

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ**

**CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE  
FOTOCATALÍTICA DO COMPÓSITO NiWO<sub>4</sub>-  
PALIGORSQUITA NA FOTODEGRADAÇÃO DA  
PIRAZINAMIDA SOB IRRADIAÇÃO  
POLICROMÁTICA**

**BRUNA RAFAELA SILVA IBIAPINA**

**ORIENTADOR(A): PROF. DR. GERALDO EDUARDO DA LUZ JUNIOR**

**CO-ORIENTADOR(A): PROF. DRA. GIZEUDA LAVOR DA PAZ**

Teresina – PI  
2022

I12s Ibiapina, Bruna Rafaela Silva.

Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica do compósito NiWO<sub>4</sub>-Paligorsquita na fotodegradação da Pirazinamida sob irradiação policromática / Bruna Rafaela Silva Ibiapina. - 2022.

67 f. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual do Piauí - UESPI, Programa de Pós-Graduação em Química - PPGQ, Mestrado Acadêmico em Química, 2022.

“Área de Concentração: Química.”

“Orientador(a): Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Junior.”

“Co-orientador(a): Prof(a). Dra. Gizeuda Lavor da Paz.”

1. Tratamento de Água. 2. Pirazinamida. 3. Fotodegradação. 4. NiWO<sub>4</sub>. 5. Argila. I. Título.

CDD: 540

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ**

**CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE  
FOTOCATALÍTICA DO COMPÓSITO NiWO<sub>4</sub>-  
PALIGORSQUITA NA FOTODEGRADAÇÃO DA  
PIRAZINAMIDA SOB IRRADIAÇÃO  
POLICROMÁTICA**

**BRUNA RAFAELA SILVA IBIAPINA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí (UESPI), como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química.

Orientador: Prof Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior

Teresina – PI

2022

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA  
DO COMPÓSITO NiWO<sub>4</sub>-PALIGORSQUITA NA FOTODEGRADAÇÃO  
DA PIRAZINAMIDA SOB IRRADIAÇÃO POLICROMÁTICA**

**BRUNA RAFAELA SILVA IBIAPINA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química.

Aprovado em 27 de janeiro de 2022.

Membros da Banca:



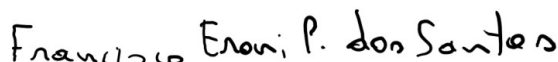
---

Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior  
(Presidente da Banca – UESPI)



---

Prof(a). Dr(a). Gizeuda Lavor da Paz  
(Membro Titular – UESPI)



---

Prof. Dr. Francisco Eroni Paz dos Santos  
(Membro Titular – UFPI)

MARCELO|DE ASSIS Assinado de forma digital por  
MARCELO|DE ASSIS  
Dados: 2022.08.17 14:33:16 -03'00'

---

Prof. Dr. Marcelo de Assis  
(Membro Titular – Jaume Universitat)

---

Prof. Dr. Laécio Santos Cavalcante  
(Membro Suplente – UESPI)

Teresina – PI

2022

*Dedicatória*

*Dedico esse trabalho as mulheres da minha vida, em especial a minha avó Maria Salete, minha mãe Maria José e minha tia-madrinha Francisca Suzane pelo apoio e amor incondicional.*

## AGRADECIMENTOS

---

- ❖ A Deus pelo dom da vida e por ter me sustentado até aqui com saúde e garra para enfrentar esta jornada;
- ❖ A minha família pelo incentivo dado e as palavras de confiança. Em especial à minha avó Maria Salete que me criou com muito sacrifício e se cheguei até aqui, foi por incentivo dela, que sempre teve o sonho de ter um filho formado;
- ❖ Ao meu orientador Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior pela paciência, dedicação e por mesmo sem saber das minhas dificuldades sempre estava disponível a resolver o que as vezes colocava como empecilho;
- ❖ A CAPES pelo financiamento do projeto e bolsa de pesquisa;
- ❖ Aos Professores Gizeuda, Francisco Eroni e Laécio sempre que os procurava, foram solícitos a me ajudar, pela parceria e atenção;
- ❖ Aos amigos de laboratório e ao grupo de GrEEN&TeC que dividiram as angústias e as dúvidas. Em especial, Aline Brandão, João, Marcos Aurelio, Dannusa, Eliemy, Antônio Rafael, Ana Gabriele e Gabriel que foram grandes parceiros no conhecimento compartilhado;
- ❖ Ao PPGQ por ter permitido grandes oportunidades de conhecimento ao longo desses anos no Mestrado e a UESPI por ter me concedido grande aprendizagem ao longo dos anos;
- ❖ Ao laboratório GERATEC/UESPI e aos laboratórios parceiros (LIMAV/UPFI, FISMAT/UFPI e CDMF/UFSCAR);
- ❖ Ao meu companheiro de vida José Antonio pelo apoio diário e confiança;
- ❖ Enfim, a todos que me ajudaram direta ou indiretamente para finalização deste trabalho.

