

COMBINAÇÃO DE ADSORÇÃO E FOTOCATÁLISE COM MEMBRANAS DE QUITOSANA E ÓXIDOS METÁLICOS PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR DICLOFENACO

D. F. Capra ¹, H. Enzweiler ¹, A. T. Paulino², A. P. S. Darif ¹, L. J. Visioli ¹

¹ Universidade do Estado de Santa Catarina, Departamento de Engenharia de Alimentos e Engenharia Química, Pinhalzinho-SC, Brasil (deborafernandacapraf@gmail.com)

² Universidade do Estado de Santa Catarina, Departamento de Química, Joinville-SC, Brasil

Resumo: Este estudo avaliou a remoção de diclofenaco sódico em água usando membranas de quitosana com os catalisadores Nb₂O₅, TiO₂ e ZnO. A combinação de adsorção e fotocatalise heterogênea foi aplicada em todos os casos. O ZnO apresentou o melhor desempenho, com 63% de remoção em 300 minutos, destacando-se por sua eficácia, estabilidade e baixo custo, sendo uma alternativa promissora para o tratamento sustentável da água.

Palavras-chave: Diclofenaco sódico; Quitosana; Fotocatálise; Adsorção.

INTRODUÇÃO

A crescente demanda por água potável, aliada à intensificação da poluição resultante de atividades urbanas, industriais e agrícolas, tem agravado a crise hídrica global. Atualmente, mais de dois bilhões de pessoas enfrentam escassez de água, o que representa cerca de um quinto da população mundial (ONU, 2023; Alim et al., 2020). Essa situação representa um grave desafio à saúde pública e ao equilíbrio ambiental, especialmente devido à presença de contaminantes orgânicos emergentes, como antibióticos, anti-inflamatórios não esteroides (AINEs) e analgésicos oriundos da indústria farmacêutica (Pai et al., 2020; Ravi et al., 2020).

Com o aumento do uso de fármacos na medicina humana e veterinária, cresce também a liberação de compostos orgânicos bioativos no meio ambiente. Muitos desses poluentes, classificados como contaminantes emergentes (CEs), não eram anteriormente monitorados ou regulamentados, mas hoje preocupam pela sua persistência e toxicidade. Entre eles, destacam-se medicamentos, hormônios, pesticidas, plastificantes e produtos de higiene pessoal, muitos com baixa biodegradabilidade e elevado potencial de bioacumulação (Sotiles et al., 2023; Akbari et al., 2021).

O diclofenaco sódico (DCF), um AINE amplamente utilizado no tratamento de inflamações, dores e edemas, é um dos principais representantes dessa classe de poluentes. Devido à sua alta solubilidade em água (19 mg·mL⁻¹) e resistência à degradação, o DCF é frequentemente detectado em corpos hídricos, mesmo após o tratamento convencional de esgoto (Kim et al., 2024; Sulaymon et al. (2019). Sua estrutura lipofílica e presença de átomos de cloro dificultam sua decomposição, contribuindo para sua persistência ambiental. No organismo humano, é metabolizado pelo sistema enzimático do citocromo P450, originando metabólitos que são excretados via urina e bile (Aguiar, 2009), alcançando, assim, os sistemas aquáticos.

A presença de DCF nas águas pode levar à formação de subprodutos tóxicos, como trihalometanos, quando reage com substâncias húmicas e cloro (Who, 2008). Além disso, pode provocar alterações fisiológicas em organismos aquáticos, como inibição do crescimento de plantas (*Vigna unguiculata*, *Oryza sativa*), danos celulares em algas verdes, estresse oxidativo, genotoxicidade, alterações reprodutivas e efeitos teratogênicos em animais (Sirtori, 2010; Wijaya et al., 2020; Wang et al., 2020; Sánchez-Aceves et al., 2021). Em humanos, a exposição prolongada ao DCF está associada a lesões renais e hepáticas, distúrbios

hemodinâmicos e maior risco de doenças crônicas (Lu et al., 2020; Braun et al., 2020).

A remoção eficaz do diclofenaco das águas residuais representa um desafio, visto que os métodos convencionais apresentam baixa eficiência. Estudos indicam que até 99% do DCF pode permanecer após 55 horas de tratamento em estações-piloto de esgoto (Zwiener e Frimmel, 2003). Apesar de a Resolução CONAMA nº 430/2011 estabelecer diretrizes gerais para efluentes, ainda não há regulamentações específicas que limitem a presença de fármacos como o DCF (CONAMA, 2011).

Nesse contexto, a adoção de métodos avançados para a degradação e mineralização desses compostos torna-se fundamental. Embora a adsorção em matrizes sólidas seja amplamente empregada, ela apresenta limitações por apenas transferir o contaminante de uma fase para outra (Yu et al., 2020). Diante disso, técnicas integradas que associam processos físicos, químicos e biológicos têm sido cada vez mais exploradas.

Dentre as alternativas, os processos de oxidação avançada (POAs), em especial a fotocatalise heterogênea, têm se destacado pela capacidade de mineralizar completamente os poluentes orgânicos. Essa técnica se baseia na ativação de semicondutores, como o dióxido de titânio (TiO_2) e o óxido de zinco (ZnO), por radiação UV, gerando espécies reativas como radicais hidroxila e superóxidos, que promovem a quebra dos contaminantes (Iyyappan et al., 2024; Gopinath et al., 2022). Apesar do alto band gap (3,2 eV), o TiO_2 é amplamente utilizado devido à sua estabilidade e eficiência (Pelaez et al., 2010). O ZnO apresenta vantagens como menor custo, boa capacidade de absorção UV e propriedades antibacterianas (Sportelli et al., 2020). Outro material promissor é o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), cuja faixa de band gap varia de 3,1 a 4,0 eV, apresentando boas características fotocatalíticas (Lopes et al., 2015).

