

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Joseane Sarmento Lazarotto

**IMPREGNAÇÃO DE TiO₂ EM BIOCHAR DERIVADO DE RESÍDUO DE
CAFÉ PARA FOTODEGRADAÇÃO DE DICLOFENACO EM
SOLUÇÕES AQUOSAS**

Santa Maria, RS
2020

Joseane Sarmento Lazarotto

**IMPREGNAÇÃO DE TiO₂ EM BIOCHAR DERIVADO DE RESÍDUO DE CAFÉ
PARA FOTODEGRADAÇÃO DE DICLOFENACO EM SOLUÇÕES AQUOSAS**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

Orientador: Prof. Dr. Edson Luiz Foletto
Co-orientadora: Dra. Siara Silvestri

Santa Maria, RS
2020

Lazarotto, Joseane Sarmiento
IMPREGNAÇÃO DE TiO₂ EM BIOCHAR DERIVADO DE RESÍDUO DE
CAFÉ PARA FOTODEGRADAÇÃO DE DICLOFENACO EM SOLUÇÕES
AQUOSAS / Joseane Sarmiento Lazarotto.- 2020.
77 p.; 30 cm

Orientador: Edson Luiz Foletto
Coorientadora: Siara Silvestri
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, RS, 2020

1. Impregnação de TiO₂ 2. Biochar Derivado de Resíduo
de Café 3. Processos Oxidativos Avançados 4.
Fotodegradação de Diclofenaco I. Foletto, Edson Luiz II.
Silvestri, Siara III. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Declaro, JOSEANE SARMENTO LAZAROTTO, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Dissertação) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

Joseane Sarmento Lazarotto

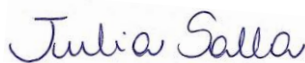
**IMPREGNAÇÃO DE TiO₂ EM BIOCHAR DERIVADO DE RESÍDUO DE CAFÉ
PARA FOTODEGRADAÇÃO DE DICLOFENACO EM SOLUÇÕES AQUOSAS**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

Aprovado em 07 de Outubro de 2020:



Prof. Edson Luiz Foletto, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)



Julia da Silveira Salla, Dra. (UFSM)



Prof. Osvaldo Chiovone-Filho, Dr. (UFRN)

*“A mente que se abre a uma nova ideia
jamais voltará ao seu tamanho original”.*

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

À Deus.

À minha família, especialmente aos meus pais Vilson e Marli e ao meu irmão Tainor, por todo amor e carinho e por sempre me incentivarem a trilhar o meu caminho.

Ao meu namorado Willian Candaten, pelo carinho e por estar sempre ao meu lado me apoiando e me dando força em todos os momentos.

Ao Prof. Dr. Edson Luiz Foletto e a Dra. Siara Silvestri, pelo apoio, sugestões, conselhos e constante orientação no decorrer de todo este trabalho.

Aos demais professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSM que contribuíram para a conquista deste título.

À CAPES pelo incentivo financeiro.

Enfim, a todos que, de uma forma ou de outra, me incentivaram a concluir mais essa etapa da minha vida...

Muito Obrigada!

RESUMO

IMPREGNAÇÃO DE TiO₂ EM BIOCHAR DERIVADO DE RESÍDUO DE CAFÉ PARA FOTODEGRADAÇÃO DE DICLOFENACO EM SOLUÇÕES AQUOSAS

AUTOR: Joseane Sarmiento Lazarotto

ORIENTADOR: Edson Luiz Foletto

Neste trabalho, foi preparado um novo compósito a base de biocarvão de resíduo de café com dióxido de titânio (TiO₂) imobilizado, e usado para fotodegradação de diclofenaco em solução aquosa. Compósitos com diferentes proporções de massa entre biocarvão e TiO₂ foram preparados por mistura mecânica e subsequente pirólise em atmosfera inerte de N₂ a 650 °C. Os compósitos foram caracterizados por difração de raio-X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva, espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier, área superficial específica, tamanho e volume de poros. O compósito com proporção 1:1 de biocarvão-TiO₂ (B1T1) apresentou uma eficiência de degradação de 90% em apenas 120 min de radiação UV, enquanto que o compósito com relação 2:1 de biocarvão-TiO₂ (B2T1) apresentou uma eficiência de degradação de 55% em 120 min, sendo superiores ao TiO₂ puro, com 40% de degradação. Este fato está associado a um conjunto de características intrínsecas obtidas durante a formação dos compósitos tais como: maior tamanho de poro, redução da taxa de recombinação do par elétron (e⁻)/lacuna (h⁺), redução da energia de *band gap* e a promoção de espécies reativas de oxigênio devido a grupos fenólicos presentes na superfície do biocarvão. As espécies reativas dominantes envolvidas durante a degradação fotocatalítica do diclofenaco foram h⁺ e [•]OH. As vias de degradação do diclofenaco foram determinadas com base na identificação dos intermediários e na análise de carbono orgânico não purgável (NPOC). O novo compósito biochar-TiO₂ preparado neste trabalho mostrou alta estabilidade físico-química e eficiência em cinco ciclos consecutivos de reutilização, provando ser um fotocatalisador altamente promissor para degradar o diclofenaco na água, além de ser uma alternativa sustentável, uma vez que reutiliza e valoriza um resíduo para produção do biocarvão.

Palavras-chave: Biocarvão. Compósito. Diclofenaco. TiO₂. Fotocatálise.

ABSTRACT

TiO₂ IMPREGNATION IN BIOCHAR DERIVED FROM COFFEE RESIDUE FOR PHOTODEGRADATION OF DICLOFENAC IN AQUEOUS SOLUTION

AUTHOR: Joseane Sarmento Lazarotto

ADVISOR: Edson Luiz Foletto

In this work, a novel composite based on coffee grounds biochar was prepared with immobilized titanium dioxide (TiO₂) and used for photodegradation of diclofenac in aqueous solution. Composites with different mass proportions between biochar and TiO₂ were prepared by mechanical mixing and subsequent pyrolysis in an inert atmosphere of N₂ at 650 °C. The composites were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, dispersive energy spectroscopy, Fourier-transform infrared spectrometry, specific surface area, pore size and volume. The composite with a 1:1 ratio of biochar-TiO₂ (B1T1) showed a degradation efficiency of 90% in just 120 min UV radiation, while the composite with a 2:1 ratio of biochar-TiO₂ (B2T1) showed a degradation efficiency of 55 % in 120 min, being higher than bare TiO₂, with 40% of degradation efficiency. This fact is associated with a set of intrinsic characteristics obtained during the formation of composites, such as: larger pore size, reduction of the recombination rate of the pair electron (e⁻)/hole (h⁺), reduction of the band gap energy and the promotion of reactive species of oxygen due to phenolic groups present on the surface of the biochar. The dominant reactive species involved during the photocatalytic degradation of diclofenac were h⁺ and [•]OH. Diclofenac's degradation pathways were determined based on the identification of the intermediates and the analysis of non-purgable organic carbon (NPOC). The novel biochar-TiO₂ composite prepared in this work showed high physical-chemical stability and efficiency in five consecutive reuse cycles, proving to be a highly promising photocatalyst to degrade diclofenac in water, in addition to being a sustainable alternative, since it reuses and enhances a waste for the production of biochar.

Keywords: Biochar. Composite. Diclofenac. TiO₂. Photocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Figura 1: Origem e possíveis rotas de entrada de fármacos no ambiente	20
Figura 2: Estrutura química do diclofenaco de sódio.	21
Figura 3: Mecanismo simplificado da fotoativação do catalisador	28

ARTIGO

Figure 1: FT-IR of BC, TiO ₂ , B2T1 and B1T1 samples.....	43
Figure 2: XDR of BC, TiO ₂ , B2T1 and B1T1 samples.....	44
Figure 3: SEM micrographs of BC, TiO ₂ , B2T1 and B1T1 samples.....	45
Figure 4: a) Degradation efficiency of DCF (%) by BC, TiO ₂ , B1T1, B2T1 and photolysis; b) Reusability tests of composite B1T1; c) Kinetic effect of the radical scavenger on DCF degradation using the B1T1 composite	50
Figure 5: a) Variation of B1T1 dose in the DCF degradation (20 mg L ⁻¹), and b) variation in DCF concentration using 0.2 g of B1T1.....	52
Figure 6: a) NPOC analysis and b) LC-MS / MS of the DCF (negative mode) initial (0 min) and after 60 and 120 min of photocatalysis with compound B1T1; c) Prospective pathways of photocatalytic degradation of DCF by composite B1T1.....	54

MATERIAL SUPPLEMENTAR

Figure Supplementary 1: Experimental set-up for the DCF photodegradation.....	41
Figure Supplementary 2: Potentiometric titration curve for BC sample	43
Figure Supplementary 3: Elemental mapping images of B2T1 and B1T1 composites, and Energy dispersive X-ray (EDS) analysis	46
Figure Supplementary 4: Average of Diffuse reflectance and Tauc plot to TiO ₂ (a), B1T1 (b), B2T1 (c) and BC (d), respectively.....	47
Figure Supplementary 5: a) XRD and b) FT-IR of B1T1 composite after recycling tests	51

LISTA DE TABELAS

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 1: Principais classes de poluentes emergentes encontradas no meio ambiente ..	17
Tabela 2: Ocorrência mundial de Diclofenaco no ambiente aquático	23
Tabela 3: Diferentes tipos de suportes utilizados para imobilização de TiO ₂	29

ARTIGO

Table 1: Physical characteristics of BC, TiO ₂ , B2T1 and B1T1 samples.....	47
Table 2: Comparison of DCF degradation efficiencies among composites reported in literature.....	54

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
1.1. OBJETIVOS	14
1.1.1. Objetivo geral	14
1.1.2. Objetivos específicos.....	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1. POLUENTES EMERGENTES	16
2.2. FÁRMACOS E SUA PRESENÇA NO AMBIENTE	18
2.3. DICLOFENACO.....	21
2.4. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA'S)	26
2.5. TiO ₂	29
2.6. BIOCHAR	31
2.7. BORRA DE CAFÉ.....	32
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
3.1. ARTIGO.....	35
Conversion of spent coffee grounds to biochar as promising TiO₂ support for effective degradation of diclofenac in water	35
1. Introduction	37
2. Experimental	38
2.1. <i>Obtaining biomass</i>	<i>38</i>
2.1.1. Composites formation.....	39
2.2. Characterization of samples	39
2.3. Photocatalytic efficiency.....	40
3. Results and discussion	42
3.1. <i>Composite characterization.....</i>	<i>42</i>
3.2. <i>Photodegradation efficiency.....</i>	<i>48</i>
4. Conclusions	55
References	56
4. CONCLUSÃO.....	64
5. BIBLIOGRAFIA	65

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, os poluentes emergentes, tais como, pesticidas, produtos farmacêuticos, hormônios, produtos de cuidados pessoais e seus metabólitos passaram a receber atenção especial devido a sua entrada contínua e persistência no ambiente aquático e aos efeitos adversos que esses compostos podem causar ao meio ambiente e a saúde humana (IRANDOST et al., 2019; KOWALSKA et al., 2020; MALETIC et al., 2019). Os resíduos de produtos farmacêuticos são considerados um dos grupos mais importantes de poluentes emergentes (APOPEI et al., 2020). Estes são amplamente detectados em diferentes tipos de recursos hídricos e a grande maioria das estações de tratamento de efluentes convencionais não são capazes de eliminá-los completamente, devido à sua persistência e estabilidade estrutural, levando à sua crescente presença nos sistemas aquáticos (APOPEI et al., 2020; NGUYEN et al., 2020).

O diclofenaco (DCF) é um anti-inflamatório não-esteróide amplamente utilizado para tratar doenças inflamatórias de origem reumática e não reumática (APOPEI et al., 2020; NGUYEN et al., 2020). O diclofenaco possui baixa biodegradabilidade e é recalcitrante aos tratamentos convencionais de águas residuais, sendo assim, é um dos compostos farmacêuticos mais frequentemente detectados em ambientes aquáticos, e foi relatado em águas superficiais, água subterrânea e água potável (AHMADPOUR et al., 2020; CASTAÑEDA-JUÁREZ et al., 2019; DIAZ-ANGULO et al., 2020; GUO et al., 2018; LIU et al., 2019). Estudos de toxicidade revelaram que o diclofenaco pode causar efeitos prejudiciais no fígado, nos rins e nos músculos de organismos aquáticos (CASTAÑEDA-JUÁREZ et al., 2019; MUGUNTHAN; SAIDUTTA; JAGADEESHBABU, 2018). Além disso, a exposição crônica ao diclofenaco também pode causar danos renais e gastrointestinais, além de alterações hemodinâmicas e tumores da tireoide em humanos (CASTAÑEDA-JUÁREZ et al., 2019; ULUBAY et al., 2018). Por isso, torna-se necessária a busca por tecnologias eficazes para a degradação desse contaminante.

A fotocatalise heterogênea é um processo oxidativo avançado (POA) capaz de degradar poluentes como, corantes, produtos farmacêuticos, pesticidas, herbicidas e ácidos orgânicos (DIAZ-ANGULO et al., 2020; SILVESTRI et al., 2020). Esse processo é baseado na geração de espécies reativas de oxigênio (EROs) altamente oxidantes, capazes de promover a degradação de vários compostos orgânicos, através do uso de materiais semicondutores ativados pela radiação ultravioleta e visível (DIAZ-

ANGULO et al., 2020; SILVESTRI et al., 2019a). O TiO_2 é um dos semicondutores mais utilizados no processo de fotocatalise devido a sua alta atividade fotocatalítica, capacidade de geração de radicais, boa estabilidade química e baixo custo, sendo considerado o fotocatalisador mais popular do mundo (ASENCIOS; LOURENÇO; CARVALHO, 2020; FAZAL et al., 2020; LU et al., 2019; SILVESTRI et al., 2020; XIE et al., 2019). Entretanto, a utilização do TiO_2 no processo de fotocatalise heterogênea apresenta algumas limitações, tais como: alta taxa de recombinação do orifício (lacuna) da banda de valência (h^+) e elétrons (e^-), impedindo a geração de radicais e grande dificuldade de removê-lo da solução após o término da reação, por ser um pó nanométrico, insolúvel e facilmente dispersável em meio aquoso (SILVESTRI et al., 2019a, 2020; ZHANG et al., 2017). A fim de contornar esses inconvenientes, pesquisas recentes estudam a imobilização de TiO_2 em suportes, como biocarvão (*biochar*), carvão ativado, SiO_2 , zeólita, vidro, sílica, polímeros, entre outros (FAZAL et al., 2020; SILVESTRI et al., 2020).

Entre os vários exemplos de suporte para o TiO_2 , o biocarvão, material rico em carbono, obtido através da conversão termoquímica de biomassa em condições limitadas de oxigênio, merece uma atenção especial devido ao seu baixo custo, uma vez que pode ser obtido através de resíduos de biomassa (resíduos de alimentos, resíduos agroindustriais, resíduos de madeira, resíduos sólidos municipais, esterco animal e lodo de esgoto), alta estabilidade, estrutura mesoporosa bem desenvolvida, alta área superficial específica, abundantes componentes minerais e grupos funcionais da superfície (DISSANAYAKE et al., 2020; LI et al., 2020; LU et al., 2019; SHAN et al., 2020). Além disso, quando o TiO_2 é imobilizado em biocarvão, para formar novos compósitos com propriedades catalíticas superiores, os efeitos sinérgicos podem melhorar a eficiência fotocatalítica do TiO_2 (LU et al., 2019; SHAN et al., 2020). Isso ocorre porque o biocarvão, um aceitador de elétrons, pode transferir carga que, por sua vez, promove a separação de e^- e h^+ , levando ao aumento de espécies reativas de oxigênio (LU et al., 2019; SHAN et al., 2020).

O café é uma das bebidas mais populares e mais consumidas de todo o mundo, com um consumo global de 165,35 milhões de sacas de 60 kg entre os anos de 2018 e 2019, liderando a segunda posição entre os produtos mais comercializados em todo o mundo (BISWAL et al., 2020; DATTATRAYA SARATALE et al., 2020; FANALI et al., 2020; KAYA et al., 2020). Consequentemente, tanto a produção quanto o consumo de café contribuem para a geração de uma grande quantidade de resíduos, especialmente

a borra após o uso como bebida (KIM et al., 2014; NGUYEN et al., 2019). Estima-se que durante a preparação de 1 kg de café solúvel são gerados aproximadamente 2 kg de borra de café (ZHANG et al., 2020b). Atualmente não há demanda de mercado correspondente para os grãos de café usados, desta forma, a maioria é incinerada ou simplesmente depositada em aterros sanitários (VALDÉS; CASTRO-PUYANA; MARINA, 2020; ZHANG et al., 2020b). Nesse contexto, a utilização da borra de café para a fabricação de biocarvão é uma alternativa promissora e sustentável.

Sendo assim, nesse estudo, a borra de café foi utilizada como matéria prima para a produção de biocarvão. O biocarvão produzido foi utilizado como suporte para o TiO_2 e suas características como compósito gerado foram avaliadas frente a degradação de diclofenaco de sódio em águas residuais simuladas.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo geral

O objetivo geral desse trabalho consistiu em preparar compósitos, utilizando biocarvão de borra de café como suporte para o TiO_2 e determinar sua eficiência fotocatalítica na degradação de diclofenaco.

1.1.2. Objetivos específicos

- ❖ Preparar compósitos biocarvão/ TiO_2 com diferentes razões de massa de borra de café e TiO_2 ;
- ❖ Caracterizar o material preparado por difração de raio-X (DRX), espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), área superficial específica, tamanho e volume de poros e energia de *band gap* (E_g);
- ❖ Avaliar a capacidade fotocatalítica dos compósitos fotocatalisadores na degradação do fármaco, através da variação da massa de catalisador e da concentração do fármaco;
- ❖ Verificar a eficiência de degradação através de espectrofotometria UV-Vis e a mineralização através da análise de carbono orgânico não purgável (NPOC);

❖ Estudar a relação entre processamento, microestrutura e comportamento fotocatalítico dos compósitos sintetizados.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. POLUENTES EMERGENTES

Os poluentes emergentes (PEs) podem ser definidos como compostos químicos de origem sintética ou derivados de uma fonte natural, potencialmente tóxicos, que foram recentemente detectados ou não são considerados no monitoramento ambiental (BERNABEU et al., 2012; LI et al., 2019; NAIDU et al., 2016).

Entre as substâncias que fazem parte desse grupo estão os compostos perfluorados, pesticidas, produtos farmacêuticos (veterinários e humanos), hormônios e esteroides, drogas ilícitas, reguladores endócrinos, produtos de higiene e cuidados pessoais, toxinas de algas, surfactantes, retardadores de chama, compostos industriais, nanopartículas, entre outros (BERNABEU et al., 2012; RAMÍREZ-MALULE; QUIÑONES-MURILLO; MANOTAS-DUQUE, 2020; SUTHERLAND; RALPH, 2019).

Devido à limitação de informações sobre o destino e o transporte dos poluentes emergentes no ambiente, suas interações com o ambiente receptor e os impactos toxicológicos que estes podem causar, os poluentes emergentes se tornaram motivo de preocupação, uma vez que não se tem uma prospecção real dos riscos que esses representam ao meio ambiente e à saúde pública (NAIDU et al., 2016). Porém, alguns estudos destacam efeitos como disfunções nos sistemas endócrino e reprodutivo de humanos e animais, abortos espontâneos, distúrbios metabólicos e incidência de neoplasias malignas, bem como a introdução de bactérias resistentes (NAIDU et al., 2016).

Um das principais características relacionadas aos poluentes emergentes (PEs) é o fato de que os mesmos não precisam ser persistentes para causar efeitos negativos, agem em baixas concentrações e mesmo que existam sistemas para removê-los ou transformá-los em compostos mais simples ou subcompósito, seu consumo contínuo e os resíduos gerados levam à presença permanente dos mesmos no meio ambiente (BARCELÓ, 2003).

De acordo com Naidu et al. (2016), a falta de conhecimento e a carência de investimento em estudos relacionados com o tratamento dos poluentes emergentes (PEs) dificulta que agências reguladoras desenvolvam políticas e/ou legislações que possam auxiliar o gerenciamento dos mesmos no ambiente.

Uma listagem das principais classes de poluentes emergentes encontradas no meio ambiente é apresentada no Quadro 1, incluindo alguns substratos específicos como exemplo.