*Epígrafe*

*“Ciência e vida cotidiana não podem e não devem ser  
separadas.”*

*(Rosalind Franklin)*

## RESUMO

IBIAPINA, B. R. S. **Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica do compósito NiWO<sub>4</sub>-Paligorsquita na fotodegradação da Pirazinamida sob irradiação policromática.** 2021. 67p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual do Piauí. Teresina.

Neste trabalho, nanocristais de NiWO<sub>4</sub> e nanocompósitos NiWO<sub>4</sub>-Pal (2, 6 e 10%) foram obtidos pelo método de coprecipitação seguido de tratamento hidrotérmico, a fotodegradação do antibiótico pirazinamida (PZA) foi avaliada sob irradiação policromática. As análises de difração de raios X (DRX) associada ao refinamento de Rietveld mostraram que os nanocristais NiWO<sub>4</sub> e nanocompósitos NiWO<sub>4</sub>-Pal (2, 6 e 10%) revelaram uma estrutura monoclinica do tipo Wolframita com o grupo espacial  $P2 / c$ . Os modos vibracionais ativos relacionados aos grupos característicos das amostras foram identificados usando espectroscopia Raman e Infravermelho por Transformada de Fourier (IV-TF). A morfologia foi identificada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), obtendo tamanho médio de partículas dos nanocristais de NiWO<sub>4</sub> de 20,83 nm. O espectro de fotoluminescência (FL) revelou que NiWO<sub>4</sub> e NiWO<sub>4</sub>-Pal (2%) apresentam a maior taxa de recombinação do par  $e^-/h^+$ , e a contribuição do componente verde, que indica uma maior contribuição dos níveis de energia profundos para o perfil FL. A espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Visível indicou que nanocristais NiWO<sub>4</sub> têm energia indireta do band-gap ( $E_{BG}$ ) 2,63 eV, NiWO<sub>4</sub>-Pal (2, 6 e 10%) 2,61, 2,69, 2,70 eV, e Pal 2,80 eV, respectivamente. Os testes catalíticos mostraram que os nanocompósitos NiWO<sub>4</sub>-Pal (2%), sob radiação policromática, apresentam maior eficiência na fotodegradação aos 110 min, com rendimento de 98,5%, respectivamente. No estudo das espécies reativas de oxigênio, os resultados mostraram que todas as espécies reativas da PZA desempenham um papel semelhante na fotodegradação da PZA.