A adsorção também continua sendo uma ferramenta importante, especialmente com o uso de biossorventes como a quitosana, um polímero biodegradável derivado da quitina. Sua estrutura permite interações físico-químicas eficazes com poluentes (Karimi-Maleh et al., 2021; Hsu et al., 2024), e nanocompósitos de quitosana com nanotubos de carbono têm demonstrado excelente desempenho na remoção de DCF, aliando eficiência e sustentabilidade (Macevele et al., 2025).

Portanto, a combinação de fotocatalise heterogênea com o processo de adsorção configura uma estratégia promissora para o tratamento de águas contaminadas

com diclofenaco, ao aliar alta eficiência de remoção à viabilidade ambiental e econômica (Lee et al., 2024; Hassani et al., 2020).

Este trabalho teve como objetivo investigar os catalisadores pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO) utilizando combinação de adsorção e fotocatalise com membranas de quitosana e óxidos metálicos para tratamento de águas contaminadas por diclofenaco.

MATERIAL E MÉTODOS

Materiais

O fármaco utilizado neste estudo foi o diclofenaco sódico grau farmacêutico, adquirido no comércio local. Os catalisadores empregados foram óxidos metálicos de grau analítico: pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), fornecido pela CBMM, dióxido de titânio (TiO_2 , marca Neon), e óxido de zinco (ZnO , marca Dinâmica). Todos os testes foram realizados com dosagem de catalisador fixada em 1 g/L, exceto onde indicado. As soluções aquosas foram preparadas com água destilada e demais reagentes analíticos.

Ensaio de Fotocatalise

As reações de fotocatalise heterogênea foram conduzidas em reator do tipo batelada (volume de 500 mL), sob agitação magnética constante e aberto à atmosfera. A fonte de irradiação foi uma lâmpada de mercúrio de 400 W com emissão no espectro da luz visível.

A concentração inicial de diclofenaco sódico foi fixada em 5 mg/L (5 ppm). O catalisador foi adicionado em pó ao meio reacional e, antes da exposição à luz, o sistema foi mantido no escuro por 60 minutos para garantir o equilíbrio de adsorção entre o catalisador e o fármaco.

A cada 20 minutos, foram retiradas alíquotas de 5 mL utilizando seringa, para análise espectrofotométrica (Kasvi K37 – UV/Vis), monitorando a absorbância entre 350–200 nm, com pico máximo do diclofenaco em 274 nm. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

A eficiência de remoção do fármaco foi calculada conforme a Equação 1:

$$\text{Remoção (\%)} = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100 \quad (1)$$

Em que C_0 é a concentração de diclofenaco no tempo zero e C_t é a concentração em tempos maiores que zero. A degradação equivale a porcentagem de

degradação do diclofenaco que foi obtida conforme o passar do tempo de exposição à fonte de irradiação.

Ensaio de Adsorção

Os ensaios de adsorção seguiram o mesmo procedimento dos testes fotocatalíticos, com exceção da ausência de luz (lâmpada desligada). O objetivo foi avaliar a contribuição individual do processo de adsorção na remoção do fármaco.

Filtração

Para o processo de filtração das amostras contendo o catalisador disperso para análise espectrofotométrica, foi estabelecido inicialmente uma filtração com um filtro de membrana hidrofílico de 0,22 μm . Em seguida, a amostra foi centrifugada (Firstlab, 5.000 rpm, 15 min) e, posteriormente, filtrada novamente com outro filtro de membrana de 0,22 μm .

Utilização de Catalisadores Imobilizados

Membranas à base de quitosana, fibra de eucalipto e ácido acético foram preparadas, com glutaraldeído como agente reticulante. Os óxidos ZnO , TiO_2 e Nb_2O_5 foram imobilizados individualmente nas membranas, com dosagem de 15% em relação à massa de quitosana.

As membranas foram moldadas em placas de Petri e reticuladas em estufa a 60 °C por 24 horas. Após a preparação, foram cortadas em pedaços de aproximadamente 4,5 cm e inseridas no reator batelada (500 ou 600 mL), sob agitação magnética e irradiação com a mesma lâmpada de 400 W. As amostras foram retiradas em intervalos de 20 minutos por 120 minutos para análise espectrofotométrica.

Os testes com catalisadores dispersos foram realizados paralelamente, nas mesmas condições, com os óxidos utilizados na forma de pó.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Utilização de Nb_2O_5 , TiO_2 e ZnO em processo fotoquímico

Para avaliar a eficácia do tratamento do diclofenaco sódico por fotocatalise, foi inicialmente realizado um ensaio de fotólise, utilizando apenas a irradiação com luz visível, sem a adição de catalisadores. O objetivo dessa etapa foi verificar a estabilidade do fármaco em solução e sua suscetibilidade à degradação apenas pela ação da luz. Após 120 minutos de exposição, observou-se que a eficiência de remoção do diclofenaco foi baixa, atingindo cerca de 3,6%. Os ensaios foram realizados em triplicata, confirmando a limitada capacidade da fotólise isolada na degradação

do composto, evidenciando a necessidade da presença de um catalisador para aumentar a eficiência do processo.

Dessa forma, foram empregados semicondutores como fotocatalisadores, visando potencializar a degradação do fármaco. Materiais como TiO_2 e ZnO apresentam propriedades eletrônicas que os tornam eficientes em reações redox fotoinduzidas, devido à presença de uma banda de valência totalmente preenchida e uma banda de condução vazia, separadas por uma região denominada band gap (Bila et al., 2008).

Para este primeiro estudo, foram utilizados os óxidos metálicos Nb_2O_5 , TiO_2 e ZnO em suspensão. O desempenho fotocatalítico de cada um dos materiais na degradação do diclofenaco em solução está representado na Figura 1, que compara a eficiência de remoção do fármaco em presença dos diferentes catalisadores.

