos compostos orgânicos responsáveis por torná-las organofílicas (Figura 12) (BARBOSA et al., 2006; GUO et al., 2020; VALENZUELA-DIAZ, 2001). Essa modificação favorece, assim, o processo de adsorção de compostos orgânicos (GUO et al., 2020; ROSA et al., 2022).

Figura 12 - Troca de cátions por íons de sais quaternários de amônio em meio aquoso



Fonte: (BARROS, 2015)

Os sais quaternários de amônio que são utilizados na organofilização das bentonitas são compostos atóxicos, biodegradáveis, com propriedades tensoativas ou surfactantes, não sendo prejudiciais no beneficiamento da bentonitas (VALENZUELA-DIAZ, 2001)

3.2.3 Associação de argilas e TiO_2

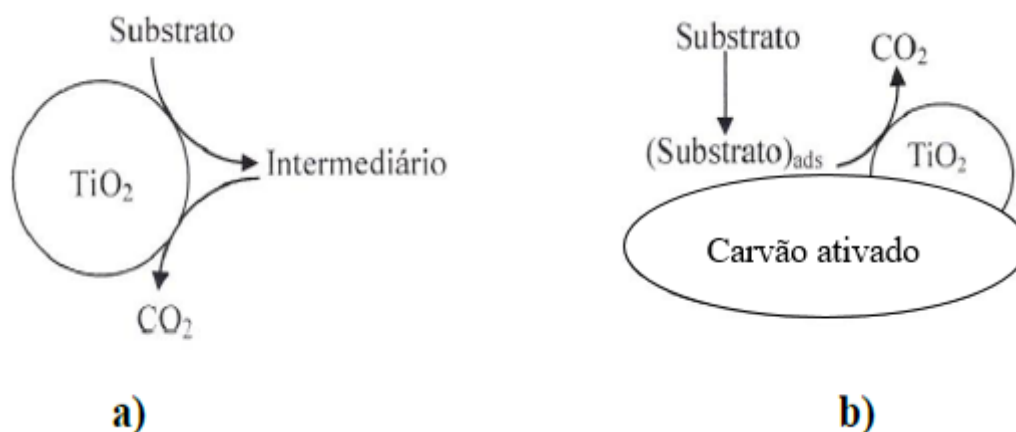
As bentonitas têm chamado atenção como materiais adsorventes e catalisadores. Esses materiais podem ser incorporados na estrutura da bentonita de várias maneiras, incluindo na forma de pilares, no espaço interlamelar (entre as camadas de argila), ou ainda suportados na superfície da argila, assim, aumentando as propriedades adsorventes e catalíticas (LACERDA, 2020; SUN et al., 2006). Geralmente, a argila é usada como suporte para o semicondutor, que é a porção ativa do catalisador. Por esse motivo, a estrutura cristalina e a porosidade da argila podem ser modificadas por meio de tratamentos químicos, a fim de produzir um fotocatalisador mais eficiente. Em resumo, a argila serve como base para o material ativo do catalisador e pode ser tratada quimicamente para melhorar suas propriedades fotocatalíticas (ARAÚJO, 2016). Quando suportados em argilominerais, os

semicondutores são mais facilmente recuperados e reutilizados (CASANOVA MONTEIRO et al., 2018; CUBAS, 2020; DJOUADI et al., 2018).

A associação da argila bentonita com TiO_2 tem tido destaque em estudos de fotocatalise heterogênea uma vez que as propriedades adsorptivas da bentonita auxiliam para uma alta atividade fotocatalítica (NIKOLOPOULOU et al., 2009; OOKA et al., 2004). Nesse caso, o adsorvente (bentonita) comporta-se como coadjuvante, facilitando a retenção do poluente e de seus produtos intermediários de degradação fotocatalítica (DALPONTE, 2020; DJOUADI et al., 2018).

Na Figura 13, é possível observar a sinergia do TiO_2 com o carvão ativado, um adsorvente assim como a bentonita. A figura destaca a diferença entre a degradação fotocatalítica apenas do TiO_2 e a mistura do adsorvente com o TiO_2 . Nesse caso, ocorre a formação de uma interface de contato entre as substâncias, permitindo que o poluente adsorva na superfície do material, no caso representado pela figura, o carvão ativado. Isso possibilita ao TiO_2 degradar o poluente com maior eficácia (DA COSTA ROMEIRO, 2018).

Figura 13- Degradação fotocatalítica com a) apenas TiO_2 e b) adicionando adsorvente



Fonte:(DA COSTA ROMEIRO, 2018)

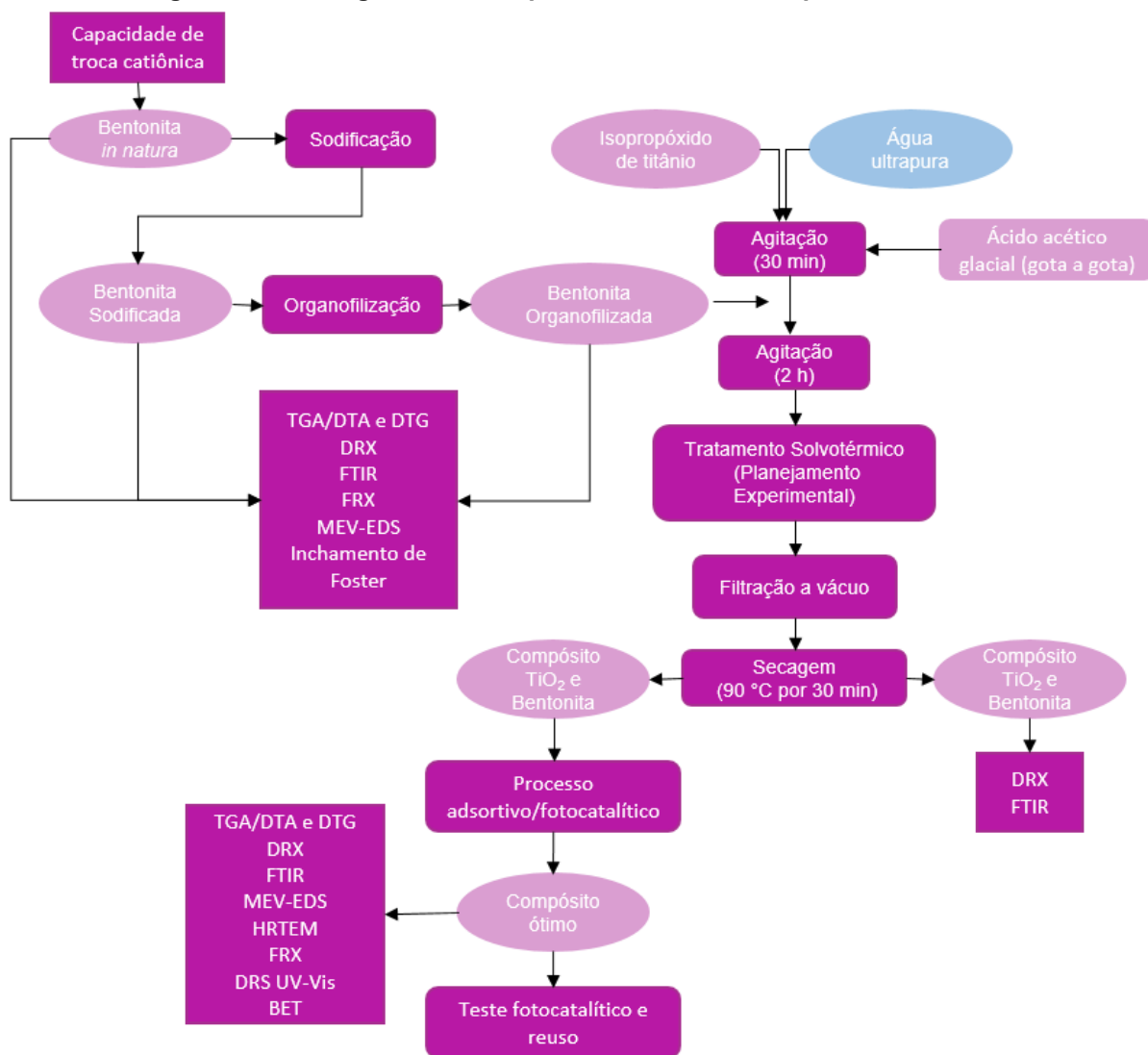
Djouadi et al. (2018) obtiveram nanocompósitos de TiO_2 , Bi_2S_3 e montmorilonita pelo método de impregnação simples, em que a argila foi modificada com sucesso pelos semicondutores, que foram empregados na fotodegradação de KP (cetoprofeno). Nikolopoulou et al. (2009) sintetizaram nanocompósitos de TiO_2 -saponita por meio de uma reação solvotérmica, para utilização na degradação fotocatalítica de NO_x . O nanocompósito formado pelo semicondutor e a argila

apresentou melhor desempenho fotocatalítico em relação ao TiO_2 padrão (P25). Os autores atribuem esse resultado à melhor dispersão do TiO_2 na superfície da argila. Outro estudo desse tipo de associação foi de Ooka et al. (1999), em que montmorilonita foi pilarizada com TiO_2 por tratamento hidrotérmico. Por meio desse método, a porosidade da argila foi mantida, e a fase cristalina do TiO_2 obtida foi anatase, que apresentou melhor atividade fotocatalítica do que os pilares de TiO_2 amorfos não tratados.

4 MATERIAL E MÉTODOS

A Figura 14 apresenta o fluxograma com as etapas que foram desenvolvidas neste trabalho.

Figura 14 – Fluxograma das etapas desenvolvidas no presente trabalho



Fonte: Autoria própria (2024)

Os reagentes utilizados para as sínteses dos fotocatalisadores encontram-se listados na Tabela 2. A água ultrapura foi utilizada para o preparo de todas as soluções aquosas deste trabalho. A bentonita canadense utilizada para este trabalho foi disponibilizada pela empresa Torgel.

Tabela 1 - Reagentes empregados nas sínteses dos fotocatalisadores

Reagentes	Fórmula Química	Fabricante	Pureza (%)	Massa Molar (g mol ⁻¹)
Ácido acético glacial P.A.	CH ₃ COOH	Neon	99,8	60,05
Isopropóxido de titânio (IV)	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	Sigma-Aldrich	97,0	284,22
Carbonato de sódio	Na ₂ CO ₃	Synth	-	105,99
Brometo de tetradecil trimetilamônio	C ₁₇ H ₃₈ NBr	Dinâmica	99,0	336,4
Álcool Isopropílico	CH ₃ CHOHCH ₃	Synth	99,5	60,10

Fonte: Autoria própria (2024).

4.1 Preparação da Bentonita

Neste trabalho, foi empregada uma bentonita cálcica (bentonita canadense) com a composição química determinada por fluorescência de raios X (Tabela 2).

Tabela 2 - Composição química da bentonita

Bentonita	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂
%	5,487	10,468	1,373	1,356	15,299	<0,05	0,675	0,106	48,928
Bentonita	TiO ₂	BaO	Co ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	PbO	SrO	ZnO	ZrO ₂ /Hf	Perda ao Fogo
%	0,208	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,111	0,071	<0,05	15,901

Fonte: Autoria própria (2024).

Inicialmente, a bentonita *in natura* sofreu um tratamento químico (sodificação e organofilização) visando o aumento da sua hidrofobicidade para, dessa forma, melhor interagir com o propranolol.

4.1.1 Capacidade de troca catiônica (CTC)

A capacidade de troca catiônica da bentonita foi determinada por meio da adsorção do azul de metileno (AM), método adaptado do trabalho de Angelo (2014). A molécula de AM é muito utilizada para analisar a capacidade de troca de cátions com a superfície do material em estudo. Primeiramente foi levantada uma curva de calibração nas concentrações de AM de 0,42; 0,84; 1,26; 2,10; 3,36 e 4,20 mg L⁻¹, e realizada a leitura da absorvância utilizando um espectrofotômetro da Thermo scientific (evolution 60s) no comprimento de onda de 665 nm.

O teste foi realizado com a bentonita *in natura* em triplicata. Para isso, foram pesados 0,4 g da amostra e secos a 70 °C por 30 min. Em seguida, a amostra foi adicionada a uma solução de AM com concentração de 4,0 mg L⁻¹ (conforme mostrado na Figura 15) e agitada em incubadora Shaker de bancada com Agitação Orbital da

marca Lucadema, modelo luca-222, por 30 min a 150 rpm. Após o período de agitação, a suspensão foi filtrada e a leitura foi feita em 665 nm.

Figura 15 - Solução de AM com a bentonita após agitação em shaker para o teste de CTC



Fonte: Autoria própria (2024)

Com os resultados, foram realizados os cálculos utilizando a Equação 1, que fornece o valor da massa do AM adsorvido por grama de bentonita.

$$\frac{x}{M} = |C_i - C_f| \times \frac{V}{M} \quad (\text{Eq. 1})$$

Em que: C_i = concentração inicial da solução (mg L^{-1}).

C_f = concentração final (leitura no espectrofotômetro, mg L^{-1}).

V = volume da solução (L).

M = massa da bentonita (g).

4.1.2 Sodificação

Inicialmente, a bentonita *in natura* passou pelo peneiramento em malhas de 270 mesh para, posteriormente, passar pelo processo de sodificação. A ativação da bentonita foi realizada utilizando carbonato de sódio (Na_2CO_3), seguindo a metodologia adaptado de Callegaro (2017), que empregou a ativação por meio úmido para facilitar a troca catiônica. Assim, a bentonita foi adicionada à água ultrapura e agitada por 20 min; em seguida, foi adicionado o Na_2CO_3 e a mistura foi agitada constantemente por mais 1 h. Após esse período, a mistura foi deixada em repouso

por 24 h, filtrada a vácuo e seca a 70 °C por 30 min. As quantidades de Na₂CO₃ utilizadas para a ativação da bentonita foram determinadas com base no cálculo de CTC da mesma.

4.1.3 Organofilização

Após a sodificação da bentonita, foi empregada a metodologia adaptada de Barbosa et al. (2006), na qual a bentonita sódica foi macerada com auxílio de almofariz e pistilo e, em seguida, peneirada novamente em peneira de malha 270 mesh para desagregação dos aglomerados formados. Para obtenção das argilas organofílicas, foi utilizado o sal quaternário de amônio Brometo de tretradeciltrimetilamônio (C₁₇H₃₈NBr). Primeiramente, a bentonita sódica foi dispersa em água ultrapura e agitou-se durante 30 min. Posteriormente, o sal quaternário de amônio foi adicionado gradualmente e a suspensão foi mantida em agitação por mais 30 min, após foi mantida em repouso por 24 h. Após esse período, a mistura foi filtrada a vácuo e seca a 70 °C por 30 min. Assim como na sodificação, as quantidades do sal quaternário de amônio foram determinadas com base na CTC da bentonita.

4.2 Síntese dos fotocatalisadores

4.2.1 Síntese dos nanocompósitos Bentonita-TiO₂ pelo método Solvotérmico

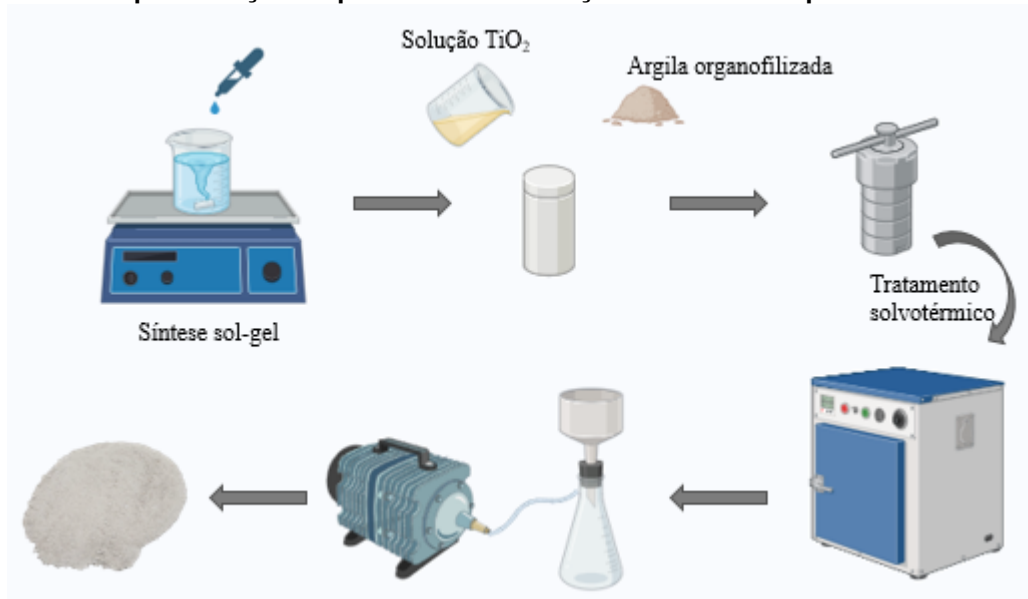
A bentonita cálcica foi transformada em bentonita sódica e, posteriormente, organofilizada conforme descrito nas seções 4.1.2 e 4.1.3, para então ocorrer a síntese dos nanocompósitos Bentonita-TiO₂ pelo método sol-gel com tratamento solvotérmico.

Inicialmente realizou-se a síntese sol-gel do TiO₂, baseada no trabalho de Teman et al. (2022), com a proporção molar de Água:2-propanol:Isopropóxido de titânio:Ácido acético de 2:25:1:1. O sol foi formado pela dissolução do isopropóxido de titânio em água e isopropanol, seguido de agitação por 30 min. Após esse período, o ácido acético glacial foi adicionado gota a gota, e a mistura foi mantida em agitação constante por 2 h.

Após o período de síntese sol-gel, ocorreu o tratamento solvotérmico, no qual a solução formada na etapa anterior foi adicionada juntamente com a bentonita organofílica ao reator solvotérmico, para, obtendo nanocompósitos bentonita-TiO₂. As

proporções de bentonita e TiO_2 , a temperatura da reação no tratamento solvotérmico e o tempo de reação foram determinados por um planejamento experimental descritos no item 4.2.1.1. A Figura 16 mostra o esquema da síntese sol-gel e do tratamento solvotérmico.

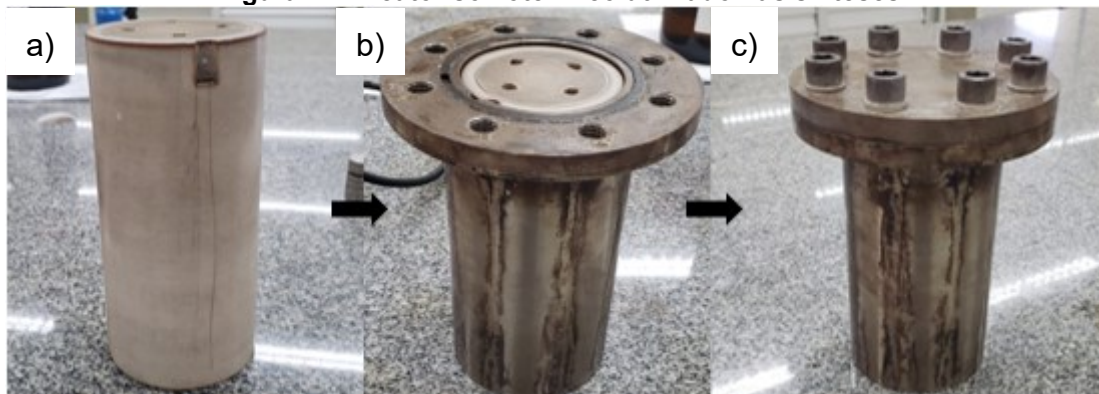
Figura 16 - Representação esquemática da obtenção dos nanocompósitos Bentonita- TiO_2



Fonte: Autoria própria (2024)

A Figura 17 ilustra o reator solvotérmico utilizado para as sínteses. Na Figura 17 a), é mostrado o copo de teflon onde a amostra é inserida; na Figura 17 b), é mostrado o copo de teflon de 300 mL inserido no invólucro de aço inox; e na Figura 17 c), o reator está fechado e pronto para iniciar a síntese.

Figura 17 - Reator solvotérmico utilizado nas sínteses



Fonte: Autoria própria (2024)

4.2.1.1 Planejamento experimental.

Um planejamento experimental foi utilizado neste trabalho para determinar a proporção mássica de TiO₂:Bentonita, temperatura e tempo do tratamento solvotérmico que maximize a atividade fotocatalítica do material sintetizado na degradação do propranolol. O planejamento experimental auxilia na extração do maior número de informações com o menor número de experimentos, além de informar sobre os erros associados aos experimentos. Com base nisso, foi empregado um planejamento 2³, com 8 experimentos fatoriais e 3 no ponto central, totalizando 11 experimentos, conforme a Tabela 3, que mostra os ensaios realizados, os valores codificados e os valores reais empregados.

Tabela 3 - Combinação dos níveis dos fatores estudados e as respostas medidas

Ensaio	Variáveis codificadas			Variáveis reais			
	Tempo	Temperatura	TiO ₂ :bentonita	Tempo (h)	Temperatura (°C)	TiO ₂ :bentonita	
Fatorial	1	-1	-1	-1	12	120	1:2
	2	+1	-1	-1	20	120	1:2
	3	-1	+1	-1	12	180	1:2
	4	+1	+1	-1	20	180	1:2
	5	-1	-1	+1	12	120	2:1
	6	+1	-1	+1	20	120	2:1
	7	-1	+1	+1	12	180	2:1
	8	+1	+1	+1	20	180	2:1
Central	9	0	0	0	16	160	1:1
	10	0	0	0	16	160	1:1
	11	0	0	0	16	160	1:1

Fonte: Autoria própria (2024)

4.3 Caracterizações da bentonita

4.3.1 Análise termogravimétrica (TGA-DTA)

Foi utilizado o método de análise TGA-DTA com o propósito de determinar a temperatura de decomposição das bentonitas *in natura* (B-IN), sodificada (B-Na) e organofilizada (B-OR), para avaliar se as temperaturas do tratamento solvotérmico empregadas no trabalho não afetariam a organofilização da bentonita. Para realizar esse procedimento, aproximadamente 10 mg de amostra foram aquecidos em um

porta-amostra de óxido de alumínio (Al_2O_3), variando a temperatura de ambiente até 1000 °C a uma velocidade de aquecimento 10 °C min^{-1} , em uma atmosfera de ar sintético com uma vazão de 100 mL min^{-1} . As análises foram conduzidas no equipamento SDT Q600, localizado na Central de Análises da UTFPR campus Pato Branco.

4.3.2 Inchamento de Foster

O teste de inchamento de Foster foi realizado para analisar a capacidade de inchamento das três formas de bentonitas: *in natura*, sódica e organofilizada. O teste consistiu em adicionar 1 g de bentonita em uma proveta graduada contendo 100 mL de água. A massa da bentonita adicionada na proveta foi deixada em repouso por 24 e 48 h para observar o inchamento em mL g^{-1} (FOSTER, 1953).

4.4 Caracterização dos Fotocatalisadores

4.4.1 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)

A técnica de FRX foi empregada com o objetivo de determinar a composição química global das bentonitas e do compósito bentonita- TiO_2 . As amostras foram analisadas em equipamento Rigaku, modelo Primini, no Laboratório de Tecnologias do Hidrogênio (Labtech) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

4.4.2 Difratometria de Raios X (DRX)

Com o auxílio da técnica de DRX, foram analisadas as estruturas cristalinas das bentonitas e dos nanocompósitos sintetizados de TiO_2 e bentonita. Para determinar as fases cristalinas dos materiais sintetizados, os difratogramas obtidos foram comparados com o banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

As análises de DRX foram realizadas na Central de Análises da UTFPR campus Pato Branco, em equipamento Rigaku, modelo Miniflex 600 (40 kV e 15 mA), utilizando radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,5418\text{ \AA}$). Os dados foram coletados no intervalo de ângulo de Bragg de 3 a 90° , com passo de $0,02^\circ$ e tempo por passo de 1 s, no modo de varredura passo a passo (*step scan*).

4.4.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para analisar os grupamentos superficiais dos fotocatalisadores de TiO_2 e bentonita, foi utilizada a técnica de FTIR. O equipamento Perkin Elmer Frontier foi empregado no modo de transmitância, usando pastilhas de KBr na proporção mássica amostra:KBr = 1:99. As análises foram conduzidas na faixa de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e número de acumulações de 64. Os experimentos foram realizados na Central de Análises da UTFPR campus Pato Branco.

4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura com detectores de Energia Dispersiva de Raios X (MEV-EDS)

A morfologia dos fotocatalisadores foi analisada pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e a dispersão da bentonita e do dióxido de titânio na superfície das amostras sintetizadas foi avaliada por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS). Para tais análises, foi utilizado o equipamento Hitachi, modelo TM3000, localizado no Centro de Caracterização Multiusuário em Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais (C²MMA) do campus Ponta Grossa da UTFPR.

4.4.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A morfologia, distribuição de tamanho, estrutura cristalina e composição elementar dos nanocompósitos de bentonita e TiO_2 foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) nos modos de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM), Difração Eletrônica de Área Seleccionada (SAED) e Microscopia Eletrônica de Transmissão de Varredura (STEM). Utilizou-se um instrumento JEOL 2100F operado a uma tensão de aceleração de 200 kV e equipado com uma câmera CMOS (ONE VIEW). O microscópio é equipado com acessórios para Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS). As composições elementares foram investigadas por EDS para avaliar a composição atômica em nanoescala utilizando o modo STEM. As análises foram conduzidas no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) no Rio de Janeiro.

4.4.6 Espectroscopia de Refletância Difusa na região do UV-Vis (DRS UV-VIS)

A espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Vis (DRS UV-VIS) foi utilizada neste trabalho com o objetivo de avaliar os espectros de absorção do TiO₂, e do compósito bentonita-TiO₂. Os espectros foram obtidos no intervalo de comprimento de onda de 200 a 800 nm utilizando o equipamento Varian Cary 5000, equipado com acessório de refletância difusa Harrick de geometria Praying Martins, localizado no Núcleo de Catálise (NUCAT) da COPPE/UFRJ.

Os resultados desta análise, representados pela absorbância em função do comprimento de onda, foram ajustados utilizando o espectro DRS de uma amostra de referência de BaSO₄ e posteriormente convertidos em valores de refletância. (Equação 2).

$$R = 10^{-A} \quad (\text{Eq.2})$$

Em que R é a refletância e A é a absorbância corrigida.

E então a Equação 3, que traz a função Schuster-Kubelka-Munk (SKM) ou F(R), foi empregada para apresentar os espectros (KRISHNAN; MAHALINGAM, 2017).

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2 \cdot R} \quad (\text{Eq. 3})$$

E com base nos resultados obtidos a energia de *band gap* dos materiais foi calculada por meio da Equação 4.

$$(h \cdot \nu \cdot \alpha)^{\frac{1}{n}} = A \cdot (h \cdot \nu - E_g) \quad (\text{Eq. 4})$$

em que h.v é a energia do fóton incidente, α é o coeficiente de absorção, A é uma constante, E_g é a energia de *band gap* e n depende do modo de transição eletrônico (para transição direta, n = 1/2).

4.4.7 Fisissorção de N₂

A técnica de fisissorção de N₂ a -196 °C foi utilizada para analisar as propriedades texturais dos compósitos bentonita-TiO₂, como sua área superficial específica, seu volume e tamanho de poros. As análises foram realizadas em um analisador de sorção de gás (QUANTACHROME NOVA 2000e) no Laboratório de Materiais e Energias Renováveis (LABMATER) da UFPR Setor Palotina.

As amostras foram primeiramente secas para eliminação da água fisissorvida. Para se obter os valores de área superficial, foi utilizado o método BET (Brunauer, Emmett e Teller), enquanto o volume e tamanho de poros foram determinados pelo método B.J.H (Barret-Joyner-Halenda) por meio da isoterma de dessorção de N₂.

A Tabela 4 traz as caracterizações que foram realizadas para as bentonitas in natura, sodificada e organofilizada (B-IN, B-Na e B-OR), para os nanocompósitos de Bentonita –TiO₂ e para a amostra ótima (BT8).

Tabela 4 - Caracterizações empregadas para as amostras B-IN, B-Na, B-OR, os compósitos e para a amostra ótima

Caracterizações	Amostras			Compósitos Bentonita-TiO ₂	“Ótima”
	B-IN	B-Na	B-OR		
CTC	X				
Inchamento de Foster	X	X	X		
TGA/DTA e DTG	X	X	X		X
FTIR	X	X	X	X	X
DRX	X	X	X	X	X
FRX	X	X	X		X
DRS UV-Vis					X
MEV-EDS	X	X	X	X	X
HRTEM			X		X
Fisissorção de N ₂			X		X

Fonte: Autoria própria (2024)

4.5 Testes fotocatalíticos

4.5.1 Sistema reacional

Os materiais sintetizados foram avaliados na reação de degradação fotocatalítica do propranolol em meio aquoso. Os testes fotocatalíticos foram conduzidos em reator em batelada de bancada encamisado (Figura 18) constituído dos seguinte itens: um tubo externo de policloreto de vinila (PVC) com diâmetro de

150 mm, um tubo interno em vidro borossilicato com diâmetro de 100 mm, uma fonte de radiação visível (lâmpada halógena (Osram - HQI-T 250 W/D PRO)), com emissão de energia na faixa de 300 a 800 nm, compressor de ar eletromagnético Resun Aco-002 para oxigenação do sistema reacional, medidor de vazão de ar (rotâmetro) MKB para ajuste da vazão de ar a 3 L min^{-1} e sistema de agitação magnética. Para a manutenção da temperatura reacional, houve circulação de água entre os tubos de PVC e de borossilicato.

Figura 18 - Reator fotocatalítico de bancada em modo batelada



Fonte: Autoria própria (2024)

Empregou-se um volume reacional de 1,5 L, concentração de propranolol de 25 mg L^{-1} e concentração do fotocatalisador de $0,5 \text{ g L}^{-1}$. Após a introdução do fotocatalisador na solução sintética de propranolol, iniciou-se a agitação magnética e a contagem do tempo. A suspensão permaneceu em agitação por 1 h na ausência de radiação com o intuito de se avaliar a contribuição da adsorção do propranolol na superfície dos materiais. Alíquotas foram coletadas do meio reacional a cada 15 min.

Após esse período, a fonte de radiação visível foi acionada e então teve início a fotocatalise propriamente dita. Alíquotas foram coletadas nos tempos de 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 min.

Para se avaliar a influência da fotólise na degradação do propranolol, foram conduzidos testes fotolíticos, empregando-se a mesma metodologia reportada para a fotocatalise heterogênea, mas na ausência de fotocatalisador. Para tanto, a etapa de adsorção foi eliminada.