**Palavras-chave:** Tratamento de água, Pirazinamida, Fotodegradação, NiWO<sub>4</sub>, Argila.



## ABSTRACT

In this work, NiWO<sub>4</sub> nanocomposites and NiWO<sub>4</sub>-Pal nanocomposites (2, 6 and 10%) were obtained by the coprecipitation method of treatment followed by treatment, photodegradation of the antibiotic antibiotic (PZA) pyrazinamide under polychromatic irradiation. X-ray diffraction (XRD) analysis associated with Rietveld refinement showed that NiWO<sub>4</sub> nanocrystals and NiWO<sub>4</sub>-Pal nanocomposites (2, 6 and 10%) revealed a Wolframite-like monoclinic structure with the  $P2 / c$  space group. The active vibrational modes related to the characteristic groups of the samples were identified using Raman and Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy. The morphology was identified by Scanning Electron Microscopy (SEM), obtaining an average particle size of NiWO<sub>4</sub> nanocrystals of 20.83 nm. The photoluminescence spectrum (PL) revealed that NiWO<sub>4</sub> and NiWO<sub>4</sub>-Pal (2%) present the highest recombination rate of the  $e^-/h^+$  pair, and the contribution of the green component, which indicates a greater contribution of deep energy levels to the PL profile. Diffuse reflectance spectroscopy in the UV-Visible region indicated that NiWO<sub>4</sub> nanocrystals have indirect band-gap energy ( $E_{BG}$ ) 2.63 eV, NiWO<sub>4</sub>-Pal (2, 6 and 10%) 2.61, 2.69, 2.70 eV, and Pal 2.80 eV, respectively. The catalytic tests showed that the NiWO<sub>4</sub>-Pal nanocomposites (2%), under polychromatic radiation, present greater efficiency in photodegradation at 110 min, with a yield of 98.5%, respectively. In the study of reactive oxygen species, the results showed that all reactive PZA species play a similar role in PZA photodegradation.

**Keywords:** Water treatment, Pyrazinamide, Photodegradation, NiWO<sub>4</sub>, Clay.

## LISTA DE FIGURAS

---

<b>Figura 2.1</b> Panorama do uso da água retirada no Brasil .....	18
<b>Figura 2.2</b> Disposição dos fármacos nos efluentes .....	20
<b>Figura 2.3</b> Estimativa da taxa de incidência de TB no mundo em 2019.....	21
<b>Figura 2.4</b> Distribuição espacial segundo a estratificação de casos de TB no ano de 2019, no Piauí .....	22
<b>Figura 2.5</b> Estrutura molecular da PZA .....	22
<b>Figura 2.6</b> Fragmentação proposta para a degradação de INH e PZA catalisada por TiO <sub>2</sub> na presença de luz ultravioleta .....	24
<b>Figura 2.7</b> Diagrama global de degradação / mineralização de PZA em meio aquoso usando o processo EF como tratamento sob condições ideais .....	25
<b>Figura 2.8</b> Principais Processos Oxidativos Avançados (POA's) .....	27
<b>Figura 2.9</b> Esquema representativo do processo de separação de cargas $e^-/h^+$ em um óxido semiconductor sob irradiação com energia igual ou superior ao intervalo de banda proibida na fotodegradação do poluente orgânico .....	28
<b>Figura 2.10</b> (a) Estrutura cristalina de NiWO <sub>4</sub> , representada ao longo do eixo c (b) e do eixo b (c) .....	31
<b>Figura 2.11</b> Representações esquemática da estrutura cristalina poliédrica, vista ao longo do eixo c, resultante dos refinamentos de Rietveld para Pal a 300 K. Os círculos em cinza representam moléculas de H <sub>2</sub> O zeolíticas .....	34
<b>Figura 3.1</b> Esquema do reator catalítico utilizado no processo de degradação de compostos orgânicos .....	39
<b>Figura 3.2</b> Diagrama das condições utilizadas nos testes de fotocatalise na presença dos sequestradores .....	40
<b>Figura 4.1</b> Padrão de DRX de Pal (a) e análise de refinamento de Rietveld do padrão de DRX para amostras de NiWO <sub>4</sub> (b), dos nanocompósitos NiWO <sub>4</sub> -Pal (c) 2%, (d) 6% e (e) 10% .....	41
<b>Figura 4.2</b> Espectros Raman das amostras de Pal, nanocristais de NiWO <sub>4</sub> e nanocompósitos NiWO <sub>4</sub> -Pal (2%, 6% e 10%) .....	44
<b>Figura 4.3</b> Espectros de IV-TF das amostras de Pal, nanocritais de NiWO <sub>4</sub> e nanocompósito NiWO <sub>4</sub> -Pal (2%, 6% e 10%) .....	46
<b>Figura 4.4</b> Imagens MEV dos nanocristais NiWO <sub>4</sub> (a), histograma da distribuição do tamanho médio de partículas dos nanocristais NiWO <sub>4</sub> (b), Pal (c), NiWO <sub>4</sub> -Pal 2% (d), NiWO <sub>4</sub> -Pal 6% (e) e NiWO <sub>4</sub> -Pal 10% (f).....	47