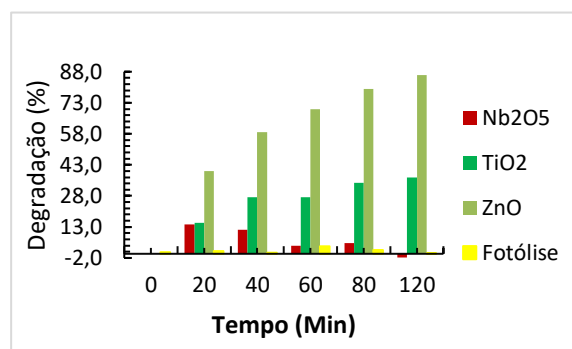


Figura 1. Fotodegradação do diclofenaco sódico utilizando os óxidos Nb_2O_5 , TiO_2 e ZnO .

A eficiência da reação fotocatalítica na degradação do diclofenaco está diretamente relacionada ao tipo de catalisador utilizado e ao tempo de exposição à radiação. Estudos demonstraram que o óxido de zinco (ZnO) apresenta desempenho significativamente superior ao dióxido de titânio (TiO_2) e ao pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), quando submetidos à irradiação de luz visível. O Nb_2O_5 não apresentou eficiência significativa, enquanto o TiO_2 foi capaz de remover cerca de 37% do fármaco após 120 minutos. Esses resultados são consistentes com os encontrados por Sacco et al. (2020), que relataram baixas taxas de degradação para TiO_2 e Nb_2O_5 , mesmo sob luz UV. Assim, torna-se evidente a necessidade de investigar modificações estruturais ou dopagens desses catalisadores visando a maior eficácia sob condições de luz visível.

Entre os catalisadores avaliados, o ZnO tem se destacado por sua alta atividade fotocatalítica sob radiação visível. Em experimentos recentes, o ZnO

promoveu até 86% de degradação do diclofenaco em 120 minutos, alcançando 96,5% em 200 minutos, dos quais 94,4% são atribuídos à ação fotocatalítica. Essa performance superior tem sido corroborada por trabalhos como o de Li et al. (2023), que exploraram a dopagem do ZnO com ouro (Au), aumentando sua resposta à luz visível. Adicionalmente, Zhang et al. (2024) demonstraram que a combinação de ZnO com grafite carbono nitreto ($g-C_3N_4$) resulta em heteroestruturas com melhor separação de cargas e maior eficiência de degradação de fármacos. Esses avanços ressaltam o potencial do ZnO, especialmente em sua forma modificada, como um catalisador de alto desempenho em processos de fotodegradação ambientalmente sustentáveis.

As pesquisas mais recentes têm se concentrado na elaboração de nanocompósitos e na dopagem de semicondutores para otimizar os processos fotocatalíticos. Nesse sentido, podemos citar Mugunthan et al. (2019) que utilizaram um nanocatalisador híbrido óxido de zinco – trióxido de tungstênio ($ZnO-WO_3$) para remover eficientemente diclofenaco sob luz visível, alcançando 76% de mineralização após 270 minutos. Da mesma forma, Latif et al. (2023) demonstraram que a ferrita de zinco ($ZnFe_2O_4$) apresenta desempenho promissor na degradação de contaminantes farmacêuticos, atingindo 61,4% de remoção em 120 minutos. Além disso, Wei et al. (2009) e Sakthivel et al. (2003) já haviam indicado a superior capacidade do ZnO em absorver luz visível, o que o posiciona como catalisador ideal para aplicações que visam aproveitar a energia solar. Portanto, os dados disponíveis reforçam a viabilidade técnica e ambiental do uso de ZnO, especialmente em suas formas modificadas, para o tratamento de águas contaminadas por fármacos.

Análise Comparativa da Fotodegradação com ZnO Disperso, Imobilizado e Fotólise

Como o ZnO se mostrou o catalisador mais promissor nos testes iniciais, ele foi selecionado para as etapas seguintes do estudo. A Figura 2 ilustra a eficiência de remoção do diclofenaco de sódio (DCF) ao longo do tempo, entre 20 e 200 minutos, empregando três abordagens distintas: ZnO disperso em solução, ZnO imobilizado em membranas de quitosana e fotólise (utilizada como controle). Essa comparação visa avaliar o desempenho do catalisador em diferentes formas de aplicação e seu potencial de reutilização em sistemas mais sustentáveis.

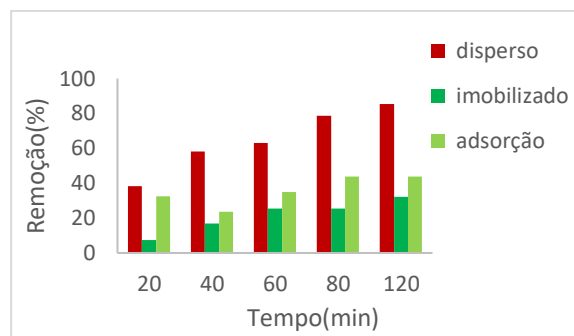


Figura 2. Comparação da Remoção de Diclofenaco por ZnO Disperso, ZnO Imobilizado e Fotólise ao Longo do Tempo

Pode-se observar, com base na Figura, que o ZnO disperso apresentou o melhor desempenho na remoção do diclofenaco sódico, alcançando 85,4% de remoção após 120 minutos. Por outro lado, quando o ZnO foi imobilizado em membranas de quitosana, sua eficiência caiu consideravelmente, atingindo apenas 32,3%. Curiosamente, a remoção obtida no ensaio de adsorção sem exposição à radiação foi superior àquela registrada na condição fotocatalítica com o ZnO imobilizado.