As alíquotas coletadas do meio reacional durante os testes adsorptivos, fotolíticos e fotocatalíticos foram filtradas em membranas filtrantes Durapore[®] de 13 mm e tamanho de poro de 0,22 µm (Millipore[®]) de PVDF (fluoreto de polivinilideno) e então analisadas em espectrofotômetro UV-Vis (Thermo scientific, evolution 60S) no comprimento de onda de 289 nm.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterizações da bentonita: *in natura* (B-IN), sodificada (B-NA) e organofilizada (B-OR)

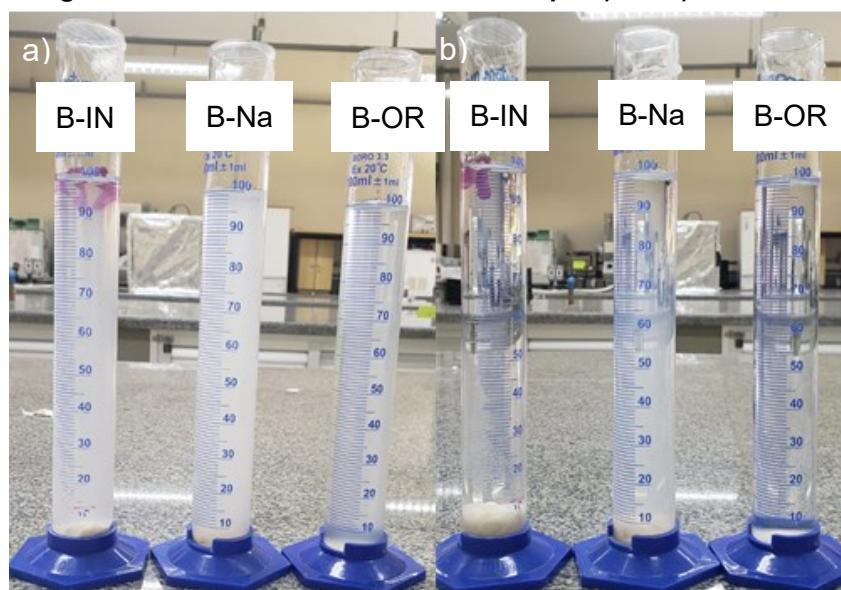
5.1.1 Capacidade de troca catiônica

Por meio do método do azul de metileno, determinou-se um valor de CTC de aproximadamente 99,4 meq/100 g para a bentonita *in natura*. Essa determinação é crucial para a síntese de argilas organofílicas, pois possibilita a quantificação da massa de surfactante necessária. Este valor encontra-se dentro da faixa típica para as bentonitas, que varia de 60 a 170 meq/100 g de argila (DA SILVA, 2013).

5.1.2 Inchamento de Foster

A Figura 19 mostra o resultado do ensaio de Inchamento de Foster realizado para as bentonitas *in natura*, sódica e organofilizada.

Figura 19 - Inchamento de Foster no tempo a) 0 e b) 24h



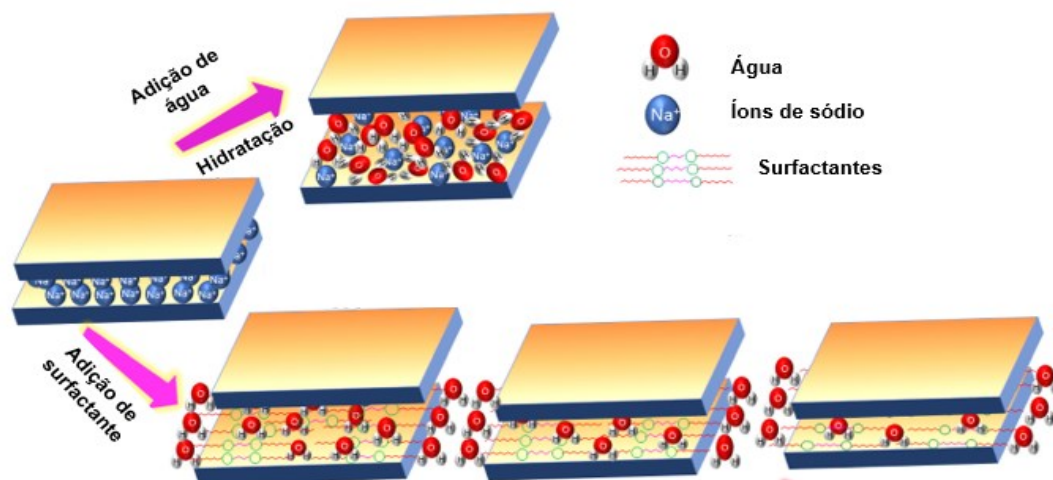
Fonte: Autoria própria (2024)

De acordo com a classificação de Foster, valores de inchamento inferiores a 2 mL indicam um nível de inchamento nulo, entre 3 e 5 mL caracterizam um inchamento baixo, enquanto que um valor entre 6 e 8 mL é considerado médio, e acima disso é classificado como alto (FOSTER, 1953; NASCIMENTO et al., 2009). Os resultados do teste realizado em triplicata revelaram que o grau de inchamento da argila *in natura* foi classificado como médio, enquanto que tanto a bentonita sódica quanto a organofilizada não demonstraram inchamento, ou seja, nulo.

A bentonita *in natura* revelou um índice de inchamento mais elevado em comparação com as outras amostras, devido às ligações de hidrogênio. Essa característica permite a absorção de múltiplas camadas de água entre suas lamelas, confirmando seu caráter hidrofílico. Situação semelhante é observada na bentonita sódica, que exibe certo grau de inchamento, ao contrário da bentonita organofilizada, que não apresentou expansão ou dispersão na água, evidenciando a hidrofobicidade da argila (BOTELHO, 2006; MARQUES, 2016; MURTAZA et al., 2020).

Esse mecanismo de inchamento da argila pode ser visualizado na Figura 20. Como mencionado anteriormente, o inchaço da argila é resultado da hidratação dos cátions, que promove a expansão das lamelas. Essa intercalação ocorre por meio de ligações de hidrogênio. No entanto, quando um surfactante é adicionado, a cauda lipofílica do surfactante inibe a adsorção de água devido a sua natureza hidrofóbica (MURTAZA et al., 2020).

Figura 20 - Mecanismo de inchamento da argila em água na presença e na ausência de surfactante



Fonte: Adaptado de (MURTAZA et al., 2020)

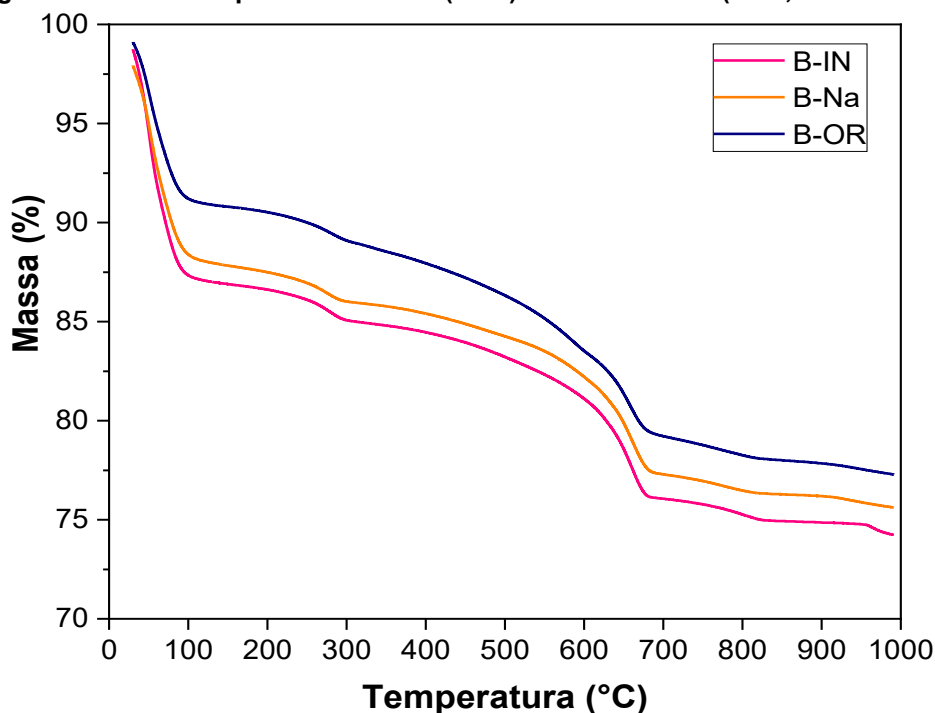
O estudo conduzido por Marques et al. (2018) investigou o inchamento de Foster de argilas organofílicas na presença de água e de hexano. Os resultados revelaram um baixo grau de inchamento na presença de água, indicando uma maior hidrofobicidade em relação a esse solvente. Por outro lado, quando o teste foi realizado com hexano, observou-se um aumento significativo no grau de inchamento da amostra, evidenciando um comportamento organofílico na presença de solventes orgânicos.

5.1.3 Análise termogravimétrica

O comportamento térmico da bentonita *in natura* e das bentonitas após o tratamento químico (sodificação e organofilização) foi avaliado por meio da análise termogravimétrica. Essa técnica proporciona curvas de TGA que indicam as faixas de temperatura de decomposição da argila, possibilitando, desse modo, a determinação da temperatura ideal para seu tratamento térmico e a temperatura de decomposição do sal quaternário de amônio utilizado no tratamento químico da bentonita.

A Figura 21 apresenta os perfis de perda de massa (TGA) das bentonitas (B-IN, B-Na e B-OR), em que é possível observar uma semelhança entre os perfis. A perda de massa registrada no intervalo de 30 a 1000 °C para as amostras B-IN, B-Na e B-OR foi de 25,8%, 24,4% e 22,7%, respectivamente.

Figura 21 - Perfis de perda de massa (TGA) das bentonitas (B-IN, B-Na e B-OR)



Fonte: Autoria própria (2024)

A Figura 22 mostra as curvas de TGA, DTA e DTG para a bentonita *in natura* (B-IN), sódica (B-Na) e organofilizada (B-OR) com o sal quaternário de amônio.

Observa-se que as curvas exibem um evento de perda de massa entre 30 e 120 °C para as três amostras, sugerindo perda de água adsorvida (Tabela 5). As amostras se distinguem entre si em relação ao teor de água, sendo maior para as argilas *in natura* e a sodificada em comparação com a argila organofílica. Esse resultado sugere que o caráter hidrofílico foi reduzido, indicando uma maior hidrofobicidade após o tratamento (BARBOSA et al., 2006; MOHAMMED et al., 2024). É possível verificar que os picos nos perfis de DTG centrados em 50, 54 e 54 °C para as amostras B-IN, B-Na e B-OR, respectivamente, estão associados a um evento endotérmico na curva de DTA, o que corrobora a hipótese de eliminação de água adsorvida.

Tabela 5 - Perda de água das amostras de bentonita antes e após tratamento químico

Bentonita	Teor de água (%)
B-IN	12,6
B-Na	9,4
B-OR	7,9

Fonte: Autoria própria (2024)

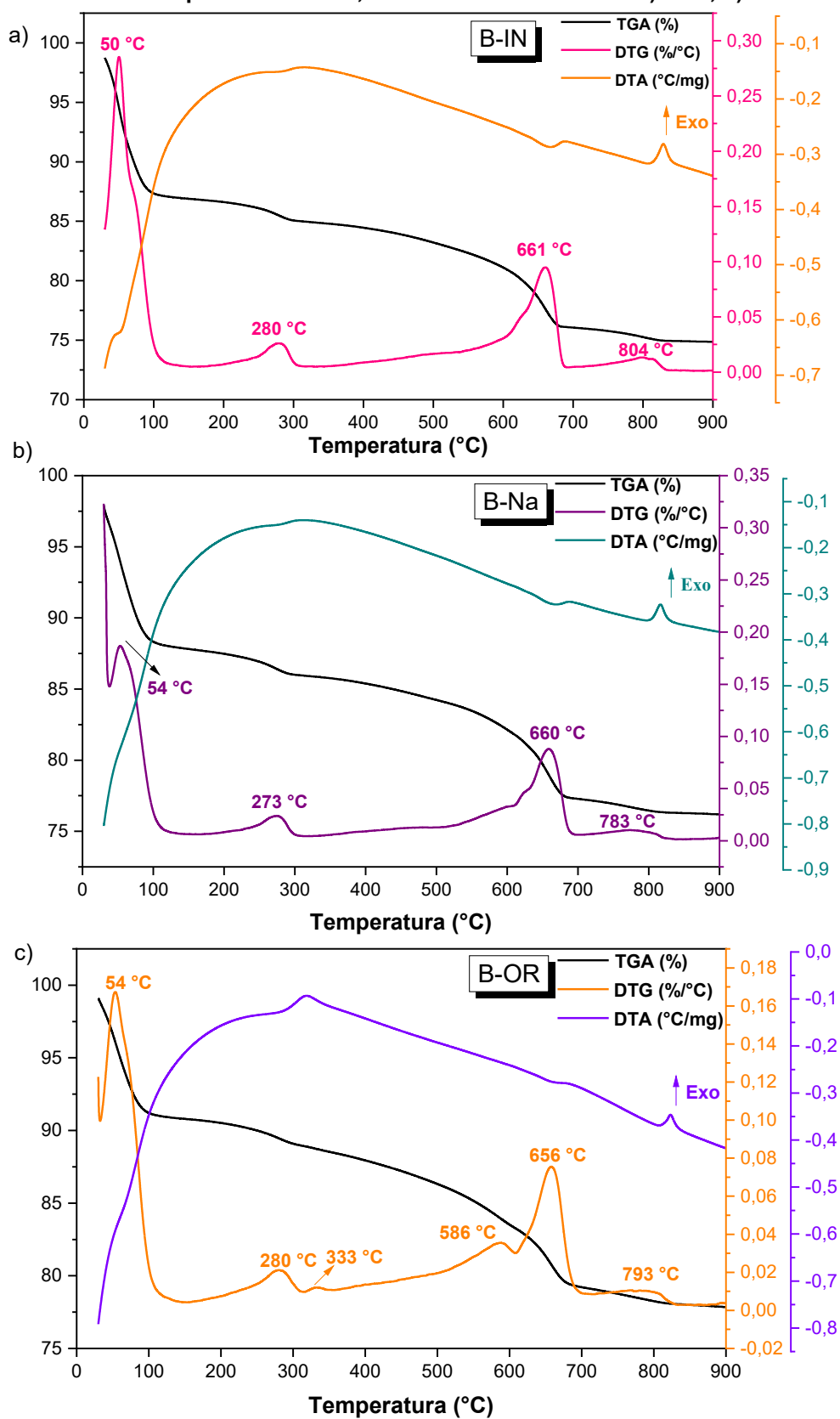
Em temperaturas de aproximadamente 280 °C (280 °C para B-IN, 273 °C para B-Na e 280 °C para B-OR), observa-se um pico no perfil de DTG associado a um evento endotérmico no perfil de DTA. Esse evento pode corresponder a perda de água intersticial ligada por meio de ligações de hidrogênio (DOTTO et al., 2023; THUE et al., 2018).

No perfil de DTG da amostra organofilizada, é possível identificar um evento de perda de massa em 333 °C, que está associado a um evento exotérmico no perfil de DTA. Possivelmente, esse evento é devido à decomposição térmica do surfactante empregado. Lim et al. (2015), relatam que eventos de perda de massa para argilas tratadas com brometo de tetradeciltrimetilamônio são registrados na faixa de 130 a 400 °C e são atribuídos à decomposição térmica/oxidação do surfactante a CO₂ e H₂O, com formação de resíduos de carvão. Esse é mais um resultado que corrobora a hipótese de que a organofilização da bentonita foi bem-sucedida. Outro evento observado apenas no perfil de DTG da bentonita organofilizada ocorre em 586 °C e provavelmente também se deva à decomposição do surfactante.

Em torno de 660 °C, outro evento no perfil de DTG das três amostras pode ser observado (661 °C para B-IN, 660 °C para B-Na e 656 °C para B-OR). Esse evento está associado a um pico endotérmico no perfil de DTA. Esses picos em todas as amostras pode ser atribuído a desidroxilação dos minerais argilosos (LAHBABI et al., 2023). Por fim, o último evento de perda de massa é registrado nas proximidades de 800 °C (804 °C para B-IN, 783 °C para B-Na e 793 °C para B-OR), onde também pode ser associado a desidroxilação efetiva da bentonita (AMIR et al., 2023).

No perfil de DTA das três amostras, observa-se ainda um pico exotérmico no perfil de DTA centrado em 830 °C, 817 °C e 823 °C par as amostras B-IN, B-Na e B-OR, respectivamente. Segundo Amir et al. (2023), o pico amplo de DTA confirma uma reação endotérmica da argila atribuída a sua decomposição e transformação em uma estrutura amorfa.

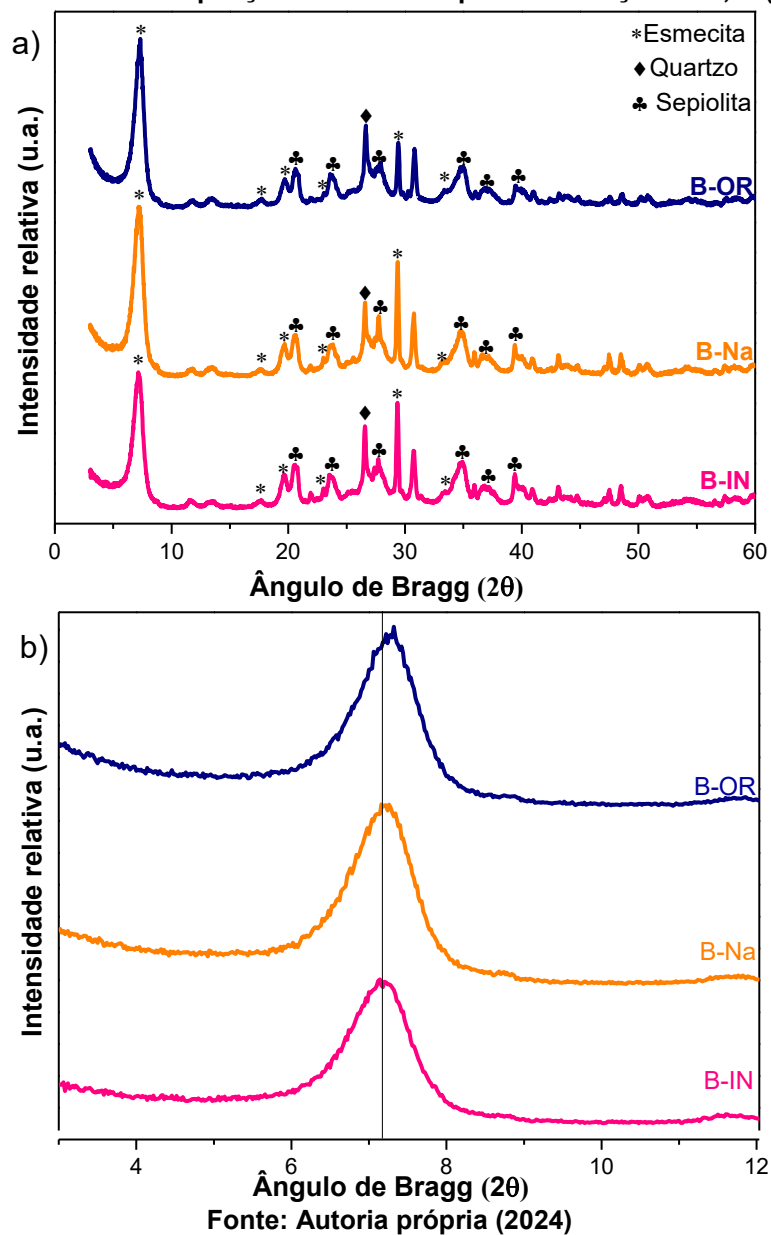
Figura 22 - Perfis de perda de massa, DTG e DTA da bentonita a) B-IN, b) B-Na e c) B-OR



5.1.4 Difractometria de raios X (DRX)

A Figura 23 a) apresenta os difratogramas de raios X das amostras B-IN, B-Na e B-OR. As reflexões da fase cristalina montmorilonita, podem ser observadas em diferentes ângulos de difração, especificamente em $7,1^\circ$, $19,7^\circ$, $17,7^\circ$, $23,2^\circ$, $29,4^\circ$ e $33,7^\circ$ em 2θ . Destes, o pico de difração em $7,1^\circ$ corresponde ao plano cristalográfico (001) e representa o espaçamento basal entre as camadas da argila (JCPDS 013-0135). Este plano é particularmente analisado, pois nele é possível ocorrer a contenção de moléculas maiores, promovendo a separação das camadas e facilitando a formação de nanocompósitos com propriedades aprimoradas (AMALANATHAN et al., 2021; ESTEVES et al., 2021; SANTOS et al., 2002; VALERA-ZARAGOZA et al., 2021).

Figura 23 – Difratogramas de raios X das amostras de a) bentonita (B-IN, B-Na e B-OR) e b) das mesmas amostras com ampliação em torno do pico de difração de 7,1° (montmorilonita)

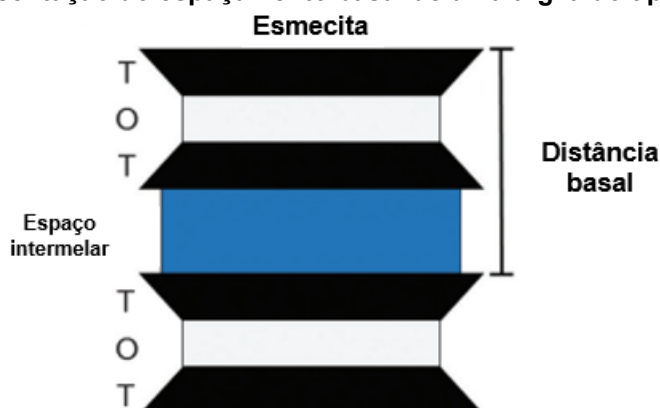


Com base no pico característico da montmorilonita, é possível calcular o espaçamento basal da argila para avaliar se houve aumento após a sodificação e organofilização. Esse cálculo pode ser realizado utilizando a lei de Bragg, representada pela equação (5), em que d representa a distância interplanar (nm), θ é o ângulo de difração, n é um número inteiro e λ é o comprimento de onda dos raios X (nm).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{Eq. 5})$$

Calcularam-se os valores de 1,25 nm, 1,22 nm e 1,21 nm para os espaçamentos basais das três amostras (B-IN, B-Na e B-OR), respectivamente. Verifica-se que o espaçamento basal não aumentou com o processo de organofilização. Na verdade, registrou-se um decréscimo dos valores. No trabalho de Costanza-Robinson et al. (2024), foi realizado a análise de DRX da bentonita organofilizada com diferentes porcentagens de surfactante (brometo de hexadeciltrimetilamônio). Os resultados mostraram que conforme aumentava a quantidade de surfactante ocorreu o deslocamento para um menor 2θ , indicando a expansão geral do espaço intermelar conforme foi adicionado surfactante. Segundo Brito et al. (2018), para organo-bentonitas quando as reflexões no plano cristalográfico (001) são deslocadas para valores 2θ menores, indicam um aumento nos valores de espaçamento basal e indicam a intercalação do surfactante.

Figura 24 - Representação do espaçamento basal de uma argila do tipo esmecita



Fonte: Adaptado de (QIN; HAN; ZHAO, 2019)

Outra fase que foi possível identificar nos difratogramas, em diferentes ângulos de difração ($20,7^\circ$, $23,6^\circ$, $27,6^\circ$, $34,8^\circ$, $36,9^\circ$ e $39,3^\circ$), é a sepiolita cujo pico majoritário foi registrado em aproximadamente $2\theta=20^\circ$ (JCPDS 13-0595). E ainda foi possível identificar um único pico no ângulo de difração de $27,2^\circ$ referente ao quartzo (JCPDS 78-2315).

Ao analisar, de forma geral, os difratogramas das três amostras, percebe-se que não há uma diferença significativa entre eles. Qualquer diferença que tenha ocorrido é sutil, o que pode ser atribuído ao fato de que os cátions interlamelares podem ser substituídos por outros presentes no meio aquoso, desde que não

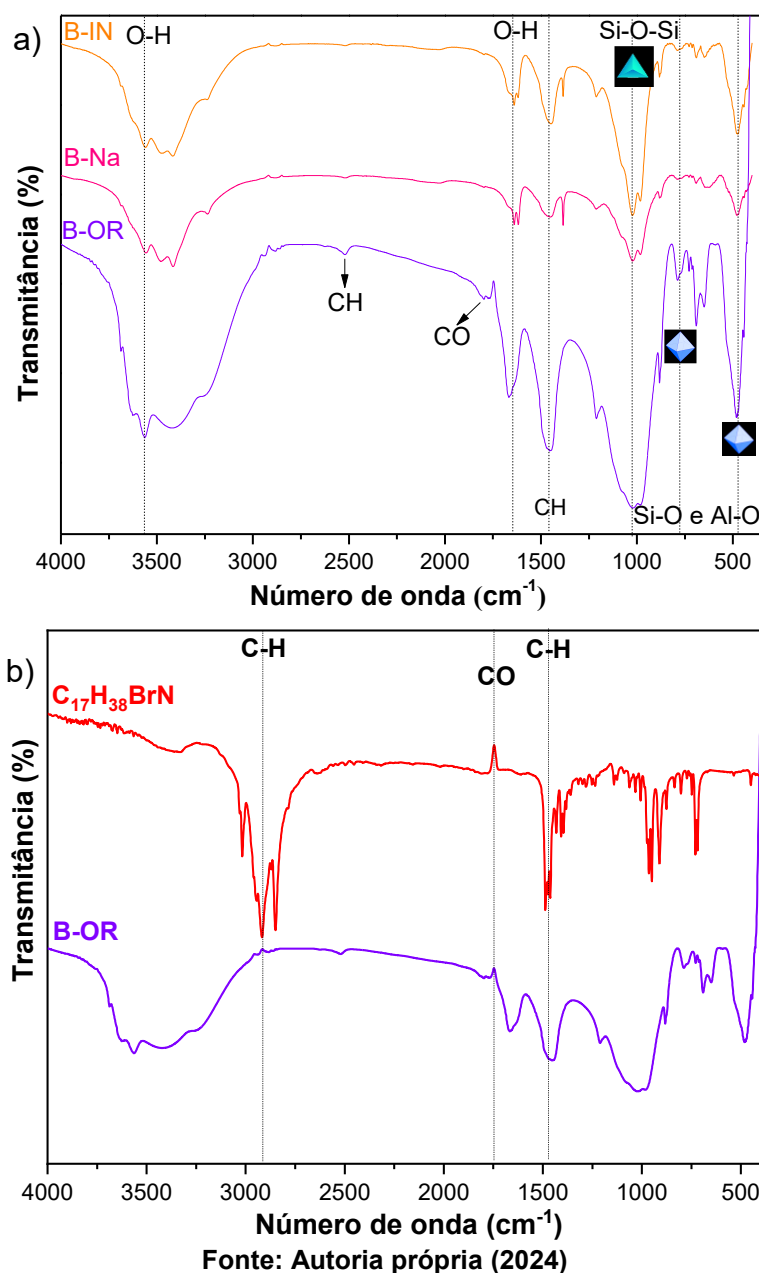
modifiquem a estrutura cristalina da bentonita (DE PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008; LEITE et al., 2011; LOPES et al., 2011; TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009).

5.1.5 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 25 a) mostra os espectros de FTIR da bentonita *in natura* (B-IN), da bentonita sodificada (B-Na) e da bentonita organofilizada (B-OR). Os resultados mostram duas bandas em torno de 484 e 780 cm^{-1} . De acordo com a literatura os números de onda de 542, 798 e 915 cm^{-1} são atribuídos às camadas octaédricas dos aluminossilicatos (Si-O e Al-O), sendo próximas das encontradas para as 3 amostras (CARLOS I. R. DE OLIVEIRA, MARISA C. G. ROCHA; NANCY I. ALVAREZ ACEVEDO, ANA L. N. DA SILVA, 2020). Também é possível observar, em todos os espectros, uma banda intensa em torno de 1031,6 cm^{-1} , característica da vibração do estiramento Si-O-Si referente às camadas tetraédricas formadas por SiO_2 (AMALANATHAN et al., 2021; BALA; SAMANTARAYA; SRIVASTAVA, 2000; CERVANTES-UC et al., 2007; YUEHONG et al., 2010).

As vibrações de estiramento O-H, presentes em todos os espectros, são identificadas na faixa de 3630 a 3690 cm^{-1} , correspondendo a grupos hidroxila estruturais da argila. As bandas de absorção em 3560 e 1648 cm^{-1} são atribuídas à vibração do grupo OH, relacionadas à água adsorvida e à hidratação da argila, respectivamente (CARLOS I. R. DE OLIVEIRA, MARISA C. G. ROCHA; NANCY I. ALVAREZ ACEVEDO, ANA L. N. DA SILVA, 2020; LEITE; RAPOSO; SILVA, 2008). Outra banda que pode ser identificada em todos os espectros em torno de 2850 cm^{-1} se refere às ligações CH_3 e em 1450 cm^{-1} corresponde às deformações angulares das ligações de CH_2 (BOTELHO, 2006; CARLOS I. R. DE OLIVEIRA, MARISA C. G. ROCHA; NANCY I. ALVAREZ ACEVEDO, ANA L. N. DA SILVA, 2020; LEITE; RAPOSO; SILVA, 2008; SILVA et al., 2011).

Figura 25 - Espectros FTIR da bentonita *in natura* (B-IN), bentonita sódica (B-Na) e bentonita organofílica (B-OR)



A Figura 25 b) compara os espectros de FTIR da B-OR e do surfactante empregado no procedimento de organofilização (C₁₇H₃₈BrN). A B-OR apresentou a banda em 1790 cm⁻¹ é característica do grupo C-O e pode ser identificada apenas nos espectros da bentonita organofilizada e do surfactante, podendo ser justificada pela longa cadeia carbônica do sal quaternário de amônio (C₁₇H₃₈BrN) (ALSHANGITI et al., 2019). Essa é mais uma evidência de que a intercalação do sal quaternário de amônio foi bem-sucedida.

5.1.6 Fluorescência de Raios X

A composição química global das amostras de bentonita natural, sodificada e organofilizada, determinada por Fluorescência de Raios X (FRX), é apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 – Composição química das bentonitas: *in natura*, sodificada, organofilizada

Amostras	Teor real dos compostos (%)					
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
B-IN	23,82	7,55	60,02	1,36	5,56	1,69
B-Na	22,77	6,85	59,87	1,62	6,81	2,08
B-OR	23,18	7,46	60,66	1,37	5,62	1,71

Fonte: Autoria própria (2024)

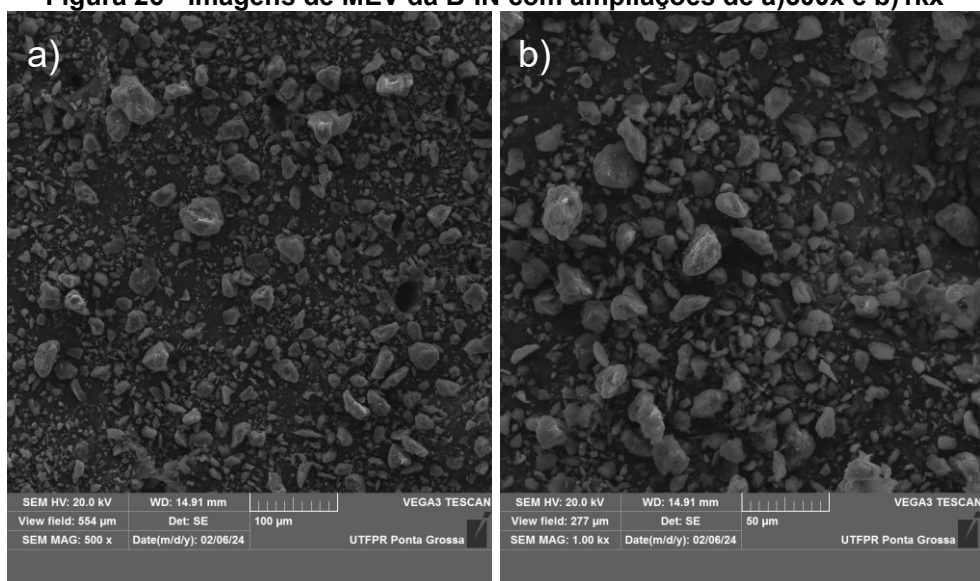
Presumia-se que a bentonita sofreria alterações significativas em sua composição devido aos tratamentos químicos empregados. Especificamente, esperava-se uma redução substancial no teor de CaO, em virtude da substituição teórica por Na durante o processo de sodificação, seguido pela possível substituição por íons quaternários de amônio durante a organofilização.