Tabela 1: Principais classes de poluentes emergentes encontradas no meio ambiente.

(continua)

Classes	Exemplos
Produtos Farmacêuticos	
Analgésicos e Antiinflamatórios	Diclofenaco, ibuprofeno, codeína, paracetamol, cetoprofeno, naproxeno, acetoaminofeno, indometacina, fenazona, ácido acetilsalicílico.
Antibióticos	Trimetoprima, sulfametoxazol, amoxicilina, cefalexina, azitromicina, eritromicina, lincomicina, claritromicina, cloranfenicol, clorotetraciclina.
β -Bloqueadores	Atenolol, nadolol, propranolol, metoprolol, betaxolol, timolol.
Fármacos Psiquiátricos	Diazepam, fluoxetina, bupropiona, topiramato, carbamazepina, paroxetina, aripripazol, duloxetina.
Regulares Lipídicos	Ácido clofíbrico, benzafibrato, furosemida, sinvastatina, fenofibrato, pravastatina sódica, hidroclorotiazida.
Contraceptivos	17 α -etinilestradiol, desogestrel, mestranol, etinodiol, etonogestrel, levonorgestrel, noretindrona, norgestimato, norgestrel.
Contraste de Raio-X	Iopamidol, diatrizoato, Iopromida, Iomeprol.
Produtos de Higiene Pessoal	
Frangrâncias	Almíscares nitrados, policíclicos e macrocíclicos.
Repelentes de Insetos	N,N-dietiltoluamida.
Protetores Solares	Parabenos, benzofenona, cânfora, Metilbenzilideno.
Antissépticos	triclosano, clorofeno.

Interferêntes Endócrinos	
Hormônios e Esteróides	17 β -estradiol, progesterona, estriol, testosterona, estrona.
Defensivos Agrícolas	Atrazina, trifuralin, glifosato, clordano, pentaclorofenol, hexaclorobenzeno, dibromocloropropano, lindano, dieldrin, bifenilas policloradas (PCBs).
Hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH)	Benzo[a]pireno, fluoranteno, antraceno, naftaleno.
Aditivos de gasolina	Metil-t-butil éter (MTBE), éteres dialquílicos.
Retardantes de Chama	Difenil éteres polibromados (PBDE), tetrabromo bisfenol A.
Detergentes e seus metabólitos	Etoxilados de alquilfenol, alquilfenóis (nonifenol e octilfenol), carboxilados de alquilfenol e compostos perfluorados.
Aditivos industriais	Ácido etilendiaminotetra-acético (EDTA), ácido nitriloacético (NTA).
Drogas de abuso	
Drogas	Cocaína, anfetaminas, diacetilmorfina (heroína), tetrahydrocannabinol, 3,4-metilenodioximetanfetamina (MDMA).

Fonte: (DA SILVA E COLLINS, 2011; VALCÁRCEL et al., 2011 e SIRTORI, 2010).

2.2. FÁRMACOS E SUA PRESENÇA NO AMBIENTE

Os fármacos são compostos químicos com estruturas definidas cujas consequências para os organismos e/ou outros animais são conhecidas e benéficas para uma determinada enfermidade. Eles são os princípios ativos dos medicamentos, ou seja, são as partes responsáveis por seus efeitos terapêuticos (TAVEIRA e GUIMARÃES, 2014).

As descobertas da indústria farmacêutica, providas de novas tecnologias e equipamentos tem possibilitado o desenvolvimento de novos produtos farmacêuticos (CHEN et al., 2018; FARIA, 2011). No entanto, devido ao consumo extensivo desses compostos, a ocorrência de produtos farmacêuticos no solo e em águas residuais (industriais e domésticas), superficiais, subterrâneas e até mesmo potável se tornou

frequente, o que causa preocupação, uma vez que esses compostos representam risco ao meio ambiente e a saúde humana (APOPEI et al., 2020; DIAZ-ANGULO et al., 2020; MUGUNTHAN; SAIDUTTA; JAGADEESHBABU, 2018; PAPAIOANNOU et al., 2020).

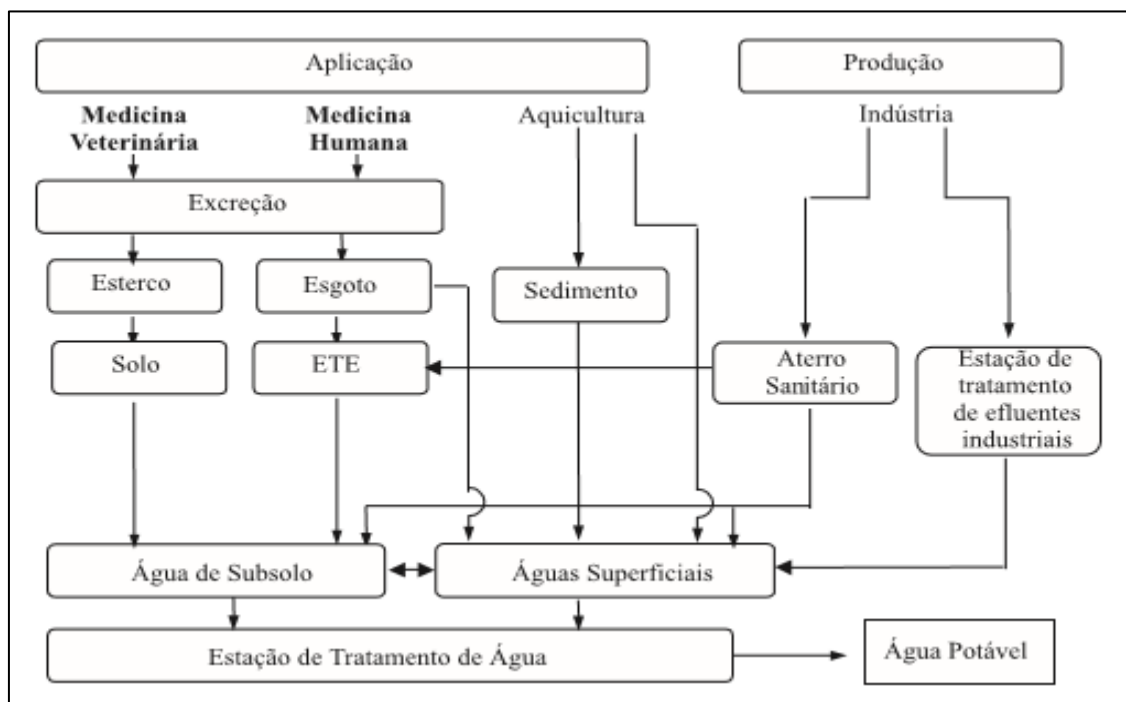
Em geral esses compostos são utilizados para prevenção, diagnóstico e tratamento de doenças em humanos, como analgésicos e anti-inflamatórios, contraceptivos, antibióticos, anticonvulsivantes, reguladores lipídicos, antidepressivos entre outros (FENT; WESTON; CAMINADA, 2006; YANG et al., 2017; ZHANG; GEISSEN; GAL, 2008). A medicina veterinária também faz uso de um grande número de produtos farmacêuticos, tais como antibióticos e anti-inflamatórios (FENT; WESTON; CAMINADA, 2006).

Após desempenharem suas funções terapêuticas no organismo humano ou animal, os compostos farmacêuticos são excretados de três formas: na forma de metabólitos, na forma hidrolisada ou em sua forma original, visto que a maioria desses compostos não pode ser completamente metabolizada pelo corpo (BOUND; VOULVOULIS, 2005; MELO et al., 2009). Desta forma, pode-se concluir que as redes de esgoto (águas residuais municipais) são uma das principais vias de entrada de compostos farmacêuticos no meio ambiente (FENT; WESTON; CAMINADA, 2006). Além disso, o descarte doméstico de medicamentos não utilizados ou fora da validade em locais inadequados (lixo doméstico, pias ou vasos sanitários) e o lançamento de efluentes líquidos hospitalares e industriais (indústrias farmacêuticas), bem como os lixiviados de aterros sanitários, não tratados adequadamente, também são consideradas importantes vias de entrada de compostos farmacêuticos no ambiente (BOUND; VOULVOULIS, 2005; FENT; WESTON; CAMINADA, 2006; HOLM et al., 1995).

A utilização de dejetos de animais e lodo de estações de tratamento de efluentes (ETEs) como fertilizante e o uso de fármacos como aditivos na alimentação de peixes também são caracterizadas como importantes vias de entrada de fármacos no ambiente, uma vez que quando esses fármacos estão ou chegam aos sistemas aquáticos por meio da lixiviação do solo, podem ocasionar a contaminação das águas superficiais e subterrâneas, além da contaminação do solo (FENT; WESTON; CAMINADA, 2006; PINTO, 2013).

A Figura 1 apresenta um esquema das possíveis rotas que os fármacos seguem antes de serem descartados no meio ambiente.

Figura 1: Origem e possíveis rotas de entrada de fármacos no ambiente.



Fonte: (BILA e DEZOTTI, 2003).

A maioria desses fármacos possui estruturas complexas, desta forma, são biodegradados muito lentamente no ambiente e as estações de tratamento de efluentes (ETEs) apresentam baixas eficiências de remoção e degradação desses compostos, de modo que, os esgotos tratados por processos convencionais como os tratamentos biológicos geralmente apresentam concentrações entre ng L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$ de tais contaminantes, o que justifica a sua denominação de microcontaminante (IRANDOST et al., 2019; KIMURA; HARA; WATANABE, 2005; TAMBOSI, 2008).

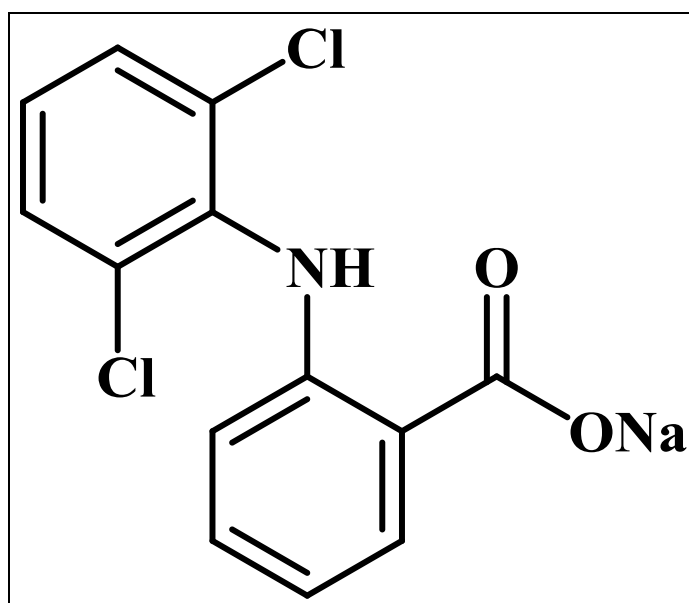
Desta forma, a ocorrência de compostos farmacêuticos no ambiente, especialmente nas águas, tem se tornado motivo de preocupação ambiental (APOPEI et al., 2020; THIRUPPATHI et al., 2018). Muitos dos compostos farmacêuticos frequentemente detectados nas águas naturais e efluentes tratados pertencem às classes dos anti-inflamatórios, antibióticos, reguladores lipídicos, beta-bloqueadores e drogas neuroativas (AUKIDY et al., 2012; ROMEIRO, 2018). Os anti-inflamatórios naproxeno, ibuprofeno e diclofenaco são os mais consumidos a nível mundial sendo também os mais frequentemente detectados em amostras de águas residuais

(MARYAM et al., 2020; PHASUPHAN; PRAPHAIRAKSIT; IMYIM, 2019; ZHANG et al., 2020a).

2.3. DICLOFENACO

O diclofenaco (DCF ácido - 2- [2- (2,6-dicloroanilino) fenil] acético) é um complexo analgésico, anti-inflamatório, não esteroide, anti-reumático e antiartrítico, amplamente utilizado em todo o mundo (DIAZ-ANGULO et al., 2020; MUGUNTHAN; SAIDUTTA; JAGADEESHBABU, 2018; SILVESTRI et al., 2020). O diclofenaco ($C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$; Massa Molecular: $296.14 \text{ g mol}^{-1}$), cuja estrutura é apresentada na Figura 2, é um dos compostos fármacos mais frequentemente encontrados no meio aquático ao longo dos últimos anos, sendo detectado em influentes e efluentes de ETEs, rios, águas superficiais, águas subterrâneas e até mesmo em água potável (COELHO et al., 2018; MUGUNTHAN; SAIDUTTA; JAGADEESHBABU, 2018; SARASIDIS et al., 2014).

Figura 2: Estrutura química do diclofenaco de sódio



Fonte: Próprio autor.

Devido aos seus potenciais efeitos tóxicos e a sua pseudo-persistência no ambiente, uma vez que já existe uma concentração residual permanente, devido a constante descarga desse fármaco, principalmente através de águas residuais, o diclofenaco foi incluso em uma lista de observação de substâncias estabelecida pela União Europeia (Decisão UE, 2015/495), para monitoramento em toda a União no âmbito da política da água. No entanto, em 2018 a União Europeia apresentou uma nova lista de observação e o diclofenaco foi removido (Decisão UE, 2018/840) (CHONG et al., 2017; DIAZ-ANGULO et al., 2020; KOWALSKA et al., 2020). Entretanto, diversos estudos demonstraram que os resíduos de diclofenaco em meio aquoso representam alto risco ambiental quando em altas concentrações, podendo assim, tornar-se uma ameaça à saúde humana (CASTAÑEDA-JUÁREZ et al., 2019; HU et al., 2019; MUGUNTHAN; SAIDUTTA; JAGADEESHBABU, 2018; ULUBAY et al., 2018).

Segundo Michael et al. (2014), um exemplo característico que reflete a toxicidade do diclofenaco é a extinção quase que total de três espécies de abutres de Gyps no subcontinente indiano. O uso de diclofenaco em carcaças de animais levou a uma queda acentuada na população de abutres, que se alimentaram das mesmas, apresentando um declínio populacional de 95% em 2003. O mecanismo é, presumivelmente, insuficiência renal, um efeito colateral conhecido do DCF. Os abutres comem as carcaças de animais que receberam diclofenaco de uso veterinário e são envenenados pelo produto químico acumulado (MICHAEL et al., 2014).

O diclofenaco e seus metabólitos podem permanecer em água por longos períodos de tempo e ter efeitos nocivos em algas, invertebrados e peixes, mesmo em concentrações baixas (LIU et al., 2019). Adicionalmente, estudos realizados demonstram que a presença de outros fármacos na água pode aumentar consideravelmente o potencial tóxico do diclofenaco em função dos efeitos sinérgicos de diversos tipos (FENG et al., 2013; PÉREZ-ESTRADA et al., 2005).

Triebskorn et al. (2004) desenvolveram estudos em condições laboratoriais, a fim de avaliar os efeitos citopatológicos no fígado, rim, guelras e intestino da truta arco-íris (*Oncorhynchus mykiss*), em águas fortificadas com diferentes concentrações de diclofenaco. A partir deste estudo, os autores evidenciaram que a presença de diclofenaco em concentração da ordem de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ foi suficiente para causar danos ao fígado, rim e funções celulares desses animais, podendo resultar na deterioração das unidades funcionais desses órgãos (TRIEBSKORN et al., 2004).

Khetan e Collins (2007) desenvolveram estudos de toxicidade aguda do diclofenaco em crustáceos (*Daphnia magna*, *Ceriodaphnia dubia* e *Thamnocephalus platyrus*), rotífero (*Brachionus calyciflorus*) e algas verdes (*Desmodesmus subspicatus*). A partir deste estudo, os autores demonstraram que o diclofenaco pode ser potencialmente prejudicial, causando mortalidade e inibição do crescimento destes microrganismos (KHETAN; COLLINS, 2007).

Em relação a saúde humana, Collier (2007) avaliou a exposição cumulativa de mulheres grávidas a 26 drogas, incluindo o diclofenaco. Collier (2007) constatou que, assumindo-se que 2 litros de água fossem consumidos por dia, 2% da dose clínica mínima de diclofenaco seria ingerida, via água potável, durante a gravidez. Segundo o autor a ingestão desse fármaco é preocupante no terceiro trimestre de gravidez, uma vez que essa droga é associada ao fechamento prematuro do canal arteriose e pode causar alterações hemodinâmicas adversas, podendo resultar na perfuração inadequada da placenta, bem como afetar os rins da gestante (COLLIER, 2007). Além disso, o diclofenaco também pode causar tumores da tireoide em humanos, embora seu principal efeito adverso esteja associado a danos renais e gastrointestinais (CASTAÑEDA-JUÁREZ et al., 2019).

Entretanto, a remoção completa do diclofenaco das águas residuais através de estações de tratamento de efluentes (ETEs) que possuem sistemas de tratamento convencionais é praticamente inatingível, devido principalmente à sua alta polaridade e solubilidade (2,37 mg. L⁻¹ a 25 °C) (CASTAÑEDA-JUÁREZ et al., 2019). Segundo relatos, a eficiência de remoção de diclofenaco em estações de tratamento de efluentes convencionais é inferior a 50% (LIU et al., 2019).

Na Tabela 2, serão apresentados alguns estudos sobre a ocorrência mundial de diclofenaco no ambiente aquático.

Tabela 2: Ocorrência mundial de Diclofenaco no ambiente aquático.

(continua)

País	Concentração de diclofenaco	Natureza da amostra	Ponto de amostragem	Referência
Brasil	364 ng L ⁻¹	Águas superficiais	Rio Jundiáí	(SOUSA et al., 2018)
Camarões	419 ng L ⁻¹	Águas superficiais	Derramamento de água em Sub-	(BRANCHET et al., 2019)

			Sahara (Yaoundé)	
China	121,6 ng L ⁻¹	Águas superficiais	Bacia do Rio Beiyun	(MA et al., 2017)
China	645 ng L ⁻¹	Águas superficiais	Rios urbanos de Guangzhou	(PENG et al., 2017)
China	<100 ng L ⁻¹	Águas superficiais	Bacia do rio Dongjiang	(YANG et al., 2018)
Costa Rica	266 ng L ⁻¹	Águas superficiais	Ambiente de água doce	(SPONGBERG et al., 2011)
França	300 ng L ⁻¹	Águas superficiais	Rio Doubs	(CHIFFRE et al., 2016)
Alemanha	435 ng L ⁻¹	Águas superficiais	Lago Tegel e rio Havel	(HEBERER; ADAM, 2004)
Alemanha	370 ng L ⁻¹	Águas superficiais	Rio Elba	(MEYER et al., 2016)
Itália	120 ng L ⁻¹	Águas superficiais	Rio Tibre	(PATROLECCO et al., 2013)
Espanha	650 ng L ⁻¹	Águas superficiais	Estuário de Bilbau	(MIJANGOS et al., 2018)
Camarões	518 ng L ⁻¹	Lençóis freáticos	Derramamento de água em Sub- Sahara (Yaoundé)	(BRANCHET et al., 2019)
China	<10 ng L ⁻¹	Lençóis freáticos	Poços particulares dos rios Shima e Xizhijiang	(YANG et al., 2018)
Alemanha	45 ng L ⁻¹	Lençóis freáticos	Poços de monitoramento	(HEBERER; ADAM, 2004)
Taiwan	113,8 ng L ⁻¹	Lençóis freáticos	Poços de monitoramento	(LU et al., 2016)
França	56 ng L ⁻¹	Água potável	Abastecimento de água em Ródano-Alpes	(VULLIET; CREN-OLIVÉ, 2011)
Espanha	25 ng L ⁻¹	Água potável	Água mineral na	(CARMONA;

Espanha	18 ng L ⁻¹	Água potável	cidade de Valência Água da torneira na cidade de Valência	ANDREU; PICÓ, 2014) (CARMONA; ANDREU; PICÓ, 2014)
Japão	16 ng L ⁻¹	Água potável	DWTP	(SIMAZAKI et al., 2015)
Suécia	8,0 ng L ⁻¹	Água potável	DWTP em Estocolmo	(TRÖGER et al., 2018)
Polônia	11,72 µg L ⁻¹	Águas residuais (inf)	ETARs no nordeste da Polônia	(KAPELEWSKA et al., 2018)
Polônia	3,18 µg L ⁻¹	Águas residuais (ef)	ETARs no nordeste da Polônia	(KAPELEWSKA et al., 2018)
Alemanha	6,3 µg L ⁻¹	Águas residuais (inf)	ETARs em Berlim	(SCHMIDT et al., 2018)
Alemanha	3,0 µg L ⁻¹	Águas residuais (ef)	ETARs em Berlim	(SCHMIDT et al., 2018)
Malásia	99,5 ng L ⁻¹	Águas residuais (inf)	ETARs do Hospital Sungai Buloh em Selangor	(KAFEENAH; OSMAN; BAKAR, 2018)
Malásia	164,9 ng L ⁻¹	Águas residuais (ef)	ETARs do Hospital Sungai Buloh em Selangor	(KAFEENAH; OSMAN; BAKAR, 2018)
Portugal	724 ng L ⁻¹	Águas residuais (ef)	ETAR Coimbrão	(PAÍGA et al., 2016)
Portugal	972 ng L ⁻¹	Águas residuais (inf)	ETAR Olhalvas	(PAÍGA et al., 2016)
Espanha	851 ng L ⁻¹	Águas residuais (inf)	ETAR em Almeria	(DAHANE et al., 2013)
Espanha	736 ng L ⁻¹	Águas residuais (ef)	ETAR em Almeria	(DAHANE et al., 2013)

Desta forma, é essencialmente necessária a busca de alternativas que sejam capazes de impedir que esse poluente alcance os corpos d'água, assim como o monitoramento da concentração de diclofenaco no meio ambiente (SATHISHKUMAR et al., 2020).