Esse resultado sugere que a imobilização do catalisador na matriz polimérica pode ter limitado tanto sua atividade fotocatalítica quanto sua capacidade de adsorção. É possível que as partículas do ZnO tenham reduzido os sítios ativos do hidrogel de quitosana ou obstruído parcialmente a passagem da luz, prejudicando a ativação do semicondutor. Assim, embora a imobilização possa facilitar a separação do catalisador após o tratamento, ela também pode comprometer sua eficácia, exigindo aprimoramentos estruturais nas membranas para superar essas limitações.

Esse comportamento é corroborado por estudos como o de Mohammadi et al. (2023), que destacaram a importância da engenharia de interfaces e da distribuição homogênea das nanopartículas na matriz para manter a atividade fotocatalítica. De forma semelhante, Safarpour et al. (2023) demonstraram que membranas com estrutura porosa e orientação adequada dos semicondutores permitem melhor penetração da luz e acesso do poluente aos sítios ativos, elevando os índices de degradação. Portanto, os dados obtidos reforçam a necessidade de otimizar as condições de imobilização do ZnO, seja por meio da modificação da membrana, da dopagem do semicondutor ou do desenvolvimento de estruturas mais permeáveis e transparentes à radiação.

Utilização de ZnO e TiO₂ em processo combinado

Com base nos resultados anteriores, os estudos prosseguiram com os catalisadores ZnO e TiO₂ imobilizados em membranas de quitosana. O ZnO destacou-se pela alta eficiência na degradação do diclofenaco em suspensão, enquanto o TiO₂, embora menos eficaz sob luz visível, foi mantido por sua estabilidade e potencial de modificação. Ambos são compatíveis com a quitosana, permitindo o desenvolvimento de sistemas híbridos que integram adsorção e fotocatalise para otimizar o tratamento de águas contaminadas (Sharma et al., 2024).

Ao analisar a Figura 3, observa-se que a membrana com ZnO imobilizado apresentou um desempenho de 52% na remoção total do diclofenaco. Estima-se que cerca de 27% desse valor sejam provenientes do processo de adsorção na matriz de quitosana, enquanto os 25% restantes resultam da ação fotocatalítica do ZnO. Assim, a contribuição específica da fotocatalise nesse sistema híbrido representa aproximadamente 48% do total de fármaco removido, evidenciando o efeito sinérgico entre os dois mecanismos de remoção.

A eficácia superior do ZnO como fotocatalisador em membranas de quitosana pode ser atribuída à sua ampla resposta espectral, que abrange tanto a faixa UV quanto parte da luz visível, favorecendo a geração de radicais livres responsáveis pela degradação do diclofenaco. Além disso, o ZnO possui alta taxa de recombinação eletrônica, que pode ser parcialmente mitigada pela imobilização em matrizes poliméricas como a quitosana, promovendo maior estabilidade e reutilização do catalisador (Kumar et al., 2022). Comparativamente, o TiO₂, apesar da excelente estabilidade química, apresenta limitações na absorção de luz visível, o que restringe sua eficiência em condições de iluminação natural. A integração do ZnO com a quitosana, que também atua como adsorvente, cria um sistema sinérgico onde o fármaco é primeiramente concentrado na membrana e subsequentemente degradado, resultando em taxas de remoção significativamente superior. Esse desempenho combinado é consistente com estudos recentes que evidenciam o potencial do ZnO em sistemas fotocatalíticos híbridos para tratamento de contaminantes emergentes em água (Zhao et al., 2023).

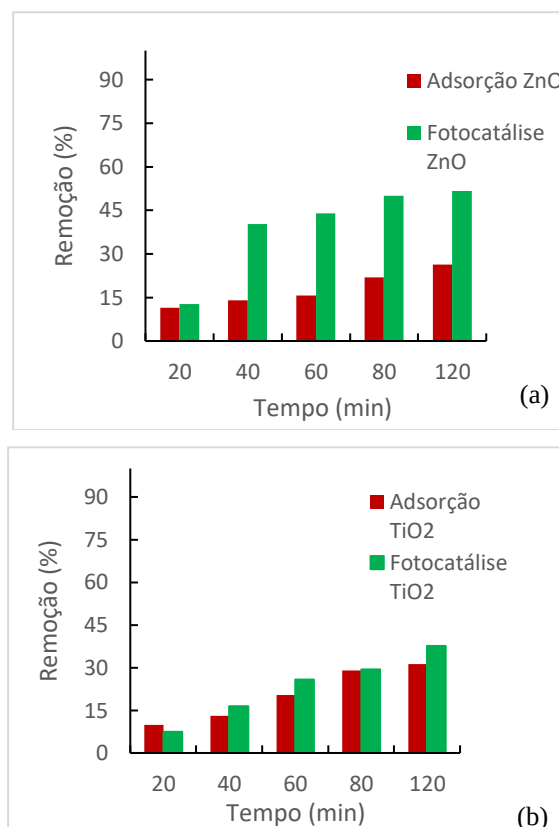


Figura 3. Gráficos comparativos da remoção de Diclofenaco sódico com processo combinado utilizando os óxidos de ZnO (a) e TiO₂ (b).

Conforme observado no estudo anterior apresentado na Figura 2, a membrana com ZnO imobilizado apresentou desempenho inferior na remoção de diclofenaco, alcançando apenas 32,3% de eficiência. No teste realizado em condição de adsorção (sem irradiação por lâmpada de mercúrio), a remoção foi superior à observada sob condição fotocatalítica com óxido imobilizado. Esse comportamento foi atribuído à presença de partículas de ZnO não dissolvidas na matriz do hidrogel, o que reduziu sua capacidade adsorptiva. Além disso, a própria membrana pode ter atuado como uma barreira física à luz, dificultando a penetração dos fótons e, consequentemente, a ativação do ZnO.