Contudo, os resultados obtidos indicaram que, mesmo após os procedimentos químicos aplicados, não houve variação expressiva na porcentagem dos elementos constituintes das amostras, o que corrobora os resultados de DRX que evidenciaram que não se verificaram modificações significativas nos valores do espaçamento basal após os tratamentos químicos pelos quais a bentonita foi submetida.

5.1.7 Microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS)

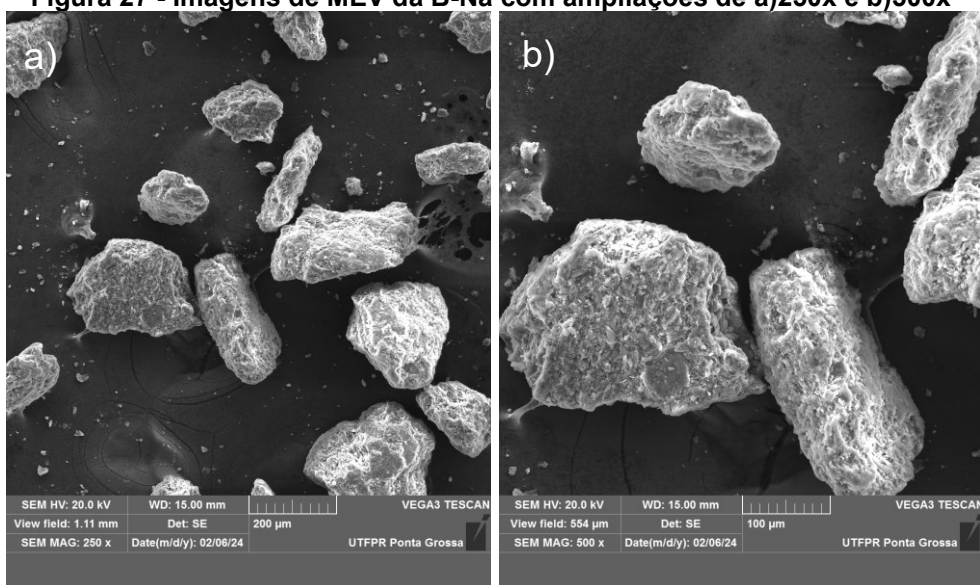
As Figuras 26, 27 e 28 mostram as imagens de MEV para as amostras de bentonita antes do tratamento (B-IN), após sodificação (B-Na) e, por fim, organofilizada (B-OR).

Figura 26 - Imagens de MEV da B-IN com ampliações de a)500x e b)1kx



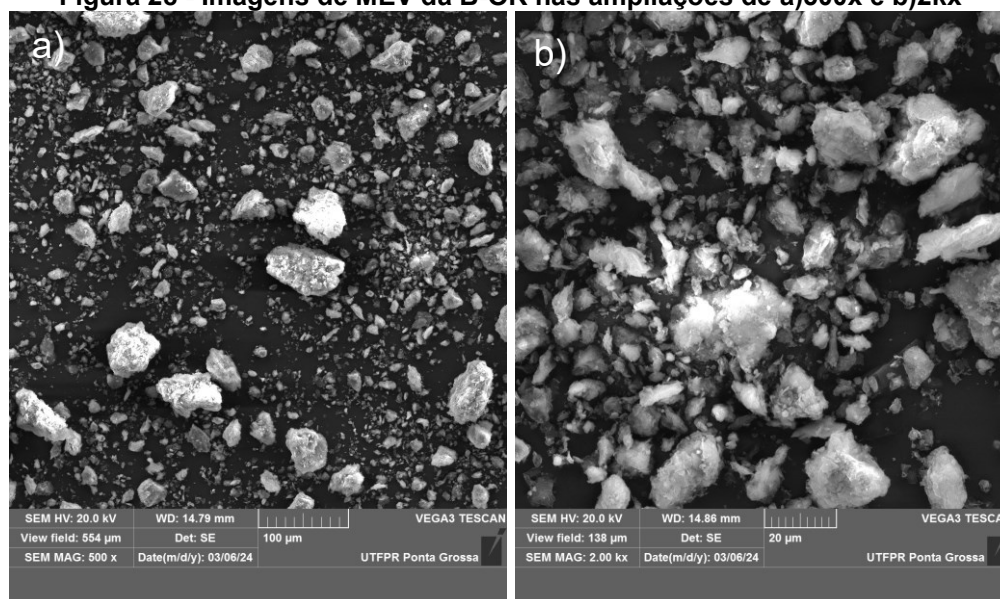
Fonte: Autoria própria (2024).

Figura 27 - Imagens de MEV da B-Na com ampliações de a)250x e b)500x



Fonte: Autoria própria (2024).

Figura 28 - Imagens de MEV da B-OR nas ampliações de a)500x e b)2kx



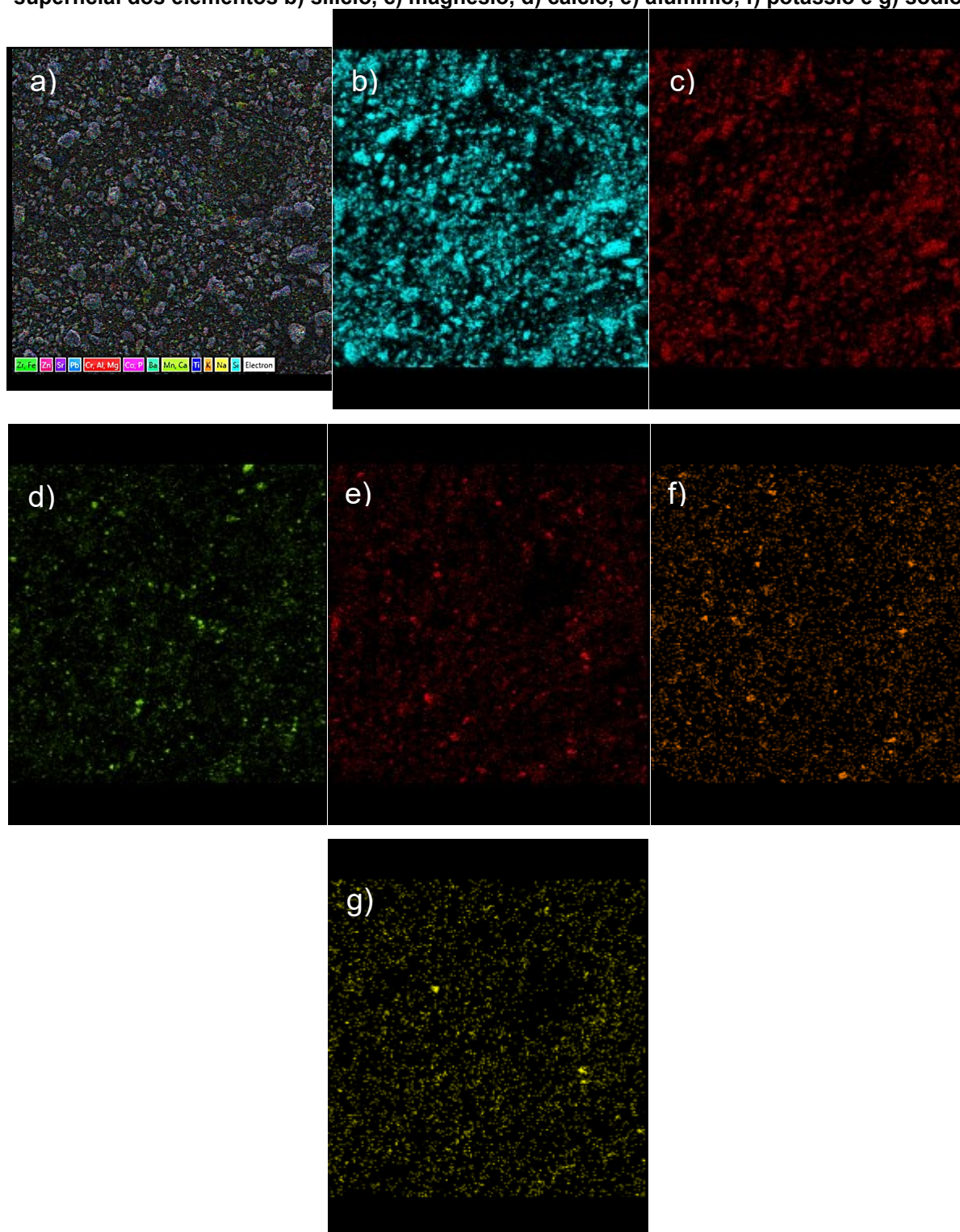
Fonte: Autoria própria (2024).

Analisando as Figuras 26 e 27 relacionadas à bentonita *in natura* (B-IN) e à bentonita após sodificação (B-Na), respectivamente, é possível visualizar algumas diferenças entre elas. A bentonita *in natura* exibe aglomerados de partículas relativamente pequenos e uniformemente distribuídos. Na bentonita sodificada, por outro lado, ocorre um aumento significativo no tamanho desses aglomerados e que apresentou uma superfície mais porosa em relação a B-IN (ISLAM; MOSTAFA, 2022).

Ao se comparar as Figuras 27 e 28 relativas às amostras B-Na e B-OR, respectivamente, observamos pequenas diferenças em suas estruturas superficiais. Conforme mencionado anteriormente, a amostra sodificada exibe uma estrutura mais porosa e aglomerada, resultado do processo de sodificação. Isso se reflete em aglomerados com partículas maiores e uma textura mais irregular devido à aglomeração das partículas. Por outro lado, após a organofilização da amostra B-Na, ocorre uma modificação significativa na superfície, que passa a apresentar uma textura com menor porosidade e uma redução no tamanho das partículas bem como agregação, refletindo as mudanças morfológicas induzidas pelo processo de organofilização (NAFEES; WASEEM; KHAN, 2013).

A Figura 29 a) mostra a imagem de MEV de uma região da bentonita *in natura* (B-IN), e as Figuras 29 (a-f) apresentam a distribuição dos elementos mais abundantes na superfície dessa amostra.

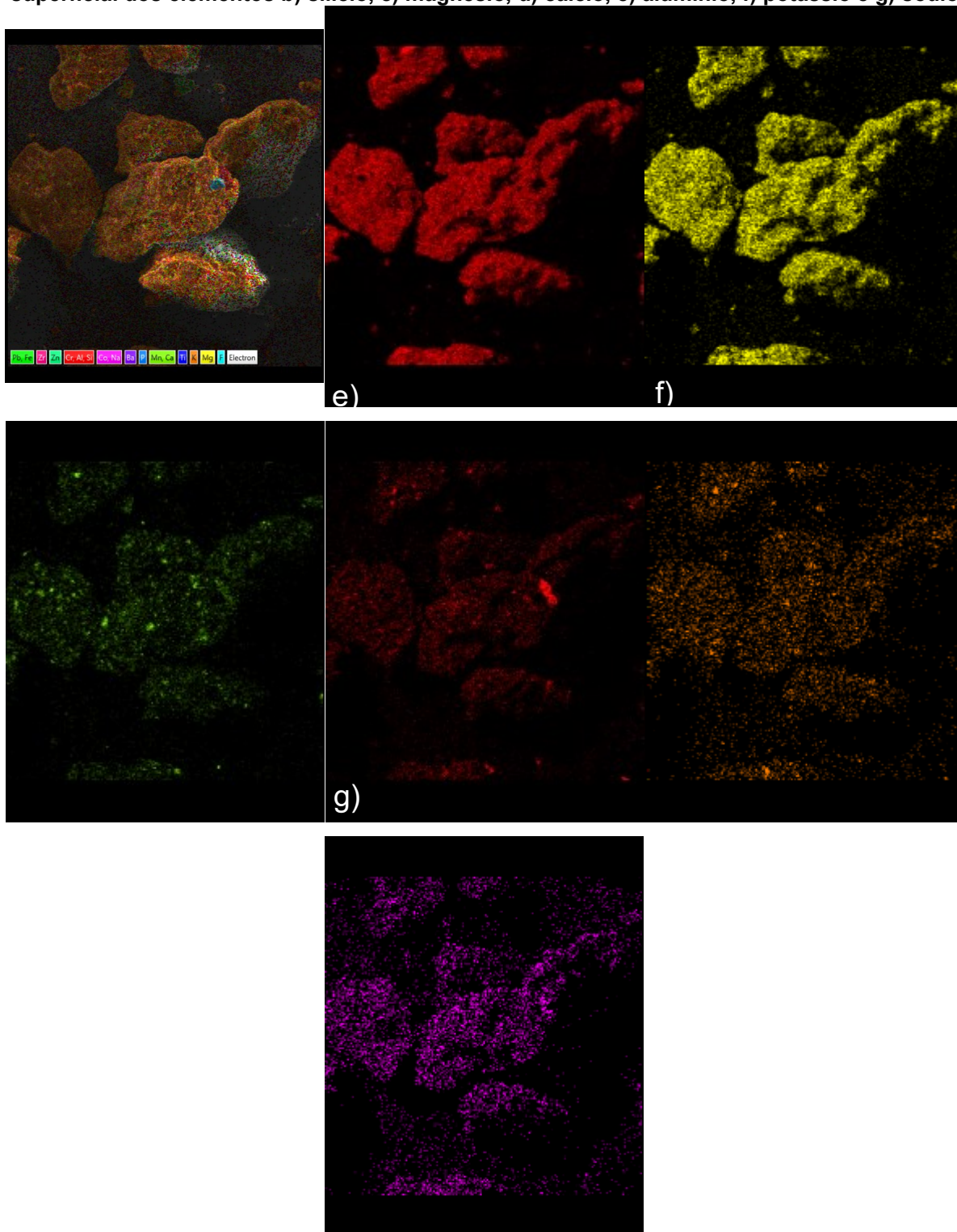
Figura 29 – Análise de MEV-EDS da bentonita *in natura*: a) imagem de MEV; distribuição superficial dos elementos b) silício, c) magnésio, d) cálcio, e) alumínio, f) potássio e g) sódio



Fonte: Autoria própria (2024)

A Figura 30 a) mostra a imagem de MEV de uma região da bentonita sodificada (B-Na), e as Figuras 30 (a-f) apresentam a distribuição dos elementos mais abundantes na superfície dessa amostra.

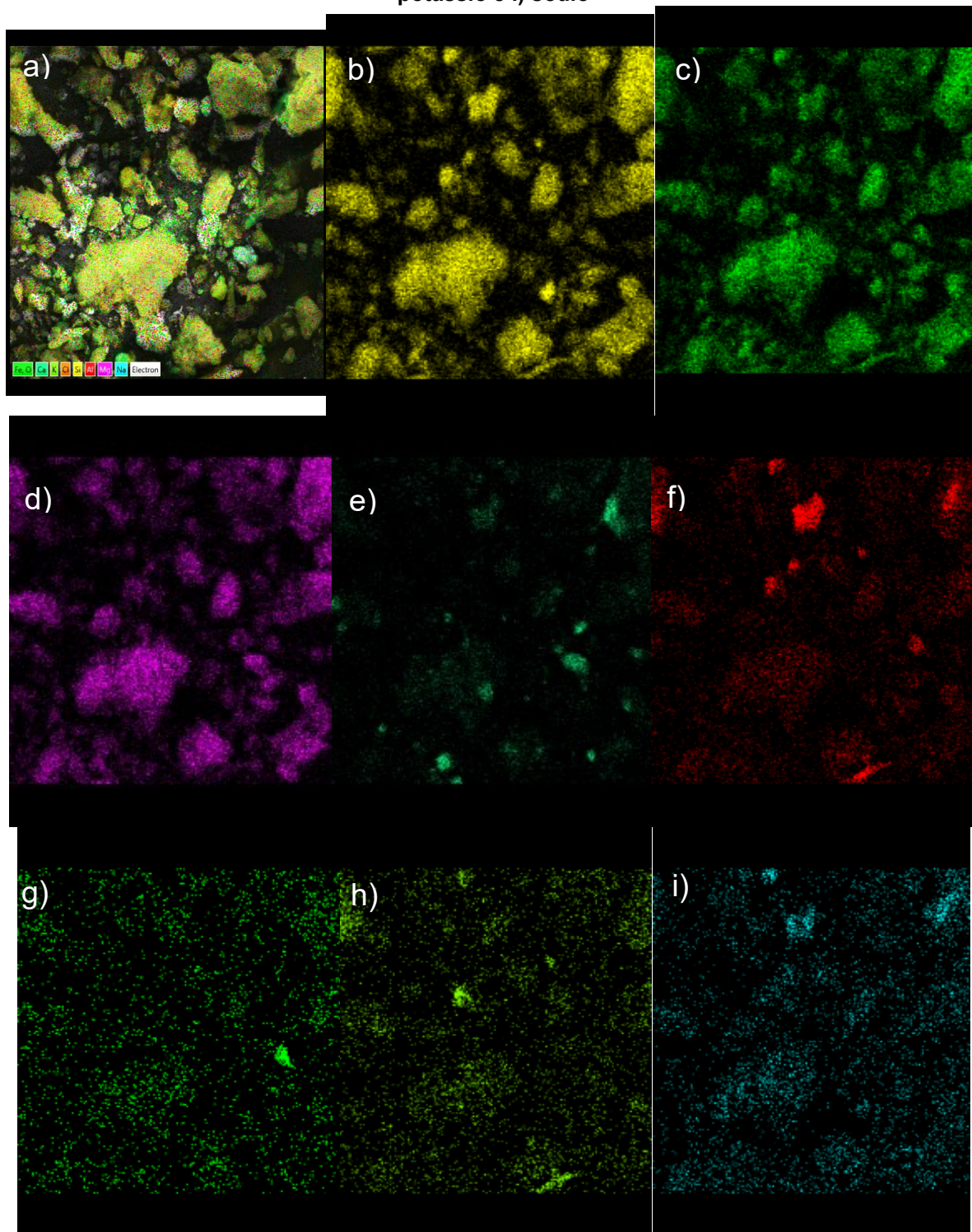
Figura 30 - Análise de MEV-EDS da bentonita sodificada: a) imagem de MEV; distribuição superficial dos elementos b) silício, c) magnésio, d) cálcio, e) alumínio, f) potássio e g) sódio



Fonte: Autoria própria (2024)

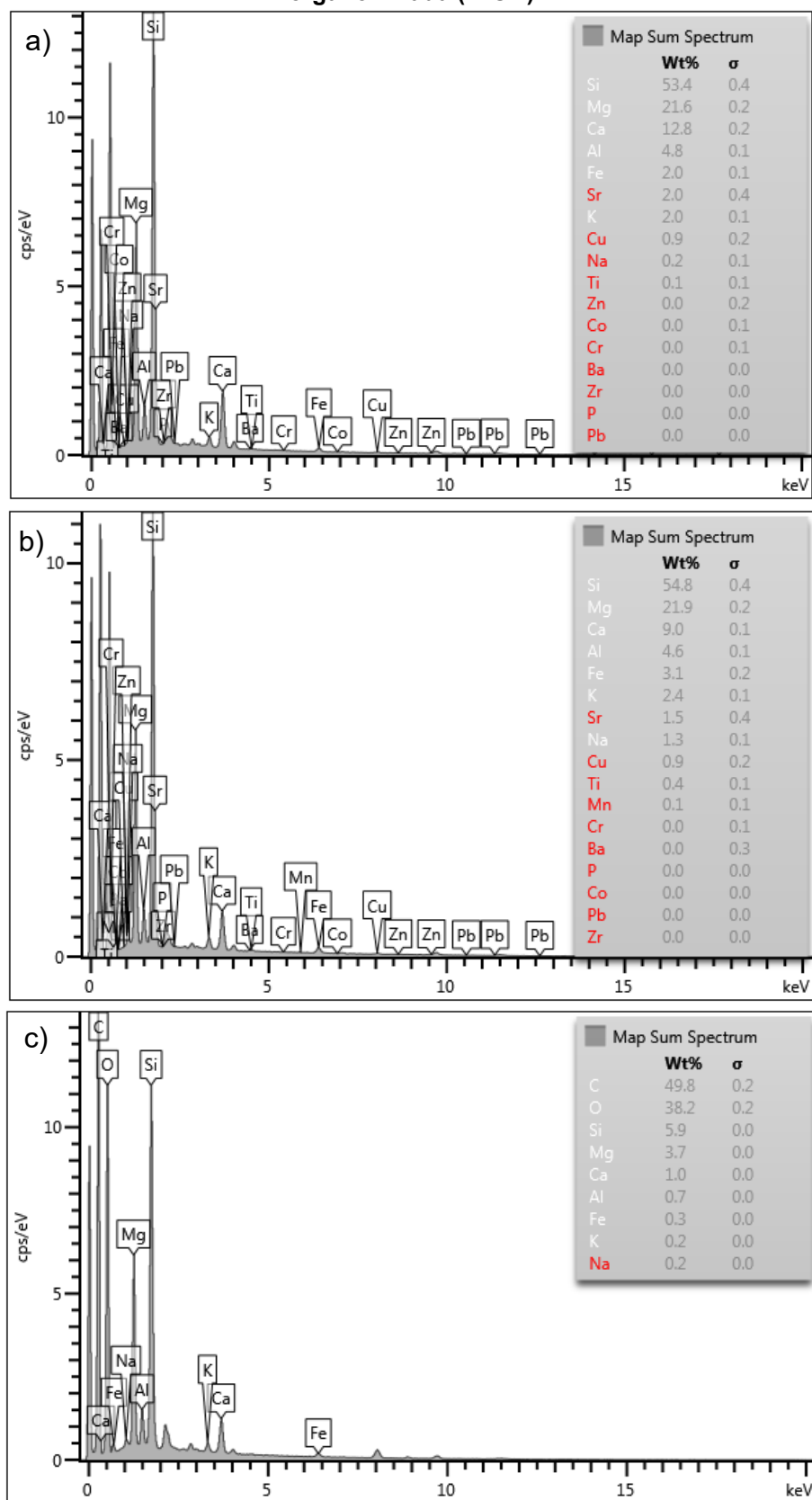
A Figura 31 a) mostra a imagem de MEV de uma região da bentonita organofilizada (B-OR), e as Figuras 31 (a-i) apresentam a distribuição dos elementos mais abundantes na superfície dessa amostra.

Figura 31 - Análise de MEV-EDS da bentonita organofilizada: a) imagem de MEV; distribuição superficial dos elementos b) silício, c) oxigênio, d) magnésio, e) cálcio, f) alumínio, g) ferro, h) potássio e i) sódio



Fonte: Autoria própria (2024)

Figura 32 - Espectros de EDS da bentonita a) *in natura* (B-IN), b) sodificada (B-Na) e c) organofilizada (B-OR)



Fonte: Autoria própria (2024)

Com base nos espectros EDS e das amostras B-IN e B-Na apresentados na Figura 32 (a) e (b), respectivamente, é evidente que houve uma substituição parcial do cálcio (Ca) presente na bentonita *in natura* pelo sódio (Na). Esse tratamento, conhecido como sodificação, é comumente realizado para melhorar as propriedades da bentonita para várias aplicações industriais, tais como aumento da expansão (espaçamento interlamelar) e da plasticidade, tornando-a uma precursora mais eficiente para a organofilização (HASSAN, 1998; ROSÁRIO et al., 2019). Na amostra B-IN, observou-se uma porcentagem de 0,2% m/m de sódio e 12,8% m/m de cálcio, enquanto na amostra sodificada, houve um aumento para 1,3% m/m de sódio e uma diminuição para 9% m/m de cálcio. Esse resultado demonstra que foi possível substituir, ao menos parcialmente, o cálcio presente nas lamelas da bentonita, por sódio.

A análise de FRX não evidenciou a presença de sódio nas amostras, provavelmente devido ao fato de ser uma análise mássica, enquanto o EDS é uma análise superficial. Isso sugere que a sodificação pode estar restrita à superfície da bentonita, sem afetar a porção interna das partículas de forma significativa.

Ao comparar o espectro de EDS da amostra organofilizada com os demais, observa-se uma redução significativa nos teores de cálcio e sódio na primeira. Na amostra organofilizada, o teor de cálcio caiu para 9,0% e o de sódio para 0,2%. Isso indica que, durante a sodificação, houve a substituição dos cátions trocáveis pelo sódio, e posteriormente, esses cátions foram substituídos pelo sal quaternário de amônio durante a organofilização. Isso é corroborado pela presença predominante de carbono (C) na amostra organofilizada, evidenciando a presença da grande cadeia carbônica do brometo de tetradecil trimetil amônio.

Os resultados da análise de MEV-EDS indicam que os processos de sodificação e organofilização foram bem-sucedidos, resultando em uma bentonita organofílica. Esta pode ser utilizada em conjunto com um material semiconductor, como o TiO_2 , para realizar a degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos, como é o caso do propranolol.

A Tabela 7 mostra a porcentagem de cada elementos presente nas amostras B-IN, B-Na e B-OR.

Tabela 7 - Elementos químicos presentes em cada uma das amostras.

Amostras	Composição química (%)												
	Si	Mg	Ca	Al	Fe	Sr	K	Cu	Na	Ti	Mn	C	O
B-IN	53,4	21,6	12,8	4,8	2,0	2,0	2,0	0,9	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0
B-Na	54,8	21,9	9,0	4,6	3,1	1,5	1,3	0,9	0,4	0,1	0,0	0,0	0,0
B-OR	5,9	3,7	1,0	0,7	0,3	0,0	0,2	0,0	0,2	0,0	0,0	49,8	38,2

Fonte: Autoria própria (2024).

5.2 Caracterizações dos nanocompósitos de TiO₂:bentonita

A Tabela 8 mostra as variáveis empregadas na síntese dos nanocompósitos de bentonita e TiO₂ de acordo com o planejamento previamente apresentado, bem como a codificação atribuída a cada uma das amostras no contexto deste estudo.

Tabela 8 - Variáveis avaliadas na síntese dos nanocompósitos e codificação das amostras

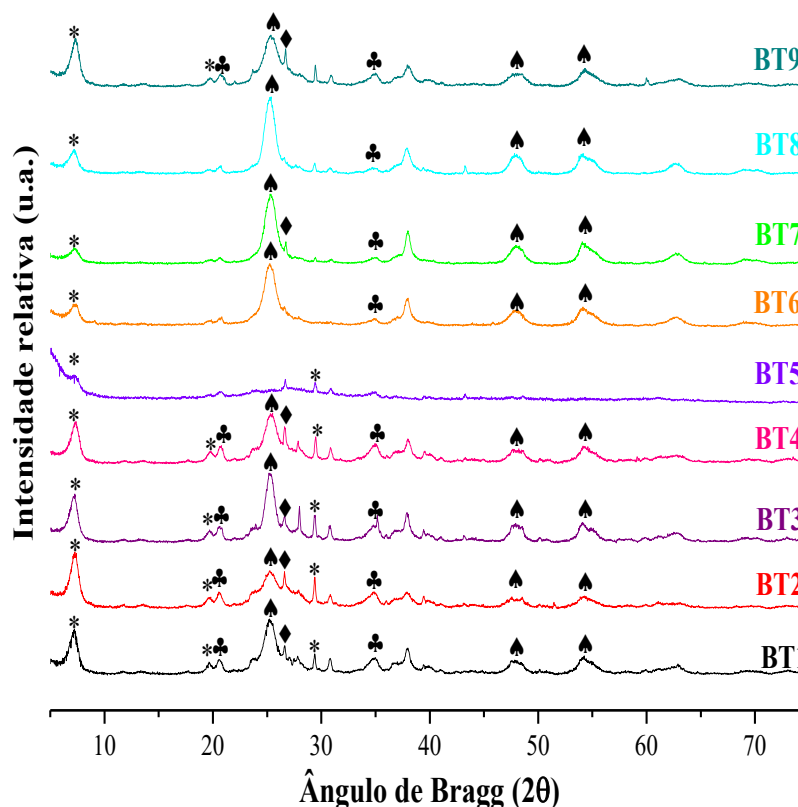
Experimentos	Tempo (h)	Temperatura (°C)	TiO ₂ /Bentonita	Código	
Fatorial	1	12	120	0,5	BT1
	2	20	120	0,5	BT2
	3	12	180	0,5	BT3
	4	20	180	0,5	BT4
	5	12	120	2	BT5
	6	20	120	2	BT6
	7	12	180	2	BT7
	8	20	180	2	BT8
Central	9	16	150	1	BT9
	10	16	150	1	BT10
	11	16	150	1	BT11

Fonte: Autoria própria (2024)

5.2.1 Difractometria de raios X (DRX)

A Figura 33 apresenta os difratogramas de raios X dos nanocompósitos TiO₂:bentonita sintetizados com base no planejamento experimental com a identificação das fases cristalinas identificadas em cada amostra.

Figura 33 Difratomogramas de raios X dos fotocatalisadores de bentonita-TiO₂ com a identificação das respectivas fases cristalinas. * = montmorilonita, ◆ =quartzo, ♣=sepiolita ♠ = anatase.



Fonte: Autoria própria (2024)

Com base na Figura 33, é possível identificar as fases cristalinas da bentonita (fases montmorilonita, sepiolita e quartzo), previamente descritas na seção 5.1.3, e do TiO₂ (polimorfo anatase). A análise revela variações nos perfis de difração das diferentes fases cristalinas entre as amostras.

As reflexões da montmorilonita, são identificadas em vários valores de 2θ , incluindo 7,1°, 19,7°, 29,5°. Especificamente, o pico de difração em 7,1° corresponde ao plano cristalográfico (001), indicativo do espaçamento basal entre as camadas da argila (JCPDS 013-0135). A fase sepiolita pode ser identificada nos picos 20,6°, e 34,7° (JCPDS 13-0595), também é possível identificar a fase cristalina de quartzo (SiO₂) em torno de 26,8° (JCPDS 78-2315). O TiO₂, por sua vez, exibe apenas uma fase cristalina, anatase (JCPDS 21-1272), com picos de difração em 25,2°, 37,8°, 48,0° e 55,1° (A. ALHADRAMI et al., 2017; MISHRA et al., 2017).