<b>Figura 4.5</b> Espectro de refletância DRS-UV de nanocompósitos Pal, NiWO <sub>4</sub> e NiWO <sub>4</sub> -Pal (2%, 6% e 10%) .....	49
<b>Figura 4.6</b> Espectros de fotoluminescência das amostras de nanocristais de NiWO <sub>4</sub> e dos nanocompósitos de NiWO <sub>4</sub> -Pal (2%, 6% e 10%) (a) e Porcentagem de deconvolução (b) .....	50
<b>Figura 4.7</b> Curvas cinéticas de fotodegradação de PZA com Pal, NiWO <sub>4</sub> , NiWO <sub>4</sub> -Pal (2%, 6% e 10%) nanocompósitos sob irradiação policromática(a) e eficiência fotocatalítica(b) .....	51
<b>Figura 4.8</b> Espectro de absorvância para a fotodegradação PZA usando nanocompósito NiWO <sub>4</sub> -Pal (2%) sob irradiação policromática .....	53
<b>Figura 4.9</b> Comparação da eficiência de degradação do nanocompósito NiWO <sub>4</sub> -Pal (2%) na degradação de PZA com ou sem adição de OA, IPA, K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> e p-BQ sob irradiação policromática .....	54

## LISTA DE TABELAS

---

<b>Tabela 4.1</b> Parâmetros de refinamento de nanocristais NiWO <sub>4</sub> e parâmetros de nanocompósitos NiWO <sub>4</sub> -Pal (2%, 6% e 10%) indexados na base de dados cristalográfica.....	43
--	----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

---

$\chi^2$  – Fator de ajuste

**ANA** – Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico

**AM** – Alaranjado de metila

**BC** – Banda de condução

**BE** – Boletim Epidemiológico

**BOE** – Boletim do Observatório Epidemiológico

**BV** – Banda de valência

**CIATEN** – Inteligência em Agravos Tropicais, Emergentes e Negligenciados

**CIP** – Ciprofloxacina

**COT** – Carbono orgânico total

**DQO** – Demanda química de oxigênio

**DRX** - Difração de Raios X

**EF** – Eletro-Fenton

**ETA** – Estações de Tratamento de Água

**ETE** – Estações de Tratamento de Esgoto

**EMB** – Etambutol

**E<sub>BG</sub>** – Energia de *band gap*

**e<sub>BC</sub><sup>-</sup>** - *Electron* (elétrons);

**eV** – Elétrons Volt

**FH** – Fotocatálise Heterogênea

**FTIR**- *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier);

**FWHM** – *Full width at half maximum* (largura total a meia-altura de intensidade máxima);

**ICSD** – *Inorganic Crystal Structure Database* (banco de dados de estrutura de cristal inorgânico);

**INH** – Isoniazida

**ISO** – Álcool isopropílico

**HPOA** – Ácido Pirazinóico

**h<sub>BV</sub><sup>+</sup>** - *Hole* (buracos);

**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** – Peróxido de hidrogênio

**HOO•** - Radicais hidroperóxido

**MEV-EC** – Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo

**NiWO<sub>4</sub>** – Tungstato de níquel  
**NRF** – Norfloxacin  
**•OH** – Radicais hidroxilas  
**•O<sub>2</sub><sup>-</sup>** – Radicais superóxidos  
**OMS** – Organização Mundial da Saúde  
**OA** – Oxalato de amônio  
**p-BQ** – P-benzoquinona  
**PZA** – Pirazinamida  
**POA** – Processos Oxidativos Avançados  
**RBragg** - Fator de Bragg;  
**RBV5R** – Violeta brilhante de remazol 5R  
**R<sub>exp</sub>** - Fator de perfil ponderado esperado;  
**RhB** – Rodamina B  
**RIF** – Rifampicina  
**R<sub>p</sub>** - Fator de perfil;  
**R<sub>wp</sub>** - Fator de perfil ponderado;  
**ROS** - *Reactive Oxygen Species* (Espécies Reativas de Oxigênio)  
**SVS** – Secretaria de Vigilância em Saúde  
**SNIS** – Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento  
**SPC** – sonofotocatalíticas  
**TB** – Tuberculose  
**UV-Vis** – Ultravioleta visível;