A procura por alternativas eficazes para remoção desses contaminantes das águas residuais, culminou no desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento de águas residuais, como separação por membrana, oxidação química, separação eletroquímica, biodegradação e processos avançados de oxidação (SACCO et al., 2020). Os processos oxidativos avançados (POA's) tem sido amplamente utilizados como uma tecnologia alternativa para o tratamento de diversos poluentes ambientais, como os fármacos (SILVESTRI et al., 2020; SILVESTRI; DE OLIVEIRA; FOLETTTO, 2019). Entre os processos avançados de oxidação, a fotocatalise heterogênea é destacada como um processo eficiente na degradação de uma ampla gama de poluentes orgânicos (SILVESTRI et al., 2020; SILVESTRI; DE OLIVEIRA; FOLETTTO, 2019). A grande vantagem dos POA's consiste no fato de que o contaminante é mineralizado através de uma série de reações químicas, resultando em CO₂, água e compostos inorgânicos (SILVESTRI et al., 2020).

2.4. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) caracterizam-se pela geração *in situ* de espécies reativas de oxigênio (EROs) altamente oxidantes, como os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) (DIAZ-ANGULO et al., 2020; MARTÍNEZ et al., 2011). Geralmente esses processos ocorrem em condições ambientes, e são capazes de promover a mineralização completa de poluentes orgânicos, com a formação de CO₂, H₂O e alguns sais inorgânicos no final do processo ou transformá-los em substâncias menos tóxicas que podem ser tratadas por tecnologias convencionais (ARAÚJO; ANTONELLI; GAYDECZKA, BEATRIZ; GRANATO, ANA CLAUDIA, MALPASS, 2016; BOCZKAJ; FERNANDES, 2017; BOKARE; CHOI, 2014).

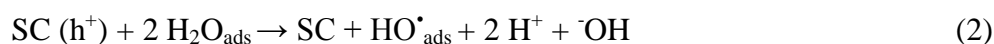
Os POA's podem ser classificados em homogêneos ou heterogêneos, de acordo com a fase reativa ou pelo método de geração das espécies reativas. A fotocatalise heterogênea é um dos POA's mais utilizados para purificação de água, sendo considerada uma tecnologia eficiente, econômica e sustentável para remoção de

impurezas orgânicas, o qual baseia-se no uso da luz e de um semicondutor fotocatalisador para a geração de zonas oxidantes e redutoras (MOLINARI; LAVORATO; ARGURIO, 2017; SZCZEPANIK, 2017). Desta forma, pode-se dizer que a fotocatalise heterogênea consiste na ativação de um semicondutor através da incidência de radiação solar ou artificial. Durante esse processo, o semicondutor irradiado com energia luminosa igual ou superior a energia do intervalo entre as bandas de valência e de condução (*band gap*) (quantidade mínima de energia para excitar o elétron do semicondutor empregado) gera espécies reativas, capazes de promover a oxidação dos compostos orgânicos dissolvidos em água (MAMAGHANI; HAGHIGHAT; LEE, 2019; SZCZEPANIK, 2017).

O semicondutor (fotocatalisador) apresenta em sua estrutura eletrônica uma banda de energia mais baixa, que é conhecida como banda de valência (BV) e uma banda de energia mais alta, que é conhecida como banda de condução (BC). Essas bandas são separadas por um intervalo de energia, do inglês: *band gap*. Desta forma, quando um fóton de energia ($h\nu$) igual ou superior a energia do *band gap* incide sobre a superfície do catalisador, os elétrons (\bar{e}) são excitados da BV para a BC, deixando uma lacuna (h^+), dando origem ao par elétron-lacuna (\bar{e}_{bc}/h^+_{bv}), como mostra a Figura 3. Assim, os \bar{e} e as h^+ possibilitam que ocorra os processos de oxidação e redução (MOLINARI; LAVORATO; ARGURIO, 2017). Segundo Molinari et al. 2017 para um semicondutor genérico (SC), este processo é apresentado na reação 1:



Essas lacunas (h^+) da BV tem potencial suficientemente positivo para promover a geração de radicais ($\cdot OH$) das moléculas de água que estão adsorvidas sobre a superfície do semicondutor fotocatalisador, como mostra a reação 2.



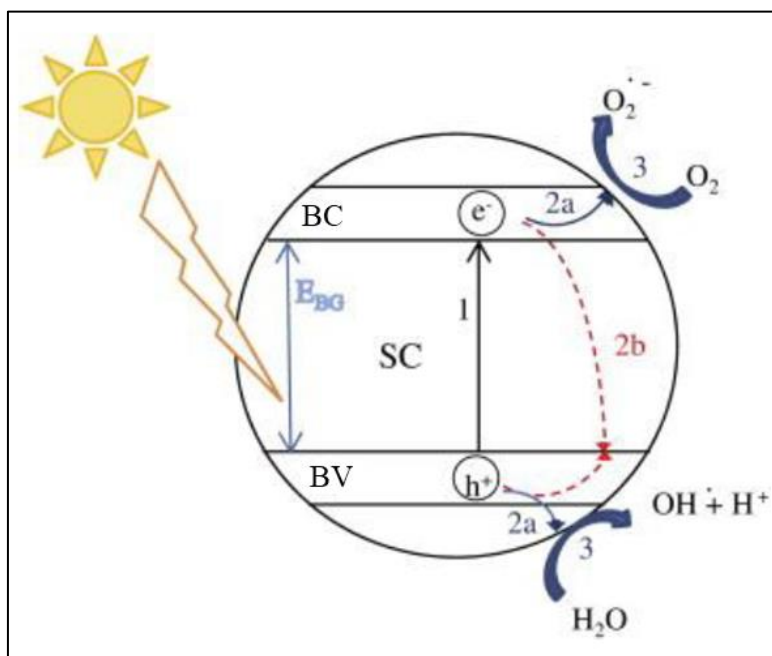
Enquanto que os (\bar{e}) da BC promovem a redução do oxigênio adsorvido em radical superóxido $O_2^{\cdot -}$, conforme a reação 3.



Molinari et al. (2017) resumem o processo fotocatalítico global em quatro etapas: (1) adsorção de energia radiante (luz) seguida pela formação do par elétron-

lacuna (\bar{e}_{bc}/h^+_{bv}); (2) adsorção dos reagentes; (3) reação redox (redução e oxidação); (4) dessorção dos produtos.

Figura 3: Mecanismo simplificado da fotoativação do catalisador.



(1) geração de pares elétron-lacuna, (2a) separação de carga e migração para locais de reação superficial, e para (2b) locais de recombinação e (3) reação química superficial em locais ativos. SC: Semicondutor genérico, BC: Banda de condução, BV: Banda de valência.

Fonte: (ÂNGELO et al., 2013).

Desta forma, a eficiência fotocatalítica está inversamente relacionada com a recombinação do elétron com uma espécie química na superfície do semicondutor e com o processo de recombinação do elétron com a lacuna (ÂNGELO et al., 2013). Sendo assim, pode-se dizer que a escolha do semicondutor é extremamente importante e está diretamente ligada a eficiência do processo fotocatalítico. Segundo Sacco et al. (2020), para ser um bom fotocatalisador é necessário que o semicondutor apresente algumas características, tais como, ser biologicamente inerte, estável físico-quimicamente, não tóxico e ativo sob luz visível ou UV (SACCO et al., 2020).

Contudo, para que um semicondutor seja considerado fotoquimicamente ativo, a lacuna gerada na BV deve ter potencial suficientemente positivo para gerar radicais ($\cdot\text{OH}$), que podem subsequentemente oxidar o poluente orgânico e o potencial redox dos elétrons gerados na BC devem ser suficientemente negativos para poder reduzir o

oxigênio adsorvido ao superóxido. Assim, a água adsorvida na superfície das partículas do fotocatalisador é essencial para a fotocatalise, pois fornece o suporte eletrolítico necessário para a reação redox promovida pelos pares \bar{e}/h^+ gerados pelo semiconductor excitado (ÂNGELO et al., 2013).

Uma ampla gama de semicondutores pode ser usada como fotocatalisadores, como TiO_2 , ZnO , CdS , ZnS , Ag_3PO_4 , etc. (LU et al., 2019).

2.5. TiO_2

Um dos fotocatalisadores mais utilizados nos processos fotocatalíticos é o TiO_2 , que apresenta-se como um pó branco, com propriedades químicas estáveis, alta atividade fotocatalítica, capacidade de geração de radicais hidroxila e superóxido e baixos efeitos ambientais colaterais (FAZAL et al., 2020; XIE et al., 2019). No entanto, existem algumas desvantagens associadas ao TiO_2 , tais como, alta taxa de recombinação do orifício (lacuna) da banda de valência (h^+) e elétrons (\bar{e}), impedindo a geração de radicais, e grande dificuldade de removê-lo da solução após o término da reação, por ser um pó nanométrico, insolúvel em água e facilmente dispersável em meio aquoso (SILVESTRI et al., 2019a, 2020; ZHANG et al., 2017). A fim de contornar esses inconvenientes, estudos recentes têm imobilizado TiO_2 em alguns suportes, como biocarvão, carvão ativado, materiais magnéticos, argila, grafeno, zeólita, vidro, sílica, entre outros (FAZAL et al., 2020; KIM; KAN, 2016; ZHANG et al., 2017). Na Tabela 3 serão apresentados alguns trabalhos que utilizaram diferentes suportes para a imobilização do TiO_2 .

Tabela 3: Diferentes tipos de suportes utilizados para imobilização de TiO_2 .

(continua)

Material	Poluente	Referência
Camadas de TiO_2 imobilizadas em substratos de vidro	Laranja de metila (corante)	(BOUARIOUA; ZERDAOUI, 2017)
Polipirrol- TiO_2	4-clorofenol (pesticida) e diclofenaco (fármaco)	(SILVESTRI et al., 2020)
TiO_2 suportado em discos de	Vermelho reativo 141 (corante)	(SILVESTRI et

argila vermelha		al., 2018)
TiO ₂ suportado em polímeros	Revisão de fotocatalisadores de TiO ₂ suportados em polímeros	(SINGH; MAHALINGAM; SINGH, 2013)
TiO ₂ -zeolita	Diclofenaco (fármaco)	(SALAEH et al., 2016)
ZnO e TiO ₂ suportados por perlita	Inativação fotocatalítica de microrganismos	(VALDEZ-CASTILLO; SAUCEDO-LUCERO; ARRIAGA, 2019)
TiO ₂ suportado em areia	Fenol	(ABDEL-MAKSOD; IMAM; RAMADAN, 2018)
TiO ₂ suportado em malha de aço inoxidável	Azul de metileno (corante)	(GRAO et al., 2020)
TiO ₂ /cimento	Rodamina B, azul de metileno e laranja de metileno (corantes)	(FENG et al., 2019)
Papel-TiO ₂	laranjado de metila (corante)	(SBOUI et al., 2018)(SILVESTRI et al., 2015)

Fonte: Próprio autor.

Entre os vários exemplos de suporte para o TiO₂, o biocarvão, material rico em carbono, merece uma atenção especial devido ao seu baixo custo, uma vez que pode ser obtido através de resíduos de biomassa, facilitando o gerenciamento sustentável de resíduos e por apresentar características de semicondutor (DISSANAYAKE et al., 2020; LU et al., 2019). Sabe-se que, trabalhos que abordam a imobilização de TiO₂ em biocarvão de resíduo de café e seu desempenho fotocatalítico para degradação de diclofenaco, ainda não foram relatados na literatura.

2.6. BIOCHAR

O biocarvão (*biochar*) é um material sólido, rico em carbono, produzido principalmente por processos de conversão termoquímica de biomassa sob condições limitadas de oxigênio e a temperaturas moderadas, geralmente entre 300 e 700 °C (AMOAHA-ANTWI et al., 2020; DISSANAYAKE et al., 2020; MATUSTÍK; HNÁTKOVÁ; KOCÍ, 2020).

As propriedades do biocarvão produzido são amplamente afetadas pelo tipo de matéria-prima (biomassa), pelo método de produção (pirólise - lenta ou rápida, hidrotérmico, gaseificação ou torrefação), temperatura e tempo de duração (AMOAHA-ANTWI et al., 2020; MATUSTÍK; HNÁTKOVÁ; KOCÍ, 2020; SUN et al., 2020).

Uma ampla gama de resíduos orgânicos (biomassa) pode ser utilizada como matéria-prima para a produção de biocarvão, tais como, resíduo de madeira, esterco animal, lodo de esgoto, resíduos de alimentos, resíduos sólidos municipais, cascas de amendoim, casca de arroz, palha de algodão, resíduos de jardim (folhas e grama) entre outros (DISSANAYAKE et al., 2020; LI et al., 2020; LIU et al., 2020; MATUSTÍK; HNÁTKOVÁ; KOCÍ, 2020; PAN et al., 2019), desta forma, o biocarvão tem atraído atenção considerável, por ser uma alternativa ecológica e de baixo custo (XIANG et al., 2020).

O biocarvão é caracterizado por ter estrutura porosa, grande área superficial específica, abundantes componentes minerais e grupos funcionais de superfície (LI et al., 2020; SHAN et al., 2020). Além disso, o biocarvão apresenta alta estabilidade e características de semicondutores, o que pode torná-lo um excelente suporte para o TiO₂ (LU et al., 2019). Outra vantagem da utilização do biocarvão para a formação de compósitos é que pode ser separado por centrifugação e a superfície do biocarvão é fácil de ser modificada, o que fornece a viabilidade para fixar o TiO₂ (ZHANG et al., 2017).

Segundo Lu et al. (2019) e Shan et al. (2020), quando o TiO₂ é imobilizado em substratos de biocarvão (carbono), a fim de se obter novos compósitos com melhores propriedades, os efeitos sinérgicos podem melhorar a eficiência fotocatalítica do TiO₂. Isso ocorre porque o biocarvão, um aceitador de elétrons, pode transferir cargas sob irradiação visível e/ou ultravioleta, que, por sua vez, promove a separação de e^- e h^+ , levando ao aumento de espécies reativas de oxigênio e, conseqüentemente, a melhora na eficiência de degradação fotocatalítica (LU et al., 2019; SHAN et al., 2020).

Shi et al. (2012) avaliaram a degradação catalítica do corante rodamina B utilizando um compósito a base de grafeno (carbono) e TiO_2 . O catalisador preparado apresentou elevada eficiência fotocatalítica na degradação do corante, sendo cerca de 6 vezes maior quando comparada ao TiO_2 puro, a qual foi explicada pelo significativo aumento no tempo de vida do par \bar{e}/h^+ , uma vez que o grafeno é um aceitador de elétron e dificulta a recombinação de cargas (SHI et al., 2012).

Lu et al. (2019) avaliaram a degradação do corante laranja de metila utilizando compósitos a base de biochar de casca de nozes e TiO_2 e obtiveram eficiências de degradação de até 96,88%, indicando que a adição adequada de biochar pode melhorar o processo fotocatalítico devido ao efeito sinérgico do biochar com o TiO_2 .

Silvestri et al. (2019a, 2019b) estudaram a degradação do corante acid Orange 7 usando um compósito a base de biochar de *Salvinia molesta* e TiO_2 , e azul de metileno usando TiO_2 suportado em biochar de MDF, respectivamente. As eficiências de degradação foram de 90% e 77% em 180 min. Ambos os compósitos evidenciaram que a presença do biochar promove a atividade fotocatalítica do corante quando comparado ao TiO_2 sem suporte (SILVESTRI et al., 2019a, 2019b).

2.7. BORRA DE CAFÉ

O café, cultivado em mais de 80 países, é uma das bebidas mais populares e mais consumidas de todo o mundo. É preparada a partir de grãos torrados após um processo de extração com água quente (CAMPOS-VEGA et al., 2015; CERVERA-MATA et al., 2020; ZHANG et al., 2020b). O café é um dos produtos agrícolas mais abundantes, sendo considerado a segunda mercadoria mais valiosa do mundo, perdendo apenas para o petróleo e seus derivados (KIM et al., 2014; KOVALCIK; OBRUCA; MAROVA, 2018; KTORI; KAMATEROU; ZABANIOTOU, 2018). De acordo com uma estimativa publicada pela Organização Internacional do Café (ICO), o consumo global de café excedeu 9,3 bilhões de kg em 2016 (ZHANG et al., 2020b). Brasil, Vietnã, Colômbia, Indonésia, Etiópia, Índia e Honduras são os principais produtores de grãos de café (KARMEE, 2018). Segundo dados da ICO cerca de 80% do café produzido globalmente vem de dez países, sendo que somente o Brasil produz 2.859.502 toneladas de café a cada ano e é um dos principais países exportadores de café (KARMEE, 2018).

Consequentemente, tanto a transformação dos grãos de café em “pó para a xícara” quanto o consumo de café contribuem para a geração de uma grande quantidade de resíduos, especialmente a borra após o uso como bebida (KARMEE, 2018; KIM et al., 2014; NGUYEN et al., 2019). Segundo Murthy e Naidu (2012), a partir de uma tonelada de café verde são produzidos cerca de 650 kg de borra de café (MURTHY; NAIDU, 2012). Além disso, durante a preparação de 1 kg de café solúvel, são obtidos aproximadamente 2 kg de borra de café (KARMEE, 2018; ZHANG et al., 2020b). Desta forma, não há demanda de mercado correspondente para os grãos de café usados atualmente, e isso gera problemas de descarte. A maioria dos grãos de café usados são simplesmente depositados em aterros e incinerados, resultando em desperdício de recursos e poluição ambiental (ZHANG et al., 2020b).

No entanto, a borra de café representa um recurso potencial, uma vez que contém grandes quantidades de compostos orgânicos (por exemplo, ácidos graxos, celulose, hemicelulose, lignina, proteína e outros polissacarídeos), que podem ser explorados como fonte de produtos de valor agregado (CAMPOS-VEGA et al., 2015; CERVERA-MATA et al., 2020; ZHANG et al., 2020b). Assim, a borra de café têm sido investigada para a produção de biodiesel e bio-óleo, como fonte de açúcares, condicionador de solo, fertilizante orgânico, precursor na produção de carvão ativado, entre outros (CAMPOS-VEGA et al., 2015; TSAI; LIU; HSIEH, 2012; ZHANG et al., 2020b). Outra aplicação da borra de café é como biocarvão, material carbonáceo utilizado para remover muitos contaminantes, como antibióticos, metais pesados e corantes, devido à riqueza de grupos funcionais de superfície e a sua estrutura porosa (ZHANG et al., 2020b).

Nesse contexto, a utilização da borra de café para a fabricação de biocarvão é uma alternativa promissora e sustentável. Através da fabricação do biocarvão é possível promover a valorização da borra de café, dando uma nova utilidade para este resíduo, a fim de reduzir o montante de borra de café (resíduo) a ser descartado no meio ambiente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e discussões obtidos nesse estudo serão apresentados na forma de artigo. O artigo intitulado “Conversion of spent coffee grounds to biochar as promising TiO₂ support for effective degradation of diclofenac in water” foi enviado à revista *Applied Organometallic Chemistry* (ISSN: 1099-0739) com fator de impacto 3.140, aceito no dia 25 de Agosto de 2020 e publicado online no dia 21 de Setembro de 2020 sob DOI: 10.1002/aoc.6001.