A montmorilonita, conforme reportado anteriormente, apresenta um pico de difração distintivo em torno de 7,1°. Verifica-se que, nos difratogramas das amostras BT1, BT2, BT3 e BT4, que foram preparadas com a mesma razão TiO₂/bentonita (0,5), porém variando-se a temperatura e o tempo de síntese, os picos das fases cristalinas

relativos à bentonita são mais pronunciados. Contudo, quando analisados os picos de difração das amostras BT5, BT6, BT7 e BT8, que possuem uma proporção TiO_2 /bentonita igual a 2, observa-se uma redução na intensidade da reflexão da montmorilonita.

Por outro lado, para o polimorfo do TiO_2 , a anatase, o pico de difração mais proeminente é observado em torno de $25,2^\circ$. Nas amostras com maior quantidade de bentonita e menor de TiO_2 (BT1, BT2, BT3 e BT4), os picos da anatase são menos acentuados. No entanto, ao se analisar os picos de difração das amostras que possuem o dobro de TiO_2 em relação à bentonita (BT6, BT7 e BT8), observa-se um aumento na intensidade desses picos. Essa observação é consistente com a expectativa de que uma maior quantidade de TiO_2 resultaria em picos de difração mais intensos da sua fase cristalina predominante. O mesmo acontece com as amostras com maior teor de bentonita cujos difratogramas de raios X exibem picos mais intensos das fases cristalinas relativas à bentonita.

Destaca-se a formação da fase anatase, considerada o polimorfo mais ativo do ponto de vista da fotocatalise heterogênea, sem a necessidade de calcinação em temperaturas relativamente elevadas uma vez que, nesse estudo, empregou-se o tratamento solvotermal para a cristalização do TiO_2 (LI; ISHIGAKI; SUN, 2007; LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995; XU et al., 2011; ZERJAV et al., 2022).

O difratograma da amostra BT9, que representa o ponto central do planejamento experimental (TiO_2 /bentonita=1, $T=150^\circ\text{C}$ e tempo=16 h), exhibe picos de intensidade intermediários tanto das fases cristalinas da bentonita quanto do TiO_2 , quando comparadas com as demais amostras.

Destaque deve ser dado à amostra BT5, sintetizada nas seguintes condições: razão TiO_2 /bentonita=2, $T=120^\circ\text{C}$ e tempo=12 h. Apesar dessa amostra ter sido preparada com um teor relativamente elevado de titânio, o mesmo não foi convertido a nenhuma fase cristalina do TiO_2 uma vez que não se observam picos referentes aos polimorfos anatase, rutilo e broquita. Acredita-se que, pelo fato de essa amostra ter sido sintetizada nas condições mais brandas de tratamento térmico determinadas pelo planejamento experimental (menor temperatura e menor tempo), não ocorreu a cristalização do TiO_2 . Dessa forma, o titânio pode não ter sido incorporado à bentonita ou, se incorporado, pode se tratar de uma fase de TiO_2 amorfo. Segundo Li, Ishigaki

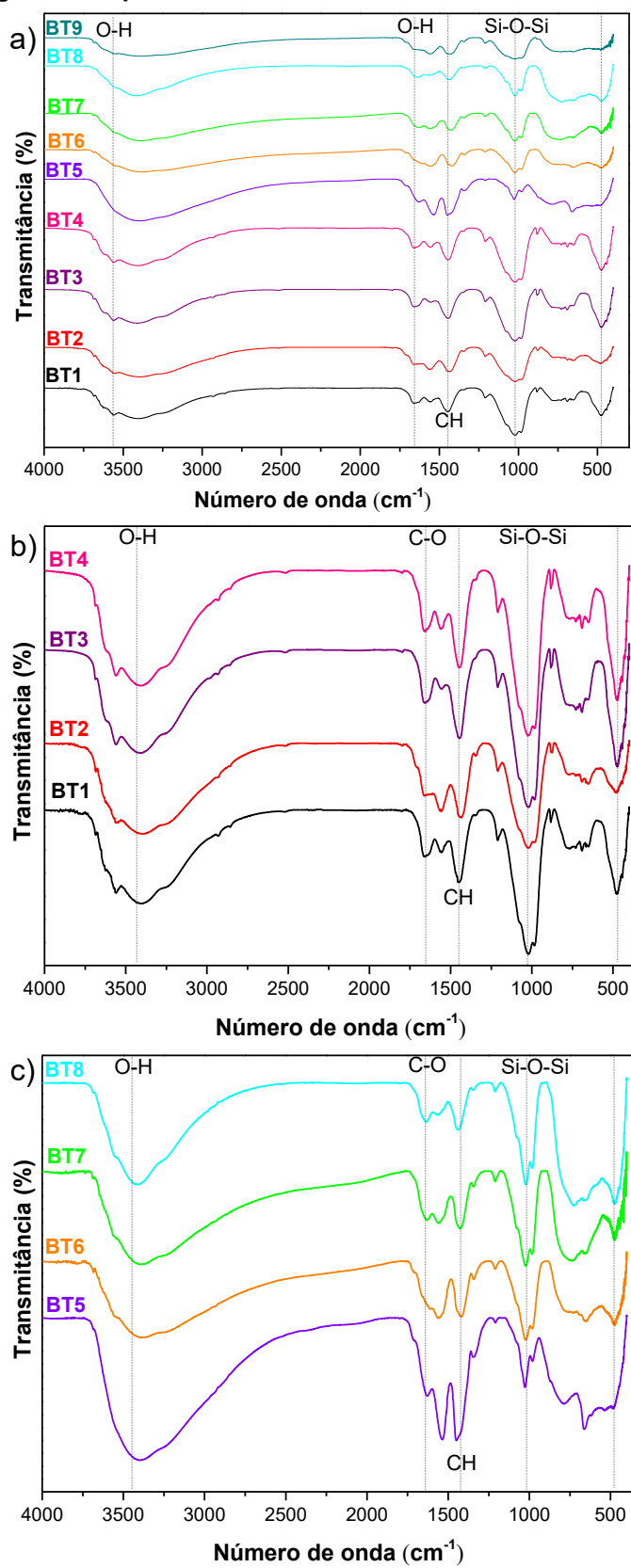
e Sun (2007) , tratamentos hidrotérmicos em temperaturas mais baixas que 180 °C podem produzir TiO₂ de baixa cristalinidade ou amorfo.

Mishra et al. (2017) sintetizaram um compósito de TiO₂/bentonita por meio do método de irradiação de micro-ondas a uma temperatura de 180 °C, seguido de calcinação a 550 °C. Apesar da metodologia diferir da empregada neste trabalho, os difratogramas de raios X demonstram semelhanças, pois ambos evidenciaram apenas a fase anatase do TiO₂, sem identificação do polimorfo rutilo. Isso se deve ao fato de que a anatase é mais facilmente obtida em temperaturas de síntese mais baixas. Além disso, os padrões cristalinos da bentonita mostraram uma fase predominante em torno de 7,1°, com picos de quartzo também presentes.

O mesmo padrão foi observado no estudo de Aftab et al. (2020), onde compósitos de TiO₂-bentonita foram sintetizados usando o método hidrotermal e a técnica de sonicação para obter nanocompósitos de TiO₂/bentonita. Os difratogramas de raios X revelaram picos característicos da fase anatase do TiO₂, assim como da fase cristalina predominante da bentonita em torno de 7,7°, com picos de quartzo também identificados.

5.2.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR dos nanocompósitos de bentonita-TiO₂ são apresentados na Figura 34. Como reportado na seção 5.1.4, esses espectros exibem bandas características da bentonita, e agora também do TiO₂.

Figura 34 Espectros FTIR das estruturas de Bentonita-TiO₂

Fonte: Autoria própria (2024)

Em todos os espectros analisados (Figura 34(a)), é evidenciada uma banda em torno de 1026 cm^{-1} , indicativa da vibração de estiramento Si-O-Si, que é característica das camadas tetraédricas formadas por SiO_2 na estrutura da bentonita (AMALANATHAN et al., 2021; BALA; SAMANTARAYA; SRIVASTAVA, 2000; CERVANTES-UC et al., 2007; YUEHONG et al., 2010).

A banda em torno de 1450 cm^{-1} está associada às deformações angulares das ligações CH_2 , características da estrutura química do sal quaternário de amônio utilizado na organofiliação da argila (BOTELHO, 2006; CARLOS I. R. DE OLIVEIRA, MARISA C. G. ROCHA; NANCY I. ALVAREZ ACEVEDO, ANA L. N. DA SILVA, 2020; LEITE; RAPOSO; SILVA, 2008; SILVA et al., 2011). Observa-se uma maior intensidade dessa banda nos espectros das amostras BT1, BT2, BT3 e BT4, as quais foram sintetizadas com a menor proporção de TiO_2 /bentonita. Isso é coerente, uma vez que uma redução nessa proporção resulta em uma maior quantidade de argila na amostra, o que, por sua vez, implica em uma maior presença do sal quaternário de amônio. Essa maior presença, por sua vez, intensifica a banda de absorção nos espectros de FTIR dessas amostras, conforme representado na Figura 34 (b).

As vibrações de estiramento O-H estão presentes em todos os espectros, na faixa entre 3630 e 3690 cm^{-1} em que são relacionadas a grupos hidroxilas da argila, enquanto a banda de absorção em torno 1640 cm^{-1} é atribuída à vibração do grupo OH, relacionados hidratação da argila (DE OLIVEIRA et al. , 2020; LEITE; RAPOSO; SILVA, 2008).

Na Figura 34 b), são apresentados os espectros de FTIR dos nanocompósitos com uma razão fixa de TiO_2 /bentonita de 0,5. O que diferencia essas amostras são o tempo e a temperatura do tratamento solvotermal a que foram submetidas. Nota-se que não houve diferenças significativas entre os espectros. Entretanto quando comparado a banda em 1026 cm^{-1} apresentaram para todos os espectros, nota-se que as amostras com maior quantidade de bentonita obtiveram uma banda mais intensa em relação as amostras com mais TiO_2 em relação a bentonita.

Uma banda pode ser identificada em 1645 cm^{-1} , característica do grupo C-O, podendo ser proveniente da presença do sal quaternário de amônio nas amostras (BOTELHO, 2006; ALSHANGITI et al., 2019).

Já na Figura 34 c), são mostrados espectros de FTIR das amostras BT5, BT6, BT7 e BT8, que têm em comum a razão TiO_2 /bentonita igual a 2, mas que foram

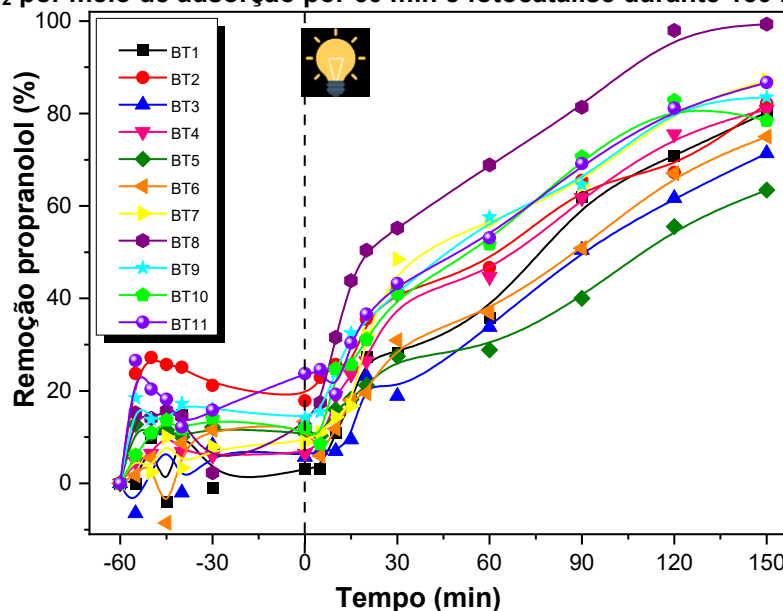
obtidas em diferentes temperaturas e tempos de tratamento solvotermal. Verifica-se que a maior quantidade de TiO_2 nas amostras BT5, BT6, BT7 e BT8 aumenta a absorção em números de onda compreendidos entre 500 e 800 cm^{-1} . Mesmo a amostra BT5, cujo difratograma de raios X não apresentou picos característicos de fases cristalinas do TiO_2 , apresentou essa banda de absorção, evidenciando a formação do TiO_2 , provavelmente amorfo.

5.3 Testes fotocatalíticos

5.3.1 Execução do planejamento experimental

Os testes fotocatalíticos foram conduzidos conforme o planejamento experimental descrito na seção 4.2.1.1 e detalhado na Tabela 3, que apresenta as variáveis de síntese investigadas neste estudo. Os resultados de remoção do cloridrato de propranolol após 60 min de adsorção seguidos por 150 min de fotocatalise podem ser observados nas Figura 35 e 36.

Figura 35 Remoção do cloridrato de propranolol empregando nanocompósitos de Bentonita- TiO_2 por meio de adsorção por 60 min e fotocatalise durante 150 min



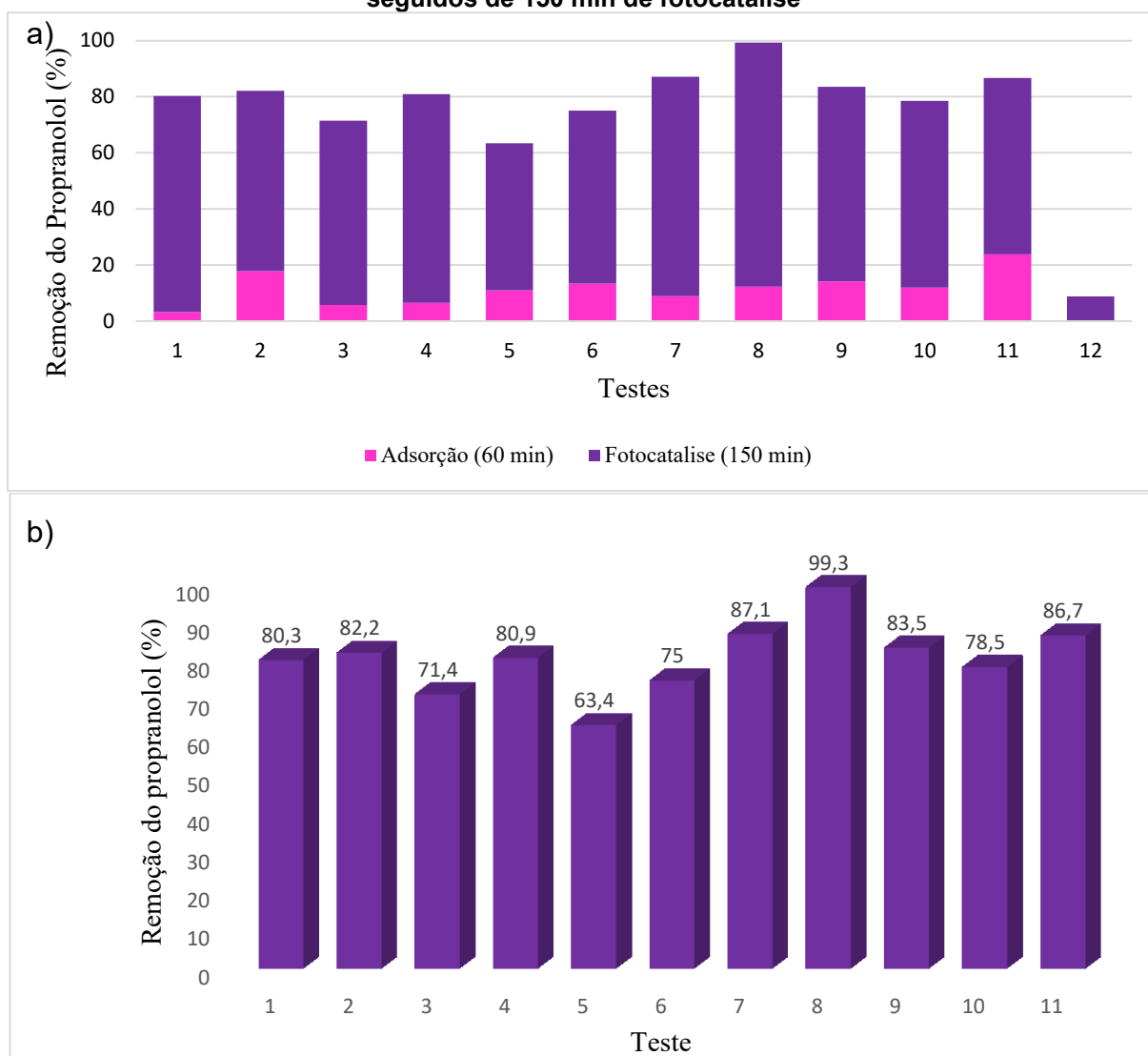
Fonte: Autoria própria (2024)

A análise da Figura 35 indica que a etapa de adsorção não exibe uma eficiência significativa na remoção de propranolol presente no meio aquoso, sugerindo que a substância alvo não foi prontamente retida na superfície do catalisador. A máxima remoção do fármaco por adsorção durante 1 hora foi de 23,8%. No entanto,

à medida que a etapa de fotocatalise avança, observa-se um aumento gradual na degradação da molécula alvo, o que indica que o processo fotocatalítico é eficaz na decomposição do propranolol, alcançando porcentagens de degradação superiores a 60% para todas as amostras após 150 min sob radiação. A porcentagem máxima de degradação foi de 99,3% após 150 min empregando o fotocatalisador BT8 ($\text{TiO}_2/\text{bentonita} = 2$, $T = 180\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 20\text{ h}$).

A Figura 36 a) compara as eficiências de remoção do fármaco por meio de adsorção por 60 min e de fotocatalise por 150 min para os 11 fotocatalisadores sintetizados. A Figura ainda apresenta o teste 12, que consistiu na fotólise do propranolol por 150 min. A Figura 36 b) mostra a remoção total de propranolol após os tratamentos efetuados (adsorção e fotocatalise).

Figura 36 - Remoção do cloridrato de propranolol empregando os nanocompósitos de Bentonita-TiO₂: a) percentagem relativa da degradação do propranolol por meio de adsorção por 60 min e fotocatalise durante 150 min (testes de 1 ao 11, teste 12 apenas fotocatalise), b) percentagem de propranolol que foi removida do meio aquoso após os 60 min de adsorção seguidos de 150 min de fotocatalise



Fonte: Autoria própria (2024)

A Figura 36 a) revela que a amostra com melhor desempenho na degradação do propranolol em meio aquoso foi conforme relatado anteriormente, a BT8 (teste 8), capaz de adsorver inicialmente 12,3% do composto, alcançando posteriormente uma degradação de 99,3% após 150 min de fotocatalise. Esses resultados indicam que a fotocatalise foi significativamente mais eficaz do que a adsorção. Uma possível explicação para o melhor desempenho registrado para essa amostra é o fato de ter sido sintetizada com a maior temperatura (180 °C) e maior tempo de tratamento solvotermal (20 h) e ainda a maior razão TiO₂/bentonita (2) determinados pelo

planejamento experimental. Ao comparar os resultados das análises de caracterização desta amostra com as demais, observa-se que o difratograma de raios X da amostra BT8 revelou o pico de difração mais intenso associado ao polimorfo anatase do TiO_2 , em $25,2^\circ$, em comparação com todas as outras amostras. Além disso, no que diz respeito à análise de FTIR, o espectro dessa amostra demonstrou a maior absorção de radiação na faixa de números de onda entre 500 e 800 cm^{-1} , região típica de absorção do TiO_2 . Conforme relatado anteriormente, essa fase é conhecida por ser a mais ativa na fotocatalise, o que pode explicar os excelentes resultados observados.

Quanto à adsorção, não foram observados valores significativos na maioria dos testes. As amostras BT2 e BT11 foram as que apresentaram as maiores porcentagens de remoção por adsorção, com $17,8\%$ e $23,8\%$, respectivamente. Entretanto, nos demais testes, a porcentagem de adsorção foi inferior a 15% .

Os testes 3, 5 e 6 (BT3, BT5 e BT6) foram os que resultaram nos menores valores de degradação de propranolol (menor ou igual a 75%). A amostra BT5 foi a menos ativa do ponto de vista fotocatalítico, removendo apenas $63,4\%$ do propranolol. Essa amostra foi sintetizada com a mesma razão TiO_2 /bentonita da amostra mais ativa (BT8), porém em menor temperatura ($120\text{ }^\circ\text{C}$) e menor tempo de tratamento solvotermal (12h), o que permite inferir que a definição adequada dessas variáveis pode resultar em um material fotocataliticamente ativo ou com baixa atividade. De acordo com o espectro de FTIR da amostra BT5, é possível e mesmo provável que a fase TiO_2 tenha se formado; no entanto, devido à ausência de picos relativos a essa fase no difratograma da amostra, sugere-se que a mesma não apresente ordenamento cristalino, ou seja, seja amorfa, o que reflete seu baixo potencial como fotocatalisador.

O emprego da amostra BT3 resultou em uma degradação de $71,4\%$. Essa amostra foi sintetizada com a menor razão TiO_2 /bentonita do planejamento experimental ($0,5$) e com o menor tempo de tratamento térmico (12 h), mas mesmo assim foi mais ativa do que a amostra BT5, o que se deve, provavelmente, à maior temperatura de tratamento ($180\text{ }^\circ\text{C}$). Isso fornece um importante resultado, indicando que a temperatura do tratamento solvotermal influencia mais a atividade fotocatalítica do material do que o tempo de tratamento e a razão TiO_2 /bentonita.

As variáveis tempo de tratamento térmico e razão TiO_2 /bentonita, embora não sejam as mais determinantes, também desempenham influência na atividade fotocatalítica visto que a amostra BT3, sintetizada com menor razão TiO_2 /bentonita e menor tempo de tratamento em relação à amostra BT8, apresentou desempenho inferior a esta última, o que indica que uma maior quantidade de TiO_2 em relação à bentonita e maior tempo de tratamento resultam em uma maior atividade fotocatalítica.

A amostra BT6 foi preparada com o maior tempo de tratamento térmico do planejamento experimental (20 h) e com a maior razão TiO_2 /bentonita (2), porém com a menor temperatura (120 °C), o que resultou em um material menos ativo fotocataliticamente do que a amostra BT8, reiterando a importância da definição adequada do parâmetro temperatura de tratamento solvotermal.

As amostras BT1, BT2 e BT4 (testes 1, 2 e 4) demonstraram um bom desempenho fotocatalítico, degradando 80,3%, 82,2% e 80,9%, respectivamente. Todas apresentaram uma razão TiO_2 /bentonita de 0,5, diferenciando-se apenas em tempo e temperatura de tratamento térmico. Esses resultados evidenciam que, mesmo com uma quantidade menor de TiO_2 , é possível alcançar um bom desempenho fotocatalítico. Nos três casos, a temperatura e o tempo de síntese não exerceram uma influência significativa, considerando que a maior parte do catalisador era composta por bentonita.

A amostra BT7 (teste 7) foi preparada com a mesma temperatura de tratamento térmico e razão TiO_2 /bentonita do que a BT8. A única diferença entre elas foi o tempo de tratamento, que no caso da BT7 foi de apenas 12 h. Essa diferença foi suficiente para reduzir a degradação do propranolol, de 99,3% (BT8) para 87,1% (BT7), evidenciando a importância do parâmetro tempo de tratamento.

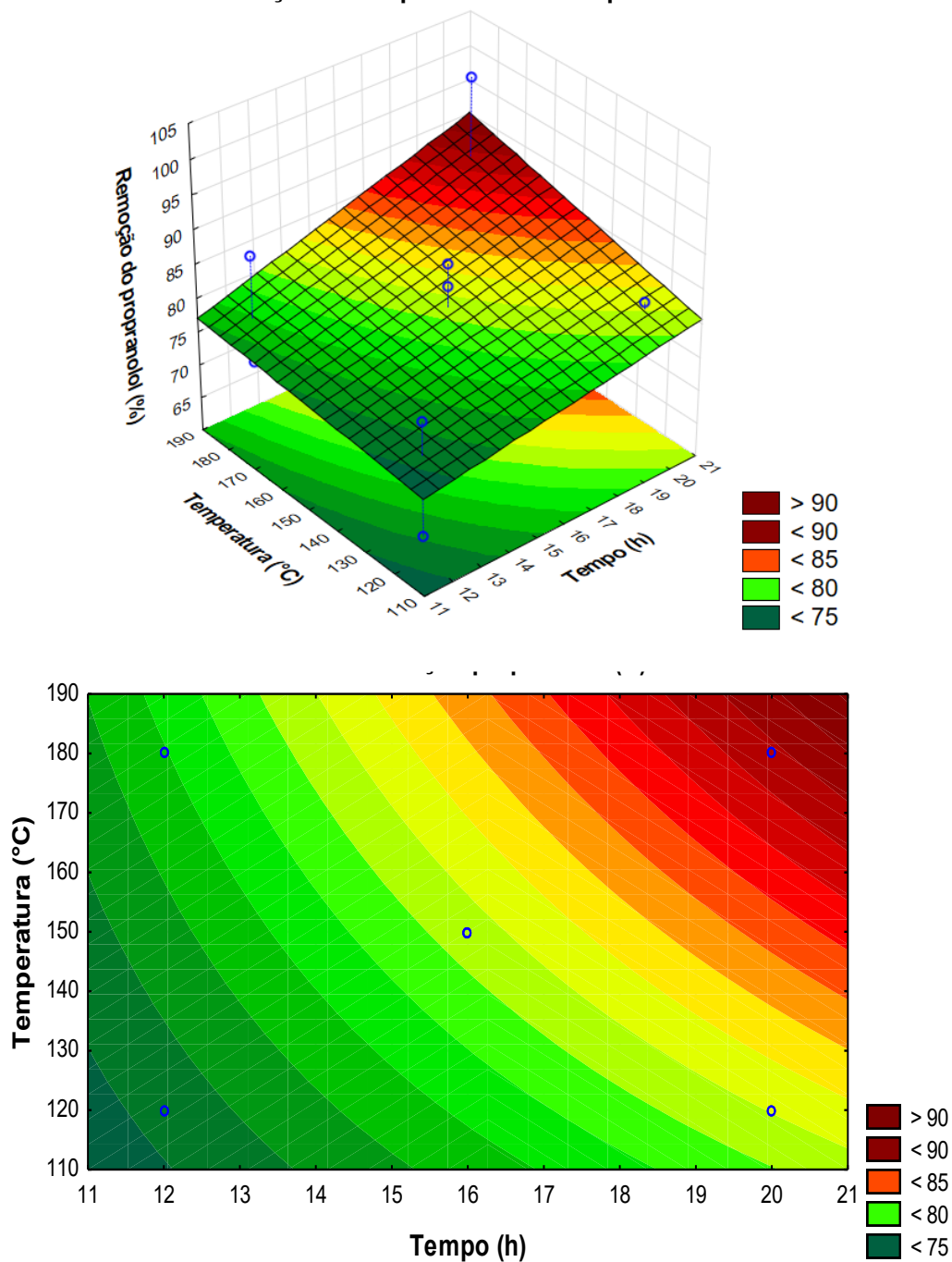
Os pontos centrais BT9, BT10 e BT11 (testes 9, 10 e 11) também apresentaram bons desempenhos, degradando 83,5%, 78,5% e 86,7%, respectivamente. Isso indica que uma razão TiO_2 /bentonita=1 e uma temperatura e tempo de tratamento térmico de 150 °C e 16 h, respectivamente, podem resultar em um bom desempenho, com degradações de propranolol acima de 75%.

A Figura 36 a) ainda mostra o resultado do teste 12, que consistiu na irradiação da solução de cloridrato de propranolol por 150 min, na ausência de fotocatalisador (tratamento fotolítico). Observa-se que esse tratamento resultou em uma degradação de apenas 8,7%. Esse resultado evidencia que apenas a radiação

não é suficiente para degradar o propranolol e que o auxílio do catalisador sintetizado aumenta significativamente a degradação do fármaco em estudo.

Os testes fotocatalíticos foram conduzidos conforme o planejamento experimental discutido anteriormente, com o objetivo de determinar as condições ideais para a síntese de um catalisador fotocataliticamente ativo para a degradação do propranolol, levando em consideração a temperatura e o tempo de tratamento solvotermal, além da razão TiO_2 /bentonita. As Figuras 37, 38 e 39 apresentam a superfície de resposta e as curvas de contorno obtidas por meio da análise estatística dos dados coletados após 60 min de adsorção, seguidos por 150 min de fotocatalise, conforme o planejamento experimental.

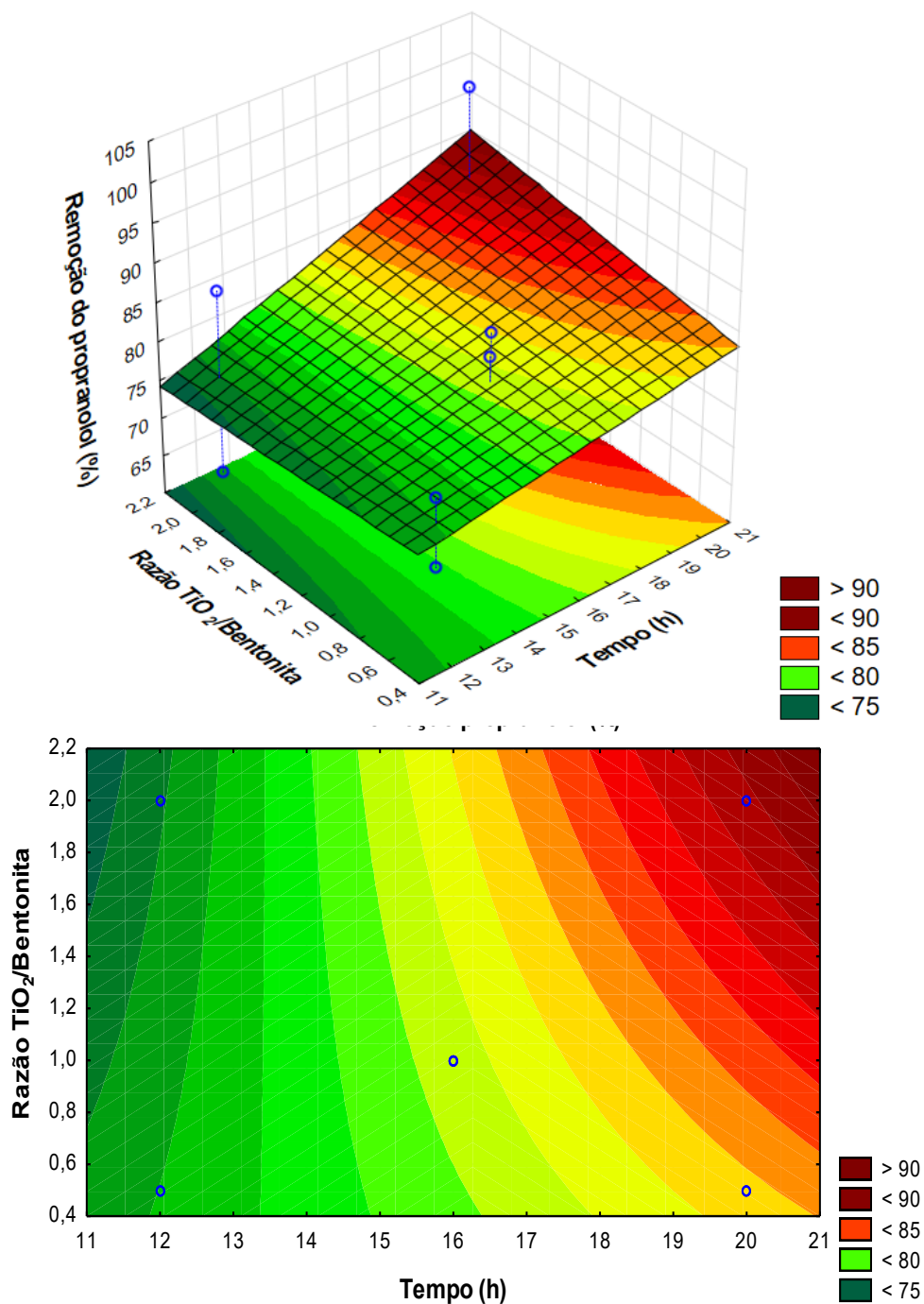
Figura 37 - a) Superfície de resposta, b) curvas de contorno para a degradação do propranolol em função da temperatura e do tempo de síntese



Fonte: Autoria própria (2024)

Na Figura 37, os resultados da degradação do propranolol são analisados em relação à temperatura e ao tempo de tratamento térmico. Observa-se que a degradação tende a aumentar quando a temperatura aumenta (igual ou superior a 180 °C) e quando o tempo também aumenta (igual ou superior a 20 h).