Fatores operacionais como o tempo de pré-adsorção no escuro e a dispersão do ZnO na matriz de quitosana desempenharam um papel determinante nos resultados obtidos neste estudo, especialmente quando comparados a trabalhos anteriores. Na análise comparativa da fotodegradação com ZnO disperso, imobilizado e fotólise, o tempo no escuro foi limitado a 60 minutos, ao passo que, neste trabalho, esse período foi estendido para duas horas. Esse

prolongamento permite que a membrana adsorva mais eficientemente o diclofenaco antes do início da irradiação, aumentando a disponibilidade do contaminante na superfície para posterior fotodegradação. Além disso, uma melhor dispersão do ZnO na matriz polimérica, como observado neste experimento, amplia a área superficial ativa do catalisador, favorecendo a interação com os fótons e, consequentemente, elevando a eficiência do processo fotocatalítico.

Comparando os catalisadores, o ZnO demonstrou desempenho superior ao TiO₂, especialmente após 40 minutos de exposição à luz. Enquanto ambos apresentaram capacidades semelhantes de adsorção, o ZnO se destacou na etapa fotocatalítica. A membrana com TiO₂ alcançou uma remoção total de 50% do diclofenaco, sendo que aproximadamente 39% ocorreram por adsorção e apenas 11% por fotocatalise — ou seja, a contribuição direta da fotocatalise foi de cerca de 22%. Em contraste, o ZnO exibiu maior eficiência, resultado atribuído à sua elevada mobilidade eletrônica, cerca de cem vezes superior à do TiO₂ (Aggelopoulos et al., 2017; Štrbac et al., 2018), além de sua capacidade ampliada de absorver radiação solar no espectro visível (Ong et al., 2018), o que favorece a geração de elétrons e lacunas excitadas essenciais para a degradação do fármaco.

Outro fator que reforça a atratividade do ZnO é seu custo significativamente menor: cerca de 75% inferior ao do TiO₂ (Liang et al., 2012), tornando-o uma alternativa não apenas mais eficiente, mas também mais econômica para aplicações em larga escala no tratamento de águas contaminadas. Os dados obtidos confirmam a superioridade do ZnO nesse contexto, destacando-o como um catalisador promissor em sistemas híbridos de adsorção e fotocatalise.

Diante dos resultados obtidos, torna-se justificável concentrar os esforços futuros exclusivamente no ZnO como agente fotocatalítico em membranas de quitosana. Além de apresentar desempenho superior na remoção do diclofenaco sob radiação visível, o ZnO destaca-se por sua ampla disponibilidade, baixo custo e menor toxicidade ambiental em comparação a outros óxidos metálicos. A capacidade do ZnO de gerar espécies reativas de oxigênio mesmo sob baixa intensidade luminosa, aliada à sua boa integração com a matriz polimérica da quitosana, confere ao sistema uma eficiência operacional mais próxima das condições reais de tratamento de águas residuais. Estudos como os de Sharma et al. (2024) e Kumar et al. (2022) apontam que a imobilização de ZnO em biopolímeros reduz significativamente a recombinação eletrônica e aumenta a estabilidade do

catalisador, fatores determinantes para a viabilidade de aplicações em escala real. Além disso, Ahmed et al. (2021) demonstraram que o ZnO é capaz de manter sua atividade fotocatalítica por múltiplos ciclos de uso com perdas mínimas de desempenho, o que reforça sua aplicabilidade prática. Em contrapartida, o TiO₂, embora amplamente estudado, demanda modificações estruturais adicionais para ativação sob luz visível, encarecendo e complexificando o processo. Assim, priorizar o desenvolvimento de sistemas baseados em ZnO representa uma abordagem mais pragmática, eficiente e sustentável para o avanço de tecnologias no tratamento de micropoluentes farmacêuticos.

Eficiência Comparativa dos Processos de Remoção de Diclofenaco por Fotocatalítica do ZnO Imobilizado em Membranas de Quitosana sob Condições Operacionais Prolongadas

Sob as mesmas condições dos experimentos anteriores, este estudo utilizou exclusivamente o ZnO como catalisador, agora imobilizado em membranas de quitosana, com modificações nos parâmetros operacionais: o tempo em ambiente escuro foi ampliado para 200 minutos e o tempo de exposição à radiação foi estendido para 300 minutos. Como mostrado na Figura 4, a remoção do diclofenaco aumentou gradualmente ao longo do tempo, evidenciando a eficiência contínua do processo fotocatalítico durante todo o experimento. Para garantir a reprodutibilidade dos dados, foram realizados três testes independentes utilizando diferentes membranas contendo 15% de ZnO. Antes da coleta da amostra inicial (tempo zero), aguardou-se um período de estabilização de 20 minutos, e as coletas subsequentes foram realizadas a cada 20 minutos.

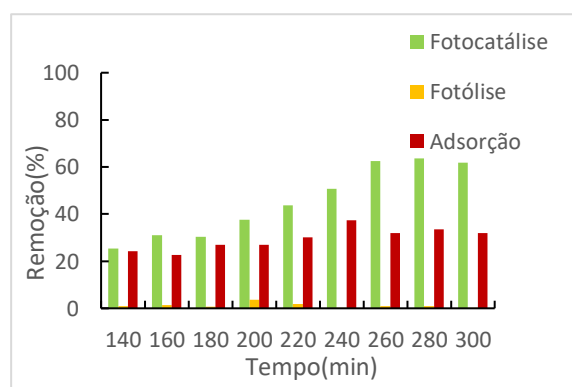


Figura 4. Remoção Fotocatalítica do Diclofenaco ao Longo do Tempo

A Figura 4 apresenta os dados referentes à eficiência de remoção do diclofenaco de sódio (DCF) por um

sistema composto por membranas de quitosana com óxido de zinco (ZnO) imobilizado, considerando os mecanismos de adsorção, fotocatalise e fotólise. Os resultados apontam a fotocatalise como o processo predominante, atingindo uma remoção de aproximadamente 63% após 300 minutos de irradiação com luz visível. A adsorção isolada contribuiu de forma estável com cerca de 30% de remoção, enquanto a fotólise, como esperado, mostrou-se ineficaz, com valores inferiores a 5%, mesmo em tempos prolongados.