3.1. ARTIGO

Conversion of spent coffee grounds to biochar as promising TiO₂ support for effective degradation of diclofenac in water

Joseane Sarmiento Lazarotto^a, Vitória de Lima Brombilla^a, Siara Silvestri^{b*}, Edson Luiz Foletto^{a,b}

^a Graduate Program in Chemical Engineering, Federal University of Santa Maria, Av. Roraima, 1000 – 9B, 97105-900 Santa Maria, RS, Brazil.

^b Graduate Program in Environmental Engineering, Federal University of Santa Maria, Av. Roraima, 1000 – 7, 97105–900 Santa Maria, RS, Brazil.

*Corresponding author: Environmental Engineering Department, Federal University of Santa Maria–UFSM, 1000, Roraima Avenue, 97105–900 Santa Maria, RS, Brazil.

Email: siarasilvestri@mail.ufsm.br or siarasilvestri@gmail.com

Abstract

A novel composite, biochar derived from spent coffee grounds with immobilized TiO₂ (biochar-TiO₂) was prepared, characterized, and applied as an alternative, effective and sustainable photocatalyst for degrading diclofenac from aqueous solution. Composites with different mass ratio between TiO₂ and biochar were prepared by mechanical mixing and subsequent pyrolysis in an inert atmosphere of N₂ at 650 °C. The sample with biochar-TiO₂ ratio of 1:1 presented a degradation efficiency of 90% at just 120 min versus 40% for TiO₂ used as reference. This fact is associated with a set of intrinsic characteristics obtained during the formation of the composite, such as superior pore size, avoid the recombination of the \bar{e}/h^+ pair, band gap reduction and promotion of reactive oxygen species due to phenolic groups present on the biochar surface. The dominant reactive species involved during the photocatalytic degradation of diclofenac were h^+ and $\cdot\text{OH}$. The diclofenac degradation pathways were determined based on the identification of intermediates and NPOC analysis. The novel biochar-TiO₂ composite prepared in this work showed high physical-chemical stability and efficiency over five consecutive cycles of reuse, proving to be a highly promising photocatalyst for degrading diclofenac in water.

Keywords: Spent coffee grounds. Biochar. TiO₂. Composite. Photocatalysis. Diclofenac.

1. Introduction

In the last decades, treatment of wastewater contaminated by micropollutants has been extensively investigated, since these species can cause adverse effects to the environment and human health [1,2]. With the advancement of pharmaceutical industries, and growing consumption of pharmaceuticals, wastewaters contaminated with pharmaceuticals reach the environment through industrial and domestic wastewater, hospital and veterinary waste, leachate from landfills, and other sources of disposal [1–3].

Diclofenac (DCF) is an analgesic, anti-inflammatory non-steroidal, anti-rheumatic and anti-arthritic pharmaceutical, widely used (approximately 940 tons per year) and classified as ecotoxic by the European Union [1]. Toxicity studies have revealed that DCF can cause harmful effects on the liver, kidneys and muscles of aquatic organisms [4,5]. Moreover, chronic exposure to DCF can also cause kidney and gastrointestinal damage, in addition to hemodynamic changes and thyroid tumors in humans [4,6]. Conventional wastewater treatment systems are not able to completely eliminate DCF from water, due to its high solubility and low biodegradability, thus representing a potential risk for aquatic organisms and public health [4,7]. Therefore, it is necessary to search for efficient and ecological technologies for the degradation of this contaminant.

Heterogeneous photocatalysis is an advanced oxidative process (AOP) capable of degrading emerging contaminants [8]. AOPs are based on the generation of highly oxidative reactive oxygen species, capable of promoting the degradation of various organic compounds, through the use of semiconductor materials that are activated by irradiation in the ultraviolet and visible bands [1,8]. TiO_2 is one of the most widely used semiconductors (photocatalysts) in this process, due to its high photocatalytic activity, ability to generate hydroxyl and superoxide radicals, and good chemical stability, in addition to low environmental side effects [9–11]. However, one of the main limitations for its use is related to the great difficulty in removing it from the solution after the reaction, as it is a nanometer-size powder, insoluble and easily dispersible in aqueous medium [8,12]. In order to circumvent this inconvenience, recent studies are using supports for TiO_2 , such as glass [13–16], polymers [12,17,18], paper [19–21] and ceramic and clay [22–24].

Among various types of TiO_2 supports, the biochar, a material obtained through

biomass pyrolysis under limited oxygen conditions, deserves special attention due to its low cost, since it can be produced using a range of raw materials, such as sugarcane bagasse [25,26], nutshells [27], coconut [28], peanut shells [29,30], cotton straw [31] and water hyacinth [29]. The use of carbon-based residues can generate materials with porous properties, in addition to abundant mineral components and functional surface groups, factors that contribute to the TiO₂ photocatalytic efficiency [8–10,32].

Coffee is one of the most abundant and important agricultural products around the world. Consequently, both coffee production and consumption contribute to the generation of a large amount of waste, especially the coffee grounds used to prepare the drink [33,34]. From 1 ton of green coffee, about 650 kg of spent coffee grounds are produced, moreover during the preparation of 1 kg of soluble coffee, approximately 2 kg of spent coffee grounds are generated [33,35,36]. In this context, the utilization of spent coffee grounds for the manufacture of biochar, besides being economically viable, is a sustainable alternative. Through the manufacture of biochar, it is possible to promote the recovery of spent coffee grounds, giving a sustainable application to this residue, in order to reduce the amount to be discarded in the environment. Furthermore, as far as we know, works addressing the immobilization of TiO₂ on biochar derived from spent coffee grounds and its photocatalytic performance for the degradation of DCF in water have not yet been reported.

When nanometric oxides are supported in biochar, a composite is generated, with hybrid characteristics and differentiated precursor materials. Following this line, in this work, we focus on the photocatalytic efficiency of composites produced from sustainable application to support different amounts of TiO₂ in coffee residues through an easy and simple preparation, evaluated by the DCF degradation.

2. Experimental

2.1. Obtaining biomass

Residue derived from coffee grounds was obtained after the treatment of coffee powder with hot water for the beverage preparation. Then, the spent coffee ground (residue) was collected and dried in an oven at 100 °C for 24 h, transforming into biomass.

2.1.1. Composites formation

To obtain the composites, 12.1 g of biomass were mixed with 3 g of TiO₂ (Vetec 99.5 % purity) via manual mechanical mixing, using dry grinding in a porcelain mortar, until complete homogenization (~15 min), forming composite A. Composite B was prepared by the same procedure used for composite A, yet 1.5 g of TiO₂ were used.

Both mixtures of composites A and B were pyrolyzed at 650 °C for 2 h, using a heating rate of 5 °C min⁻¹ in an inert atmosphere (N₂). During the process, the biomass was transformed into biochar impregnated with TiO₂. Composite A after pyrolysis it presented final ratio 1:1 biochar-TiO₂ (named **B1T1**), and the composite B, a final ratio 2:1 biochar-TiO₂ (**B2T1**). For comparative purposes, biochar (**BC**) and TiO₂ were evaluated separately.

2.2. Characterization of samples

X-ray diffraction analysis were performed using a Shimadzu XRD-6000 diffractometer, with Cu K α 1.5418 Å radiation, voltage of 30 kV and electric current 10 mA. Data were collected in the range of $2\theta = 15 - 80^\circ$ range, with step (2θ) of 0.03° and a measurement interval of 0.3 s per step.

The band gap energy (E_g) was determined via Tauc plot, from the diffuse reflectance spectra obtained in the UV-vis region, using a Shimadzu UV-2401 spectrophotometer. BaSO₄ was used as a reference. The Kubelka-Munk function (Eq. 1) was used to determine the E_g :

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (1)$$

where R is the reflectance. The energy of the band gap (E_g , eV) was obtained by extrapolating the rising part of the curve to the x -axis (λ_g , nm).

The specific surface area (BET - Brunauer, Emmett and Teller) and the pore size distribution (BJH - Barret, Joyner, and Halenda) of the composites were obtained from N₂ adsorption-desorption isotherm measurements at 77 K, performed with ASAP 2020, with relative pressure (P/P₀) ranging from 0 to 0.99. The samples were kept at 100 °C for 1 h under vacuum to eliminate any moisture present before starting the analysis.

The infrared Fourier transform spectra (FTIR) were obtained using a Vertex 70 spectrophotometer, in the range of 4500 to 400 cm^{-1} , with a resolution of 4 cm^{-1} and 128 scans. For these analysis, KBr tablets (99% KBr and 1% sample) were used.

Potentiometric titrations were performed to identify the functional groups present in BC surface [37,38]. An automatic titrator (Titrimo Plus 350, Metrohm) equipped with a combined glass and reference electrode (Ag/AgCl internal reference electrode) was used in the tests. The experimental suspensions were prepared with 0.025 g of BC and 1 mL of 0.1 mol L^{-1} KOH standard solution (carbon dioxide free). The ionic strength was kept constant with 40 mL of 0.1 mol L^{-1} KCl solution and the suspension was titrated with 0.1 mol L^{-1} HCl until $\text{pH} = 2.7$ in a thermostated cell at 25 °C. The inert atmosphere was maintained with argon at a pressure slightly above atmospheric pressure.

The composites morphologies were analyzed by scanning electron microscopy (SEM; VEGA3/TESCAN) after sputtering each sample with a thin layer of gold for 90 s. The SEM images were obtained at an acceleration voltage of 20 kV and at a working distance of 15 mm.

2.3. Photocatalytic efficiency

The photocatalytic activity of the B1T1 and B2T1 composites was assessed by DCF-Na (CAS number 15307-79-6, 2-[(2,6-Dichlorophenyl)amino]benzeneacetic acid sodium salt, Sigma-Aldrich, >98% purity) photodegradation. The tests were conducted in a glass reactor (6 cm in diameter and 15 cm high). A mercury vapor lamp (125 W, Avant) was used as a source of ultraviolet irradiation, $\lambda < 400$ nm, coated by a quartz tube immersed into DCF solution. The entire system was kept under magnetic stirring and cooling, at a constant temperature of 20 °C and with the DCF solution at native pH (6.15). The experimental set-up is shown in Fig. S1. The average intensity of irradiation inside the reactor was measured by a radiometer (Instrutherm MRU-201), being around 2000 mW cm^{-2} .

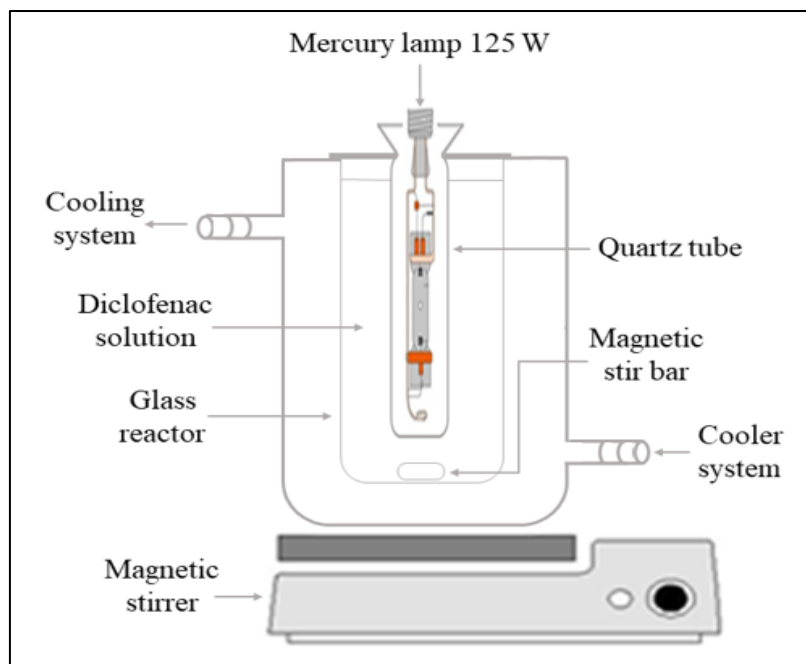


Figure Supplementary 1: Experimental set-up for the DCF photodegradation.

Before starting the photocatalytic tests, 0.2 g of composite were added to 200 mL of aqueous DCF solution (20 mg L^{-1}) under magnetic stirring for 60 min to establish the physical-chemical balance of adsorption. Afterwards, the irradiation source was activated and the photocatalytic tests started. Aliquots (3 mL) were withdrawn periodically to each 15 min and centrifuged to remove the photocatalyst. Absorbance was measured using a spectrophotometer (Bel Photonics -1105), at $\lambda_{\text{max}} = 276 \text{ nm}$. The degradation efficiency (%) of the DCF was calculated according to Eq. 2:

$$\text{Degradation efficiency (\%)} = [(A_o - A_f) / A_o] \times 100 \quad (2)$$

where A_o and A_f are the initial and final absorbance of DCF after exposure to UV irradiation. For comparative purposes, 0.1 g of TiO_2 were used for the catalytic tests, since this amount is proportional to that contained in the BIT1 composite.

The sample that showed the best results in the photocatalytic test was subjected to reuse tests under the same experimental conditions. After the end of each test, the composite was collected, washed several times with distilled water, filtered and dried in an oven for approximately $70 \text{ }^\circ\text{C}$ for 1 h, for subsequently reuse.

In order to investigate the radical species that are responsible for DCF degradation during photocatalytic tests, experiments were carried out in the presence of

radical scavengers: p-benzoquinone (BQ to $O_2^{\cdot-}$, Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$ purity), tetraacetic ethylenediamine (EDTA to h^+ , Dinâmica, 99% purity) and isopropyl alcohol (IPA to $\cdot OH$, Sigma-Aldrich, 99.5% purity). A quantity of 10^{-4} mol of each trap was added to each 200 mL of DCF solution (20 mg L^{-1}) with 0.2 g composite. The collected aliquots were centrifuged and analyzed by UV-vis spectrometer. The aliquots corresponding to 0, 60 and 120 min of reaction were analyzed in the electrospray ionization mass spectrometer (ESI-MS) (Agilent Technologies Triple Quadrupole 6460-LC / MS-MS), according to the methodology presented elsewhere [38], in order to evaluate the fragmentation of the DCF molecule by the composite during the photocatalytic process.

The mineralization efficiency of the process was measured by a TOC analyzer (TOC-L_{CPH/CPN} Shimadzu). The concentration of non-purgeable organic carbon (NPOC) in DCF solution was measured using the oxidative combustion method with a non-dispersive infrared detection (NDIR). Measurements were performed with 50 μL volumes with 3 out of 5 injections.

3. Results and discussion

3.1. Composite characterization

FT-IR analysis (Fig. 1) was performed to identify the functional groups present on the surface of the samples. In composites, it is possible to identify the stretches at 680 and 490 cm^{-1} , which are attributed to the O-Ti-O bonds of anatase phase [8]. Peak at $\sim 1634 \text{ cm}^{-1}$ is related to the C=C atoms presents on BC [39]. In all carbon-based samples (composites and BC), vibrations between 3475 and 3450 cm^{-1} have been identified, which can be attributed to vibrations of O-H bonds from phenolic, hydroxyl, carboxyl groups [8].

The titration curve of the BC derived from coffee residue is shown in Fig. S2, and has a buffer corresponding to $\text{pK}_a = 10.42$, due to the presence of phenolic groups [37,38], as identified via FTIR analysis (Fig. 1). The amount of mmols of these groups, grouped at $\text{pK}_a = 10.42$, is 2.38 mmol per gram of BC.

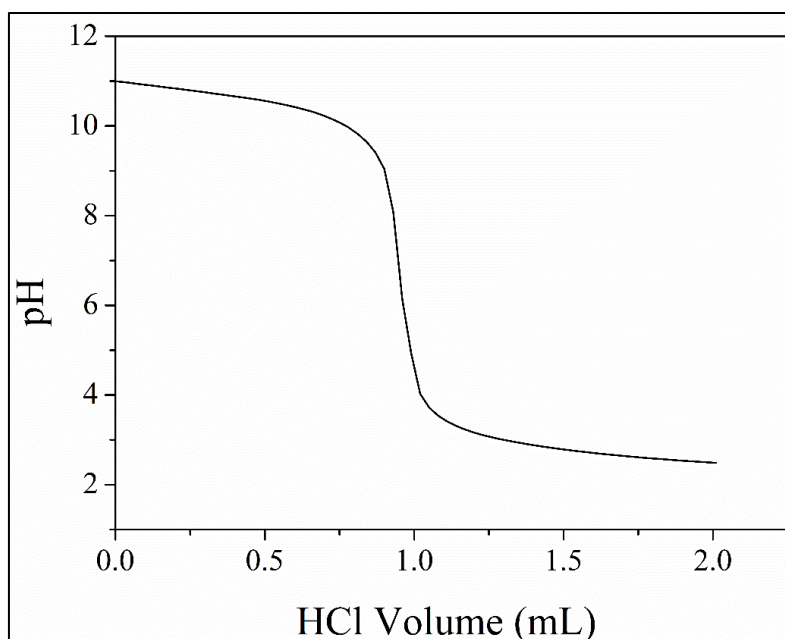


Figure Supplementary 2: Potentiometric titration curve for BC sample.

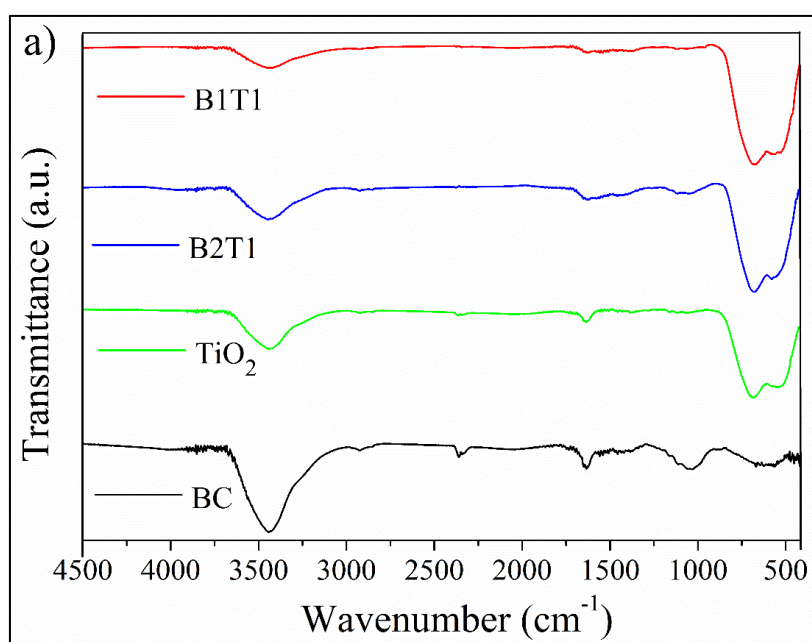


Figure 1: FT-IR of BC, TiO₂, B2T1 and B1T1 samples.

The XRD diffractograms of the samples (B1T1, B2T1, TiO₂ and BC) are illustrated in Fig. 2. The BC sample shows a typical diffractogram for amorphous matter [10]. The TiO₂ sample shows a prominent 2θ peak at 25.34° (101), characteristic of anatase crystal, together with other peaks that appear at 38.45° , 47.74° , 54.8° , 56° , 62° , corresponding to (112), (200), (211), (105) and (213) planes. These peaks can also be

seen in B1T1 and B2T1 composites, due to the TiO_2 presence [40,41]. Among the existing crystalline structures of TiO_2 (anatase, brookite, and rutile), the anatase phase has the highest catalytic activity, due to the oxygen vacancy of the anatase crystal being greater than that of brookite and rutile crystals [10].