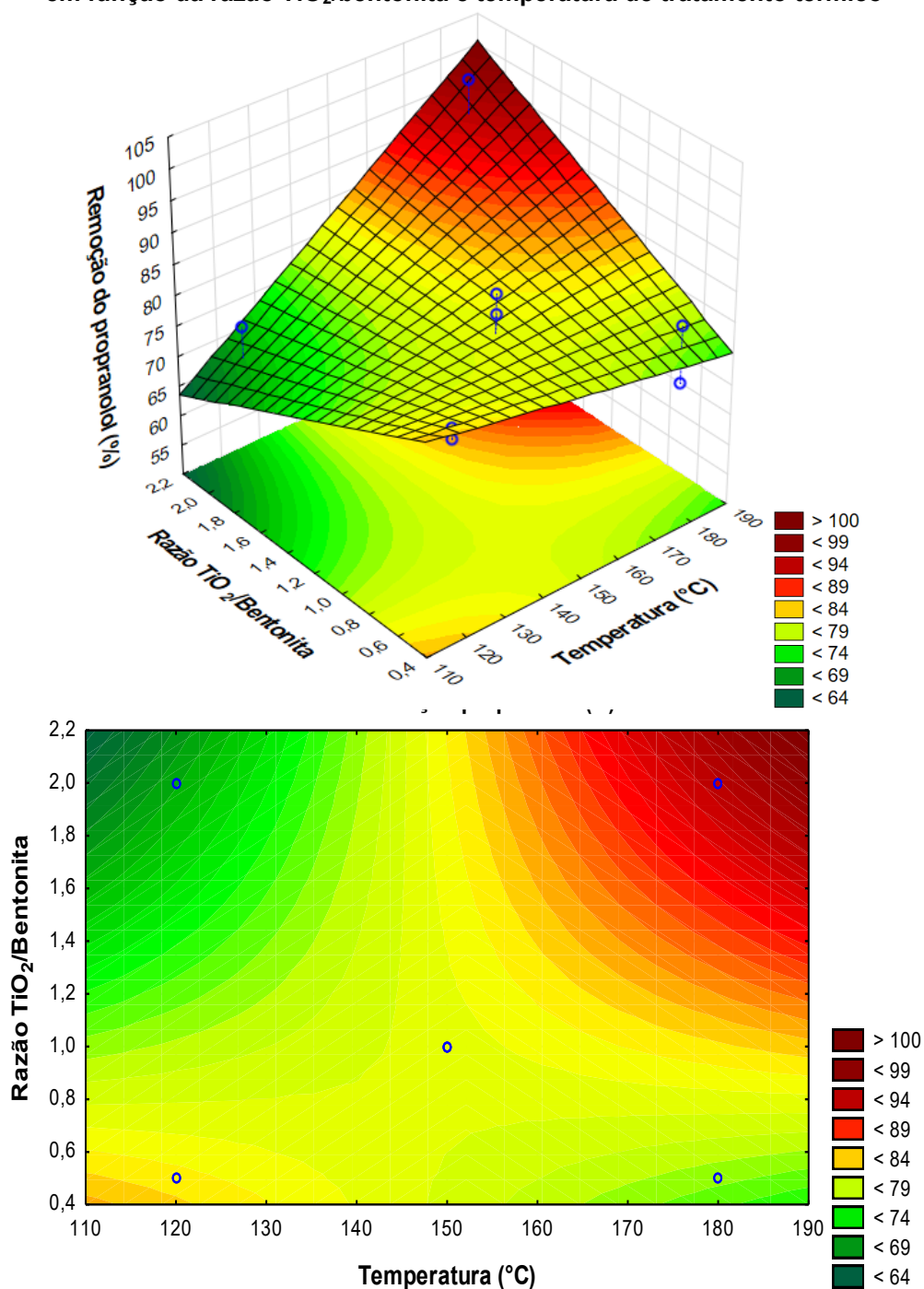
Figura 38 - Superfície de resposta, b) curvas de contorno para a degradação do propranolol em função da razão TiO_2 /bentonita e tempo de tratamento térmico



Fonte: Autoria própria (2024)

Na Figura 38, os resultados da degradação do propranolol são analisados em relação à temperatura e ao tempo de tratamento térmico. Observa-se que a degradação tende a aumentar quando a temperatura é elevada (igual ou superior a 180 °C) e quando o tempo também é elevado (igual ou superior a 20 h).

Figura 39 - a) Superfície de resposta, b) curvas de contorno para a degradação do propranolol em função da razão TiO_2 /bentonita e temperatura de tratamento térmico



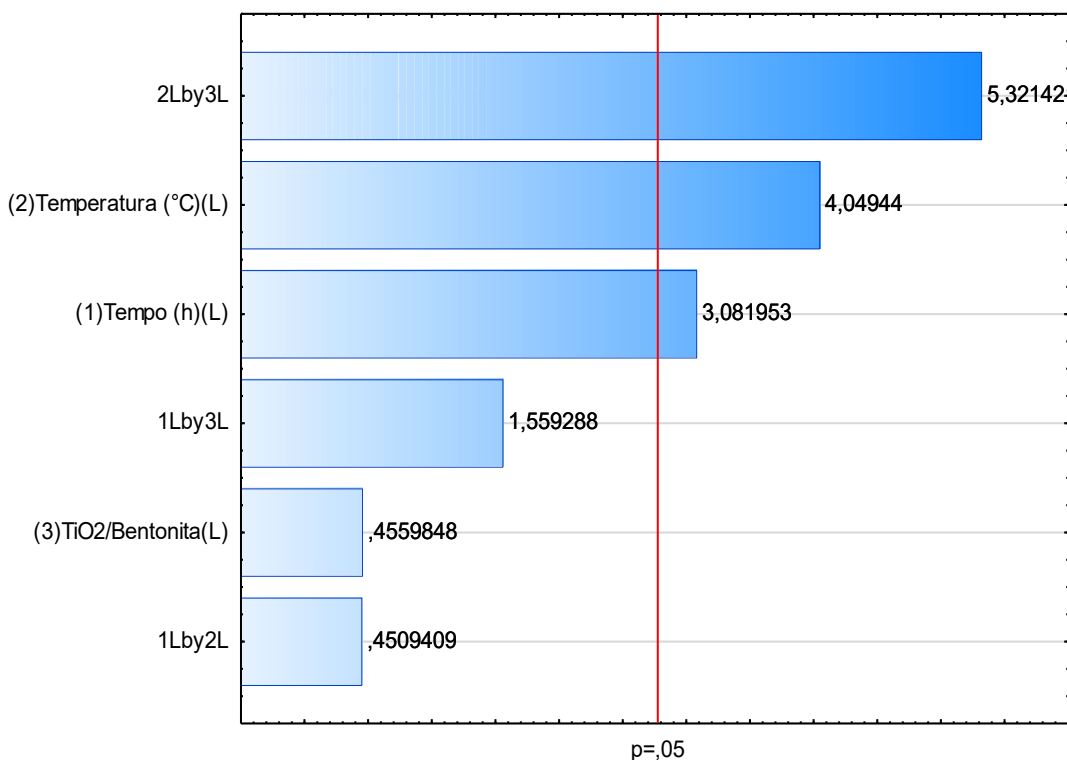
Fonte: Autoria própria (2024)

A Figura 39 apresenta a superfície de resposta e as curvas de contorno da degradação de propranolol relacionadas à razão mássica TiO_2 /bentonita e à temperatura de tratamento térmico. Essa Figura revela que a conversão máxima para

a degradação do propranolol pode ser atingida quando tanto a temperatura de tratamento quanto a razão $\text{TiO}_2/\text{bentonita}$ são altas.

Para avaliar a significância estatística das variáveis de síntese utilizadas neste planejamento, é apresentado, na Figura 40, o gráfico de Pareto.

Figura 40- Estimativa dos efeitos significativos na degradação do propranolol após 60 min de adsorção seguidos de 150 min de fotocatalise empregando nanocompósitos bentonita- TiO_2

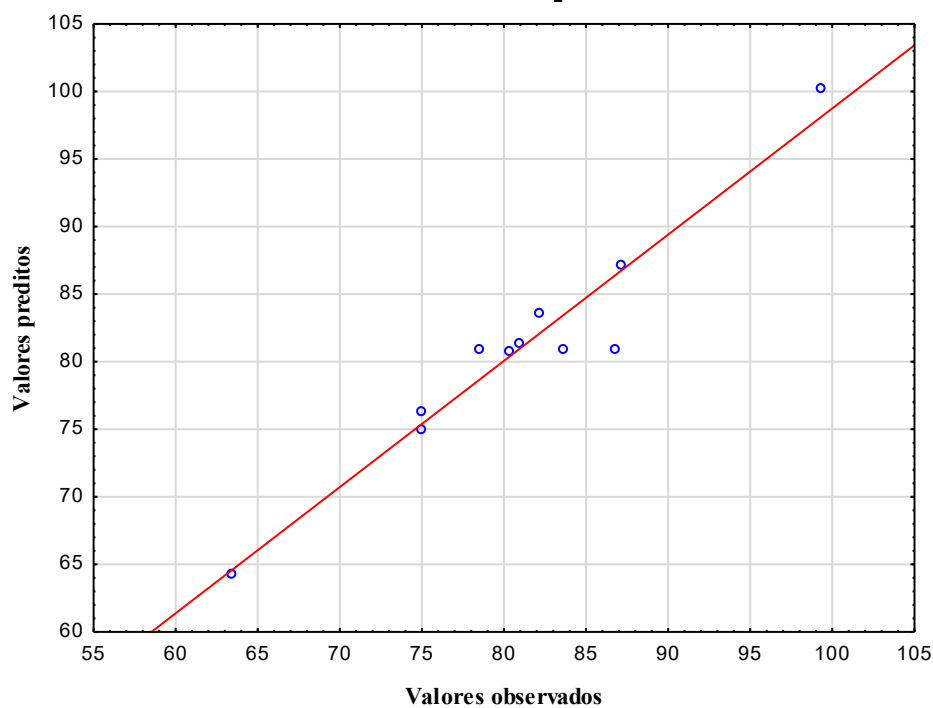


Fonte: Autoria própria (2024)

Ao analisar o gráfico de Pareto, é possível verificar que a interação entre a temperatura de tratamento térmico e a razão $\text{TiO}_2/\text{bentonita}$ é o fator mais importante para a degradação do propranolol em meio aquoso. Isso significa que não basta a temperatura de síntese ou a razão $\text{TiO}_2/\text{bentonita}$ serem elevadas. O maior desempenho fotocatalítico depende de valores elevados de ambas as variáveis. Na sequência da ordem de significância estatística para a degradação de propranolol, aparecem as componentes lineares da temperatura e do tempo de tratamento térmico. Dessa forma, pode-se inferir que, para atingir elevados valores de degradação do fármaco, é necessário que as três variáveis de síntese investigadas nesse trabalho apresentem valores elevados.

A Figura 41 demonstra que o modelo matemático proposto pelo planejamento experimental descreve adequadamente a realidade experimental. O coeficiente de determinação (R^2) para este planejamento experimental foi de 0,93449.

Figura 41 - Valores preditos versus valores observados na degradação do propranolol após 60 min de adsorção seguidos de 150 min de fotocatalise empregando nanocompósitos bentonita-TiO₂



Fonte: Autoria própria (2024)

A Tabela 9 mostra os valores de efeito e os parâmetros estimados considerando um limite de confiança de 95%.

Tabela 9 - Efeitos estimados na degradação do propranolol após 60 min de adsorção seguidos de 150 min de fotocatalise empregando nanocompósitos bentonita-TiO₂

Fatores	Efeito	Erro Padrão Erro Puro	t(4)	p	Limite de confiança 95 %	Limite de Confiança +95 %
Média/ Interação	81,13352	1,097984	73,89314	0,000000	78,08503	84,18202
Tempo (h) (L)	7,89263	2,560918	3,08195	0,036862	0,78238	15,00288
Temperatura (°C) (L)	10,37028	2,560918	4,04944	0,015483	3,26003	17,48053
TiO ₂ /Bentonita(L)	1,15044	2,522976	0,45598	0,672059	-5,85447	8,15534
Tempo por Temperatura	1,15482	2,560918	0,45094	0,675397	-5,95543	8,26507
Tempo por TiO ₂ /Bentonita	3,99321	2,560918	1,55929	0,193937	-3,11704	11,10346
Temperatura por TiO₂/Bentonita	13,62772	2,560918	5,32142	0,006000	6,51747	20,73797

Fonte: Autoria própria (2024)

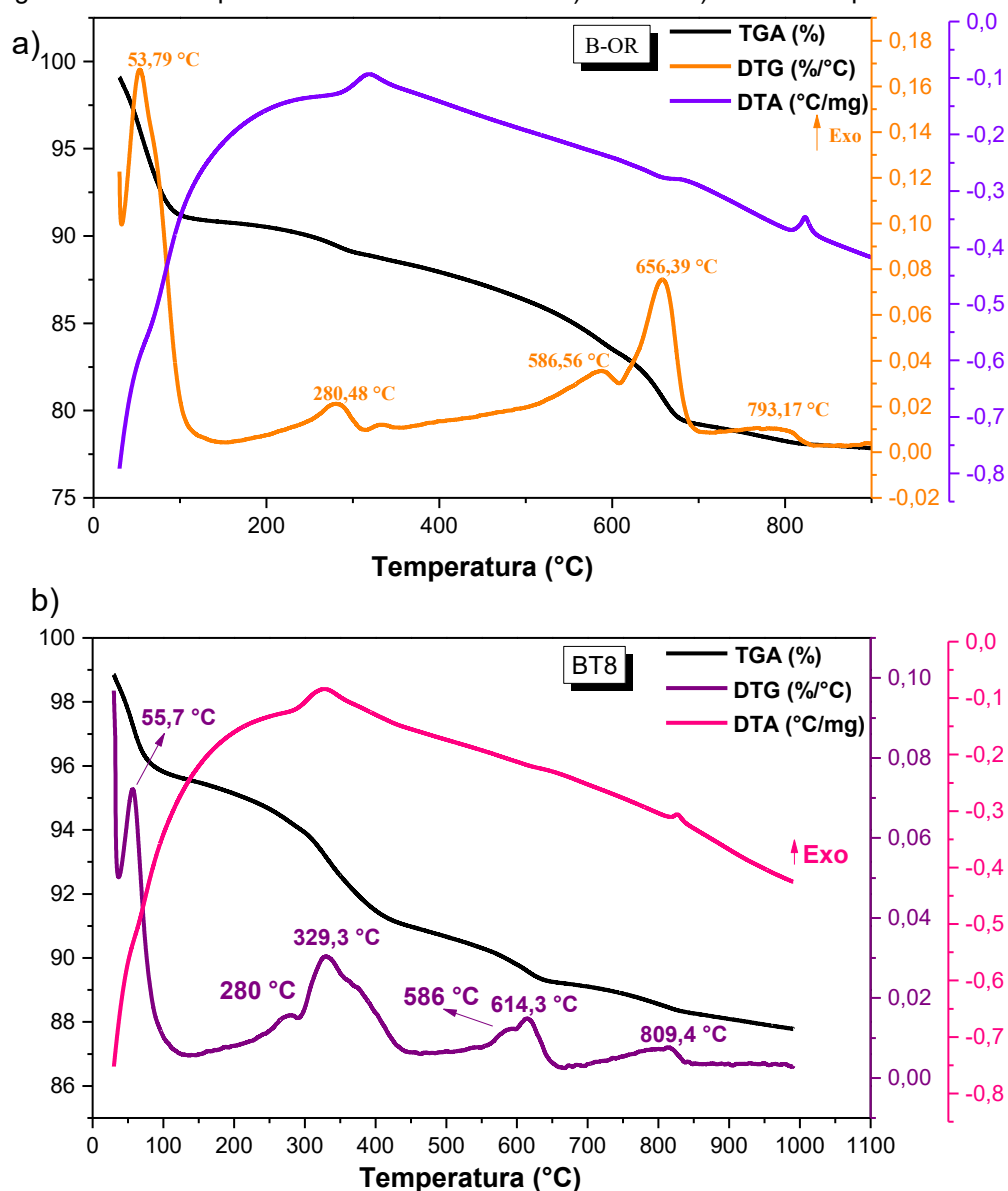
Com base nos resultados do planejamento experimental, foi possível determinar, dentro do intervalo dos valores dos parâmetros investigados no planejamento experimental, a amostra "ótima" para a degradação do propranolol. Decidiu-se por considerar a amostra BT8 (temperatura e tempo de tratamento térmico de 180 °C e 20 h, respectivamente, e razão TiO₂/bentonita=2) como a amostra "ótima", pois os dados estatísticos indicaram que os maiores valores das variáveis de síntese investigadas nesse trabalho resultam em maiores valores de degradação. Portanto, os estudos fotocatalíticos adicionais e as análises de caracterização foram conduzidos apenas para a amostra "ótima" (BT8).

5.3.2 Caracterizações amostra "ótima" (BT8)

5.3.2.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A caracterização por meio de análise termogravimétrica (TGA), análise termogravimétrica diferencial (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) foi realizada com a amostra BT8 (Figura 42), com o intuito de investigar as diferenças decorrentes do tratamento de síntese da bentonita organofilizada com TiO₂ pelo método solvotérmico, em comparação com a bentonita organofilizada, cujos resultados foram previamente discutidos na seção 5.1.3.

Figura 42 Perfil de perda de massa da amostra a) B-OR e b)BT8 e seus perfis DTG e DTA



Fonte: Autoria própria (2024).

Os resultados da análise termogravimétrica revelaram diferenças significativas entre os perfis de perda de massa da bentonita organofilizada e da amostra BT8 (Figura 42), que contém também TiO_2 . Para a bentonita organofilizada, foram registradas perdas de massa de 7,8% a 53 °C, 1,7% a 280,5 °C, 4,4% a 586,56 °C, 3,9% em 656,6 °C e 1,0% a 793,2 °C, totalizando 18,8%. A amostra BT8 apresentou os mesmos eventos de perda de massa da bentonita organofilizada e outros eventos adicionais, registrados nas temperaturas de 329,3 °C e 614,3 °C, totalizando 9,3% de perda de massa.

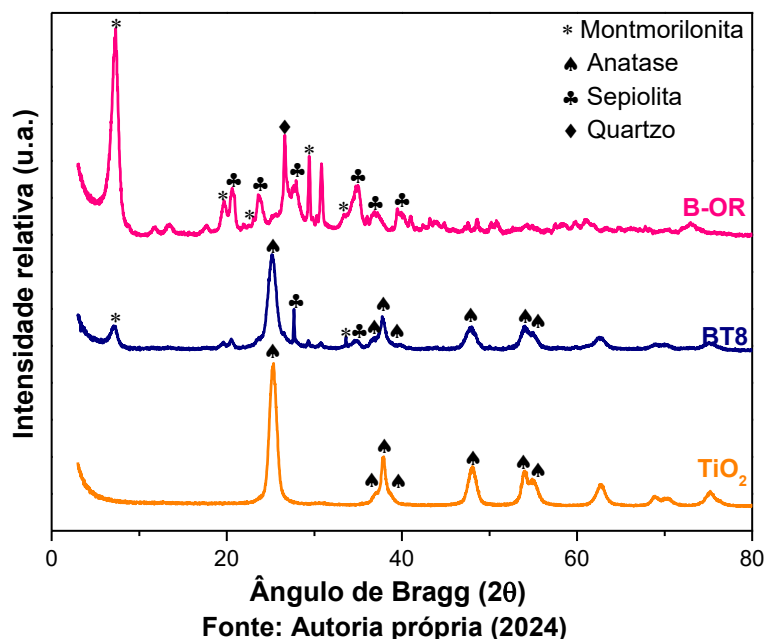
Esses padrões de perda de massa indicam uma modificação na composição e na estabilidade térmica do material após o tratamento solvotérmico com TiO_2 para formação do fotocatalisador. Esse resultado é importante uma vez que a perda de massa não é tão expressiva para a amostra BT8, como foi para a bentonita organofilizada, sugerindo formação de TiO_2 a partir das reações de hidrólise e condensação, típicas do método sol-gel. Caso a perda de massa fosse substancialmente elevada, poderia indicar a presença dos precursores do TiO_2 .

Uma possível explicação para a redução na porcentagem de perda de massa após o tratamento solvotérmico com TiO_2 está associada à incorporação do TiO_2 na estrutura da bentonita organofilizada. Durante o processo de tratamento, o TiO_2 pode interagir com os grupos orgânicos presentes na superfície da bentonita, estabelecendo ligações químicas ou interações físicas, o que resulta em uma estrutura mais estável e menos suscetível à decomposição térmica. Além disso, o tratamento solvotérmico pode facilitar uma melhor dispersão do TiO_2 na matriz da bentonita, aumentando assim sua eficiência como fotocatalisador e reduzindo as perdas de massa durante a análise termogravimétrica (ARAÚJO, 2016; LACERDA, 2020; SUN et al., 2006). Já o perfil DTA da amostra BT8 foi semelhante ao da bentonita organofilizada.

5.3.2.2 Difratometria de raios X

Os difratogramas de raios X da amostra ótima (BT8) foram confrontados com os de uma amostra de TiO_2 sintetizada sob as mesmas condições (180 °C por 20 h), com o objetivo de examinar o impacto da bentonita na cristalização do TiO_2 durante o processo solvotermal. Além disso, foram contrastados com o DRX da bentonita organofilizada (Figura 43).

Figura 43 - Difratomogramas de raios X das amostras bentonita organofilizada (B-OR), ótima (BT8) e de TiO₂ sintetizado nas mesmas condições do composto



Nessas amostras, foram identificadas exclusivamente as fases cristalinas predominantes, tanto da bentonita (montmorilonita, com picos de difração em 7,1° e 34,0° e sepiolita com picos em 27,6° e 34,7°) (JCPDS 013-0135 e JCPDS 13-0595) quanto do TiO₂ (polimorfo anatase, com picos de difração em 25,2°, 37,0°, 37,8°, 38,7°, 48,0°, 54,0° e 55,1°) (JCPDS 21-1272).

Observa-se uma distinção nas fases cristalinas entre as duas amostras (BT8 e TiO₂), indicando que a inclusão da bentonita durante a síntese, resulta na formação de novas fases em comparação com a amostra pura de TiO₂, com picos característicos da montmorilonita, a fase cristalina da bentonita, e outras possíveis fases que esta pode conter, como pode ser comparado com a amostra B-OR.

Além disso, nota-se que o tratamento solvotérmico com a bentonita resulta em uma diminuição da intensidade dos picos de difração das fases cristalinas do TiO₂, atribuível à interação entre os dois materiais.

Com base nesses resultados, é possível inferir que, mesmo com a adição de um novo material (bentonita) durante o tratamento solvotermal para cristalização do TiO₂, o polimorfo anatase foi a única fase identificada do dióxido de titânio, sendo esta a mais ativa fotocataliticamente. Além disso, verifica-se que a bentonita organofilizada também não sofreu mudanças estruturais significativas durante a formação do material composto.

O tamanho de cristalito do TiO₂ preparado pelo método sol-gel e cristalizado pelo tratamento solvotermal nas mesmas condições de obtenção do composto TiO₂-bentonita foi calculado pela equação de Scherrer.

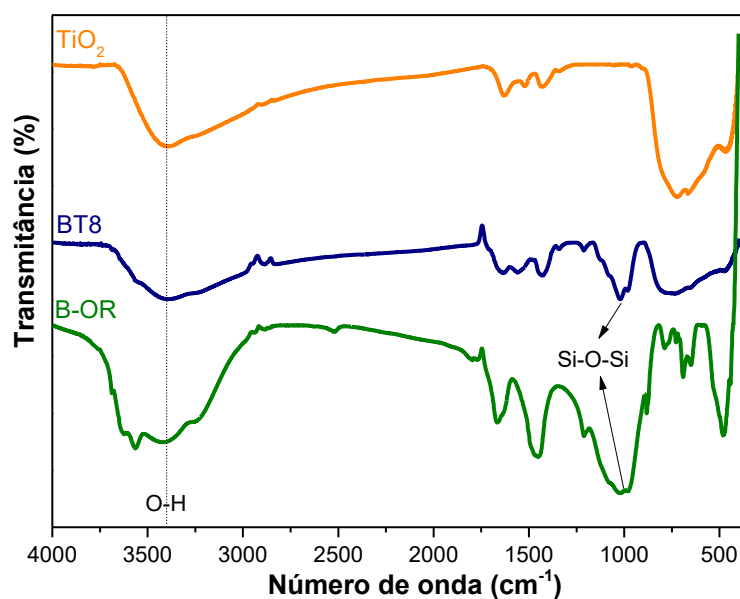
$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\cos(\phi) \cdot L} \quad (6)$$

em que d é o tamanho médio de cristalito (em nm), k é a constante de Scherrer, que depende da forma do cristalito (assumida 0,893), λ corresponde ao comprimento de onda dos raios X, ϕ representa o ângulo de difração dado em radianos e L é a largura à meia altura do pico mais intenso da fase anatase, dado em 25,2° relativo ao plano (101). O valor determinado foi de 9 nm.

5.3.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 44 compara os espectros de FTIR da bentonita organofilizada, da amostra ótima (BT8) e da amostra de TiO₂ obtida nas mesmas condições de tratamento térmico do composto.

Figura 44 - Espectros de FTIR da amostra ótima e do TiO₂ sintetizados nas mesmas condições



Fonte: Autoria própria (2024)

Ao avaliar-se o espectro de FTIR do TiO₂, verificam-se bandas de absorção em 3410 cm⁻¹, 2918 cm⁻¹, 2849 cm⁻¹, 1626 cm⁻¹, 1520 cm⁻¹, 1420 cm⁻¹, 1345 cm⁻¹, 722 cm⁻¹, 661 cm⁻¹ e 468 cm⁻¹. Todas essas bandas são verificadas também no espectro do compósito.

A absorção em 468 cm⁻¹ provavelmente se deve às vibrações de Ti-O, indicativas da presença do dióxido de titânio (KARMAKAR et al., 2018). A bentonita não apresenta significativa absorção na região de 500 a 800 cm⁻¹, porém o TiO₂ sim, e esse comportamento é mantido no compósito TiO₂-bentonita.

Apenas na bentonita e na amostra ótima (BT8) são identificadas bandas em torno de 1026 cm⁻¹, indicativas da vibração de estiramento Si-O-Si (camadas tetraédricas formadas por SiO₂), típicas da bentonita (AMALANATHAN et al., 2021; BALA; SAMANTARAYA; SRIVASTAVA, 2000; CERVANTES-UC et al., 2007; YUEHONG et al., 2010).

As bandas em 2849 cm⁻¹ e 2918 cm⁻¹ que se observam nos espectros das três amostras possivelmente se referem a ligações CH₃ (BOTELHO, 2006; CARLOS I. R. DE OLIVEIRA, MARISA C. G. ROCHA; NANCY I. ALVAREZ ACEVEDO, ANA L. N. DA SILVA, 2020; LEITE; RAPOSO; SILVA, 2008; SILVA et al., 2011). No caso da bentonita organofilizada e da amostra BT8, essas bandas são devidas à presença do surfactante empregado no processo de organofilização da argila uma vez que, em ambas as amostras, essas bandas são muito pronunciadas. No caso do TiO₂, provavelmente essas bandas são devidas à algum resquício de carbono dos reagentes empregados para a síntese sol-gel do óxido.

Nos espectros das três amostras, é possível notar a presença dos grupos hidroxila (vibrações de estiramento O-H), em números de onda de 1626 cm⁻¹ e 3410 cm⁻¹ (CARLOS I. R. DE OLIVEIRA, MARISA C. G. ROCHA; NANCY I. ALVAREZ ACEVEDO, ANA L. N. DA SILVA, 2020; LEITE; RAPOSO; SILVA, 2008).

A banda em 1790 cm⁻¹ é observada apenas nos espectros da bentonita organofilizada e do compósito BT8. Essa banda, conforme relatado anteriormente, é característica do grupo C-O, podendo ser atribuído à longa cadeia carbônica do sal quaternário de amônio (C₁₇H₃₈BrN) empregado no tratamento de organofilização da argila (ALSHANGITI et al., 2019). Verifica-se, pois, que o espectro de FTIR do compósito BT8 apresenta as bandas de absorção dos materiais individuais (bentonita organofilizada e TiO₂).

5.3.2.4 Fluorescência de Raios X (FRX)

A Tabela 10 apresenta a composição química do compósito BT8, destacando os teores dos diferentes elementos presentes, expressos em porcentagem mássica dos seus respectivos óxidos.

Tabela 10 - Composição química da amostra ótima

Amostra	Teor real dos compostos (%)					
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
Ótima	6,01	4,07	17,72	2,07	67,92	2,21

Fonte: Autoria própria (2024).