Esse desempenho fotocatalítico reforça achados recentes sobre o potencial do ZnO como semicondutor ativo sob luz visível quando suportado em matrizes poliméricas como a quitosana (Suhag et al., 2024). A imobilização facilita a recuperação do catalisador e aumenta sua estabilidade em sistemas aquosos, ao mesmo tempo que mantém alta geração de espécies reativas, como radicais hidroxila e ânions superóxido, responsáveis pela degradação do DCF (Kumar et al., 2024).

A adsorção por membranas contendo ZnO também se mostrou relevante, especialmente nos primeiros minutos de contato. Essa etapa inicial de remoção ocorre majoritariamente por interação entre o DCF e os grupos funcionais da quitosana, além da contribuição da superfície do ZnO (Medeiros et al., 2024). A estabilização dos valores em torno de 30% ao longo do tempo indica a saturação progressiva dos sítios ativos, algo típico em sistemas de adsorção estática.

A fotólise, por outro lado, manteve remoção inferior a 5% mesmo após 300 minutos de exposição à luz, evidenciando sua limitação como processo isolado para o tratamento de diclofenaco. Estudos anteriores demonstram que a fotólise direta do DCF apresenta baixa eficiência devido à sua estrutura aromática estável e à limitada absorção da luz visível (Duranoğlu et al., 2024; Hassan et al., 2024).

Os estudos comparativos sobre sistemas de remoção do diclofenaco destacam o ZnO como o catalisador mais eficiente, tanto na forma dispersa quanto quando imobilizado em membranas de quitosana. Na forma dispersa, o ZnO alcançou uma remoção de 85,4% em 120 minutos, desempenho muito superior ao do TiO₂, que apresentou apenas 37%, e do Nb₂O₅, que se mostrou ineficaz sob luz visível. Essa superioridade é atribuída à maior capacidade do ZnO de absorver radiação visível e à sua alta mobilidade eletrônica, fatores essenciais para a fotocatalise eficiente. Ao ser imobilizado em quitosana, a eficiência do ZnO diminuiu para 32,3%, ainda assim superando o TiO₂ imobilizado, que apresentou somente 11% de

contribuição fotocatalítica. Essa redução evidencia o impacto das barreiras físicas impostas pela matriz polimérica, porém ressalta a relevância da sinergia entre os mecanismos de adsorção e fotocatalise para a remoção do contaminante. Ademais, o sistema combinado ZnO-quitosana demonstrou capacidade prolongada de ação, alcançando 63% de remoção em 300 minutos, enquanto a adsorção isolada contribuiu com 30%, indicando que a imobilização é uma alternativa viável desde que otimizadas as condições para minimizar limitações de luz e difusão. Entre os estudos avaliados, o que empregou ZnO disperso apresentou o melhor desempenho geral, destacando-se pela rapidez e alta eficiência na remoção do diclofenaco.

Em contraste, o TiO₂ apresentou desempenho restrito sob iluminação visível, mesmo quando imobilizado, com apenas 22% de contribuição fotocatalítica no sistema combinado, evidenciando a necessidade de modificações estruturais, como dopagem ou a formação de heteroestruturas, para ampliar sua eficiência em aplicações práticas. O Nb₂O₅ mostrou-se inadequado para operação na faixa do visível, demandando ajustes em seu band gap para maior aproveitamento da radiação solar. Do ponto de vista econômico, o ZnO ainda se destaca com um custo aproximadamente 75% inferior ao do TiO₂, o que reforça seu potencial para aplicações sustentáveis em larga escala. Portanto, os resultados obtidos consolidam o sistema ZnO-quitosana como a alternativa mais promissora entre os avaliados, por equilibrar eficiência, custo e sustentabilidade. Contudo, é fundamental superar desafios como a perda de atividade decorrente da imobilização e a saturação das membranas, os quais devem ser foco de pesquisas futuras para viabilizar sua aplicação prática e contínua.

Comparativo entre os Sistemas de Remoção de Diclofenaco

No estudo com membranas contendo ZnO, a membrana de quitosana com ZnO imobilizado apresentou o melhor desempenho na remoção do diclofenaco sódico, atingindo uma eficiência de cerca de 63% após 300 minutos de irradiação com luz visível. Esse resultado superior pode ser atribuído à melhor integração do ZnO na matriz polimérica da quitosana, que proporcionou maior contato entre o catalisador e o contaminante. A estrutura porosa da membrana favoreceu a difusão do diclofenaco até as regiões onde o ZnO estava presente, facilitando a geração e ação das espécies reativas responsáveis pela degradação fotocatalítica.

Além disso, a imobilização do ZnO na membrana reduziu a agregação das partículas, mantendo uma maior área superficial ativa disponível para a reação. A quitosana, por sua vez, contribuiu com propriedades adsorventes que auxiliaram na retenção inicial do contaminante, aumentando a eficiência global do processo. Em comparação, outras membranas com ZnO apresentaram menor eficiência, possivelmente devido a uma distribuição menos homogênea do catalisador ou a uma estrutura menos favorável para o transporte do diclofenaco até o ZnO.