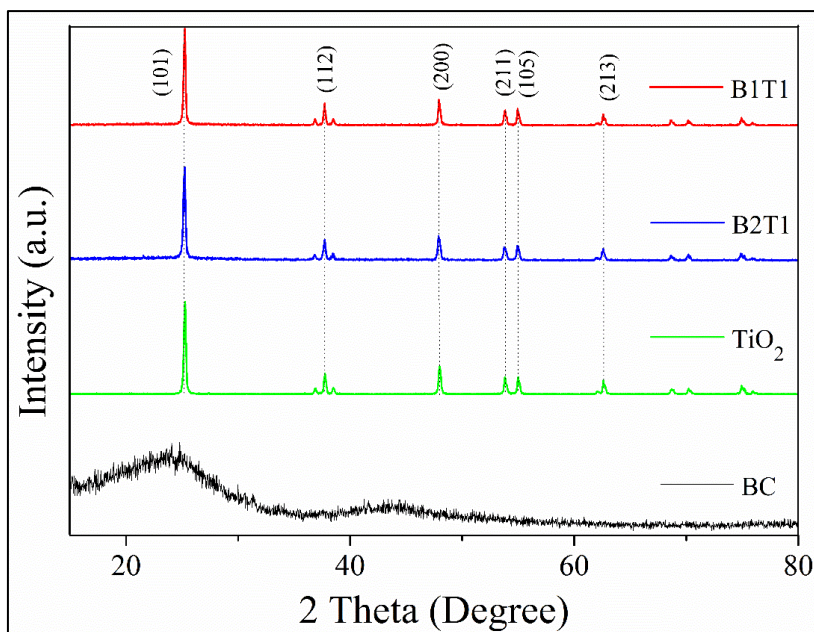


Figure 2: XDR of BC, TiO_2 , B2T1 and B1T1 samples.

The surface morphology of the composites was evaluated by scanning electron microscopy (SEM). From Fig. 3, a homogeneous surface can be observed for BC sample, while TiO_2 is presented as agglomerated nanoparticles. Meantime, the B2T1 and B1T1 composites present a hybrid morphology between the two precursors, and it is possible to observe the TiO_2 nanoparticles adhered on the BC surface, corroborating the results of other research [8,38].

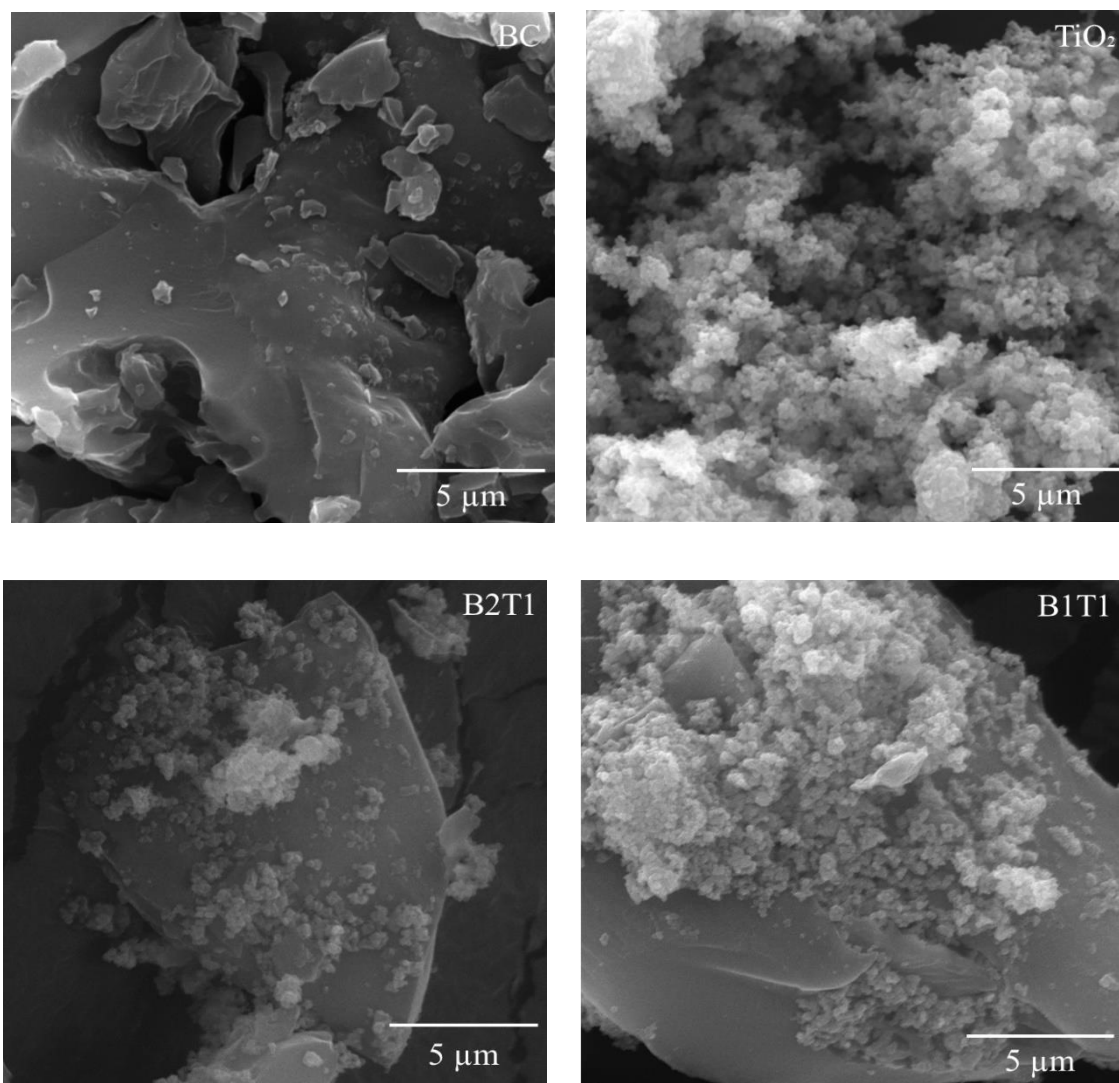


Figure 3: SEM micrographs of BC, TiO₂, B2T1 and B1T1 samples.

As shown in the elemental mapping images obtained by the Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) (Fig. S3), the main characteristic elements present in the composites were C, O and Ti, since they are constituted by carbonaceous material and TiO₂. From EDS analysis (Fig. S3), it can also be seen that the composite B1T1 presents a higher percentage of TiO₂ in relation to B2T1, which was already expected. In addition, a distribution more homogeneous of TiO₂ can be seen in the image of B1T1 composite.

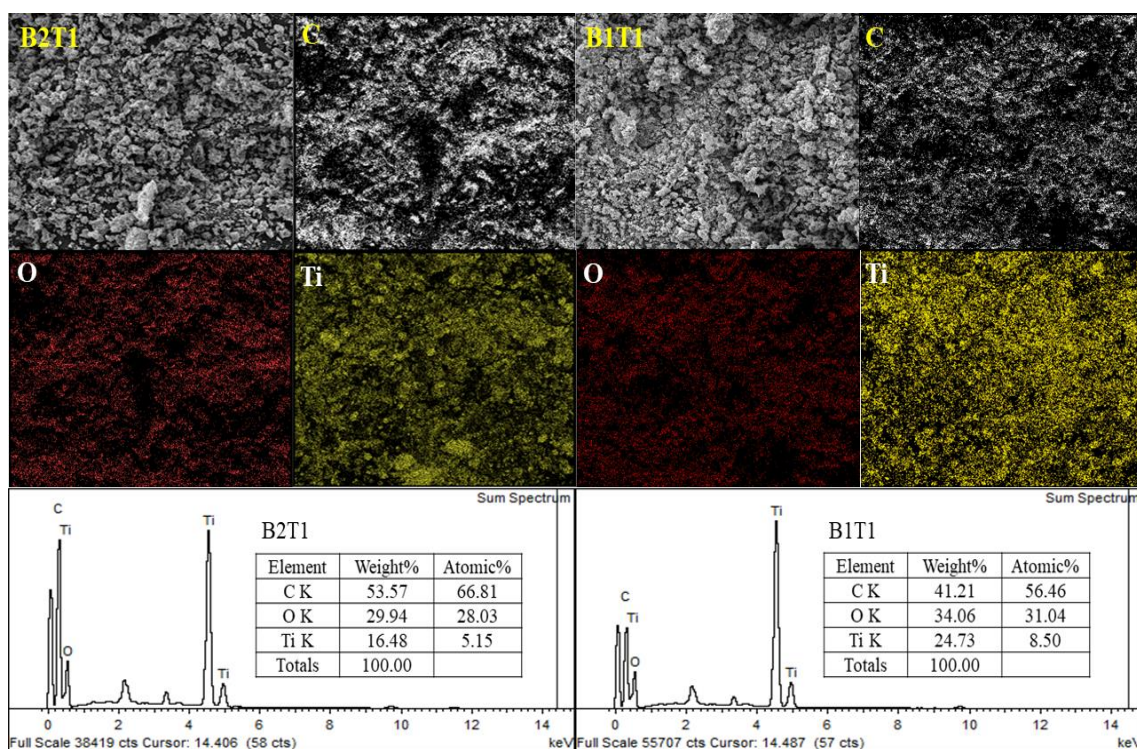


Figure Supplementary 3: Elemental mapping images of B2T1 and B1T1 composites, and Energy dispersive X-ray (EDS) analysis.

The band gap energy values (E_g) of composites, TiO_2 and BC were determined using the Kubelka-Munk function [42], and are shown in Fig. S4. The band gap (E_g) of B1T1 and B2T1 composites were determined to be around 1.75 eV, which is smaller than common semi-conductor material TiO_2 (3.37 eV). Similar results were obtained by Chen and collaborators [43] for the biochar/ ZnFe_2O_4 composite. This observation confirms that the combination of TiO_2 with carbonaceous nanomaterials can result in the reduction of the band gap, as expressed by Cui and collaborators [44]. The reduction of the band gap energy can occur through a Ti-O-C bonding bridge [45,46] and/or the carbonaceous materials can act as photosensitizers and charges receiver to narrow the band gap when combined with other semiconductors [38,47]. However, the photocatalytic efficiency can be dependent on several characteristics, and among them, the E_g value.

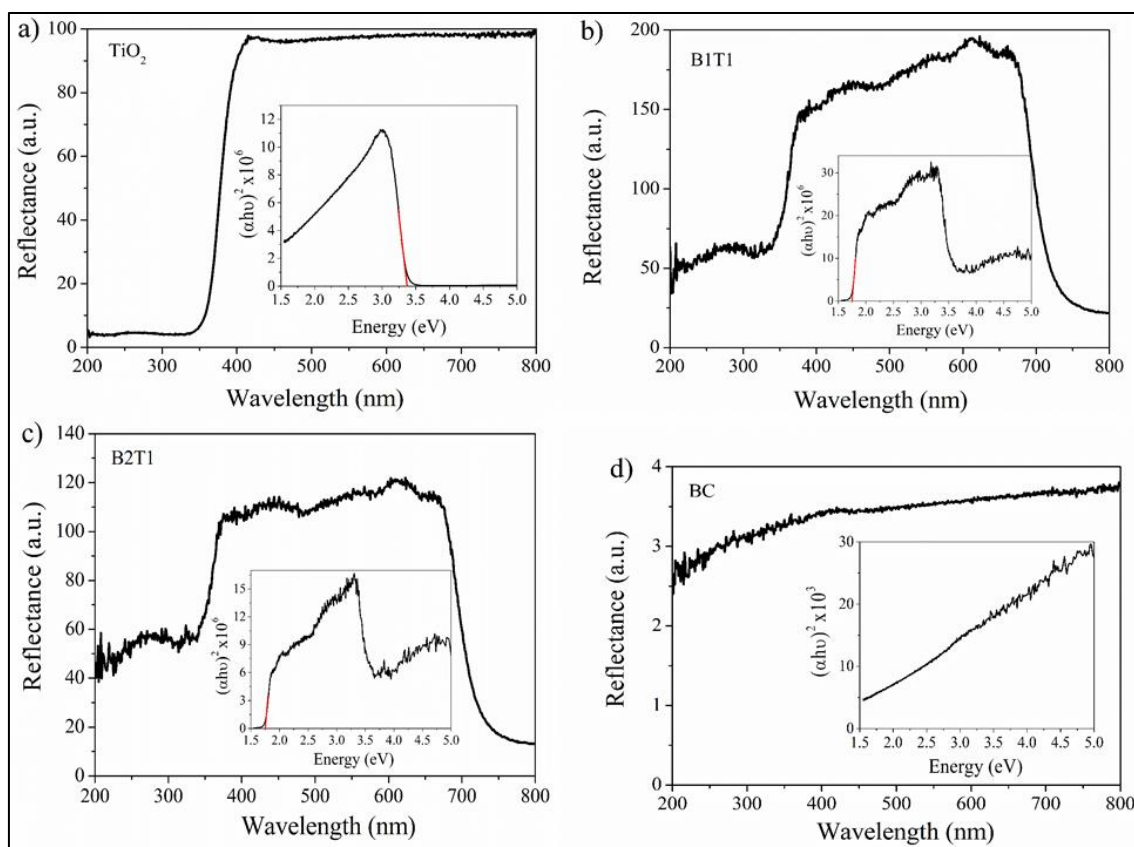


Figure Supplementary 4: Average of Diffuse reflectance and Tauc plot to TiO₂ (a), B1T1 (b), B2T1 (c) and BC (d), respectively.

Analysis of the surface areas, as well as the size and volume pore of composites and BC were performed, and the respective results are displayed in Table 1. The composites showed specific surface area intermediate between the BC (10.2 m² g⁻¹) and TiO₂ (52.16 m² g⁻¹), as expected for composites [38]. The pore size of the composites showed an inverse relation with the band gap energy, with a smaller pore size being associated with a larger band gap. This inverse relationship is typical of carbon effects present in biochar used as support and it has been found that the band gap shifts to a lower wavelength (or higher energy) with decreasing pore size [38]. This relationship can also be applied to specific surface area.

Table 1: Physical characteristics of BC, TiO₂, B2T1 and B1T1 samples.

Sample	Specific surface area (m ² g ⁻¹)	Pore volume (cm ³ g ⁻¹)	Pore size (nm)
BC	10.20	0.0170	62.05
TiO ₂	52.16	0.3379	0.320

B2T1	19.70	0.1664	22.82
B1T1	28.72	0.2045	25.24

3.2. Photodegradation efficiency

The photocatalytic activities for all samples as well as reusability tests of B1T1 composite were evaluated for DCF degradation, whose results are shown in Fig 4. There was no difference in the absorbance of the aliquots during this period, indicating that there was no adsorption of DCF on the composites. The photolysis test (Fig. 4 a-red line) was conducted only with the DCF solution and UV irradiation, in the absence of any catalyst, which was very low in relation to the degradation observed in the presence of the catalyst samples. From the photocatalytic tests, it can be seen that the BC (Fig.4a-black line) presented minimal activity, which may be due to the generation of reactive oxygen species by the oxygenated functional groups present on the surface.

The B1T1 composite confirmed that the use of biochar as TiO_2 support is an efficient alternative, as it presented a degradation efficiency of 90% in 120 min (Fig. 4a-green line), while TiO_2 showed degradation efficiency around 40% (Fig. 4a- blue line). However, the B2T1 composite (Fig. 4a- pink line) showed higher photocatalytic activity than TiO_2 , even with a lower amount of TiO_2 in the composite sample. This is related to the fact that 0.2 g of B1T1 sample contains 0.1 g of TiO_2 , while B2T1 sample contains 0.06 g of TiO_2 . Thus, it is clear that the presence of biochar in the composite caused an increase in the DCF degradation capacity. In other words, when the biochar is combined with TiO_2 , the photocatalytic activity is greatly improved, due to the presence of phenolic groups that contributes to the transfer of electrons. The different Fermi levels of the biochar and TiO_2 generate a strong heterojunction electric field at the interfaces. The interfacial electric field promotes the rapid transfer of photogenerated electrons to the BC surface and therefore extends the useful life of the \bar{e}/h^+ photogenerated pairs [48,49].

The recombination process may be avoided by presence of carbon of biochar, as explained by Colmenares and collaborators [50], where carbon acts as an electron supplier, moving electrons away from the \bar{e}/h^+ pairs on/in TiO_2 , avoiding the recombination process by increasing the efficiency of charge separation in TiO_2 ; TiO_2 activation and meanwhile the activation of an electron-conductive phase (such as

carbon) which activates O_2 to O^- ions. Thus, the presence of the biochar in composite collaborate in the process photocatalytic, in addition to providing support for TiO_2 .

The photocatalyst stability is an important aspect in photocatalytic processes, especially for industrial uses. Therefore, the stability and reuse performance of the B1T1 photocatalyst was evaluated. The efficiency in reuse cycles of the B1T1 composite was evaluated using the same reaction conditions previously mentioned, 200 mL of the DCF solution (20 mg L^{-1}), native pH (6.15) and 1 g L^{-1} of B1T1 at 120 min of reaction. The B1T1 composite proved to be efficient in the degradation of DCF for five consecutive cycles, with efficiency above 80% at the end of the fifth cycle (Fig. 4b).

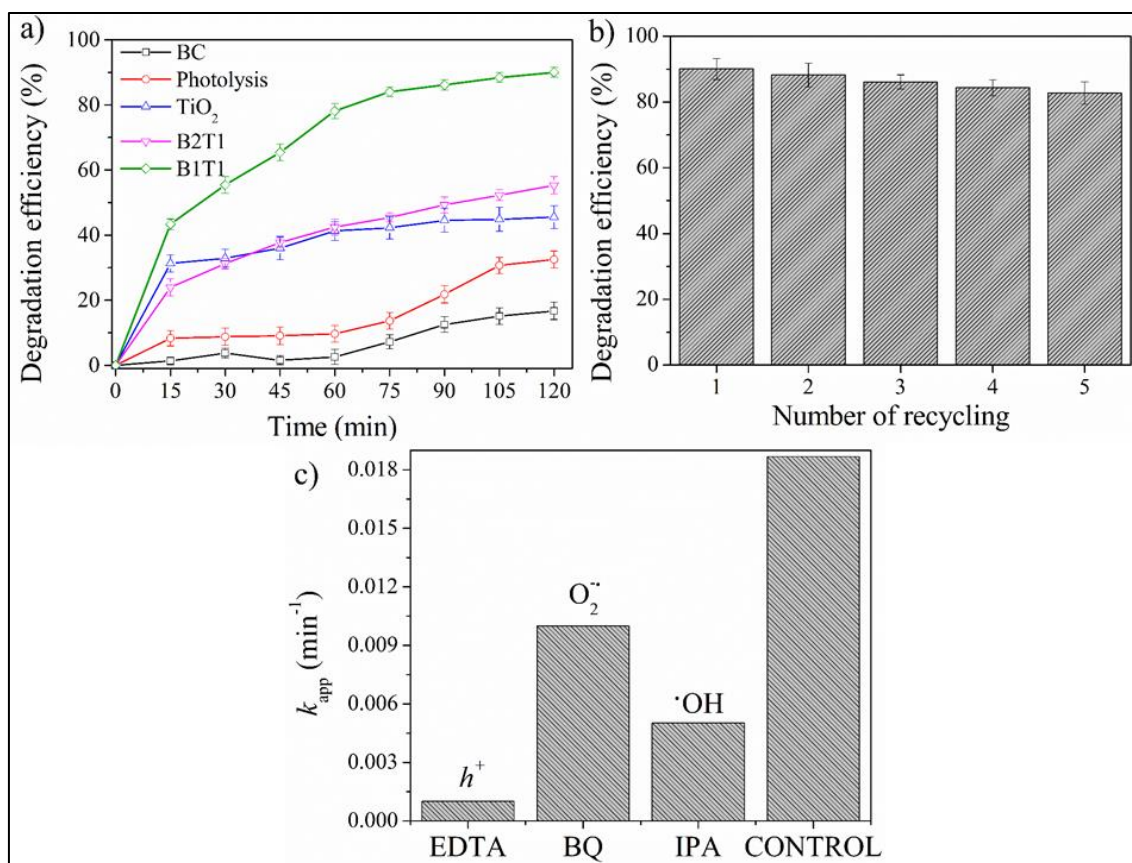


Figure 4: a) Degradation efficiency of DCF (%) by BC, TiO_2 , B1T1, B2T1 and photolysis; b) Reusability tests of composite B1T1; c) Kinetic effect of the radical scavenger on DCF degradation using the B1T1 composite.

XRD (Fig. S5a) and FT-IR (Fig. S5b) analysis of the recycled B1T1 composite were performed to verify the stability of the material after 5 recycles. The results indicated that there was no significant change in XRD peaks and functional groups between the fresh and spent B1T1 composite. All peaks and initial functional groups were present in the spent composite, demonstrating high stability even after 5 recycles.