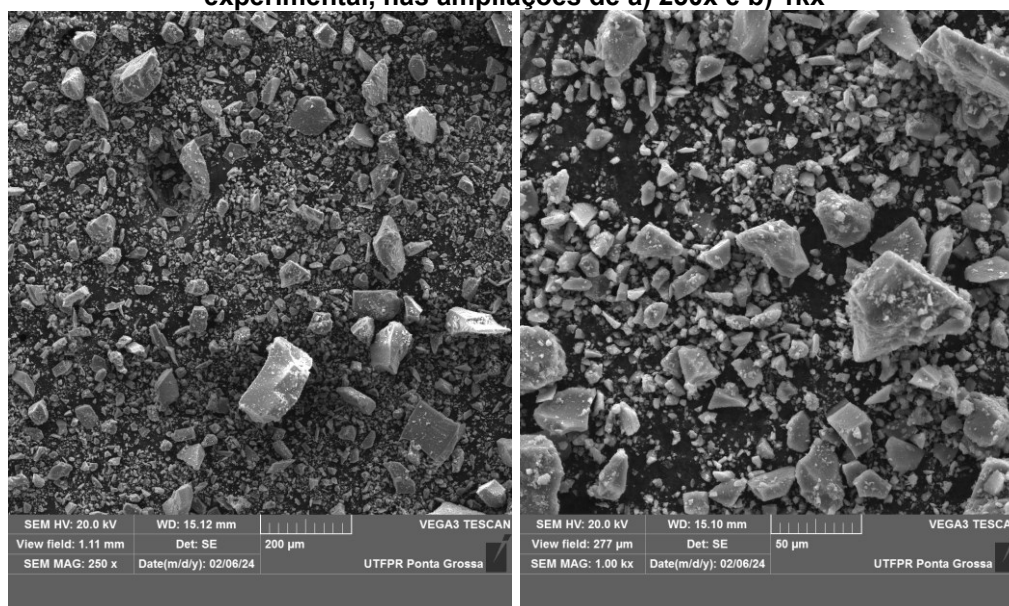
Os resultados apresentados na Tabela 10 indicam que o teor de TiO₂ no compósito BT8 é de 67,92%, enquanto os 32,08% restantes correspondem à bentonita. Assim, a razão TiO₂/bentonita obtida no compósito foi de 2,1, um valor muito próximo ao nominal de 2,0. Isso demonstra que o método de síntese e o tratamento térmico empregados para obter o compósito foram eficazes para alcançar a estequiometria desejada.

5.3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura com detectores de Energia Dispersiva de Raios X (MEV-EDS)

As análises de DRX e FTIR confirmaram a presença de ambas as fases individuais (bentonita organofilizada e TiO₂) no compósito BT8. Para avaliar a morfologia do compósito e a associação do TiO₂ com a bentonita, foram realizadas análises de MEV-EDS.

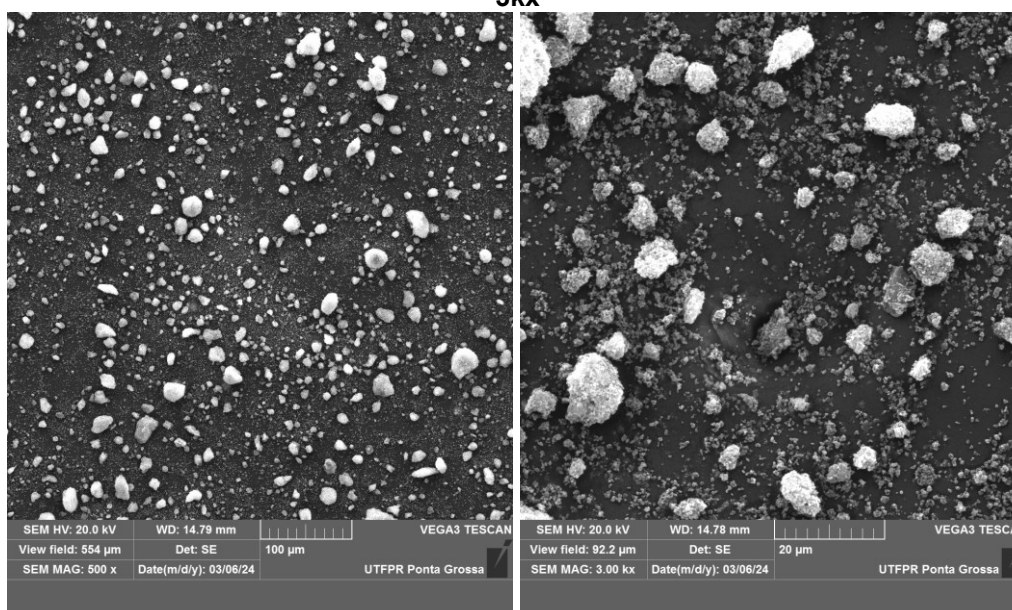
A Figura 45 apresenta as imagens de MEV do TiO₂ tratado termicamente nas mesmas condições ideais definidas pelo planejamento experimental (20 h a 180 °C), em ampliações de a) 250x e b) 1kx. A Figura 46, por sua vez, mostra imagens de MEV do compósito BT8 (Bentonita-TiO₂), com ampliações de a) 500x e b) 3kx.

Figura 45 - Imagens de MEV do TiO_2 preparado nas condições ótimas do planejamento experimental, nas ampliações de a) 250x e b) 1kx



Fonte: Autoria própria (2024)

Figura 46 - Imagens de MEV do compósito bentonita- TiO_2 (BT8) nas ampliações de a) 500x e b) 3kx



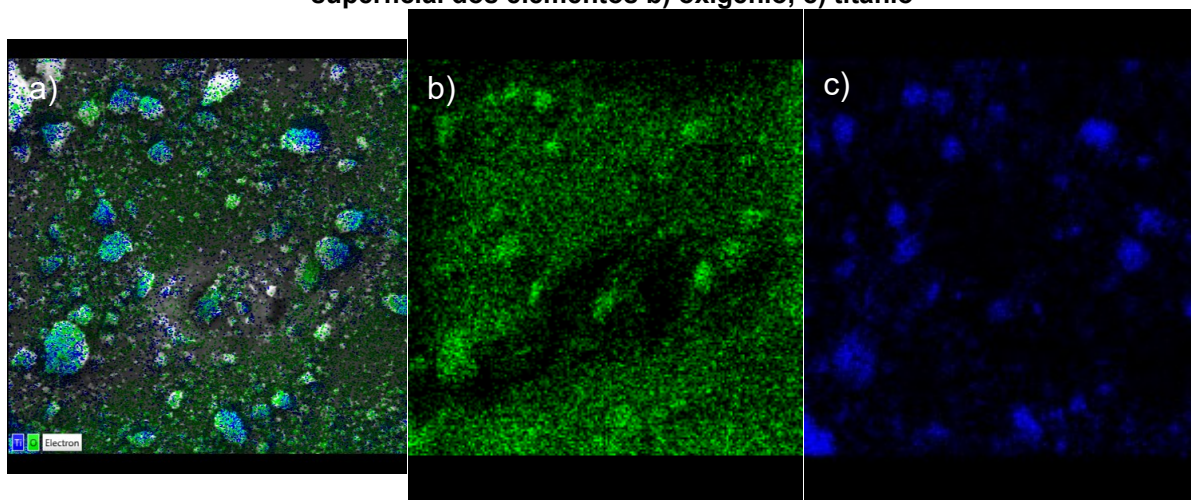
Fonte: Autoria própria (2024)

Ao comparar as imagens de MEV da amostra de TiO_2 com o compósito BT8, observa-se que a amostra de TiO_2 exibe aglomerados irregulares de diferentes tamanhos. A ampliação da imagem em 1 kx oferece uma visão mais detalhada da morfologia da amostra, revelando uma superfície mais lisa em comparação com o compósito (Figura 45).

Por outro lado, o compósito apresenta uma diminuição na presença desses aglomerados de partículas de TiO_2 , sugerindo uma modificação na morfologia da superfície. O TiO_2 pode assumir diferentes formas na superfície da bentonita, cuja presença é indicada pela textura mais suave e pela maior porosidade. Além disso, a bentonita exibe uma coloração mais clara em comparação com o tom de cinza do TiO_2 . A ampliação da imagem permite a visualização de detalhes finos da interação entre as partículas de TiO_2 e a matriz de bentonita, destacando a distribuição e conformação dessas partículas ao longo da superfície composta.

A Figura 47 mostra uma imagem de MEV de uma região do compósito BT8 e a distribuição do titânio na superfície da amostra.

Figura 47 - Análise de MEV-EDS do compósito BT8: (a) imagem de MEV; distribuição superficial dos elementos b) oxigênio, c) titânio

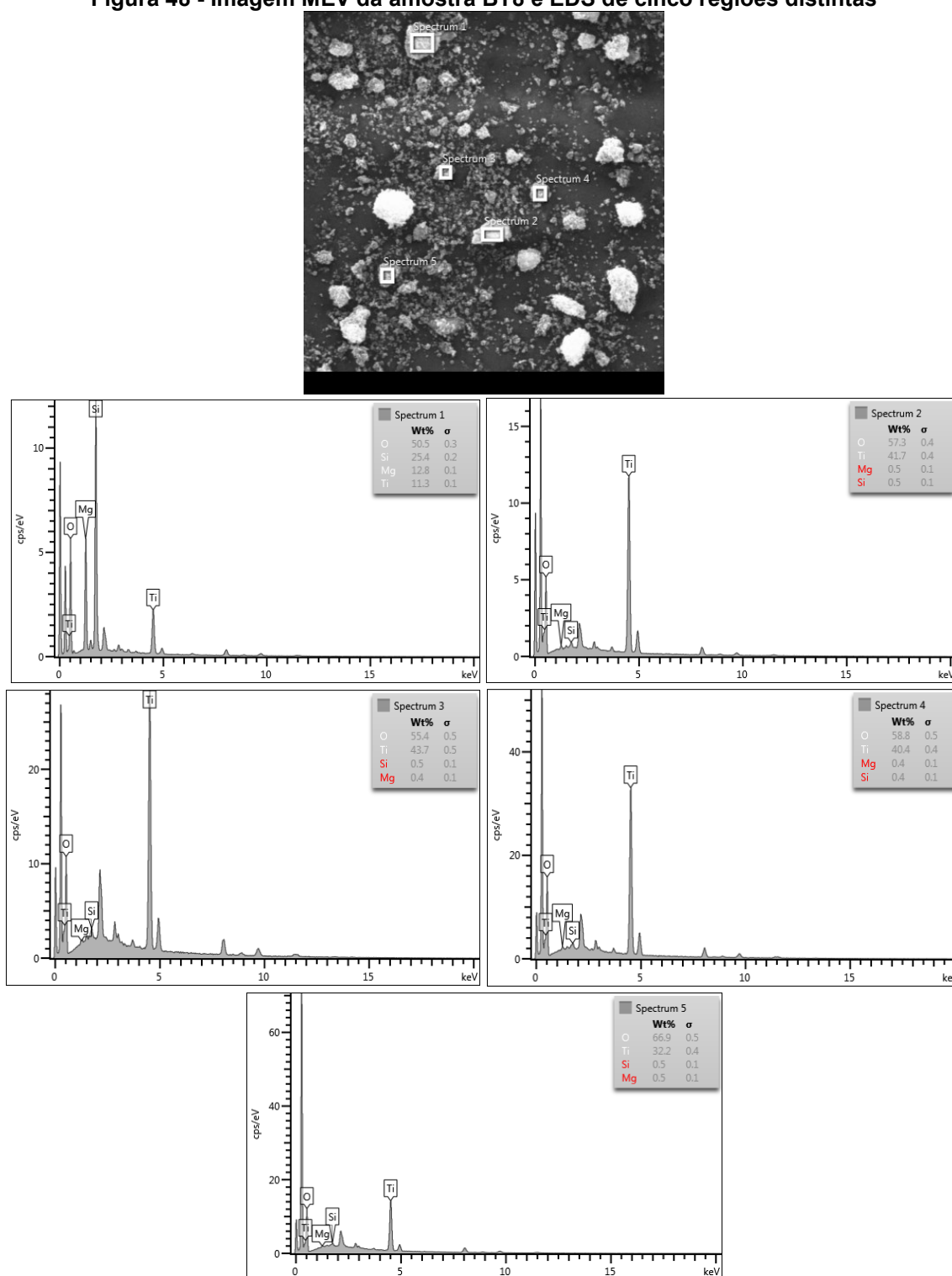


Fonte: Autoria própria (2024)

A Figura 47 revela que o TiO_2 formou aglomerados na superfície da bentonita. Verifica-se, pela distribuição superficial do titânio, as partículas formadas de TiO_2 de diferentes tamanhos.

Os espectros de EDS estão apresentados na Figura 48, da amostra BT8, em que revela uma análise detalhada da composição elementar em cinco regiões distintas da amostra.

Figura 48 - Imagem MEV da amostra BT8 e EDS de cinco regiões distintas



Fonte: Autoria própria (2024)

Os cinco espectros de porcentagem de cada elemento fornecem informações cruciais sobre a distribuição dos constituintes na superfície do nanocompósito. Em uma das regiões, é observada a presença tanto da bentonita quanto do TiO_2 (Espectro

1), enquanto nas outras regiões apenas os elementos Ti e O do TiO_2 é identificado, enquanto os elementos constituintes da bentonita aparecem com porcentagens inferiores a 0,5%. Esta variação na composição sugere uma amostra com uma proporção de TiO_2 em dobro em relação à bentonita, o que faz sentido visto que a amostra foi sintetizada com razão $\text{TiO}_2/\text{bentonita}=2$.

A Tabela 11 traz os elementos químicos presentes na amostra com base nos cinco espectros EDS fornecidos pela Figura 48.

Tabela 11 - Elementos químicos presentes na amostra BT8

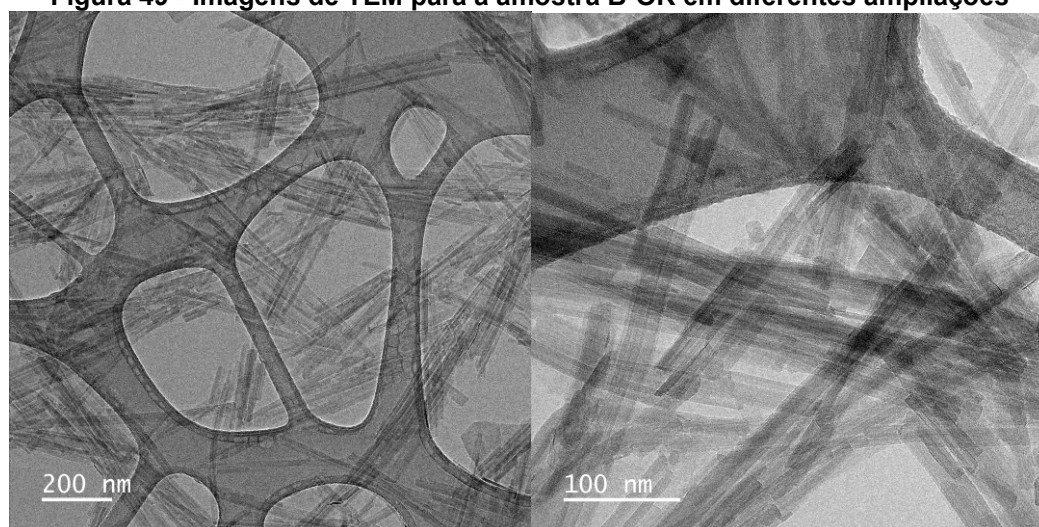
Amostra BT8	Composição química (%)			
	O	Si	Mg	Ti
Espectro 1	50,5	25,4	12,6	11,3
Espectro 2	57,3	41,7	0,5	0,5
Espectro 3	55,4	43,7	0,5	0,4
Espectro 4	58,8	40,4	0,4	0,4
Espectro 5	66,9	32,2	0,5	0,5

Fonte: Autoria própria (2024).

5.3.2.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As imagens de TEM para as amostras de bentonita organofilizada são apresentadas na Figura 49, 50 e 51.

Figura 49 - Imagens de TEM para a amostra B-OR em diferentes ampliações

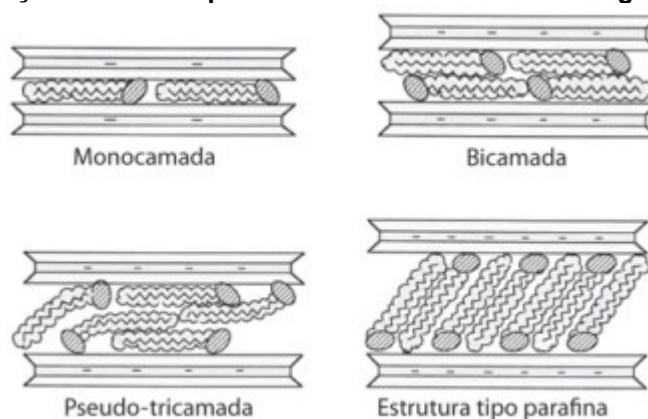


Fonte: Autoria própria (2024)

A Figura 49, que apresenta as imagens de TEM da amostra de bentonita organofilizada (B-OR), revela a presença de estruturas tubulares finas. Essas características são atribuídas ao processo de organofilização empregado, no qual ocorre a expansão e separação das camadas da bentonita devido à presença das moléculas do sal quaternário de amônio. Essas moléculas podem se organizar de forma tubular na estrutura da argila (DE PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008).

O sal quaternário de amônio pode adotar diferentes orientações ao interagir com a bentonita, como exemplificado na Figura 50, que ilustra as diferentes conformações possíveis. A observação detalhada por meio de TEM sugere a formação de uma estrutura desordenada, assemelhando-se à parafina (DE PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008). Vale ressaltar que a morfologia exata observada no TEM pode variar conforme as condições de preparação e as características específicas da bentonita e do agente orgânico utilizado.

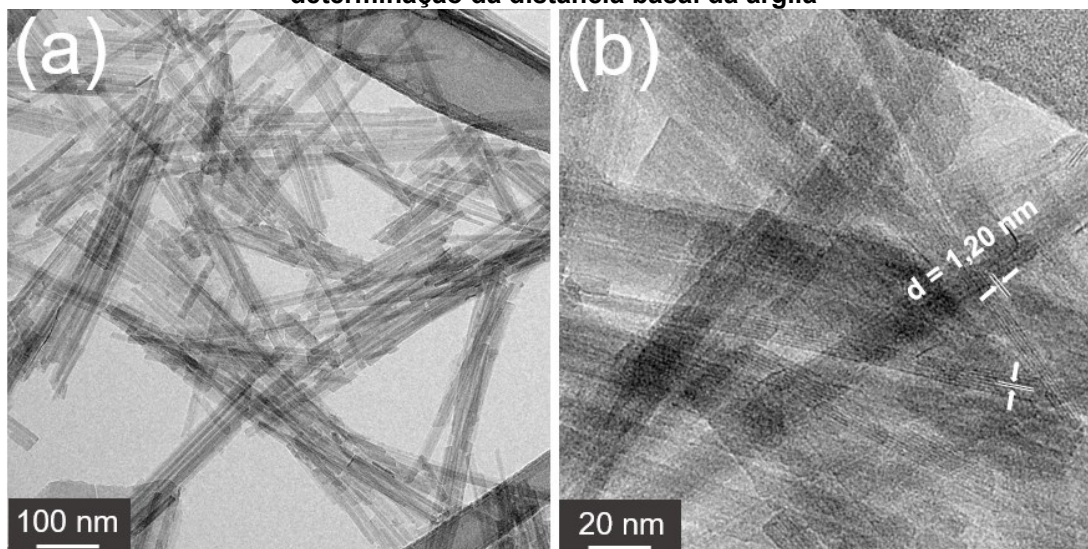
Figura 50 - Orientações dos sais quaternários de amônio entre as galerias da bentonita



Fonte: Autoria própria (2024)

A Figura 51 apresenta a determinação da distância basal da bentonita organofilizada. O valor medido foi de 1,2 nm, o qual coincide com o valor calculado pela lei de Bragg usando os resultados de DRX da amostra. Como mencionado anteriormente, esse valor representa o espaçamento basal entre as camadas da argila, especificamente no plano cristalográfico (001).

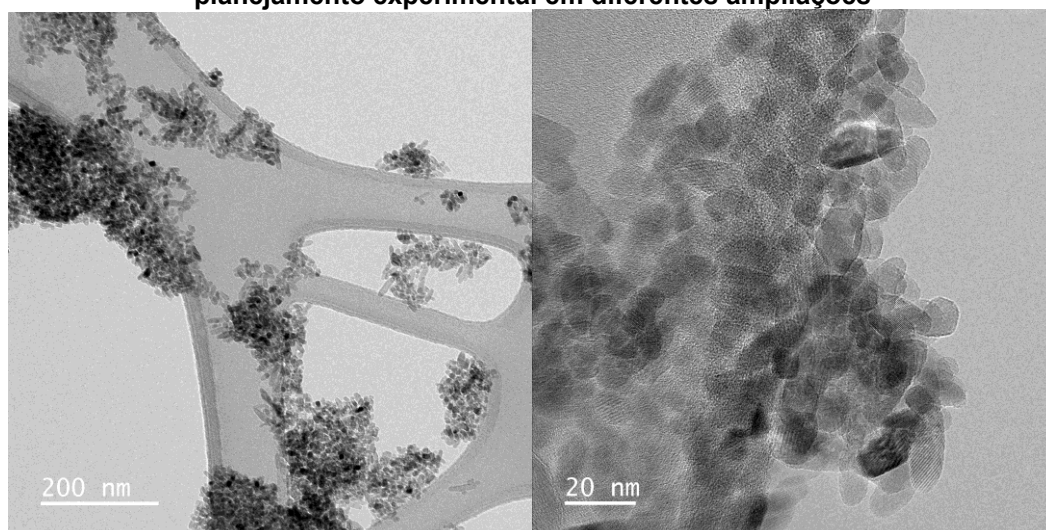
Figura 51 - Imagens de TEM para a amostra B-OR em diferentes ampliações com a determinação da distância basal da argila



Fonte: Aatoria própria (2024)

As imagens de TEM da amostra de TiO_2 pura sintetizada nas condições ótimas (tratamento térmico de 20 h a $180 \text{ }^\circ\text{C}$) estão apresentadas na Figura 52 em diferentes ampliações. Observa-se uma distribuição uniforme de nanopartículas de TiO_2 . As partículas apresentam tamanhos consistentes e formas arredondadas bem definidas características da fase cristalina anatase, sugerindo uma síntese bem-sucedida e uma boa cristalinidade do TiO_2 (LI; ISHIGAKI; SUN, 2007).

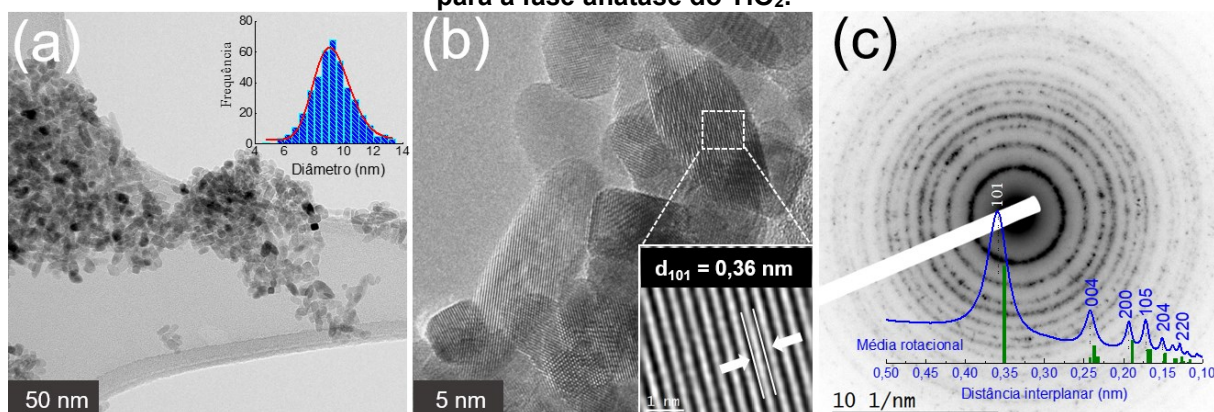
Figura 52 - Imagens de TEM da amostra de TiO_2 sintetizada nas condições ótimas do planejamento experimental em diferentes ampliações



Fonte: Aatoria própria (2024)

A Figura 53 a) exibe a distribuição de tamanho de cristalito para o TiO_2 . Observa-se uma distribuição estreita de tamanhos, variando entre 6 e 13 nm, com a moda ocorrendo em 9 nm, o mesmo valor calculado para o tamanho de cristalito de TiO_2 pela equação de Scherrer. Na Figura 53 b), é apresentada a medida da distância interplanar. O valor de 0,36 nm corresponde ao espaçamento do plano (101) da fase anatase do TiO_2 , o que está em concordância com os resultados de DRX, que evidenciaram que o polimorfo de TiO_2 sintetizado foi a anatase, reconhecida como a mais ativa do ponto de vista fotocatalítico.

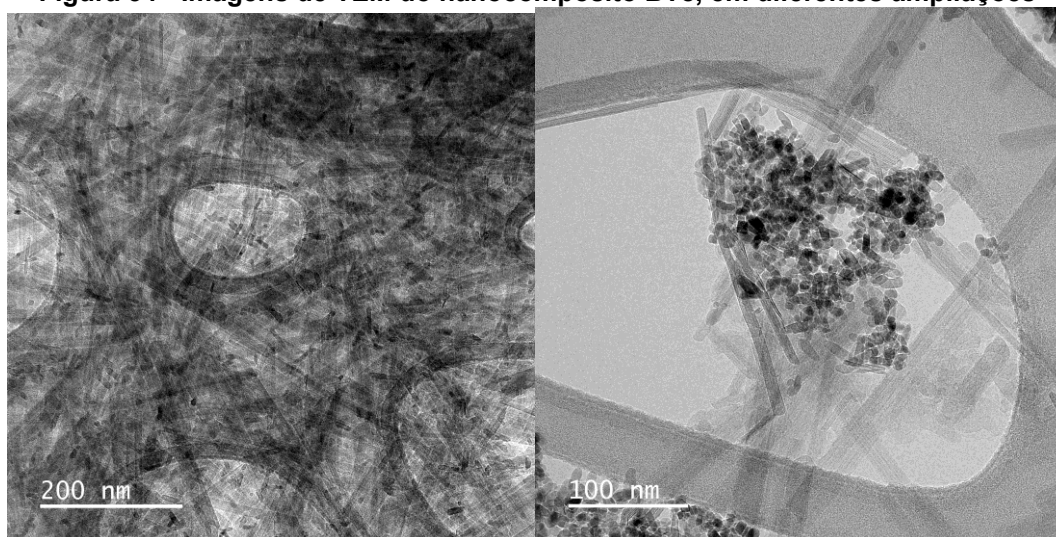
Figura 53 - Análises de TEM da amostra de TiO_2 sintetizada nas condições ótimas do planejamento experimental em diferentes ampliações: a) imagem de TEM com figura inserida mostrando a distribuição de tamanho de cristalito com ajuste log-normal, b) imagem de HRTEM com determinação da distância interplanar, c) padrão típico de difração de elétrons para a fase anatase do TiO_2 .



Fonte: Autoria própria (2024)

A Figura 54 mostra as imagens de TEM do nanocompósito BT8. Nota-se que as nanopartículas de bentonita e de TiO_2 mantiveram suas respectivas morfologias características. No caso da bentonita organofilizada, as estruturas tubulares finas, formadas devido ao processo de organofilização, persistiram, assim como a morfologia do TiO_2 com suas formas arredondadas bem definidas. Nota-se também que o TiO_2 foi disperso na matriz da bentonita. A morfologia resultante pode ter sido influenciada principalmente pelas características do TiO_2 e pela interação com a bentonita.

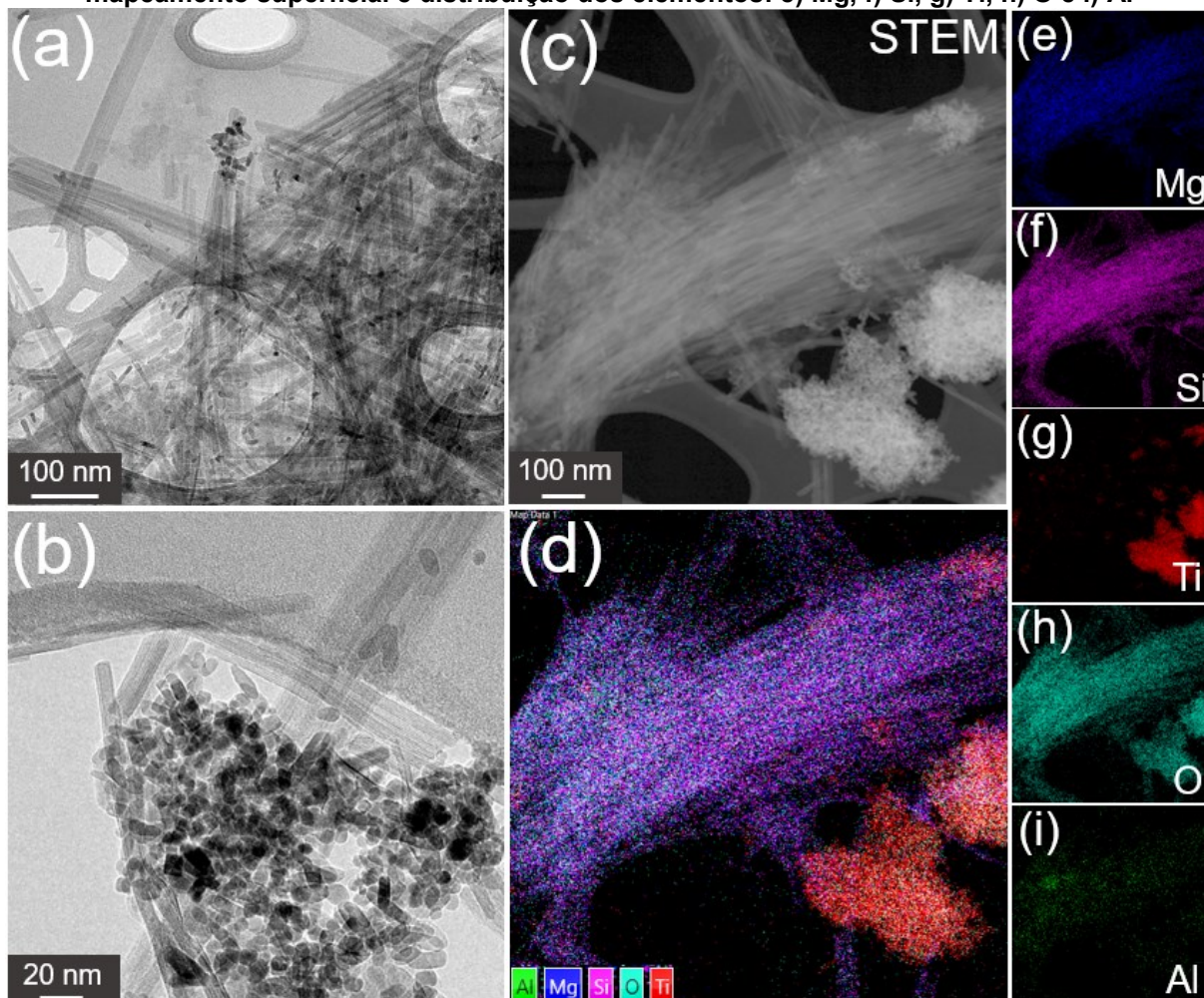
Figura 54 - Imagens de TEM do nanocompósito BT8, em diferentes ampliações



Fonte: Autoria própria (2024)

A Figura 55 exibe as imagens de TEM do nanocompósito BT8 (a-b). Na Figura 55 a), é possível observar que as nanopartículas de TiO_2 estão bem dispersas na matriz de bentonita. No entanto, a imagem apresentada na Figura 55 b) revela o contrário, indicando uma aglomeração de partículas de TiO_2 . Esse comportamento pode ser observado também na imagem em modo STEM da Figura 55, em que há partículas dispersas e também aglomerados de TiO_2 interagindo com a bentonita. A análise de EDS revelou a dispersão superficial dos principais metais constituintes da bentonita (Si, Mg e Al), corroborando os resultados de DRX, MEV-EDS, FTIR e FRX. Ao analisar a dispersão do elemento titânio, presente no TiO_2 , nota-se uma propensão à formação de aglomerados, provavelmente devido à sua alta energia de superfície, especialmente considerando que os cristalitos são extremamente pequenos, variando de 6 a 13 nm.