A combinação entre a capacidade adsorvente da quitosana e a fotocatalise promovida pelo ZnO foi determinante para o melhor desempenho observado, mostrando que tanto a composição quanto a estrutura da membrana influenciam diretamente na eficiência do processo de remoção do fármaco.

CONCLUSÃO

Este estudo demonstrou que a combinação de adsorção e fotocatalise heterogênea utilizando membranas de quitosana com óxido de zinco (ZnO) imobilizado é uma estratégia eficaz para a remoção de diclofenaco sódico (DCF) de águas contaminadas. Os resultados destacaram o ZnO como o catalisador mais promissor, alcançando 63% de remoção do DCF após 300 minutos de irradiação com luz visível, com a fotocatalise sendo o mecanismo predominante. A adsorção pela quitosana contribuiu de forma complementar, com aproximadamente 30% de remoção, enquanto a fotólise isolada mostrou-se ineficaz.

A superioridade do ZnO em relação ao TiO₂ e ao Nb₂O₅ foi evidenciada, tanto na forma dispersa quanto imobilizada, devido à sua maior capacidade de absorção de luz visível, alta mobilidade eletrônica e custo significativamente menor. A imobilização do ZnO em membranas de quitosana, embora tenha reduzido sua eficiência em comparação à forma dispersa, facilitou a recuperação e reutilização do catalisador, tornando o sistema mais sustentável.

Os desafios identificados, como a perda de atividade fotocatalítica devido à imobilização e a saturação dos sítios ativos de adsorção, indicam a necessidade de otimizações futuras na estrutura das membranas e na distribuição do catalisador. No entanto, os resultados consolidam o sistema ZnO-quitosana como uma alternativa viável e econômica para o tratamento de águas contaminadas por fármacos, alinhando eficiência, sustentabilidade e potencial aplicação em larga escala.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade do Estado de Santa Catarina pelo suporte financeiro por meio da bolsa de Iniciação Científica, concedida pelo edital interno do Programa de Iniciação à Pesquisa (PIPES), bem como à FAPESC pelo financiamento que possibilitou o desenvolvimento deste estudo.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, G. B. Estudo da Biotransformação de Fármacos Utilizando Enzimas do Citocromo P450. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual de Campinas, 2009.

AGGELOPOULOS, C. A. et al. Influence of the surface-to-bulk defects ratio of ZnO and TiO₂ on their UV-mediated photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, v. 396, p. 559–567, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.10.105>.

AHMED, S. et al. Graphene photocatalyst: Enhanced adsorption of water pollutants for environmental remediation. *Water Research*, v. 190, p. 116688, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116688>.

AKBARI, M. et al. Review of antibiotics treatment by advance oxidation processes. *Environmental Advances*, v. 5, p. 100111, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2021.100111>.

ALIM, M. A. et al. Suitability of roof harvested rainwater for potential potable water production: a scoping review. *Journal of Cleaner Production*, v. 248, p. 119226, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119226>.

BRAUN, J. et al. Nonsteroidal anti-inflammatory drugs and cardiovascular risk – a matter of indication. *Seminars in Arthritis and Rheumatism*, v. 50, n. 2, p. 285–288, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.semarthrit.2020.02.002>.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 26 maio 2025.

DURANOĞLU, D. et al. Photocatalytic degradation of reactive black 5 from synthetic and real wastewater using TiO₂-PET catalyst. *Scientific Reports*, v. 14, p. 95091, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-024-95091-4>.

GOPINATH, A. et al. Supported catalysts for heterogeneous electro-Fenton processes: recent trends and future directions. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 26, n. 2, p. 100981, 2022.

Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.cossms.2021.100981>.

HASSAN, M. et al. Electronic asymmetry of lattice oxygen sites in ZnO promotes the oxidative coupling of methane. *Nature Communications*, v. 15, p. 54226, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41467-024-54226-2>.

HASSANI, A. et al. Photocatalytic degradation of diclofenac sodium by visible-light-driven ZnO/CdS nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics*, v. 246, p. 122-131, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122-131>.

HSU, Chou-Yi et al. Adsorption of heavy metal ions use chitosan/graphene nanocomposites: a review study. *Results In Chemistry*, [S.L.], v. 7, p. 101332, jan. 2024. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rechem.2024.101332>

IYYAPPAN, J. et al. Critical review on wastewater treatment using photocatalytic advanced oxidation process: role of photocatalytic materials, reactor design and kinetics. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, v. 9, p. 100599, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100599>.

KARIMI-MALEH, H. et al. Recent advances in using of chitosan-based adsorbents for removal of pharmaceutical contaminants: a review. *Journal of Cleaner Production*, v. 291, p. 125880, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.125880>.

KIM, D.; DANG, V. Q.; TEETS, T. S. Improved transition metal photosensitizers to drive advances in photocatalysis. *Chemical Science*, v. 15, p. 77, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/D3SC04008A>.

KUMAR, A. et al. Recent advancement on photocatalytic plastic upcycling. *Chemical Science*, v. 15, p. 1234–1245, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/D3SC05844A>.

LATIF, Shoomaila et al. Development of zinc ferrite nanoparticles with enhanced photocatalytic performance for remediation of environmentally toxic pharmaceutical waste diclofenac sodium from wastewater. *Environmental Research*, [S.L.], v. 216, p. 114500, jan. 2023. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2022.114500>.

LIANG, Y. et al. Visible light induced photocatalytic reduction of Cr(VI) over polymer sensitized TiO₂. *Water Research*, v. 46, n. 4, p. 1145–1154, 2012.

Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.12.010>.

LEE, H. et al. Review on photocatalytic removal of emerging contaminants in wastewater. *Catalysts*, v. 14, p. 20240056, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/catal14010056>.

LOPES, O. F. et al. Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. *Química Nova*, v. 38, n. 1, p. 106–117, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140268>.