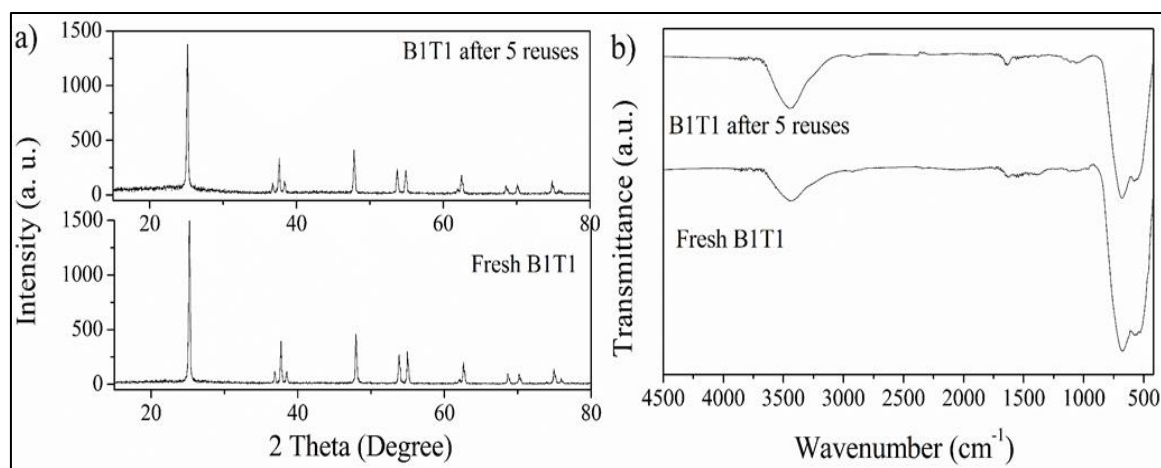


Figure Supplementary 5: a) XRD and b) FT-IR of B1T1 composite after recycling tests.

In order to investigate the reactive oxygen species generated by the B1T1 composite, tests with the IPA ($\cdot\text{OH}$), EDTA (h^+) e BQ ($\text{O}_2^{\cdot-}$) radical scavengers were performed. Following the same photocatalytic procedure, the degradation rate constants (k) for the pseudo-first order kinetic model were estimated from the plot of $\ln(C_0/C_t)$ versus irradiation time, whose values are displayed in Fig. 4c, where C_0 and C_t are the concentrations of DCF solution at initial time and any reaction time t , respectively.

As displayed in Fig. 4c, it is possible to observe that the k decreased significantly with the addition of scavengers compared to the control (solution without scavenger). The degradation rate was notably inhibited by the addition of IPA and especially EDTA, thus the DCF degradation occurs mainly in the presence of the radicals $\cdot\text{OH}$ and h^+ , respectively, and to a lesser extent, the radical $\text{O}_2^{\cdot-}$, captured by benzoquinone (BQ).

In order to find the optimum DCF degradation point, the influence of the main parameters, including composite dosage and DCF concentration, was studied. The pH is one of the main variables that affect the degradation of organic pollutants in photocatalytic processes [6]. However, DCF precipitates at pH values below 4, and the results can be confused with degradation, so it was decided not to vary the pH, performing the photocatalytic tests on the native pH of the solution (6.15) [51–53].

Fig. 5a indicates the effect of the B1T1 dosage on DCF degradation (20 mg L^{-1}). The quantity of 0.1 g of B1T1 resulted in an efficiency loss, however the increase of composite amount (0.4 g) showed a degradation efficiency similar to the efficiency presented with 0.2 g of B1T1 (Fig. 5a). This fact may be related to an excess of

composite, making it difficult to diffract UV-rays in the solution, thus decreasing the degradation efficiency. Furthermore, the excessive amount of B1T1 suspended in the sample can incite the phenomenon of light scattering, thus resulting in a reduction in the photocatalytic efficiency of the composite [5]. Thus, it can be inferred that the amount of composite indicated for use is 0.2 g, since it shows better photocatalytic efficiency.

Fixing 0.2 g of B1T1, the variation in DCF concentration was evaluated (Fig. 5b). At 15 min the degradation efficiencies for both concentrations were similar. Despite that, the solutions with 20, 40 and 60 mg L⁻¹ DCF concentrations achieved 90, 50 and 48% of efficiency at 120 min, respectively. This may be related to the fact that a DCF high concentration can lead to the accumulation of molecules on the B1T1 surface. Consequently, this DCF excess prevents UV light from reaching TiO₂, thereby inhibiting the formation of hydroxyl radicals to an extent that affects its photocatalytic activity [5].

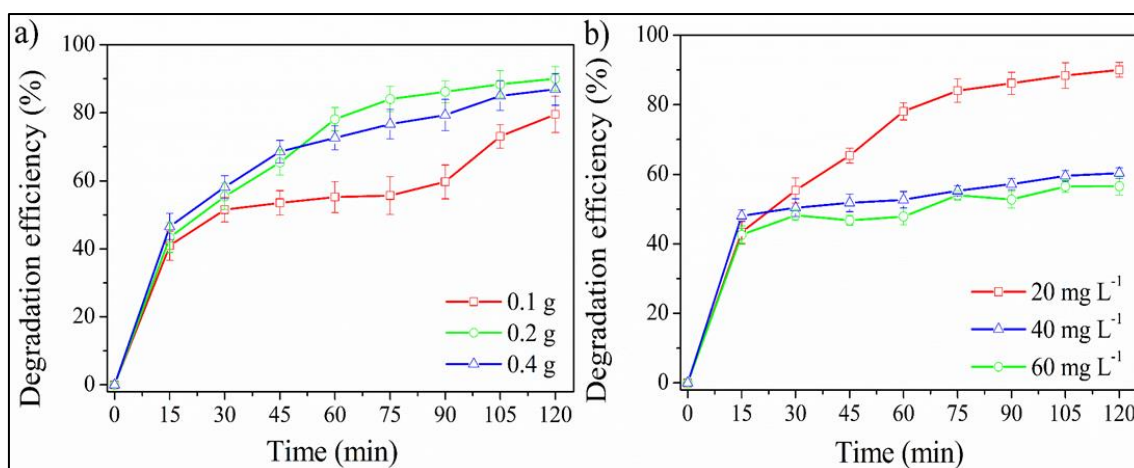


Figure 5: a) Variation of B1T1 dose in the DCF degradation (20 mg L⁻¹), and b) variation in DCF concentration using 0.2 g of B1T1.

By using mixed oxide catalysts (TiO₂-WO₃), a DCF degradation efficiency (10 mg L⁻¹) around 92% was obtained at 240 min of reaction, meantime, when the concentration of the solution increased (30 mg L⁻¹), the degradation efficiency decreased (60%) [5]. In another study [38], similar results were also found by using TiO₂ supported on MDF biochar to remove methylene blue, showing its best efficiency in the solution with a concentration of 10 mg L⁻¹ at 180 min of testing. However, when the methylene blue concentration was increased, the removal efficiency also decreased.

Based on 20 mg L⁻¹ DCF degradation by 0.2 g of B1T1, fragmentation analysis of the DCF molecule were performed during the reaction. NPOC (non-purgable organic carbon) showed a reduction from 9.203 mg L⁻¹ (0 min) to 2.100 mg L⁻¹ (120 min) (Fig. 6a), representing 77.18% of mineralization of the DCF molecule. This slower reduction in NPOC compared to degradation (~ 90%) indicates that some intermediate species were still in the solution [54].

Therefore, the intermediate organic species generated during the photocatalytic process were identified by liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS). Analyzing the peaks of the mass-to-charge ratio (*m/z*) by the chromatograms (Fig. 6b) as a function of the reaction time, a DCF degradation pathway was proposed (Fig. 6c). It is possible to observe that, at the first 60 min of exposure to UV irradiation, the photocatalytic activity was very high, generating a large amount of by-products from DCF molecule, such as photocycling, decarboxylation, and dehalogenation, establishing important pathways. Between 60 and 120 min, there was intense fragmentation of these by-products, mainly generating 1,3-dichlorobenzene (*m/z* 145.97). Other photocatalysis research involving the DCF molecule proposed routes with some similarity in the obtained by-products. The results obtained in the degradation of DCF from the compound prepared in this work show that the hole and hydroxyl radicals generated by B1T1 follow the same cleavage pathway for the DCF molecule shown by other searches [55–58].

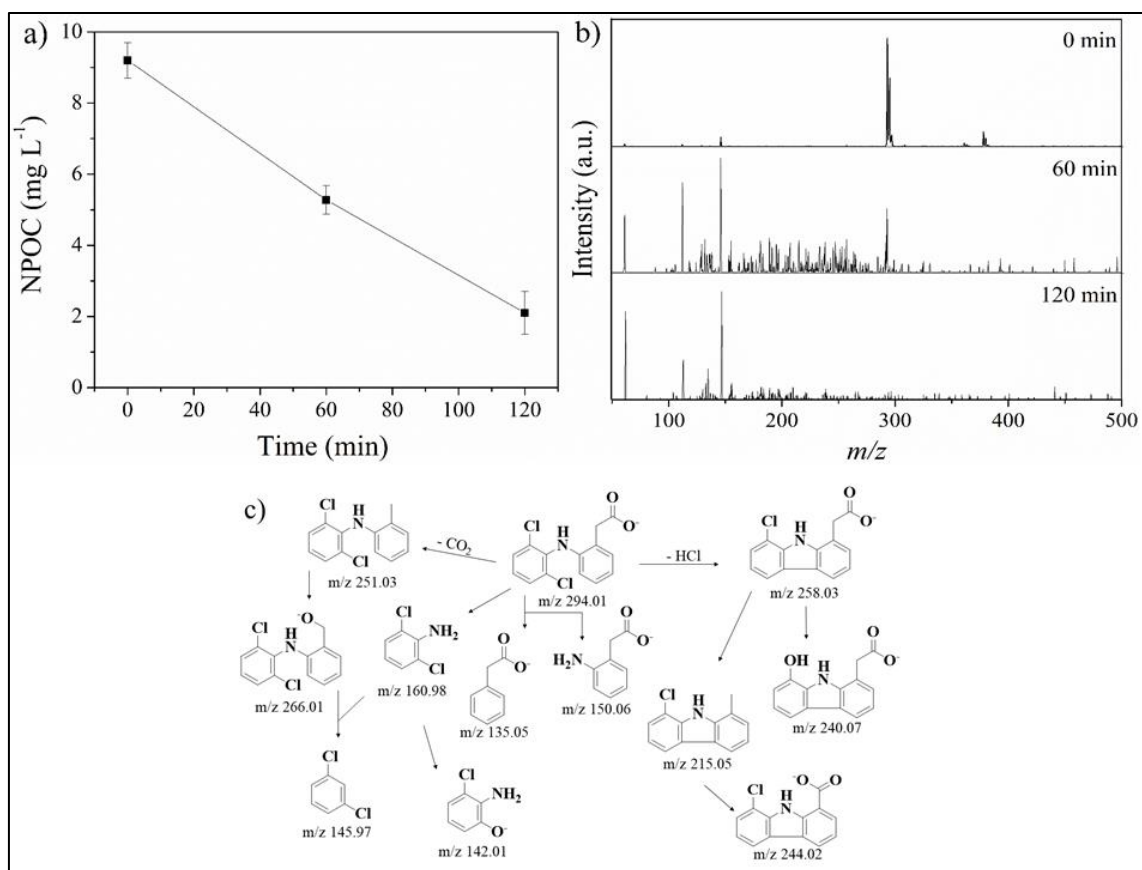


Figure 6: a) NPOC analysis and b) LC-MS / MS of the DCF (negative mode) initial (0 min) and after 60 and 120 min of photocatalysis with compound B1T1; c) Prospective pathways of photocatalytic degradation of DCF by composite B1T1.

The composites prepared in this work showed remarkable efficiency in the DCF degradation under UV irradiation, mainly when compared to other photocatalysts reported for removing DCF in aqueous solutions (Table 2). Some researchers reported in Table 2 presented degradation efficiency (%) close to that found in this work, meantime with a DCF solution concentration lower than that used here (20 mg L⁻¹) or lower irradiation intensity.

Table 2: Comparison of DCF degradation efficiencies among composites reported in literature.

Composites	DCF concentration (mg L ⁻¹)	Dosage (g L ⁻¹)	Light source	Efficiency (%)	Time (min)	Reference
TiO ₂ -WO ₃	25	0.6	Metal halide (400 W)	92	240	[5]
TiO ₂ - Pd	50	1	UV 15 W (x4)	72	120	[59]

TiO ₂ - Ag	50	1	UV 15 W (x4)	75	120	[59]
Activated carbon/TiO ₂	50	1.2	Sunlight (30W m ²)	85	180	[60]
TiO ₂ /hydrothermal carbon	10	1	UV (125 W)	93	300	[61]
Coffee biochar /TiO ₂	20	1	UV (125 W)	90	120	Present study

4. Conclusions

In this work, a new composite was produced from coffee grounds-derived biochar as a TiO₂ support, being a viable and environmentally friendly alternative, since it reuses a residue. The different concentrations of TiO₂ in composite were photocatalytically efficient, increasing the potential for degradation of DCF. Using 20 mg L⁻¹ of DCF and 1 g L⁻¹ of B1T1, 90% degradation was obtained at 120 min of reaction. In addition, it showed physical-chemical stability after five cycles of reuse, being able to degrade the target molecule into fragments of lower *m/z*. Both composites prepared in this work can potentially be used as catalysts, presenting superior catalytic efficiency in relation to TiO₂, since they present intrinsic properties due to the presence of phenolic groups in biochar, such as the restriction in the recombination of the electron/hole pair, the promotion of reactive species of oxygen, superior surface area and band gap reduction, in addition to facilitating the process of separation the composite from the solution. Therefore, TiO₂ supported on coffee grounds-derived biochar is a highly recommended, innovative and efficient photocatalyst for DCF-containing wastewater treatment.

Funding sources

The authors gratefully acknowledge the financial support provided by CAPES/FAPERGS (Brazilian Federal Agency for Support and Evaluation of Graduate Education), Scholarship holder CAPES/BRASIL N° 88887.195036/2018-00 and 88882.427594/2019-01.

References

- [1] J. Diaz-Angulo, J. Lara-Ramos, M. Mueses, A. Hernández-Ramírez, G. Li Puma, F. Machuca-Martínez, Enhancement of the oxidative removal of diclofenac and of the TiO₂ rate of photon absorption in dye-sensitized solar pilot scale CPC photocatalytic reactors, *Chem. Eng. J.* 381 (2020) 122520. doi:10.1016/j.cej.2019.122520.
- [2] M. Thiruppathi, P. Senthil Kumar, P. Devendran, C. Ramalingan, M. Swaminathan, E.R. Nagarajan, Ce@TiO₂ nanocomposites: An efficient, stable and affordable photocatalyst for the photodegradation of diclofenac sodium, *J. Alloys Compd.* 735 (2018) 728–734. doi:10.1016/j.jallcom.2017.11.139.
- [3] Z. Chen, J. Xu, D. Hu, Y. Cui, P. Wu, H. Ge, F. Jia, T. Xiao, X. Li, H. Su, H. Wang, Y. Zhang, Performance and kinetic model of degradation on treating pharmaceutical solvent wastewater at psychrophilic condition by a pilot-scale anaerobic membrane bioreactor, *Bioresour. Technol.* 269 (2018) 319–328. doi:10.1016/j.biortech.2018.08.075.
- [4] M. Castañeda-Juárez, V. Martínez-Miranda, P.T. Almazán-Sánchez, I. Linares-Hernández, F. Santoyo-Tepole, G. Vázquez-Mejía, Synthesis of TiO₂ catalysts doped with Cu, Fe, and Fe/Cu supported on clinoptilolite zeolite by an electrochemical-thermal method for the degradation of diclofenac by heterogeneous photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 380 (2019) 111834. doi:10.1016/j.jphotochem.2019.04.045.
- [5] E. Mugunthan, M.B. Saidutta, P.E. Jagadeeshbabu, Visible light assisted photocatalytic degradation of diclofenac using TiO₂-WO₃ mixed oxide catalysts, *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* 10 (2018) 322–330. doi:10.1016/j.enmm.2018.07.012.
- [6] M. Ulubay, K.K. Yurt, A.A. Kaplan, M.K. Atilla, The use of diclofenac sodium in urological practice: A structural and neurochemical based review, *J. Chem. Neuroanat.* 87 (2018) 32–36. doi:10.1016/j.jchemneu.2017.02.005.
- [7] D. Liu, J. Wang, J. Zhou, Q. Xi, X. Li, E. Nie, X. Piao, Z. Sun, Fabricating I doped TiO₂ photoelectrode for the degradation of diclofenac: Performance and mechanism study, *Chem. Eng. J.* 369 (2019) 968–978.

- doi:10.1016/j.cej.2019.03.140.
- [8] S. Silvestri, M.G. Gonçalves, P.A. Da Silva Veiga, T.T.D.S. Matos, P. Peralta-Zamora, A.S. Mangrich, TiO₂ supported on *Salvinia molesta* biochar for heterogeneous photocatalytic degradation of Acid Orange 7 dye, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 102879. doi:10.1016/j.jece.2019.102879.
- [9] T. Fazal, A. Razzaq, F. Javed, A. Hafeez, N. Rashid, U. Salma, M. Saif, U. Rehman, A. Faisal, F. Rehman, Integrating adsorption and photocatalysis: A cost effective strategy for textile wastewater treatment using hybrid biochar-TiO₂ composite, *J. Hazard. Mater.* 230 (2020) 121623. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.121623.
- [10] L. Lu, R. Shan, Y. Shi, S. Wang, H. Yuan, A novel TiO₂/biochar composite catalysts for photocatalytic degradation of methyl orange, *Chemosphere.* 222 (2019) 391–398.
- [11] X. Xie, S. Li, H. Zhang, Z. Wang, H. Huang, Promoting charge separation of biochar-based Zn-TiO₂/pBC in the presence of ZnO for efficient sulfamethoxazole photodegradation under visible light irradiation, *Sci. Total Environ.* 659 (2019) 529–539. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.12.401.
- [12] S. Silvestri, T.A.L. Burgo, C. Dias-Ferreira, J.A. Labrincha, D.M. Tobaldi, Polypyrrole-TiO₂ composite for removal of 4-chlorophenol and diclofenac, *React. Funct. Polym.* 146 (2020) 104401. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2019.104401.
- [13] H. Khalilian, M. Behpour, V. Atouf, S.N. Hosseini, Immobilization of S, N-codoped TiO₂ nanoparticles on glass beads for photocatalytic degradation of methyl orange by fixed bed photoreactor under visible and sunlight irradiation, *Sol. Energy.* 112 (2015) 239–245. doi:10.1016/j.solener.2014.12.007.
- [14] P. Niu, J. Hao, Photocatalytic degradation of methyl orange by titanium dioxide-decatungstate nanocomposite films supported on glass slides, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 431 (2013) 127–132. doi:10.1016/j.colsurfa.2013.04.033.
- [15] A. Bouarioua, M. Zerdaoui, Photocatalytic activities of TiO₂ layers immobilized on glass substrates by dip-coating technique toward the decolorization of methyl

- orange as a model organic pollutant, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 1565–1574. doi:10.1016/j.jece.2017.02.025.
- [16] M. Fanetti, M. Tasbihi, C. Ioana, Chemistry Photocatalytic degradation of gaseous toluene by using TiO₂ nanoparticles immobilized on fiberglass cloth, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 336 (2017) 89–97. doi:10.1016/j.jphotochem.2016.12.025.
- [17] N. Justh, G.J. Mikula, L.P. Bakos, B. Nagy, K. László, B. Parditka, Z. Erdélyi, V. Takáts, J. Mizsei, I.M. Szilágyi, Photocatalytic properties of TiO₂@polymer and TiO₂@carbon aerogel composites prepared by atomic layer deposition, *Carbon N. Y.* 147 (2019) 476–482. doi:10.1016/j.carbon.2019.02.076.
- [18] D. Li, N. Gautier, B. Dey, S. Bulou, M. Richard-Plouet, W. Ravisy, A. Gouillet, P. Choquet, A. Granier, TEM analysis of photocatalytic TiO₂ thin films deposited on polymer substrates by low-temperature ICP-PECVD, *Appl. Surf. Sci.* 491 (2019) 116–122. doi:10.1016/j.apsusc.2019.06.045.
- [19] S. Silvestri, B. Szpoganicz, D. Hotza, J.A. Labrincha, Synthesis of biomorphic paper-derived anatase, *Mater. Lett.* 141 (2015) 275–279. doi:10.1016/j.matlet.2014.11.125.
- [20] W. Chen, S. Li, M. Feizbakhshan, B.T. Amdebrhan, S. Shi, W. Xin, T. Nguyen, M. Chen, X. Zhou, TiO₂-SiO₂ nanocomposite aerogel loaded in melamine-impregnated paper for multi-functionalization: Formaldehyde degradation and smoke suppression, *Constr. Build. Mater.* 161 (2018) 381–388. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.11.129.
- [21] H. Li, X. Li, W. Wang, J. Huang, J. Li, S. Huang, B. Fan, J. Fang, W. Song, Ultraflexible and biodegradable perovskite solar cells utilizing ultrathin cellophane paper substrates and TiO₂/Ag/TiO₂ transparent electrodes, *Sol. Energy.* 188 (2019) 158–163. doi:10.1016/j.solener.2019.05.061.
- [22] S. Silvestri, B. Hennemann, N. Zanatta, E.L. Foletto, Photocatalytic Efficiency of TiO₂ Supported on Raw Red Clay Disks to Discolour Reactive Red 141, *Water. Air. Soil Pollut.* 229 (2018). doi:10.1007/s11270-018-3700-x.
- [23] X. Deng, W. Zhang, J. Yin, C. Deng, S. Zhang, H. Zhang, S. Ran, Microstructure and mechanical performance of porous mullite ceramics added with TiO₂, *Ceram.*