Figura 55 - (a-b) Imagens de TEM do compósito BT8, c) imagem em modo STEM, d) mapeamento superficial e distribuição dos elementos: e) Mg, f) Si, g) Ti, h) O e i) Al

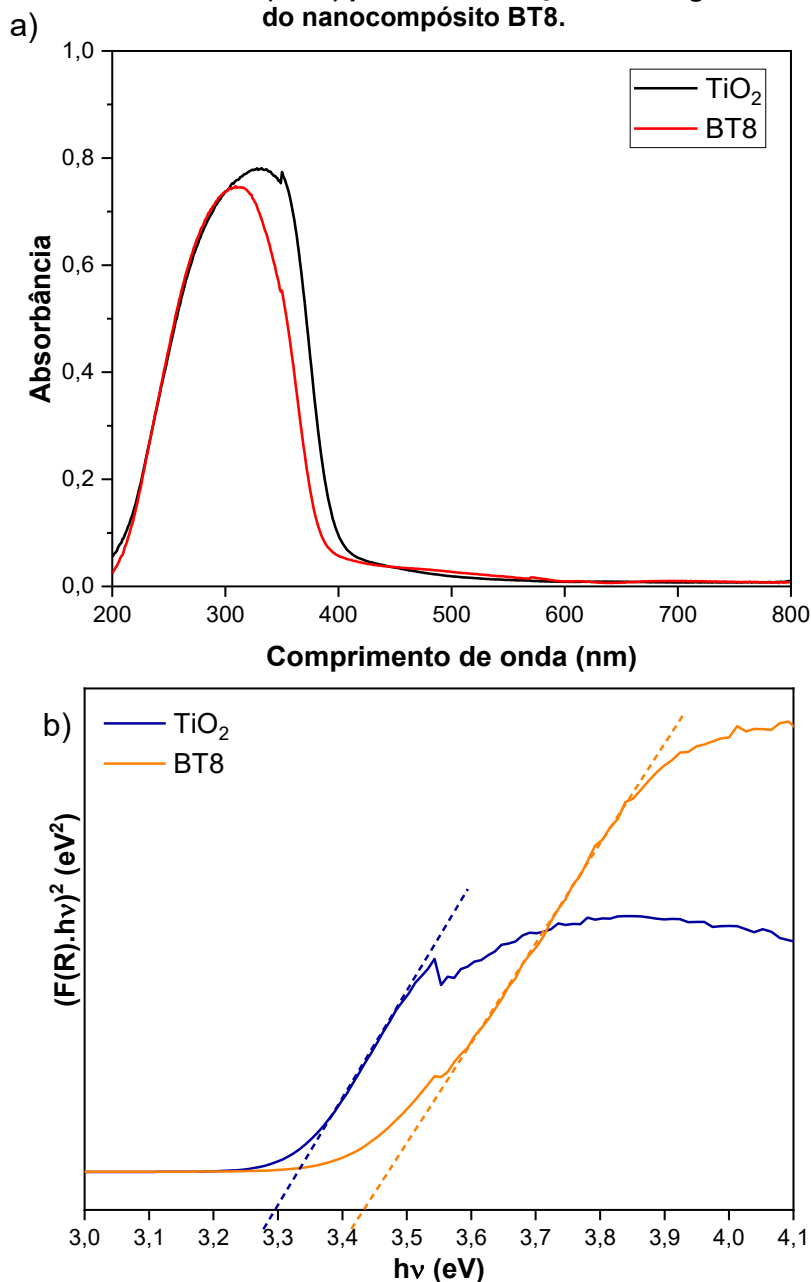


Fonte: Autoria própria (2024)

5.3.2.7 Espectroscopia de Refletância Difusa na região do UV-Vis (DRS UV-Vis)

A análise de Dispersão de Reflexão Difusa (DRS) revelou informações cruciais sobre as propriedades óticas das amostras de TiO_2 sintetizada nas condições ótimas de tratamento térmico do planejamento experimental e do compósito TiO_2 -bentonita (BT8). Os resultados são apresentados na Figura 56. Por meio desta técnica, foi possível determinar os valores de energia de *band gap*, indicativos da absorção de luz e das propriedades eletrônicas dos materiais. A Figura 56 a) revela que o TiO_2 absorve eficientemente radiação na região do ultravioleta (200-400 nm) e possui fraca absorção na região de 400 a 600 nm do visível. A associação do TiO_2 com a bentonita reduziu a absorção de energia na região do UV.

Figura 56 - a) Espectros de absorbância das amostras TiO_2 e BT8, b) Gráfico de Tauc derivado da função Schuster-Kubelka-Munk (SKM) para determinação da energia de *band gap* do TiO_2 e do nanocompósito BT8.



Fonte: Autoria própria (2024)

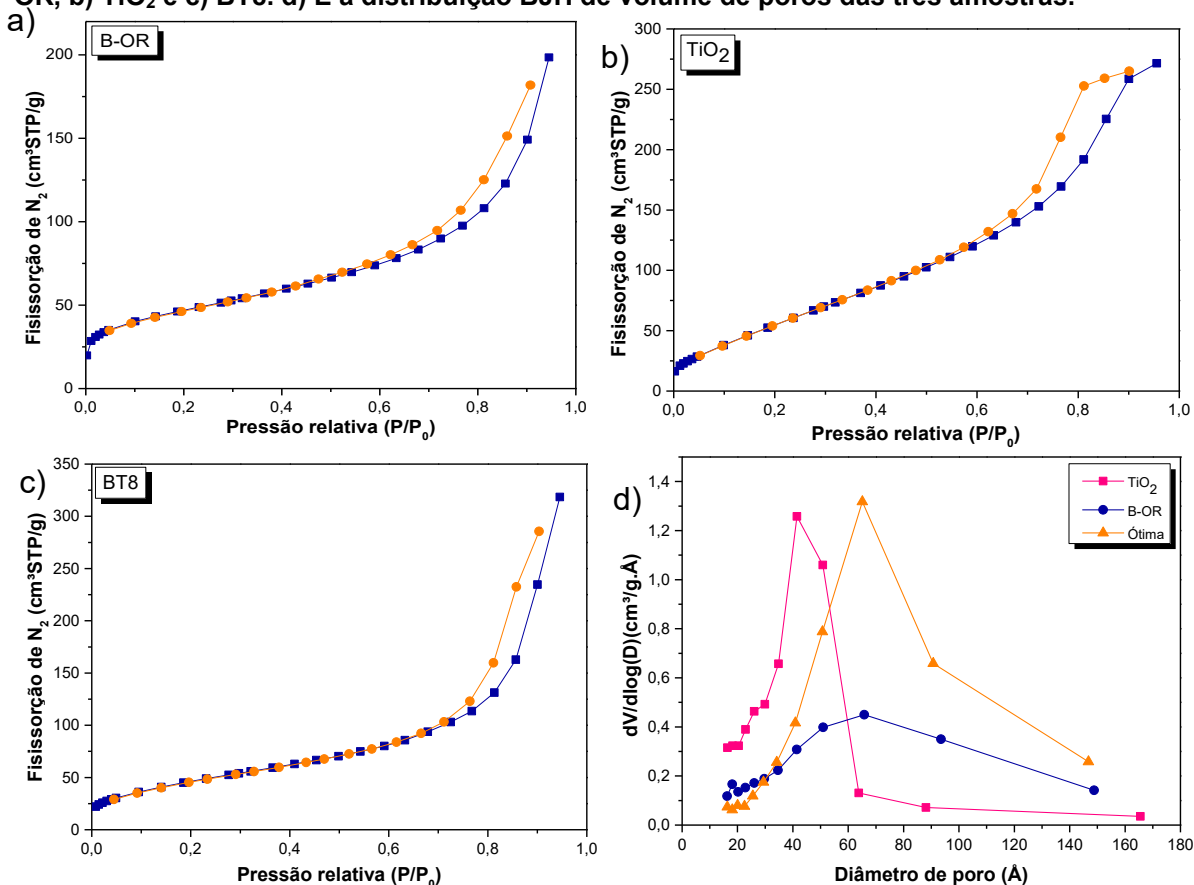
Para o TiO_2 puro, a análise revelou um valor de energia de *band gap* próximo a 3,3 eV, indicando sua habilidade de absorver luz em uma faixa específica do espectro eletromagnético (com comprimentos de onda inferiores a 375 nm). Essa faixa de energia tem o potencial de excitar os elétrons da banda de valência ($\text{O}2\text{p}$) para a banda de condução ($\text{Ti}3\text{d}$) (MOHAMMADHOSSEINI et al., 2022). De acordo com a literatura, a energia de *band gap* da fase anatase do TiO_2 se concentra na faixa de 3,2 a 3,3 eV (GADHI et al., 2023; WUNDERLICH et al., 2004).

No compósito TiO₂-bentonita, a energia de *band gap* foi determinada em de 3,43 eV, evidenciando uma sutil modificação nas propriedades ópticas e eletrônicas do material devido à presença da bentonita. No estudo de Mishra et al. (2017b), as energias de *band gap* dos nanocompósitos de Ag-TiO₂/bentonita foram avaliadas utilizando a técnica de DRS UV-VIS. O nanocompósito de TiO₂/bentonita apresentou um valor de *band gap* de 3,18 eV. Já para os nanocompósitos com diferentes porcentagens de bentonita e Ag, foram determinadas energias de *band gap* na faixa de 2,87 a 2,98 eV. Krishnan e Mahalingam (2017) determinaram a energia de *band gap* do nanocompósito de Ag/TiO₂/bentonita, e obtiveram o valor de 3,16 eV. Ambos os estudos indicaram valores de *band gap* significativamente menores em comparação com o TiO₂ puro, o que pode ser atribuído à presença dos cátions intercalados na amostra Ag/bentonita.

5.3.2.8 Fisissorção de N₂

A Figura 57 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ e a distribuição de poros das amostras B-OR (bentonita organofilizada), TiO₂ e BT8 (amostra ótima). E a Tabela 12 mostra as propriedades texturais das três amostras.

Figura 57 – Isotermas de adsorção (■) e dessorção (●) de N₂ a -196 °C para as amostras a) B-OR, b) TiO₂ e c) BT8. d) E a distribuição BJH de volume de poros das três amostras.



Fonte: Autoria própria (2024)

Tabela 12 – Propriedades texturais das amostras B-OR, TiO₂ e BT8

Amostras	Propriedades texturais		
	Área específica (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)	Tamanho médio de poro (Å)
B-OR	161	0,28	18
TiO ₂	242	0,41	42
BT8	174	0,48	65

Fonte: Autoria própria (2024)

O padrão das isotermas de fisissorção de N₂ ilustrado na Figura 57 (a-c) se assemelha aos padrões classificados pela IUPAC. As isotermas das amostras a) B-OR e c) BT8 assemelham-se ao tipo III da classificação da IUPAC, o que é característico de materiais macroporosos e mesoporosos. Enquanto a amostra b) TiO₂ exibiu uma isoterma do tipo IV, que é característica de materiais mesoporosos de maiores dimensões (THOMMES, 2015).

A distribuição de tamanho de poros pela técnica de BJH na Figura 57 d) evidencia as diferenças entre as três amostras. Na amostra TiO₂, observa-se um pico estreito centrado em torno de 40 Å, indicando novamente um material mesoporoso.

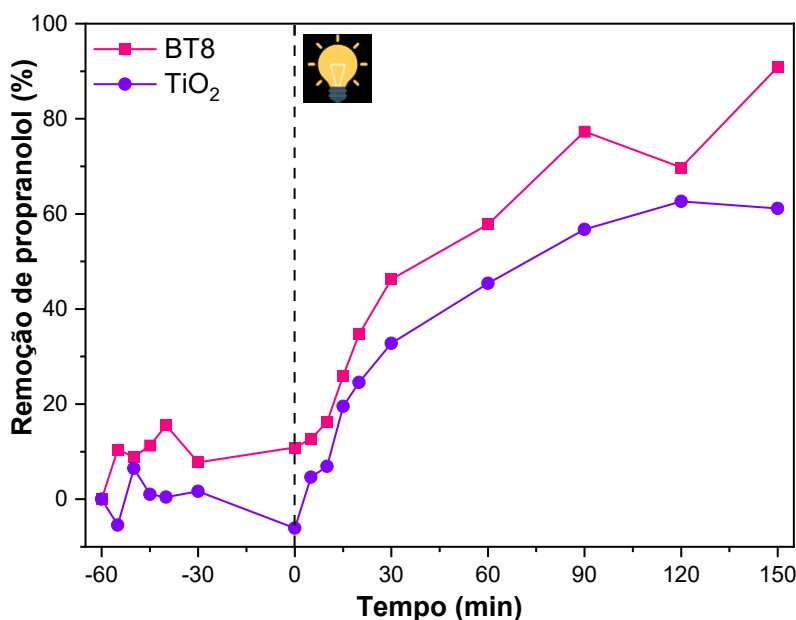
Já nas amostras B-OR e BT8, o pico está centrado em torno de 65 a 70 Å, o que também sugere materiais mesoporosos.

As áreas específicas das amostras foram determinadas por meio da técnica BET. Os resultados revelaram que a argila TiO_2 possui uma área específica de 242 m^2/g . Em contrapartida, a amostra de bentonita organofilizada, B-OR, exibiu uma área específica menor, medida em 161 m^2/g . Por fim, a amostra BT8, que é uma combinação do TiO_2 com a bentonita organofilizada, apresentou uma área específica de 174 m^2/g . Esses resultados indicam que a combinação do TiO_2 com a bentonita organofilizada resulta em uma diminuição na área específica desse material.

5.3.3 Teste fotocatalítico com o nanocompósito BT8

A Figura 58 apresenta os resultados dos testes fotocatalíticos de degradação do propranolol em meio aquoso conduzido com o nanocompósito BT8 e com o TiO_2 preparado nas condições ótimas do planejamento experimental, com o objetivo de confrontar a eficácia do processo na presença de TiO_2 puro e com o nanocompósito BT8.

Figura 58 - Remoção do cloridrato de propranolol empregando a amostra ótima e o TiO_2 nas condições ótimas, por meio de adsorção por 60 min e fotocatalise durante 150 min



Fonte: Autoria própria (2024)

Ao término da reação fotocatalítica, a amostra contendo TiO₂ puro degradou apenas 61,1% do propranolol inicialmente presente, enquanto a amostra ótima, composta por bentonita e TiO₂, alcançou uma degradação de 90,9%.

A maior eficácia da fotocatalise na presença de bentonita pode ser atribuída a vários fatores. Primeiramente, a bentonita pode atuar como um suporte para o TiO₂, promovendo uma maior dispersão das partículas e aumentando a área específica disponível para a reação. Outro aspecto importante é a possível formação de heterojunções entre o TiO₂ e a bentonita, o que pode aumentar a eficiência na transferência de carga e melhorar a atividade fotocatalítica do material composto (ARAÚJO, 2016; LACERDA, 2020; SUN et al., 2006).

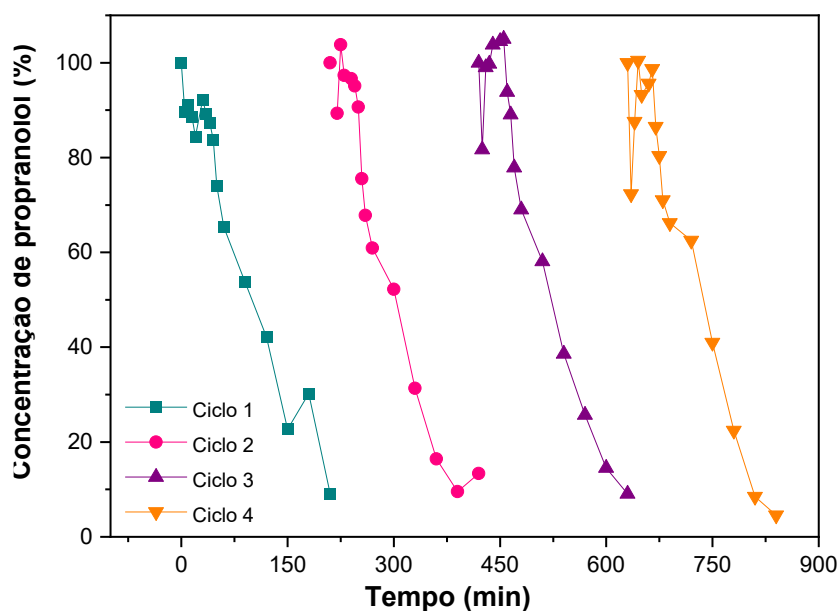
De acordo com os resultados da técnica de TEM, constatou-se que parte do TiO₂ foi disperso pela bentonita. Possivelmente, esse tenha sido o fator preponderante para a maior atividade fotocatalítica do composto em relação ao TiO₂ puro. Os resultados de DRS UV-Vis evidenciaram que o composto bentonita-TiO₂ foi menos eficiente na absorção de radiação em comparação com o TiO₂. Apesar disso, sua atividade fotocatalítica demonstrou ser superior. Esses resultados destacam a importância da combinação de TiO₂ com materiais como a bentonita para o desenvolvimento de fotocatalisadores mais eficientes na degradação de poluentes orgânicos.

5.3.3.1 Avaliação da fotoestabilidade (reuso)

Com o intuito de investigar o reuso dos fotocatalisadores na eficácia de remoção de propranolol por meio de adsorção seguida de fotocatalise heterogênea, a amostra que demonstrou o melhor desempenho fotocatalítico (nanocompósito BT8) foi submetida a quatro bateladas consecutivas de remoção do propranolol.

Cada batelada consistiu em manter a amostra em agitação por 60 min na ausência de radiação (etapa de adsorção), seguida pela ativação da radiação por 150 min (etapa de fotocatalise), totalizando 210 minutos de tratamento. Após cada ciclo de reação, a amostra foi separada do meio reacional por meio de filtração a vácuo e submetida a secagem a 60 °C por 15 min. A concentração do fotocatalisador foi ajustada para 0,5 g L⁻¹ e a amostra foi reutilizada sob as mesmas condições de reação. Este procedimento foi repetido por quatro ciclos de reação, e os resultados obtidos estão representados na Figura 59.

Figura 59 - Investigação do reuso do nanocompósito BT8 na degradação fotocatalítica do propranolol



Fonte: Autoria própria (2024)

A Figura 59 revela que, após a primeira batelada, houve uma significativa remoção do propranolol do meio aquoso, alcançando cerca de 91%. No segundo ciclo, a remoção foi de 90,4%. No terceiro, observou-se uma taxa de remoção de 90,9%. No quarto e último ciclo investigado, a remoção total de propranolol foi de 95,4%. Conforme reportado, entre cada batelada, foi realizado um ajuste para garantir uma concentração de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de fotocatalisador, sendo que, nos ciclos 2 e 3, o ajuste foi realizado utilizando 70% do fotocatalisador recuperado e aproximadamente 30% de fotocatalisador novo (BT8 nas mesmas condições). No entanto, no ciclo 4, a recuperação do fotocatalisador no meio foi prejudicada, resultando na recuperação de apenas 50%, sendo necessário completar com 50% de fotocatalisador novo. Essa mudança pode ter influenciado na remoção total do propranolol, que foi maior do que nos três ciclos anteriores.

Apesar da necessidade de complementar a quantidade de fotocatalisador para garantir a reação, é evidente que a porção recuperada manteve sua eficiência, uma vez que foi possível obter uma degradação semelhante do propranolol em ciclos sucessivos. Esse resultado é promissor, indicando que o material não perde sua eficácia ao longo de múltiplos ciclos de reação e que é possível reutilizá-lo mesmo quando apenas parte do fotocatalisador é recuperado.

8 CONCLUSÃO

O processo inicial de organofilização da bentonita promoveu mudanças significativas em suas propriedades, como revelado pelas análises de DRX e MEV-EDS. Surpreendentemente, a análise de DRX indicou uma redução no espaçamento basal após a organofilização, sugerindo um aumento do espaço interlamelar devido à incorporação do sal quaternário de amônio, enquanto a análise de MEV-EDS confirmou a bem-sucedida substituição do cálcio pelo sódio durante a sodificação e, posteriormente, pelo sal quaternário de amônio durante a organofilização. Esses resultados evidenciam a eficácia da preparação da bentonita organofílica, destacando seu potencial uso em conjunto com materiais semicondutores, como o TiO_2 , para a degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos, como o propranolol.

Foi possível sintetizar, por meio do método solvotérmico, fotocatalisadores de bentonita e TiO_2 , sendo que o método de preparo se mostrou eficaz para síntese de nanocompósitos Bentonita- TiO_2 . As amostras sintetizadas foram obtidas em diferentes temperaturas e tempo de tratamento térmico além de diferentes razões mássicas TiO_2 /Bentonita. Por meio da caracterização por DRX, foi possível identificar as fases cristalinas da Bentonita (montmorilonita, sepiolita e quartzo) bem como a fase cristalina do dióxido de titânio (TiO_2): anatase.

Em relação à remoção do propranolol em meio aquoso por fotocatalise heterogênea, observou-se que a amostra mais eficaz foi a BT8, submetida a um tratamento térmico a $180\text{ }^\circ\text{C}$ por 20 horas e com uma razão TiO_2 /bentonita de 2, removendo 99,3% do propranolol em 210 minutos de teste. Esse desempenho superior da amostra BT8 pode ser atribuído ao fato de ter sido calcinada na temperatura mais elevada do planejamento experimental, resultando na formação da fase anatase do TiO_2 , que é mais ativa na fotocatalise.

As análises de TEM do nanocompósito BT8 revelaram uma dispersão adequada das nanopartículas de TiO_2 na matriz de bentonita, sugerindo uma distribuição uniforme dos componentes. Essas observações são fundamentais para compreender a estrutura e o comportamento do nanocompósito BT8, contribuindo para o desenvolvimento de fotocatalisadores eficientes na degradação de poluentes orgânicos. E ainda foi possível calcular o tamanho de cristalito por esta técnica e determinando um valor em concordância com a equação de scherrer.

A análise de Dispersão de Reflexão Difusa (DRS) revelou que o compósito TiO₂-bentonita possui um valor ligeiramente maior de energia de band gap em comparação ao TiO₂ puro, indicando uma influência da presença da bentonita nas propriedades ópticas e eletrônicas do material. Essa sutil modificação pode afetar a eficácia do compósito na sua atividade fotocatalítica.

A combinação de bentonita e TiO₂ resultou em uma significativa melhoria na eficácia da fotocatalise, demonstrada pela degradação de 90,9% (segundo teste com a amostra BT8) do propranolol em comparação com os 61,1% obtidos com TiO₂ puro. Indicando que a presença da bentonita favorece a dispersão das partículas de TiO₂, aumentando a área superficial disponível para a reação, sendo um resultado de grande importância para o desenvolvimento de fotocatalisadores mais eficientes na remoção de poluentes orgânicos

Além disso, se mostrou um processo reproduzível em que o fotocatalisador pode ser separado do meio reacional e reutilizado em diversos ciclos sequenciais, sem perder a eficiência a cada ciclo.

Para trabalhos futuros, sugere-se explorar outras formas de sodificação e organofilização da bentonita cálcica, que possa proporcionar uma melhora na adsorção desse material. Também sugere-se trabalhar com maiores temperaturas e maiores tempos de tratamento térmico, bem como razões de TiO₂/bentonita onde o TiO₂ esteja em excesso. Executar um planejamento experimental não mais com as variáveis de entrada sendo condições de síntese, mas sim de reação como pH, concentração de catalisador, entre outras.

REFERÊNCIAS

- A. ALHADRAMI, H. et al. Antibacterial Applications of Anatase TiO₂ Nanoparticle. *American Journal of Nanomaterials*, v. 5, n. 1, p. 31–42, 2017.
- ABREU, C. R. F. Estudo das possibilidades da aplicação de fotocatalise em processo de produção têxtil 2008. Dissertação de mestrado. Universidade da Beira Interior, 2008.
- ADELEYE, A. S. et al. Abundance , fate , and effects of pharmaceuticals and personal care products in aquatic environments. v. 424, n. November 2020, 2022.
- AFTAB, A. et al. Influence of tailor-made TiO₂/API bentonite nanocomposite on drilling mud performance: Towards enhanced drilling operations. *Applied Clay Science*, v. 199, n. September, 2020.
- ALSHANGITI, D. M. et al. Semi-permeable membrane fabricated from organoclay/PS/EVA irradiated by X-rays for water purification from dyes. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 8, n. 6, p. 6134–6145, 2019.
- AMALANATHAN, A. J. et al. Impact of adding activated bentonite to thermally aged ester-based TiO₂ nanofluids on insulation performance. *IET Nanodielectrics*, v. 4, n. 2, p. 63–74, 2021.
- AMIM, M. Empowering your heart health: the value of beta blockers. Disponível em: <<https://www.marleydrug.com/blog/what-are-beta-blockers>>. Acesso em: 14 jan. 2024.
- AMIR, F. et al. *Journal of Solid State Chemistry* Identification of phase transformation during conversion of Ca-bentonite into a low silica-based zeolite structure through fusion and hydrothermal processes. v. 319, n. October 2022, 2023.
- ANDRINI, L. et al. Extended and local structural characterization of a natural and 800 °C fired Na-montmorillonite–Patagonian bentonite by XRD and Al/Si XANES. *Applied Clay Science*, v. 137, p. 233–240, 2017.
- ANGELO, L. C. Estudo de Rotas de Funcionalização de Finos de Carvão Vegetal para Desenvolvimento de Condicionador Orgânico de Solos. 2014. Tese de doutorado. Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, 2014.
- ANTEZANA, A. F. G.; HURTADO, T. L. L. Efectos sobre la salud en los trabajadores expuestos al dióxido de titanio. v. 62, n. 242, p. 79–95, 2016.
- ARAÚJO, M. J. S. M. Síntese, caracterização e avaliação catalítica de compósitos de

- nióbio/argila em reações de oxidação. 2016. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.
- ARMOR, J. N. *Environmental Catalysis*. v. 1, p. 221–256, 1992.
- BACCARO, A.; GUTZ, I. Fotoeletrocatalise Em Semicondutores: Dos Princípios Básicos Até Sua Conformação À Nanoescala. *Química Nova*, v. 41, n. 3, p. 326–339, 2017.
- BALA, P.; SAMANTARAYA, B. K.; SRIVASTAVA, S. K. Synthesis and characterization of Na-montmorillonite-alkylammonium intercalation compounds. *Materials Research Bulletin*, v. 35, n. 10, p. 1717–1724, 2000.
- BALAKRISHNAN, A. et al. Biopolymer - supported - TiO₂ as a sustainable photocatalyst for wastewater treatment : a review. *Environmental Chemistry Letters*, v. 20, n. 5, p. 3071–3098, 2022.
- BARBOSA, R. et al. Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional. *Cerâmica*, v. 52, n. 324, p. 264–268, 2006.
- BARROS, A. DE. Filmes de Nanocompósitos de Polímero Condutor, Nanopartículas de Argila e Nanopartículas de Ouro para Aplicação em Sensores Ambientais. 2015.
- BAYRAM, H. et al. Thermal analysis of a white calcium bentonite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 101, n. 3, p. 873–879, 2010.
- BEAN, T. G. et al. Do Pharmaceuticals in the Environment Pose a Risk to Wildlife? *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 00, n. 00, p. 1–16, 2022.
- BELBACHIR, I.; MAKHOUKHI, B. Adsorption of Bezathren dyes onto sodic bentonite from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 75, p. 105–111, 2017.
- BERTAGNOLLI, C. Preparo e caracterização de Argilas Organofílicas para Remoção de Derivados do Petróleo. [s.l.] UNICAMP, 2010.
- BISOGNIN, R. P.; WOLFF, D. B.; DATA, E. C. Revisão sobre fármacos no ambiente. v. 66, n. 55, 2018.
- BOIANI, N. F. Avaliação da toxicidade aguda e dos efeitos da irradiação com feixe de elétrons em misturas de compostos farmacêuticos, 2022. Tese de Doutorado do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2022.
- BOTELHO, K. T. Síntese De Argilas Organofílicas E Sua Incorporação Em Polimerização In Situ Para A Obtenção De Nanocompósitos Antichamas De Poliestireno. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

- BRITO, D. F. et al. Organophilic bentonites obtained by microwave heating as adsorbents for anionic dyes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 6, p. 7080–7090, 2018.
- BUAJORDET, I. et al. Fatal adverse drug events: The paradox of drug treatment. *Journal of Internal Medicine*, v. 250, n. 4, p. 327–341, 2001.
- BUENO, R. T. et al. Revisão Semicondutores heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. v. 42, n. 6, p. 661–675, 2019.
- CALAMARI, D. et al. Strategic Survey of Therapeutic Drugs in the Rivers Po and Lambro in Northern Italy. v. 37, n. 7, p. 1241–1248, 2003.
- CALLEGARO, R. Obtenção e caracterização de argila organofílica a partir de bentonita brasileira. p. 1–104, 2017.
- CARLOS I. R. DE OLIVEIRA, MARISA C. G. ROCHA, J. T. DE A.; NANCY I. ALVAREZ ACEVEDO, ANA L. N. DA SILVA, L. C. B. Development of Polypropylene Nanocomposites Filled with Clay Particles from Cubati / Brazil. *American Journal of Materials Science*, v. 10, n. 1, p. 15–24, 2020.
- CASANOVA MONTEIRO, F. et al. Photocatalytic activity of BiFeO₃ in pellet form synthesized using solid state reaction and modified Pechini method. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 367, p. 390–396, 2018.
- CASBEER, E.; SHARMA, V. K.; LI, X. Z. Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review. *Separation and Purification Technology*, v. 87, p. 1–14, 2012.
- CERVANTES-UC, J. M. et al. Thermal degradation of commercially available organoclays studied by TGA-FTIR. *Thermochimica Acta*, v. 457, n. 1–2, p. 92–102, 2007.
- CHÁFER-PERICÁS, C. et al. Multiresidue determination of antibiotics in aquaculture fish samples by HPLC-MS/MS. *Aquaculture Research*, v. 41, n. 9, p. 217–225, 2010.
- CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chemical Reviews*, v. 107, p. 2891–2959, 2007.
- CHEONG, H. I. et al. In vitro cytotoxicity of eight β -blockers in human corneal epithelial and retinal pigment epithelial cell lines : Comparison with epidermal keratinocytes and dermal fibroblasts. v. 22, p. 1070–1076, 2008.
- COLPANI, G. L. et al. Propranolol hydrochloride degradation using La@TiO₂

- functionalized with CMCD *. *Journal of Rare Earths*, v. 40, 2022.
- COPETE-PERTUZ, L. S. et al. Decolorization of reactive black 5 dye by heterogeneous photocatalysis with TiO₂/UV. *Revista Colombiana de Quimica*, v. 47, n. 2, p. 36–44, 2018.
- COSTANZA-ROBINSON, M. S. et al. Influence of water saturation on interlayer properties of HDTMA-, HDTMP-, and HDPy-modified montmorillonite organoclays. *Applied Clay Science*, v. 247, n. November 2023, 2024.
- CUBAS, P. D. J. Semicondutores CuCrO₂ e CuCr₂O₄ E Seus Compósitos Formados com Argila Bentonita como Fotocatalisadores na Degradação do Azocorante Tartrazina 2020. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná-Campus Ponta Grossa, 2020.
- DA COSTA ROMEIRO, A. I. Fotocatálise Com Óxidos Metálicos Semicondutores Na Degradação De Fármacos E Pesticidas Em Água. v. 1, 2018.
- DA SILVA, C. G. A.; COLLINS, C. H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. *Quimica Nova*, v. 34, n. 4, p. 665–676, 2011.
- DA SILVA, T. H. C. Bentonita. *DNPM sumário mineral*, v. 55, n. 61, p. 2011–2012, 2013.
- DALPONTE, I. Novas Aplicações tecnológicas do Polímero Alginato Fotocatalisadores Flutuantes e Bioativos Imobilizados, 2020. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná, 2020.
- DANTAS, R. F.; DARCISSAC, M.; CONTRERAS, S. Assessment of Cationic Surfactants Mineralization by Ozonation and Photo-Fenton Process. p. 201–205, 2005.
- DAUGHTON, C. G. Pharmaceuticals and the Environment (PiE): Evolution and impact of the published literature revealed by bibliometric analysis. *Science of the Total Environment*, v. 562, p. 391–426, 2016.
- DE AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. DE L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: Revisão da literatura. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 18, n. 3, p. 187–204, 2013.
- DE PAIVA, L. B. Estudo do potencial de bentonitas nacionais e argentinas na obtenção de bentonitas organofílicas em dispersão aquosa e meio semi-sólido visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos, 2009. Tese de Doutorado. Faculdade de

Engenharia Química, 2009.