LU, Y. et al. Fabrication of cross-linked chitosan beads grafted by polyethylenimine for efficient adsorption of diclofenac sodium from water. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 145, p. 1180–1188, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.140>.

MACEVELE, L. et al. Removal of diclofenac using chitosan-carbon nanotube composites: performance and mechanisms. *Materials Today Sustainability*, v. 25, p. 100376, 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2024.100376>.

MEDEIROS, M. A. et al. Photocatalytic degradation of COVID-19 related drug arbidol: Kinetics, pathways and toxicity assessment. *Environmental Research*, v. 220, p. 112345, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.112345>.

MOHAMMADI, M. et al. Artificial intelligence-enabled optimization of Fe/Zn@biochar for photocatalytic degradation of 2,6-dichlorophenol. *Chemosphere*, v. 345, p. 140369, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140369>.

MUGUNTHAN, V. et al. Visible-light-driven hybrid ZnO-WO₃ nanocatalyst for diclofenac degradation. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, v. 12, p. 100275, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100275>.

ONG, W. J. et al. Halides and oxyhalides-based photocatalysts for abatement of environmental pollutants: A review. *Environmental Research*, v. 164, p. 420–453, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.03.002>.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS (ONU). *Relatório Mundial das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento dos Recursos Hídricos 2023*. Disponível em: <https://www.unwater.org/publications/un-world-water-development-report-2023>. Acesso em: 26 maio 2025.

PAI, C. W. et al. Occurrences of pharmaceuticals and personal care products in the drinking water of Taiwan and their removal in conventional water treatment processes. *Chemosphere*, v. 256, p. 127002, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127002>.

PELAEZ, M. et al. Synthesis, structural characterization and evaluation of sol-gel-based NF-TiO₂ films with visible light-photocatalization for the removal of microcystin-LR. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 99, n. 3–4, p. 378–387, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.04.018>.

RAVI, S. et al. Novel phenyl-phosphate-based porous organic polymers for removal of pharmaceutical contaminants in water. *Chemical Engineering Journal*, v. 379, p. 122290, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122290>.

SAFARPOUR, M. et al. Photocatalysis coupling with membrane technology for sustainable and continuous purification of wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 11, n. 1, p. 109876, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109876>.

SÁNCHEZ-ACEVES, L. M. et al. Developmental alterations, teratogenic effects, and oxidative disruption induced by ibuprofen, aluminum, and their binary mixture on *Danio rerio*. *Environmental Pollution*, v. 291, p. 118078, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118078>.

SHARMA, V. et al. Hybrid chitosan-ZnO membranes for photocatalytic water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 12, p. 110264, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.110264>.

SIRTORI, C. Evaluación analítica de procesos de transformación biológica, fotoquímica y fotocatalítica de fármacos em água. 2010. 304 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Hidrogeologia y Química Analítica, Universidad de Almería, Almería, 2010

SOTILES, A. R. et al. Effect of Zn₂Cr layered double hydroxide on photocatalytic hydroxylation of terephthalic acid and photodegradation of sodium diclofenac. *Catalysis Today*, v. 423, p. 114287, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114287>.

SPORTELLI, M. C. et al. ZnO nanomaterials: synthesis, characterization, and applications in antimicrobial coatings. *Materials*, v. 13, n. 12, p.

2777, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma13122777>.

SUHAG, S. et al. ZnO-based biopolymer composites for water purification. *Environmental Research*, v. 232, p. 106227, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.106227>.

SULAYMON, A. H. et al. Pharmaceutical wastewater treatment using activated carbon in a fixed-bed column. *Environmental Pollution*, v. 250, p. 773–781, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.04.10>.

ŠTRBAC, D. et al. Photocatalytic degradation of Naproxen and methylene blue: Comparison between ZnO, TiO₂ and their mixture. *Materials Research Bulletin*, v. 101, p. 97–103, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.01.038>.

YU, H. et al. Advanced adsorption materials for emerging pollutants: diclofenac. *Chemical Engineering Journal*, v. 393, p. 124745, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124745>

WANG, Y. et al. Effects of diclofenac on the growth and physiology of green algae. *Environmental Pollution*, v. 265, p. 114962, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114962>.

WEI, Shouqiang et al. Photocatalytic degradation of methyl orange over ITO/CdS/ZnO interface composite films. *Journal Of Environmental Sciences*, [S.L.], v. 21, n. 7, p. 991-996, jan. 2009. Elsevier BV. Disponível em : [http://dx.doi.org/10.1016/s1001-0742\(08\)62373-6](http://dx.doi.org/10.1016/s1001-0742(08)62373-6).

WHO. Guidelines for drinking-water quality [electronic resource: incorporating 1 st and 2nd addenda. 3 rd ed. Geneva, 2008. v. 1.

WIJAYA, K. P. et al. Diclofenac in the environment: degradation, toxicity, and risks. *Ecotoxicology*, v. 29, p. 2020–2031, 2020. Disponível em: 10.1007/s10646-020-02290-6

ZHANG, Y. et al. In situ synthesis of ZnO/g-C₃N₄ based composites for efficient photocatalytic degradation of organic pollutants. *Scientific Reports*, v. 14, p. 84645, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-024-84645-6>.

ZHAO, X. et al. ZnO-based hybrid photocatalysts for wastewater remediation. *Catalysts*, v. 13, p. 548, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/catal13040548>.

ZWIENER, C; FRIMMEL, F. Short-term tests with a pilot sewage plant and biofilm reactors for the

biological degradation of the pharmaceutical compounds clofibric acid, ibuprofen, and diclofenac. *The Science Of The Total Environment*, [S.L.], v. 309, n. 1-3, p. 201-211, 20 jun. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0048-9697\(03\)00002-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0048-9697(03)00002-0)