- Int. (2019) 0–1. doi:10.1016/j.ceramint.2019.12.078.
- [24] M. Kovacic, S. Salaeh, H. Kusic, A. Suligoj, M. Kete, M. Fanetti, U.L. Stangar, D.D. Dionysiou, A.L. Bozic, Solar-driven photocatalytic treatment of diclofenac using immobilized TiO₂-based zeolite composites, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23 (2016) 17982–17994. doi:10.1007/s11356-016-6985-6.
- [25] X. Zheng, Y. Zhou, X. Liu, X. Fu, H. Peng, S. Lv, Enhanced adsorption capacity of MgO/N-doped active carbon derived from sugarcane bagasse, *Bioresour. Technol.* 297 (2020) 122413. doi:10.1016/j.biortech.2019.122413.
- [26] A. Buthiyappan, J. Gopalan, A.A. Abdul Raman, Synthesis of iron oxides impregnated green adsorbent from sugarcane bagasse: Characterization and evaluation of adsorption efficiency, *J. Environ. Manage.* 249 (2019) 109323. doi:10.1016/j.jenvman.2019.109323.
- [27] T. Yuan, W. He, G. Yin, S. Xu, Comparison of bio-chars formation derived from fast and slow pyrolysis of walnut shell, *Fuel.* 261 (2020) 116450. doi:10.1016/j.fuel.2019.116450.
- [28] M.E. Doumer, G.G.C. Arízaga, D.A. Da Silva, C.I. Yamamoto, E.H. Novotny, J.M. Santos, L.O. Dos Santos, A. Wisniewski, J.B. De Andrade, A.S. Mangrich, Slow pyrolysis of different Brazilian waste biomasses as sources of soil conditioners and energy, and for environmental protection, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 113 (2015) 434–443. doi:10.1016/j.jaap.2015.03.006.
- [29] W. Cai, Z. Li, J. Wei, Y. Liu, Synthesis of peanut shell based magnetic activated carbon with excellent adsorption performance towards electroplating wastewater, *Chem. Eng. Res. Des.* 140 (2018) 23–32. doi:10.1016/j.cherd.2018.10.008.
- [30] P. Wang, X. Liu, B. Yu, X. Wu, J. Xu, F. Dong, Y. Zheng, Characterization of peanut-shell biochar and the mechanisms underlying its sorption for atrazine and nicosulfuron in aqueous solution, *Sci. Total Environ.* 702 (2020) 134767. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.134767.
- [31] Y. Wang, R. Liu, Comparison of characteristics of twenty-one types of biochar and their ability to remove multi-heavy metals and methylene blue in solution, *Fuel Process. Technol.* 160 (2017) 55–63. doi:10.1016/j.fuproc.2017.02.019.

- [32] X. Li, C. Wang, J. Zhang, J. Liu, B. Liu, G. Chen, Preparation and application of magnetic biochar in water treatment: A critical review, *Sci. Total Environ.* 711 (2020) 134847. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.134847.
- [33] V.T. Nguyen, T.B. Nguyen, C.W. Chen, C.M. Hung, C.P. Huang, C. Di Dong, Cobalt-impregnated biochar (Co-SCG) for heterogeneous activation of peroxydisulfate for removal of tetracycline in water, *Bioresour. Technol.* 292 (2019) 121954. doi:10.1016/j.biortech.2019.121954.
- [34] M.S. Kim, H.G. Min, N. Koo, J. Park, S.H. Lee, G.I. Bak, J.G. Kim, The effectiveness of spent coffee grounds and its biochar on the amelioration of heavy metals-contaminated water and soil using chemical and biological assessments, *J. Environ. Manage.* 146 (2014) 124–130. doi:10.1016/j.jenvman.2014.07.001.
- [35] S.K. Karmee, A spent coffee grounds based biorefinery for the production of biofuels, biopolymers, antioxidants and biocomposites, *Waste Manag.* 72 (2018) 240–254. doi:10.1016/j.wasman.2017.10.042.
- [36] W.T. Tsai, S.C. Liu, C.H. Hsieh, Preparation and fuel properties of biochars from the pyrolysis of exhausted coffee residue, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 93 (2012) 63–67. doi:10.1016/j.jaap.2011.09.010.
- [37] J. Leichtweis, S. Silvestri, E. Carissimi, New Composite of Pecan Nutshells Biochar-ZnO For Sequential Removal of Acid Red 97 by Adsorption and Photocatalysis, *Biomass and Bioenergy.* (2020). doi:https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105648.
- [38] S. Silvestri, N. Stefanello, A.A. Sulkovski, E.L. Foletto, Preparation of TiO₂ supported on MDF biochar for simultaneous removal of methylene blue by adsorption and photocatalysis, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* (2019) in press. doi:10.1002/jctb.6279.
- [39] P. Lisowski, J.C. Colmenares, O. Mašek, W. Lisowski, D. Lisovytskiy, A. Kamińska, D. Łomot, Dual Functionality of TiO₂/Biochar Hybrid Materials: Photocatalytic Phenol Degradation in the Liquid Phase and Selective Oxidation of Methanol in the Gas Phase, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (2017) 6274–6287. doi:10.1021/acssuschemeng.7b01251.
- [40] H. Zangeneh, A.A. Zinatizadeh, S. Zinadini, M. Feyzi, E. Rafiee, D.W.

- Bahnemann, A novel L-Histidine (C, N) codoped-TiO₂-CdS nanocomposite for efficient visible photo-degradation of recalcitrant compounds from wastewater, *J. Hazard. Mater.* 369 (2019) 384–397. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.02.049.
- [41] P. Yu, T. Hu, H.H. Chen, F. Wu, H. Liu, Effective removal of congo red by triarrhena biochar loading with TiO₂ nanoparticles, *Scanning*. 2018 (2018). doi:10.1155/2018/7670929.
- [42] J.H. Nobbs, Kubelka—Munk Theory and the Prediction of Reflectance, *Rev. Prog. Color. Relat. Top.* 15 (1985) 66–75. doi:10.1111/j.1478-4408.1985.tb03737.x.
- [43] J. Cui, F. Zhang, H. Li, J. Cui, Y. Ren, X. Yu, Recent progress in biochar-based photocatalysts for wastewater treatment: Synthesis, mechanisms, and applications, *Appl. Sci.* 10 (2020). doi:10.3390/app10031019.
- [44] D. Chen, X. Wang, X. Zhang, Y. Yang, Y. Xu, G. Qian, Facile fabrication of mesoporous biochar/ZnFe₂O₄ composite with enhanced visible-light photocatalytic hydrogen evolution, *Int. J. Hydrogen Energy*. 44 (2019) 19967–19977. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.06.021.
- [45] N.R. Khalid, A. Majid, M.B. Tahir, N.A. Niaz, S. Khalid, Carbonaceous-TiO₂ nanomaterials for photocatalytic degradation of pollutants: A review, *Ceram. Int.* 43 (2017) 14552–14571. doi:10.1016/j.ceramint.2017.08.143.
- [46] R. Djellabi, B. Yang, K. Xiao, Y. Gong, D. Cao, H.M.A. Sharif, X. Zhao, C. Zhu, J. Zhang, Unravelling the mechanistic role of Ti–O–C bonding bridge at titania/lignocellulosic biomass interface for Cr(VI) photoreduction under visible light, *J. Colloid Interface Sci.* 553 (2019) 409–417. doi:10.1016/j.jcis.2019.06.052.
- [47] X. Peng, M. Wang, F. Hu, F. Qiu, H. Dai, Z. Cao, Facile fabrication of hollow biochar carbon-doped TiO₂/CuO composites for the photocatalytic degradation of ammonia nitrogen from aqueous solution, *J. Alloys Compd.* 770 (2019) 1055–1063. doi:10.1016/j.jallcom.2018.08.207.
- [48] U. Rajaji, K. Murugan, S.M. Chen, M. Govindasamy, T.W. Chen, P.H. Lin, P. Lakshmi prabha, Graphene oxide encapsulated 3D porous chalcopyrite (CuFeS₂) nanocomposite as an emerging electrocatalyst for agro-hazardous (methyl

- paraoxon) detection in vegetables, *Compos. Part B Eng.* 160 (2019) 268–276. doi:10.1016/j.compositesb.2018.10.042.
- [49] E.R. Mejía, J.D. Ospina, L. Osorno, M.A. Márquez, A.L. Morales, Mineralogical Characterization of Chalcopyrite Bioleaching, Fourier Transform - Signal Process. *Phys. Sci.* (2015). doi:10.5772/59489.
- [50] J.C. Colmenares, R.S. Varma, P. Lisowski, Sustainable hybrid photocatalysts: Titania immobilized on carbon materials derived from renewable and biodegradable resources, *Green Chem.* 18 (2016) 5736–5750. doi:10.1039/c6gc02477g.
- [51] J.L. Packer, J.J. Werner, D.E. Latch, K. McNeill, W.A. Arnold, Photochemical fate of pharmaceuticals in the environment: Naproxen, diclofenac, clofibric acid, and ibuprofen, *Aquat. Sci.* 65 (2003) 342–351. doi:10.1007/s00027-003-0671-8.
- [52] L.A. Pérez-Estrada, S. Malato, W. Gernjak, A. Agüera, E.M. Thurman, I. Ferrer, A.R. Fernández-Alba, Photo-fenton degradation of diclofenac: Identification of main intermediates and degradation pathway, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 8300–8306. doi:10.1021/es050794n.
- [53] L.A. Pérez-Estrada, M.I. Maldonado, W. Gernjak, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba, M.M. Ballesteros, S. Malato, Decomposition of diclofenac by solar driven photocatalysis at pilot plant scale, *Catal. Today.* 101 (2005) 219–226. doi:10.1016/j.cattod.2005.03.013.
- [54] X.Y. Hu, K. Zhou, B.Y. Chen, C.T. Chang, Graphene/TiO₂/ZSM-5 composites synthesized by mixture design were used for photocatalytic degradation of oxytetracycline under visible light: Mechanism and biotoxicity, *Appl. Surf. Sci.* 362 (2016) 329–334. doi:10.1016/j.apsusc.2015.10.192.
- [55] S. Silvestri, C.D. Ferreira, V. Oliveira, J.M.T.B. Varejão, J.A. Labrincha, D.M. Tobaldi, Synthesis of PPy-ZnO composite used as photocatalyst for the degradation of diclofenac under simulated solar irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 375 (2019) 261–269. doi:10.1016/j.jphotochem.2019.02.034.
- [56] C. Martínez, M. Canle L., M.I. Fernández, J.A. Santaballa, J. Faria, Aqueous degradation of diclofenac by heterogeneous photocatalysis using nanostructured materials, *Appl. Catal. B Environ.* 107 (2011) 110–118.

doi:10.1016/j.apcatb.2011.07.003.

- [57] I. Michael, A. Achilleos, D. Lambropoulou, V.O. Torrens, S. Pérez, M. Petrović, D. Barceló, D. Fatta-Kassinos, Proposed transformation pathway and evolution profile of diclofenac and ibuprofen transformation products during (sono)photocatalysis, *Appl. Catal. B Environ.* 147 (2014) 1015–1027. doi:10.1016/j.apcatb.2013.10.035.
- [58] S. Murgolo, I.S. Moreira, C. Piccirillo, P.M.L. Castro, G. Ventrella, C. Coccozza, G. Mascolo, Photocatalytic degradation of diclofenac by hydroxyapatite-TiO₂ composite material: Identification of transformation products and assessment of toxicity, *Materials (Basel)*. 11 (2018). doi:10.3390/ma11091779.
- [59] M.R. Espino-Estévez, C. Fernández-Rodríguez, O.M. González-Díaz, J. Araña, J.P. Espinós, J.A. Ortega-Méndez, J.M. Doña-Rodríguez, Effect of TiO₂-Pd and TiO₂-Ag on the photocatalytic oxidation of diclofenac, isoproturon and phenol, *Chem. Eng. J.* 298 (2016) 82–95. doi:10.1016/j.cej.2016.04.016.
- [60] M. Gar Alalm, A. Tawfik, S. Ookawara, Enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ by immobilization on activated carbon for degradation of pharmaceuticals, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 1929–1937. doi:10.1016/j.jece.2016.03.023.
- [61] M. Maletić, M. Vukčević, A. Kalijadis, I. Janković-Častvan, A. Dapčević, Z. Laušević, M. Laušević, Hydrothermal synthesis of TiO₂/carbon composites and their application for removal of organic pollutants, *Arab. J. Chem.* 12 (2019) 4388–4397. doi:10.1016/j.arabjc.2016.06.020.

4. CONCLUSÃO

Novos compósitos baseados em biocarvão de borra de café e TiO_2 foram preparados por mistura mecânica e subsequente pirólise em atmosfera inerte de N_2 a $650\text{ }^\circ\text{C}$ e taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. O compósito com proporção 1:1 de biocarvão- TiO_2 (B1T1) apresentou uma eficiência de degradação de diclofenaco de 90% em apenas 120 min, enquanto que o compósito com relação 2:1 de biocarvão- TiO_2 (B2T1) apresentou uma eficiência de degradação de 55% em 120 min, sendo superiores ao TiO_2 puro, com 40% de degradação. Além disso, o compósito B1T1, que foi o mais eficiente, apresentou estabilidade físico-química após cinco ciclos de reutilização, sendo capaz de degradar a molécula alvo em fragmentos de menor m/z.

Este fato pode estar associado a um conjunto de características intrínsecas obtidas durante a formação dos compósitos tais como maior tamanho de poro, redução da taxa de recombinação do par \bar{e}/h^+ , redução da energia de *band gap* e a promoção de espécies reativas de oxigênio devido a grupos fenólicos presentes na superfície do biocarvão. Isso comprova que a utilização de TiO_2 imobilizado em substratos de biocarvão (carbono) produz compósitos com melhores propriedades, e os efeitos sinérgicos melhoram a eficiência fotocatalítica do TiO_2 , além de facilitar o processo de separação do compósito da solução. As espécies reativas dominantes envolvidas durante a degradação fotocatalítica do diclofenaco foram h^+ e $\cdot\text{OH}$. As rotas de degradação do diclofenaco foram determinadas com base na identificação dos intermediários e na análise do NPOC. A análise do carbono orgânico não purgável (NPOC) apresentou uma eficiência de mineralização de 77,18% da molécula de diclofenaco, sendo que esta redução mais lenta no NPOC em comparação com a degradação (~ 90%) indica que algumas espécies intermediárias ainda estavam na solução. As espécies orgânicas intermediárias geradas durante o processo fotocatalítico foram identificadas por cromatografia líquida-espectrometria de massa e uma rota de degradação de diclofenaco foi proposta.

Desta forma, conclui-se que o TiO_2 suportado em biochar derivado de borra de café (resíduo) é um fotocatalisador promissor e eficiente para tratamento de soluções aquosas contendo diclofenaco. Além disso, a utilização da borra de café (resíduo) para a produção de biochar é uma alternativa promissora e sustentável, uma vez que promove a valorização de um resíduo a ser descartado no ambiente.

5. BIBLIOGRAFIA

ABDEL-MAKSOU, Y. K.; IMAM, E.; RAMADAN, A. R. Sand supported TiO₂ photocatalyst in a tray photo-reactor for the removal of emerging contaminants in wastewater. **Catalysis Today**, v. 313, p. 55–62, 2018.

AHMADPOUR, N. et al. Photocatalytic degradation of model pharmaceutical pollutant by novel magnetic TiO₂@ZnFe₂O₄/Pd nanocomposite with enhanced photocatalytic activity and stability under solar light irradiation. **Journal of Environmental Management**, v. 271, p. 110964, 2020.

AMOAHA-ANTWI, C. et al. Restoration of soil quality using biochar and brown coal waste: A review. **Science of the Total Environment**, v. 722, p. 137852, 2020.

ÂNGELO, J. et al. An overview of photocatalysis phenomena applied to NO_x abatement. **Journal of Environmental Management**, v. 129, p. 522–539, 2013.

APOPEI, P. et al. Diclofenac removal from water by photocatalysis-assisted filtration using activated carbon modified with N-doped TiO₂. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 138, p. 324–336, 2020.

ARAÚJO, K. S. D.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, BEATRIZ; GRANATO, ANA CLAUDIA, MALPASS, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. v. 11, 2016.

ASENCIOS, Y. J. O.; LOURENÇO, V. S.; CARVALHO, W. A. Removal of phenol in seawater by heterogeneous photocatalysis using activated carbon materials modified with TiO₂. **Catalysis Today**, 2020.

AUKIDY, M. AL et al. Monitoring release of pharmaceutical compounds: Occurrence and environmental risk assessment of two WWTP effluents and their receiving bodies in the Po Valley, Italy. **Science of the Total Environment**, v. 438, p. 15–25, 2012.

BARCELÓ, D. Emerging pollutants in water analysis. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, p. 655–784, 2003.

BERNABEU, A. et al. Solar photo-Fenton at mild conditions to treat a mixture of six emerging pollutants. **Chemical Engineering Journal**, v. 198–199, p. 65–72, 2012.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, p. 523-530, 2003.

BISWAL, S. et al. A novel reforming approach of utilizing spent coffee grounds to produce iron. **Resources, Conservation & Recycling**, v. 163, p. 105067, 2020.

BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 608–633, 2017.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 275, p. 121–135, 2014.

BOUARIOUA, A.; ZERDAOUI, M. Photocatalytic activities of TiO₂ layers immobilized on glass substrates by dip-coating technique toward the decolorization of methyl orange as a model organic pollutant. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 1565–1574, 2017.

BOUND, J. P.; VOULVOULIS, N. Household Disposal of Pharmaceuticals as a Pathway for Aquatic Contamination in the United Kingdom. **Environ Health Perspect**, v. 113, p. 1705–1712, 2005.

BRANCHET, P. et al. Anthropogenic impacts on Sub-Saharan urban water resources through their pharmaceutical contamination (Yaoundé, Center Region, Cameroon). **Science of the Total Environment**, v. 660, p. 886–898, 2019.

CAMPOS-VEGA, R. et al. Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects. **Trends in Food Science and Technology**, v. 45, p. 24–36, 2015.

CARMONA, E.; ANDREU, V.; PICÓ, Y. Occurrence of acidic pharmaceuticals and personal care products in Turia River Basin: From waste to drinking water. **Science of the Total Environment**, v. 484, p. 53–63, 2014.

CASTAÑEDA-JUÁREZ, M. et al. Synthesis of TiO₂ catalysts doped with Cu, Fe, and Fe/Cu supported on clinoptilolite zeolite by an electrochemical-thermal method for the degradation of diclofenac by heterogeneous photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 380, p. 111834, 2019.

CERVERA-MATA, A. et al. Phytotoxicity and chelating capacity of spent coffee

grounds: Two contrasting faces in its use as soil organic amendment. **Science of the Total Environment**, v. 717, p. 137247, 2020.

CHEN, Z. et al. Performance and kinetic model of degradation on treating pharmaceutical solvent wastewater at psychrophilic condition by a pilot-scale anaerobic membrane bioreactor. **Bioresource Technology**, v. 269, p. 319–328, 2018.