DE PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Organophilic clays: Characteristics, preparation methods, intercalation compounds and characterization techniques. *Ceramica*, v. 54, n. 330, p. 213–226, 2008.

DELGADO, N. et al. Veterinary pharmaceutical as emerging contaminants in wastewater and surface water: An overview. *Journal of Hazardous Materials*, v. 460, n. August, 2023.

DEY, S.; BANO, F.; MALIK, A. Pharmaceuticals and personal care product (PPCP) contamination-a global discharge inventory. Elsevier Inc., 2019.

DÍAZ-CRUZ, M. S.; LÓPEZ DE ALDA, M. J.; BARCELÓ, D. Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, v. 22, n. 6, p. 340–351, 2003.

DJOUADI, L. et al. Degradation of aqueous ketoprofen by heterogeneous photocatalysis using Bi₂S₃/TiO₂–Montmorillonite nanocomposites under simulated solar irradiation. *Applied Clay Science*, v. 166, n. September, p. 27–37, 2018.

DORNE, J. L. C. M. et al. Trends in human risk assessment of pharmaceuticals. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 387, n. 4, p. 1167–1172, 2007.

DOTTO, G. L. et al. *Journal of Environmental Chemical Engineering* Selective adsorption of gadolinium from real leachate using a natural bentonite clay. v. 11, n. January, 2023.

EBELE, A. J.; ABOU-ELWAFI ABDALLAH, M.; HARRAD, S. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerging Contaminants*, v. 3, n. 1, p. 1–16, 2017.

ESCHER, BEATE I. et al. Comparative Ecotoxicological Hazard Assessment of Beta-Blockers and Their Human Metabolites Using a Mode-of-Action-Based Test Battery and a QSAR Approach †. v. 40, n. 23, p. 7402–7408, 2006.

ESTEVES, G. M. et al. Functionalization of the bentonite clay for adsorption of organic compounds *Funcionalização da argila bentonita para adsorção de compostos orgânicos* Functionalization of the bentonite clay for adsorption of organic compounds *Resumo Acidentes ambientais qu.* n. January, 2021.

ETACHERI, V. et al. *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews* Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. *Journal of Reproductive Immunology*, v. 25, p. 1–29, 2015.

- Farmacopeia Brasileira. Disponível em: <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/farmacopeia/farmacopeia-brasileira>>. Acesso em: 16 jan. 2024.
- FARRÉ, M. et al. Green analytical chemistry in the determination of organic pollutants in the aquatic environment. v. 29, n. 11, p. 1347–1362, 2010.
- FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. v. 76, p. 122–159, 2006.
- FERREIRA, L. E. M. et al. Uma Breve Revisão sobre a Catálise por Átomos Isolados: Conceitos e Aplicações. v. 45, n. 2, p. 194–206, 2022.
- FINN, J. et al. Effects of propranolol on heart rate and development in Japanese medaka (*Oryzias latipes*) and zebrafish (*Danio rerio*). *Aquatic Toxicology*, v. 122–123, p. 214–221, 2012.
- FOGLER, H. S. Elementos De Engenharia Das Reações das Químicas. 4 ed. Rio de Janeiro, 1939.
- FONSECA, V. F. et al. Science of the Total Environment Environmental risk assessment and bioaccumulation of pharmaceuticals in a large urbanized estuary. v. 783, 2021.
- FORTUNA, M. et al. Exposure to levonorgestrel-based birth control pill in early life and its persistent effects in zebrafish. v. 96, n. October, 2022.
- FOSTER, M. D. Geochemical studies of clay Minerals II – Relation Between ionic substitution and swelling in montmorillonite. *Mineral*, p. 38–994, 1953.
- FRASCAROLI, G. et al. Pharmaceuticals in Wastewater Treatment Plants: A Systematic Review on the applied sciences Pharmaceuticals in Wastewater Treatment Plants : A Systematic Review on the Substances of Greatest Concern Responsible for the Development of Antimicrobial Resist. n. July, 2021.
- FRAYSSE, B.; MONS, R.; GARRIC, J. Development of a zebrafish 4-day embryonal larval bioassay to assess toxicity of chemicals. v. 63, p. 253–267, 2006.
- GADHI, T. A. et al. Photocatalytic Denitrification of Nitrate Using Fe-TiO₂-Coated Clay Filters. *Catalysts*, v. 13, n. 4, 2023.
- GANGIREDDY, R. et al. Design and Evaluation of Sustained Release Bilayer Matrix Tablets of Propranolol Hydrochloride. v. 12, n. 2, p. 58–64, 2019.
- GANIYU, S. O. et al. Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues : A critical review. *Separation And Purification Technology*, 2015.

- GAO, P. et al. Occurrence of sulfonamide and tetracycline-resistant bacteria and resistance genes in aquaculture environment. *Water Research*, v. 46, n. 7, p. 2355–2364, 2012.
- GAO, Y. et al. Chemosphere Oxidation of the β -blocker propranolol by UV/persulfate: Effect, mechanism and toxicity investigation. *Chemosphere*, v. 201, p. 50–58, 2018.
- GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. *Quimica Nova*, v. 30, n. 3, p. 695–706, 2007.
- GODOY, A. A. et al. Chemosphere Single and mixture toxicity of four pharmaceuticals of environmental concern to aquatic organisms, including a behavioral assessment. *Ars e. Chemosphere*, v. 235, 2019.
- GOGOI, A. et al. Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. *Groundwater for Sustainable Development*, v. 6, n. January, p. 169–180, 2018.
- GROS, M. et al. Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes. v. 36, p. 15–26, 2010.
- GUO, Y. X. et al. ORGANO-MODIFICATION OF MONTMORILLONITE. v. 68, n. 6, p. 601–622, 2020.
- HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Springer Science*, p. 855–874, 2011.
- HASSAN, M. S. Beneficiation and applications of an Egyptian bentonite. 1998.
- HERMES, N. A. Oxidação fotocatalítica do glicerol sobre catalisadores de ZnO, 2014. Tese de Doutorado. Universidade do Rio Grande do Sul, 2014.
- HUANG, Y. et al. Influence of Formulation Variables and Manufacturing Process on Propranolol Extended Release Profile from HPMC Matrices Tablets. 2004.
- HUGGETT, D. B. et al. Toxicity of Select Beta Adrenergic Receptor-Blocking Pharmaceuticals (β -Blockers) on Aquatic Organisms. *environmental contamination and toxicology*, v. 235, p. 229–235, 2002.
- IBHADON, A. O.; FITZPATRICK, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts*, p. 189–218, 2013.
- ISARAIN-CHÁVEZ, E. et al. Degradation of pharmaceutical β -blockers by electrochemical advanced oxidation processes using a flow plant with a solar compound parabolic collector. *Water Research*, v. 5, 2011.
- ISLAM, M. R.; MOSTAFA, M. G. Adsorption kinetics, isotherms and thermodynamic

studies of methyl blue in textile dye effluent on natural clay adsorbent. *Sustainable Water Resources Management*, v. 8, n. 2, p. 1–12, 2022.

JUNIOR, C. et al. Artigo Ocorrência de Fármacos Antidepressivos no Meio Ambiente - Revisão Ocorrência de Fármacos Antidepressivos no Meio Ambiente - Revisão. v. 6, n. 5, p. 1408–1431, 2014.

KARKARE, M. M. Estimation of Band Gap and Particle size of TiO₂ nanoparticle synthesized using Sol gel technique. *Proceedings - 2014 IEEE International Conference on Advances in Communication and Computing Technologies, ICACACT 2014*, n. Iv, p. 2–6, 2015.

KARMAKAR, S. et al. Construction of core@shell nanostructured NiFe₂O₄@TiO₂ ferrite NAND logic gate using fluorescence quenching mechanism for TiO₂ sensing. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 765, p. 527–537, 2018.

KARPIŃSKI, B.; SZKODO, M. Clay Minerals – Mineralogy and Phenomenon of Clay Swelling in Oil & Gas Industry. *Advances in Material Science*, n. March, 2015.

KATSUMATA, C. P. Degradação de fármacos em meio aquoso por meio de fotólise e peroxidação fotoassistida. p. 1–118, 2014.

KHASAWNEH, O. F. S.; PALANIANDY, P. Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 150, p. 532–556, 2021.

KLEIN, M. D. O. et al. Detection of anti-cancer drugs and metabolites in the effluents from a large Brazilian cancer hospital and an evaluation of ecotoxicology *. v. 268, 2021.

KRISHNA, M. et al. Photocatalysis of β -blockers – An overview. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 12, n. 7, p. 1290–1297, 2019.

KRISHNAN, B.; MAHALINGAM, S. Ag/TiO₂/bentonite nanocomposite for biological applications : Synthesis , characterization , antibacterial and cytotoxic investigations. v. 28, p. 2265–2280, 2017.

KUMARI, M.; KUMAR, A. Environmental and human health risk assessment of mixture of Covid-19 treating pharmaceutical drugs in environmental waters. *Science of the Total Environment*, v. 812, p. 152485, 2022.

KYZAS, G. Z. et al. beta-blockers from aqueous media by adsorption onto graphene oxide. *Science of the Total Environment*, The, v. 537, p. 411–420, 2015.

LACERDA, E. H. C. Modificação De Argila Bentonita Com Pentóxido De Nióbio Para

Remediação De Efluentes Têxteis, 2020. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2020.

LAHBABI, S. et al. Evaluation of the void index method on the mechanical and thermal properties of compressed earth blocks stabilized with bentonite clay Loss on Ignition. *Construction and Building Materials*, v. 393, n. June, p. 132114, 2023.

LEITE, I. F. et al. Efeito de diferentes tipos de argilas e modificadores orgânicos na morfologia e propriedades térmicas dos nanocompósitos de PET. *Polimeros*, v. 21, n. 3, p. 195–203, 2011.

LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M. L. Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada : antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas (Structural characterization of Brazilian and imported bentonitic for utilization as nanofiller). *Cerâmica*, v. 54, n. September 2008, p. 303–308, 2008.

LI, J. G.; ISHIGAKI, T.; SUN, X. Anatase, brookite, and rutile nanocrystals via redox reactions under mild hydrothermal conditions: Phase-selective synthesis and physicochemical properties. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, n. 13, p. 4969–4976, 2007.

LIANG, B. et al. Black Carbon Increases Cation Exchange Capacity in Soils. *Soil Science Society of America Journal*, v. 70, n. 5, p. 1719–1730, 2006.

LIM, Y. H. et al. Thermogravimetric analysis of tetradecyltrimethylammonium bromide-modified beidellites. *Environmental Engineering*, p. 67–71, 2015.

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

LOPES, C. W. et al. Síntese e caracterização de argilas organofilicas contendo diferentes teores do surfactante catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio. *Química Nova*, v. 34, n. 7, p. 1152–1156, 2011.

LÓPEZ-SERNA, R. et al. Occurrence of 95 pharmaceuticals and transformation products in urban groundwaters underlying the metropolis of Barcelona , Spain. v. 174, 2013.

LUCIA, C. DE; EGUCHI, A.; KOCH, W. J. New Insights in Cardiac β -Adrenergic Signaling During Heart Failure and Aging. v. 9, n. August, p. 1–14, 2018.

LUCKHAM, P. F.; ROSSI, S. Colloidal and rheological properties of bentonite

- suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 82, n. 1, p. 43–92, 1999.
- LUZ, A.; LINS, F. *Rochas e Minerais Industriais: usos e especificações*. 2 ed. 2008.
- MACHADO, R. G. *Estudo da remoção de contaminantes emergentes em estação de tratamento de esgoto equipada com biorreator acoplado a filtração por membrana: uma alternativa para a produção de água de reuso*, 2022. Tese de Doutorado. Universidade de São Carlos, 2022.
- MACLEOD, N. A.; SIMONS, J. P. Beta-blocker conformations in the gas phase: 2-Phenoxy ethylamine, its hydrated clusters and 3-phenoxy propanolamine. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 6, n. 10, p. 2878–2884, 2004.
- MARCOUX, M. et al. Review and prospect of emerging contaminants in waste – Key issues and challenges linked to their presence in waste treatment schemes : General aspects and focus on nanoparticles. *WASTE MANAGEMENT*, 2013.
- MARIANI, F.; VILLALBA, J.; ANAISSI, F. Caracterização Estrutural de Argilas Utilizando DRX com Luz Síncrotron, MEV, FTIR e TG-DTG-DTA. *Orbital-The Electronic Journal*, v. 5, n. 4, 2013.
- MARQUES, V. G. *Modificação Superficial De Bentonita Sódica Para Obtenção De Argila Organofílica*, 2016. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pelotas, 2016.
- MARQUES, V. G. et al. Evaluation of the influence of manufacture parameters during organoclay synthesis. *Ceramica*, v. 64, n. 371, p. 418–424, 2018.
- MATTSSON, A.; ÖSTERLUND, L. Adsorption and photoinduced decomposition of acetone and acetic acid on anatase, brookite, and rutile TiO₂ nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 33, p. 14121–14132, 2010.
- MELO, S. A. S. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova*, v. 32, n. 1, p. 188–197, 2009.
- MENDES, G.; BELLATO, C. R.; NETO, J. DE O. M. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ para oxidação de arsênio e sua remoção de águas por coprecipitação com sulfato férrico. v. 32, n. 6, p. 1471–1476, 2009.
- MENZ, J. et al. Transformation products in the water cycle and the unsolved problem of their proactive assessment : A combined in vitro / in silico approach. *Environment International*, 2016.
- MICHAEL, I. et al. Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment : A review. *Water Research*, v. 47, n. 3, p. 957–995,

2012.

Minerais de Argila. Disponível em: <<https://environmental-geology-dev.pressbooks.tru.ca/chapter/clay-minerals/>>. Acesso em: 3 dez. 2023.

MISHRA, A. et al. Impact of Ag nanoparticles on photomineralization of chlorobenzene by TiO₂/bentonite nanocomposite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 5, n. 1, p. 644–651, 2017.

MITCHELL, K. M.; MOON, T. W. Behavioral and biochemical adjustments of the zebrafish *Danio rerio* exposed to the β -blocker propranolol. *Comparative Biochemistry and Physiology, Part B*, 2015.

MIYOSHI, Y. et al. Comparison of methylene blue adsorption on bentonite measured using the spot and colorimetric methods. *Applied Clay Science*, v. 151, n. February 2017, p. 140–147, 2018.

MOHAMMADHOSSEINI, S. et al. Red 198 Dye and Textile Factory Wastewater on. 2022.

MOHAMMED, A. K. et al. Heliyon Removal of amoxicillin from contaminated water using modified bentonite as a reactive material. v. 10, n. January, 2024.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes Emergentes em Matrices Aquáticas do Brasil: Cenário Atual e Aspectos Analíticos, Ectoxicológicos e Regulatórios. *Química Nova*, v. 40, n. 9, p. 1094–1110, 2017.

MOURA, K. F. DE. TiO₂ obtido pelo método solvotermal de micro-ondas aplicado na fotodegradação de um azo-corante, 2013. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba.

MOURÃO, H. A. J. L. et al. Nanostructures in photocatalysis: A review about synthesis strategies of photocatalysts in nanometric size. *Química Nova*, v. 32, n. 8, p. 2181–2190, 2009.

MURTAZA, M. et al. Quaternary ammonium gemini surfactants having different spacer length as clay swelling inhibitors : Mechanism and performance evaluation. *Journal of Molecular Liquids*, v. 308, p. 113054, 2020.

NAFEES, M.; WASEEM, A.; KHAN, A. R. Comparative study of laterite and bentonite based organoclays: Implications of hydrophobic compounds remediation from aqueous solutions. *The Scientific World Journal*, v. 2013, 2013.

NÁJERA-AGUILAR, H. A. et al. Propranolol degradation through processes based on the generation of hydroxyl free radical. v. 20, n. 1, p. 216–226, 2022.

- NASCIMENTO, R. C. A. M. et al. Avaliação da eficiência de inibidores de argilas expansivas para uso em fluidos de perfuração. v. 2, p. 12–19, 2009.
- NIKOLOPOULOU, A. et al. Solvothermal preparation of TiO₂/saponite nanocomposites and photocatalytic activity. *Applied Clay Science*, v. 46, n. 4, p. 363–368, 2009.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Quimica Nova*, v. 21, n. 1, p. 69–72, 1998.
- NSUBUGA, H.; BASHEER, C. Droplet flow-assisted heterogeneous electro-Fenton reactor for degradation of beta-blockers: response surface optimization, and mechanism elucidation. p. 14313–14327, 2019.
- OHNO, T. et al. Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. v. 86, p. 82–86, 2001.
- OHTANI, B.; LI, D.; ABE, R. What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 216, p. 179–182, 2010.
- OOKA, C. et al. Crystallization of hydrothermally treated TiO₂ pillars in pillared montmorillonite for improvement of the photocatalytic activity. *Journal of Materials Chemistry*, v. 9, n. 11, p. 2943–2952, 1999.
- OOKA, C. et al. Effect of surface hydrophobicity of TiO₂-pillared clay on adsorption and photocatalysis of gaseous molecules in air. *Applied Catalysis A: General*, v. 260, n. 1, p. 47–53, 2004.
- PATEL, M. et al. Pharmaceuticals of Emerging Concern in Aquatic Systems: Chemistry, Occurrence, Effects, and Removal Methods. 2019.
- PHAN, H. T. B. et al. Visible light-induced degradation of propranolol with peroxymonosulfate as an oxidant and a radical precursor. *Separation and Purification Technology*, v. 289, n. January, p. 120764, 2022.
- PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, p. 37–41, 2006.
- PINO, M. R. et al. Phytotoxicity of 15 common pharmaceuticals on the germination of *Lactuca sativa* and photosynthesis of *Chlamydomonas reinhardtii*. *Environmental Science and Pollution Research*, p. 22530–22541, 2016.
- QI, K. et al. Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities

- of ZnO. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 727, p. 792–820, 2017.
- QIN, X.; HAN, D. H.; ZHAO, L. Elastic characteristics of overpressure due to smectite-to-illite transition based on micromechanism analysis. *Geophysics*, v. 84, n. 4, p. WA23–WA42, 2019.
- RAMOS, H. M. P.; CRUVINEL, VANESSA RESENDE NOGUEIRA MEINERS, MICHELINE MARIE MILWARD DE AZEVEDO GALATO, C. A. Q. D. *Descarte De Medicamentos : Uma Reflexão Sobre Os Possíveis Riscos Sanitários E Ambientais. Ambientais e Sociedade*, 2017.
- RENEW, J. E.; HUANG, C. H. Simultaneous determination of fluoroquinolone, sulfonamide, and trimethoprim antibiotics in wastewater using tandem solid phase extraction and liquid chromatography-electrospray mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1042, n. 1–2, p. 113–121, 2004.
- RIBEIRO, S. et al. Ecotoxicology and Environmental Safety Toxicity screening of Diclofenac , Propranolol , Sertraline and Simvastatin using *Danio rerio* and *Paracentrotus lividus* embryo bioassays. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 114, p. 67–74, 2015.
- ROCKMAN, H. A.; KOCH, W. J.; LEFKOWITZ, R. J. Seven-transmembrane-spanning receptors and heart function. v. 415, n. January, 2002.
- RODRIGUES, A. W. BARBOSA. *Organofilização De Argilas Bentoníticas E Aplicação No Desenvolvimento De Nanocompósitos Com Matriz De Polipropileno*, 2009. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Campina Grande, 2009.
- ROMERO, V. et al. Photocatalytic treatment of metoprolol and propranolol. *Catalysis Today*, v. 161, n. 1, p. 115–120, 2011.
- ROSA, M. S. L. et al. Adsorption of doxazosin on natural, expanded and organophilized clays rich in vermiculite. v. 68, p. 75–83, 2022.
- ROSÁRIO, J. A. et al. Planejamento fatorial aplicado à ativação sódica de uma bentonita brasileira . (Planejamento fatorial aplicado a ativação sódica de uma bentonita brasileira) Machine Translated by Google. v. 65, p. 185–189, 2019.
- ROSSETTO, E. et al. Caracterização de argilas bentonitas e diatomitas e sua aplicação como adsorventes. *Química Nova*, v. 32, n. 8, p. 2064–2067, 2009.
- SAEDDER, E. A. et al. Identifying high-risk medication: A systematic literature review. *European Journal of Clinical Pharmacology*, v. 70, n. 6, p. 637–645, 2014.
- SANTANA, Í. L. Reciclagem de eletrodo positivo de baterias de íon-Li esgotadas

utilizando ácido cítrico como lixiviador e precursor na formação de eletroquímica de $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ e química de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ e LiCoO_2 . Universidade Federal do Espírito Santo, 2016.

SANTOS, C. P. F. DOS et al. Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução. *Cerâmica*, v. 48, n. 308, p. 178–182, 2002.

SANTOS, L. H. M. I. . et al. Linking chemical exposure and fish metabolome : Discovering new biomarkers of environmental exposure of *Argyrosomus regius* to the antidepressant venlafaxine. v. 98, n. December 2022, 2023.

SANTOS, P. DE S. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2ª ed. 1989.

SANTOS, P. S. *Tecnologia de Argilas Aplicadas às Argilas Brasileiras*. Vol1 e 2 ed. 1989.

SENTA, I. et al. Integrated procedure for multiresidue analysis of dissolved and particulate drugs in municipal wastewater by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 405, n. 10, p. 3255–3268, 2013.

SEYDI, E. et al. Toxicity of Atenolol and Propranolol on Rat Heart Mitochondria. 2020.

SILVA, G. P. *Estudo da Ativação de Argila Turfosa Proveniente de Rejeito de Mineração*. [s.l.] Universidade Federal de Alfenas, 2022.

SILVA, M. M. et al. Preparação e avaliação da argila verde organofílica usando diferentes concentrações de surfactante catiônico visando seu uso na separação óleo / água. v. 7, p. 1–9, 2011.

SILVA, A. R. V; FERREIRA, H. C. *Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais*. v. 2, p. 26–35, 2008.

SILVEIRA, J. G. *Avaliação de Processos Oxidativos Avançados (POAs) no Tratamento de Efluentes Contendo Biodiesel Gerados no Laboratório de Pesquisa no NUCBIO/FEQUI*. Universidade Federal de Uberlândia, 2017.

SIRÉS, I.; OTURAN, N.; OTURAN, M. A. Electrochemical degradation of β -blockers . Studies on single and multicomponent synthetic aqueous solutions. *Water Research*, v. 44, n. 10, p. 3109–3120, 2010.

SOLÉ, M. et al. Effects on feeding rate and biomarker responses of marine mussels experimentally exposed to propranolol and acetaminophen. p. 649–656, 2010.

- SOMMAGGIO, L. R. D. Toxicidade de efluentes de estações de tratamento de esgoto (ETE) antes e após desinfecção por processos oxidativos avançados. 2021. Tese de Doutorado. Universidade Estadual Paulista, 2021.
- SONI, A.; PAPRIKAR, A.; LIN, S. Effect of alkalizing agent on abuse deterrent potential of multiple-unit ingestion of bilayer abuse-deterrent extended-release tablets using propranolol as model drug for opioids overdose crisis. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 600, n. October 2020, p. 120480, 2021.
- STAPLETON, M. P. Sir James Black and Propranolol The Role of the Basic Sciences in the History of Cardiovascular Pharmacology. n. 4, 1997.
- SU, R. et al. How the Anatase-to-Rutile Ratio Influences the Photoreactivity of TiO₂. *Physical Chemistry*, p. 24287–24292, 2011.
- SUMPTER, J. P. et al. Science of the Total Environment A comprehensive aquatic risk assessment of the beta-blocker propranolol , based on the results of over 600 research papers. *Science of the Total Environment*, v. 793, p. 148617, 2021.
- SUN, S. et al. Enhanced photocatalytic activity of microwave treated TiO₂ pillared montmorillonite. *Materials Chemistry and Physics*, v. 98, n. 2–3, p. 377–381, 2006.
- TANG, H. et al. Urbach tail of anatase TiO₂. *Physical Review B*, v. 52, n. 11, p. 7771–7774, 1995.
- TEIXEIRA-NETO, Ê.; TEIXEIRA-NETO, Â. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 809–817, 2009.
- TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. D. F. Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos. *Caderno Temático*, v. 03, p. 83, 2004.
- TEMAN, E. G. et al. Photocatalytic activity of Al/Ni doped TiO₂ films synthesized by sol-gel method: Dependence on thickness and crystal growth of photocatalysts. *Surfaces and Interfaces*, v. 31, n. November 2021, p. 102077, 2022.
- TEMRAZ, M. G.; HASSANIEN, I. Mineralogy and rheological properties of some Egyptian bentonite for drilling fluids. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 31, p. 791–799, 2016.
- THOMMES, M. ET AL. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.
- THUE, P. S. et al. Synthesis and characterization of a novel organic-inorganic hybrid

clay adsorbent for the removal of acid red 1 and acid green 25 from aqueous solutions. v. 171, p. 30–44, 2018.

TOGARU, V. et al. Formulation Development and In Vitro Evaluation of Propranolol Hydrochloride Extended Release Matrix Tablets. v. 3, p. 38–47, 2017.

UFU. Nanopartículas e toxinas de algas. Disponível em: <<http://www.sustentavel.ufu.br/node/483#:~:text=Dentre os diversos materiais que,nanopartículas e toxinas de algas.>>. Acesso em: 8 abr. 2023.

USEPA. Types of Drinking Water Contaminants. Disponível em: <<https://www.epa.gov/ccl/types-drinking-water-contaminants>>. Acesso em: 7 abr. 2023.

VALENZUELA-DIAZ, F. R. Preparation of organophilic clays from Brazilian smectitic clay. *Engineering Materials*, v. 189–191, p. 203–207, 2001.

VALERA-ZARAGOZA, M. et al. Controlled modification of sodium montmorillonite clay by a planetary ball-mill as a versatile tool to tune its properties. *Advanced Powder Technology*, v. 32, n. 2, p. 591–599, 2021.

VERMA, M.; HARITASH, A. K. Environmental Technology & Innovation Photocatalytic degradation of Amoxicillin in pharmaceutical wastewater : A potential tool to manage residual antibiotics. *Environmental Technology & Innovation*, v. 20, p. 101072, 2020.

VIDYADHARA, S. et al. Formulation and Evaluation of Sustained Release matrix tablets of Propranolol HCl with Gum Karaya. v. 10, n. 9, p. 830–842, 2017.

VIEIRA COELHO, A. C.; SANTOS, P. D. S.; SANTOS, H. D. S. Argilas especiais: O que são, caracterização e propriedades. *Quimica Nova*, v. 30, n. 1, p. 146–152, 2007.

WANG, J.; GARERI, C.; ROCKMAN, H. A. G-Protein – Coupled Receptors in Heart Disease. p. 716–735, 2018.

WANG, J.; WANG, S. Toxicity changes of wastewater during various advanced oxidation processes treatment: An overview. *Journal of Cleaner Production*, v. 315, n. July, p. 128202, 2021.

WANG, W. et al. Self-induced synthesis of phase- junction TiO₂ with a tailored rutile to anatase ratio below phase transition temperature. *Nature Publishing Group*, v. Scientific, n. June 2015, p. 1–10, 2016.

WUNDERLICH, W. et al. Electronic properties of Nano-porous TiO₂- and ZnO-Thin Films-comparison of simulations and experiments. *Journal of Ceramic Processing Research*, v. 5, n. 4, p. 343–354, 2004.

- XIAO, Z. et al. Effects of the fungicide trifloxystrobin on the structure and function of soil bacterial community. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, v. 99, n. March, p. 104104, 2023.
- XU, M. et al. Photocatalytic activity of bulk TiO₂ anatase and rutile single crystals using infrared absorption spectroscopy. *Physical Review Letters*, v. 106, n. 13, p. 1–4, 2011.
- YANG, Y. et al. Comparative study on degradation of propranolol and formation of oxidation products by UV/H₂O₂ and UV/persulfate (PDS). *Water Research*, 2018.
- YILMAZ, G. The effects of temperature on the characteristics of kaolinite and bentonite. *Scientific Research and Essays*, v. 6, n. 9, p. 1928–1939, 2011.
- YUEHONG, M. et al. Infrared investigation of organo-montmorillonites prepared from different surfactants. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 76, n. 2, p. 122–129, 2010.
- ZENG, Q. H. et al. Synthesis of polymer-montmorillonite nanocomposites by in situ intercalative polymerization. *Nanotechnology*, v. 13, n. 5, p. 549–553, 2002.
- ZERJAV, G. et al. Brookite vs. rutile vs. anatase: What's behind their various photocatalytic activities? *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 10, n. 3, 2022.
- ZHANG, Y. et al. Drugs of abuse and their metabolites in the urban rivers of Beijing, China: Occurrence, distribution, and potential environmental risk. *Science of the Total Environment*, v. 579, p. 305–313, 2017.
- ZHU, R. et al. Organo-clays as sorbents of hydrophobic organic contaminants: Sorptive characteristics and approaches to enhancing sorption capacity. *Clays and Clay Minerals*, v. 63, n. 3, p. 199–221, 2015.
- ZIMMERMANN, B. M. Utilização de uma Bentonita Tratada Termicamente como Catalisador Foto-Fenton para a Degradação de Corantes em Soluções Aquosas. Universidade federal de Santa Maria, 2018.