CHIFFRE, A. et al. Occurrence of pharmaceuticals in WWTP effluents and their impact in a karstic rural catchment of Eastern France. **Environmental Science and Pollution Research**, 2016.

CHONG, S. et al. Sonocatalytic degradation of diclofenac with FeCeOx particles in water. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 34, p. 418–425, 2017.

COELHO, C. et al. Molecularly imprinted TiO₂ photocatalysts for degradation of diclofenac in water. **Colloids and Surfaces A**, v. 538, p. 729–738, 2018.

COLLIER, A. C. Pharmaceutical contaminants in potable water: Potential concerns for pregnant women and children. **EcoHealth**, v. 4, p. 164–171, 2007.

DAHANE, S. et al. Determination of drugs in river and wastewaters using solid-phase extraction by packed multi-walled carbon nanotubes and liquid chromatography-quadrupole-linear ion trap-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1297, p. 17–28, 2013.

DA SILVA, C. G. A.; COLLINS, C. H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova**, v. 34, 2011.

DATTATRAYA SARATALE, G. et al. A review on valorization of spent coffee grounds (SCG) towards biopolymers and biocatalysts production. **Bioresource Technology**, v. 314, p. 123800, 2020.

DIAZ-ANGULO, J. et al. Enhancement of the oxidative removal of diclofenac and of the TiO₂ rate of photon absorption in dye-sensitized solar pilot scale CPC photocatalytic reactors. **Chemical Engineering Journal**, v. 381, p. 122520, 2020.

DISSANAYAKE, P. D. et al. Biochar-based adsorbents for carbon dioxide capture: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 119, p. 109582, 2020.

FANALI, C. et al. Choline-chloride and betaine-based deep eutectic solvents for green extraction of nutraceutical compounds from spent coffee ground. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 189, p. 113421, 2020.

DE FARIA, E. **Avaliação do uso da fotólise direta (UVC) e fotocatalise heterogênea (UVC/TiO₂) para a remoção de diclofenaco, bezafibrato e etinilestradiol de água e efluente biológico.** Universidade Federal de Ouro Preto, 2011.

FAZAL, T. et al. Integrating adsorption and photocatalysis: A cost effective strategy for textile wastewater treatment using hybrid biochar-TiO₂ composite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 390, p. 121623, 2020.

FENG, L. et al. Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 944–964, 2013.

FENG, S. et al. Photocatalytic performances and durability of TiO₂/cement composites prepared by a smear method for organic wastewater degradation. **Ceramics International**, v. 45, p. 23061–23069, 2019.

FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. v. 76, p. 122–159, 2006.

GRAO, M. et al. Crystalline TiO₂ supported on stainless steel mesh deposited in a one step process via pulsed DC magnetron sputtering for wastewater treatment applications. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, p. 5761–5773, 2020.

GUO, R. et al. Construction of Ag₃PO₄/TiO₂ nano-tube arrays photoelectrode and its enhanced visible light driven photocatalytic decomposition of diclofenac. **Separation and Purification Technology**, v. 200, p. 44–50, 2018.

HEBERER, T.; ADAM, M. Transport and Attenuation of Pharmaceutical Residues During Artificial Groundwater Replenishment. **Environmental Chemistry**, v. 1, p. 22–25, 2004.

HOLM, J. V. et al. Occurrence and Distribution of Pharmaceutical Organic Compounds in the Groundwater Downgradient of a Landfill (Grindsted, Denmark). **Environmental Science & Technology**, v. 29, 1995.

HU, Z. et al. Construction of carbon-doped supramolecule-based g-C₃N₄/TiO₂ composites for removal of diclofenac and carbamazepine: A comparative study of operating parameters, mechanisms, degradation pathways. **Journal of Hazardous Materials**, v. 380, p. 120812, 2019.

IRANDOST, M. et al. Fabrication of highly visible active N, S co-doped TiO₂@MoS₂ heterojunction with synergistic effect for photocatalytic degradation of diclofenac: Mechanisms, modeling and degradation pathway. **Journal of Molecular Liquids**, v. 291, p. 111342, 2019.

KAFEENAH, H. I. S.; OSMAN, R.; BAKAR, N. K. A. Disk solid-phase extraction of multi-class pharmaceutical residues in tap water and hospital wastewater, prior to ultra-performance liquid chromatographic-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) analyses. **RSC Advances**, v. 8, p. 40358–40368, 2018.

KAPELEWSKA, J. et al. Occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of emerging organic contaminants in leachates, groundwaters and wastewaters. **Microchemical Journal**, v. 137, p. 292–301, 2018.

KARMEE, S. K. A spent coffee grounds based biorefinery for the production of biofuels, biopolymers, antioxidants and biocomposites. **Waste Management**, v. 72, p. 240–254, 2018.

KAYA, M. et al. Carbon molecular sieve production from defatted spent coffee ground using ZnCl₂ and benzene for gas purification. **Fuel**, v. 277, n. May, p. 118183, 2020.

KHETAN, S. K.; COLLINS, T. J. Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment: A Challenge to Green Chemistry. **Chemosphere**, v. 107, p. 2319–2364, 2007.

KIM, J. R.; KAN, E. Heterogeneous photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in water using a biochar-supported TiO₂ photocatalyst. **Journal of Environmental Management**, v. 180, p. 94–101, 2016.

KIM, M. S. et al. The effectiveness of spent coffee grounds and its biochar on the amelioration of heavy metals-contaminated water and soil using chemical and biological assessments. **Journal of Environmental Management**, v. 146, p. 124–130, 2014.

KIMURA, K.; HARA, H.; WATANABE, Y. Removal of pharmaceutical compounds by submerged membrane bioreactors (MBRs). **Desalination**, v. 178, p. 135–140, 2005.

KOVALCIK, A.; OBRUCA, S.; MAROVA, I. Valorization of spent coffee grounds: A review. **Food and Bioproducts Processing**, v. 110, p. 104–119, 2018.

KOWALSKA, K. et al. Removal of carbamazepine, diclofenac and trimethoprim by solar driven advanced oxidation processes in a compound triangular collector based

reactor: A comparison between homogeneous and heterogeneous processes. **Chemosphere**, v. 238, p. 124665, 2020.

KTORI, R.; KAMATEROU, P.; ZABANIOTOU, A. Spent coffee grounds valorization through pyrolysis for energy and materials production in the concept of circular economy. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, p. 27582–27588, 2018.

LI, L. et al. Biochar as a sorbent for emerging contaminants enables improvements in waste management and sustainable resource use. **Journal of Cleaner Production**, v. 210, p. 1324–1342, 2019.

LI, X. et al. Preparation and application of magnetic biochar in water treatment: A critical review. **Science of the Total Environment**, v. 711, p. 134847, 2020.

LIU, D. et al. Fabricating I doped TiO₂ photoelectrode for the degradation of diclofenac: Performance and mechanism study. **Chemical Engineering Journal**, v. 369, p. 968–978, 2019.

LIU, J. et al. Preparation, environmental application and prospect of biochar-supported metal nanoparticles: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 388, p. 122026, 2020.

LU, L. et al. A novel TiO₂/biochar composite catalysts for photocatalytic degradation of methyl orange. **Chemosphere**, v. 222, p. 391–398, 2019.

LU, M.-C. et al. Occurrence and treatment efficiency of pharmaceuticals in landfill leachates. **Waste Management**, v. 55, p. 257–264, 2016.

MA, R. et al. Characterization of pharmaceutically active compounds in Beijing, China: Occurrence pattern, spatiotemporal distribution and its environmental implication. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 147–155, 2017.

MALETIC, M. et al. Hydrothermal synthesis of TiO₂/carbon composites and their application for removal of organic pollutants. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, p. 4388–4397, 2019.

MAMAGHANI, A. H.; HAGHIGHAT, F.; LEE, C. Photocatalytic oxidation of MEK over hierarchical TiO₂ catalysts: Effect of photocatalyst features and operating conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 251, p. 1–16, 2019.

- MARTÍNEZ, C. et al. Aqueous degradation of diclofenac by heterogeneous photocatalysis using nanostructured materials. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 107, p. 110–118, 2011.
- MARYAM, B. et al. A study on behavior, interaction and rejection of Paracetamol, Diclofenac and Ibuprofen (PhACs) from wastewater by nanofiltration membranes. **Environmental Technology & Innovation**, v. 18, p. 100641, 2020.
- MATUSTÍK, J.; HNÁTKOVÁ, T.; KOCÍ, V. Life cycle assessment of biochar-to-soil systems: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 259, p. 120998, 2020.
- MELO, S. A. S. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. v. 32, n. 1, p. 188–197, 2009.
- MEYER, W. et al. Measured and predicted environmental concentrations of carbamazepine, diclofenac, and metoprolol in small and medium rivers in northern Germany. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 188, p. 487, 2016.
- MICHAEL, I. et al. Proposed transformation pathway and evolution profile of diclofenac and ibuprofen transformation products during (sono) photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, p. 1015–1027, 2014.
- MIJANGOS, L. et al. Occurrence of emerging pollutants in estuaries of the Basque Country: Analysis of sources and distribution, and assessment of the environmental risk. **Water Research**, v. 147, p. 152–163, 2018.
- MOLINARI, R.; LAVORATO, C.; ARGURIO, P. Recent progress of photocatalytic membrane reactors in water treatment and in synthesis of organic compounds. A review. **Catalysis Today**, v. 281, p. 144–164, 2017.
- MUGUNTHAN, E.; SAIDUTTA, M. B.; JAGADEESHBABU, P. E. Visible light assisted photocatalytic degradation of diclofenac using TiO₂-WO₃ mixed oxide catalysts. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 10, p. 322–330, 2018.
- MURTHY, P. S.; NAIDU, M. M. Sustainable management of coffee industry by-products and value addition - A review. **Resources, Conservation & Recycling**, v. 66, p. 45–58, 2012.
- NAIDU, R. et al. Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for

better management. **Chemosphere**, v. 154, p. 350–357, 2016.

NGUYEN, T. PHAN et al. Enhanced visible photocatalytic degradation of diclofenac over N-doped TiO₂ assisted with H₂O₂: A kinetic and pathway study. **Arabian Journal of Chemistry**, 2020.

NGUYEN, V.-T. et al. Cobalt-impregnated biochar (Co-SCG) for heterogeneous activation of peroxymonosulfate for removal of tetracycline in water. **Bioresource Technology**, v. 292, p. 121954, 2019.

PAÍGA, P. et al. Presence of pharmaceuticals in the Lis river (Portugal): Sources, fate and seasonal variation. **Science of the Total Environment**, v. 573, p. 164–177, 2016.

PAN, J. et al. Achievements of biochar application for enhanced anaerobic digestion: A review. **Bioresource Technology**, v. 292, p. 122058, 2019.

PAPAIOANNOU, D. et al. Investigation of pharmaceutical and personal care product interactions of soil and beets (*Beta vulgaris* L.) under the effect of wastewater reuse. **Chemosphere**, v. 238, p. 124553, 2020.

PATROLECCO, L. et al. Simultaneous determination of human pharmaceuticals in water samples by solid phase extraction and HPLC with UV-fluorescence detection. **Microchemical Journal**, v. 107, p. 165–171, 2013.

PENG, F. et al. Occurrence and ecological risk assessment of emerging organic chemicals in urban rivers: Guangzhou as a case study in China. **Science of the Total Environment**, v. 589, p. 46–55, 2017.

PÉREZ-ESTRADA, L. A. et al. Photo-Fenton Degradation of Diclofenac: Identification of Main Intermediates and Degradation Pathway. **Environmental Science and Technology**, v. 39, p. 8300–8306, 2005.

PHASUPHAN, W.; PRAPHAIRAKSIT, N.; IMYIM, A. Removal of ibuprofen, diclofenac, and naproxen from water using chitosan-modified waste tire crumb rubber. **Journal of Molecular Liquids**, v. 294, p. 111554, 2019.

PINTO, L. K. A. **Estudo da Degradação do Diclofenaco em Meio Aquoso: Fotólise vs. Fotocatálise Heterogênea (TiO₂/UV)**. Universidade de São Paulo-USP, 2013.

RAMÍREZ-MALULE, H.; QUIÑONES-MURILLO, D. H.; MANOTAS-DUQUE, D.

Emerging contaminants as global environmental hazards. A bibliometric analysis. **Emerging Contaminants**, v. 6, p. 179–193, 2020.

ROMEIRO, A. I. DA COSTA. **Fotocatálise com óxidos metálicos semicondutores na degradação de fármacos e pesticidas em água.**

SACCO, O. et al. Pt–TiO₂–Nb₂O₅ heterojunction as effective photocatalyst for the degradation of diclofenac and ketoprofen. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 107, 2020.

SALAEH, S. et al. Diclofenac removal by simulated solar assisted photocatalysis using TiO₂-based zeolite catalyst; mechanisms, pathways and environmental aspects. **Chemical Engineering Journal**, v. 304, p. 289–302, 2016.

SARASIDIS, V. C. et al. Investigation of diclofenac degradation in a continuous photocatalytic membrane reactor. Influence of operating parameters. **Chemical Engineering Journal**, v. 239, p. 299–311, 2014.

SATHISHKUMAR, P. et al. Occurrence, interactive effects and ecological risk of diclofenac in environmental compartments and biota - a review. **Science of the Total Environment**, v. 698, p. 134057, 2020.

SBOUI, M. et al. Paper-TiO₂ composite: An effective photocatalyst for 2-propanol degradation in gas phase. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 350, p. 142–151, 2018.

SCHMIDT, S. et al. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry detection of diclofenac and related compounds in water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1538, p. 112–116, 2018.

SHAN, R. et al. Materials Science in Semiconductor Processing Photocatalytic degradation of methyl orange by Ag/TiO₂/biochar composite catalysts in aqueous solutions. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 114, p. 105088, 2020.

SHI, M. et al. Preparation of graphene-TiO₂ composite by hydrothermal method from peroxotitanium acid and its photocatalytic properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 405, p. 30–37, 2012.

SILVESTRI, S. et al. Synthesis of biomorphic paper-derived anatase. **Materials Letters**, v. 141, p. 275–279, 2015.

SILVESTRI, S. et al. Photocatalytic Efficiency of TiO₂ Supported on Raw Red Clay Disks to Discolour Reactive Red 141. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 229, p. 40, 2018.

SILVESTRI, S. et al. TiO₂ supported on *Salvinia molesta* biochar for heterogeneous photocatalytic degradation of Acid Orange 7 dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, p. 102879, 2019a.

SILVESTRI, S. et al. Preparation of TiO₂ supported on MDF biochar for simultaneous removal of methylene blue by adsorption and photocatalysis. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, 2019b.

SILVESTRI, S. et al. Polypyrrole-TiO₂ composite for removal of 4-chlorophenol and diclofenac. **Reactive and Functional Polymers**, v. 146, p. 104401, 2020.

SILVESTRI, S.; DE OLIVEIRA, J. F.; FOLETTO, E. L. Degradation of methylene blue using Zn₂SnO₄ catalysts prepared with pore-forming agents. **Materials Research Bulletin**, v. 117, p. 56–62, 2019.

SIMAZAKI, D. et al. Occurrence of selected pharmaceuticals at drinking water purification plants in Japan and implications for human health. **Water Research**, v. 76, p. 187–200, 2015.

SINGH, S.; MAHALINGAM, H.; SINGH, P. K. Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 462–463, p. 178–195, 2013.

SIRTORI, C. **Evaluación Analítica de Procesos de Transformación Biológica, Fotoquímica y Fotocatalítica de Fármacos en Agua**. Tese (Doutorado em Ciências Químicas), Universidad de Almería, Almería, 2010.

SOUSA, D. N. R. DE et al. Spatio-temporal evaluation of emerging contaminants and their partitioning along a Brazilian watershed. **Environmental Science and Pollution Research**, 2018.

SPONGBERG, A. L. et al. Reconnaissance of selected PPCP compounds in Costa Rican surface waters. **Water Research**, v. 5, 2011.

SUN, X. et al. Biochar facilitated bioprocessing and biorefinery for productions of biofuel and chemicals: A review. **Bioresource Technology**, v. 295, p. 122252, 2020.

SUTHERLAND, D. L.; RALPH, P. J. Microalgal bioremediation of emerging contaminants - Opportunities and challenges. **Water Research**, v. 164, p. 114921, 2019.

SZCZEPANIK, B. Photocatalytic degradation of organic contaminants over clay-TiO₂ nanocomposites: A review. **Applied Clay Science**, v. 141, p. 227–239, 2017.

TAMBOSI, J. L. **Remoção de Fármacos e Avaliação de seus Produtos de Degradação através de Tecnologias Avançadas de Tratamento**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos. Florianópolis, 2008.

TAVEIRA, C. C; GUIMARÃES, R. S. F. **Fundamentos de Farmacologia**. Brasília, NT editora, 2014. 156 p.

THIRUPPATHI, M. et al. Ce@TiO₂ nanocomposites: An efficient, stable and affordable photocatalyst for the photodegradation of diclofenac sodium. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 735, p. 728–734, 2018.

TRIEBSKORN, R. et al. Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. Part II. Cytological effects in liver, kidney, gills and intestine of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). **Aquatic Toxicology**, v. 68, p. 151–166, 2004.

TRÖGER, R. et al. Micropollutants in drinking water from source to tap-Method development and application of a multiresidue screening method. **Science of the Total Environment**, v. 627, p. 1404–1432, 2018.

TSAI, W. T.; LIU, S. C.; HSIEH, C. H. Preparation and fuel properties of biochars from the pyrolysis of exhausted coffee residue. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 93, p. 63–67, 2012.

ULUBAY, M. et al. The use of diclofenac sodium in urological practice: A structural and neurochemical based review. **Journal of Chemical Neuroanatomy**, v. 87, p. 32–36, 2018.

VALDÉS, A.; CASTRO-PUYANA, M.; MARINA, M. L. Isolation of proteins from spent coffee grounds. Polyphenol removal and peptide identification in the protein hydrolysates by RP-HPLC-ESI-Q-TOF. **Food Research International**, v. 137, p.

109368, 2020.

VALDEZ-CASTILLO, M.; SAUCEDO-LUCERO, J. O.; ARRIAGA, S. Photocatalytic inactivation of airborne microorganisms in continuous flow using perlite-supported ZnO and TiO₂. **Chemical Engineering Journal**, v. 374, p. 914–923, 2019.

VALCÁRCEL, Y.; GONZÁLEZ ALONSO, S.; RODRÍGUEZ-GIL, J. L.; ROMO MAROTO, R. GIL, A.; CATALÁ, M. Analysis of the presence of cardiovascular and analgesic-antiinflammatory-antipyretic pharmaceuticals in river-and drinking-water of the Madrid Region in Spain. **Chemosphere**, v. 82, p. 1062-1071, 2011.

VULLIET, E.; CREN-OLIVÉ, C. Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption. **Environmental Pollution**, v. 159, p. 2929–2934, 2011.

XIANG, W. et al. Biochar technology in wastewater treatment: A critical review. **Chemosphere**, v. 252, p. 126539, 2020.

XIE, X. et al. Promoting charge separation of biochar-based Zn-TiO₂/pBC in the presence of ZnO for efficient sulfamethoxazole photodegradation under visible light irradiation. **Science of the Total Environment**, v. 659, p. 529–539, 2019.

YANG, Y. et al. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. **Science of the Total Environment**, v. 596–597, p. 303–320, 2017.

YANG, Y. et al. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and artificial sweeteners (ASs) in surface and ground waters and their application as indication of wastewater contamination. **Science of the Total Environment**, v. 616–617, p. 816–823, 2018.

ZHANG, H. et al. TiO₂ supported on reed straw biochar as an adsorptive and photocatalytic composite for the efficient degradation of sulfamethoxazole in aqueous matrices. **Chemosphere**, v. 185, p. 351–360, 2017.

ZHANG, K. et al. Ibuprofen and diclofenac impair the cardiovascular development of zebra fish (*Danio rerio*) at low concentrations. **Environmental Pollution**, v. 258, p. 113613, 2020a.

ZHANG, X. et al. Characterization and sulfonamide antibiotics adsorption capacity of

spent coffee grounds based biochar and hydrochar. **Science of the Total Environment**, v. 716, p. 137015, 2020b.

ZHANG, Y.; GEISSEN, S. U.; GAL, C. Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. **Chemosphere**, v. 73, p. 1151–1161, 2008.