## SUMÁRIO

---

<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
1.1 Objetivos.....	17
1.1.1 Gerais .....	17
1.1.2 Específicos .....	17
<b>CAPÍTULO 2 – REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>18</b>
2.1 Poluição das águas.....	18
2.2 Contaminação por fármacos .....	19
2.2.1 Tuberculose (TB).....	21
2.2.2 Pirazinamida (PZA).....	22
2.3 Processos oxidativos avançados (POA's).....	26
2.3.1 Fotocatalise heterogênia (FH) .....	27
2.4 Tungstato de níquel (NiWO <sub>4</sub> ) .....	30
2.5 Argilas .....	33
2.5.1 Paligorsquita (Pal) .....	33
2.5.2 Argilas paligorsquita como suporte de semicondutores e suas aplicações ao meio ambiente .....	35
<b>CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>37</b>
3.1 Materiais e reagentes .....	37
3.2 Síntese das nanopartículas de NiWO <sub>4</sub> .....	37
3.3 Síntese das nanocompósitos de NiWO <sub>4</sub> -Pal .....	38
3.4 Caracterização morfológica e estrutural das amostras .....	38
3.5 Caracterização óptica.....	38
3.6 Propriedades fotocatalíticas .....	38
3.7 Estudo das espécies reativas de oxigênio .....	39
<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>41</b>
4.1 Difração de Raio-X (DRX) e refinamento Rietveld.....	41
4.2 Espectroscopia Raman .....	44
4.3 Espectroscopia na reação do Infravermelho por Transformada de Fourier (IV-TF) .....	45
4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	46
4.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa na reação do UV-Visível (DRS) .....	48

4.6 Espectroscopia de Fotoluminescência (FL).....	50
4.7 Avaliação da atividade fotocatalítica NiWO <sub>4</sub> e dos nanocompósitos na degradação de PZA em solução aquosa .....	51
4.8 Estudo das espécies reativas de oxigênio .....	54
<b>CAPÍTULO 5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>56</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>57</b>



# Capítulo 1

## INTRODUÇÃO

---

Atualmente, o aumento na produção de produtos farmacêuticos, tem gerado um maior consumo bem como uma maior disponibilidade desses produtos no meio ambiente [1,2]. Boa parte desses produtos farmacêuticos chegam aos corpos hídricos da mesma forma que são ingeridos, pois uma vez ingeridos não são totalmente metabolizados pelo organismo, podendo apresentar grande estabilidade e alto grau de persistência, o que pode promover resistência bacteriana e causar efeitos tóxicos em diversos organismos, como em bactérias e algas. Essa disponibilidade de produtos está diretamente ligada ao uso indiscriminado e ao descarte inadequado, que como consequência têm causado alterações na qualidade do ar, solo e principalmente na qualidade da água [1,3].

Nos últimos anos, houve um aumento significativo no número de casos de tuberculose (TB), em países da Região das Américas, entre outros [4]. O Brasil por sua vez está entre os países que apresentaram alta nos casos de TB, segundo o Boletim Epidemiológico (BE) publicado pela Secretaria de Vigilância em Saúde (SVS) e conforme descrito pela Organização Mundial de Saúde (OMS), já o estado do Piauí lidera o segundo lugar no ranking de doenças tropicais negligenciadas, o que representa a maior disponibilidade desses antibióticos no meio ambiente [4-6].

Magwira et al. [7] destacam que 70% do antibiótico pirazinamida (PZA) é excretado na urina, sendo 4% na forma não metabolizada e 30% na forma de ácido pirazinóico. O antibiótico PZA é um dos fármacos mais utilizados no tratamento da TB e é frequentemente utilizado em formulações combinadas que são feitas de acordo com a atividade bactericida, esterilizante e sua capacidade de prevenir resistências [4, 5]. Por ser um antibiótico e sua forma ativa (ácido pirazinóico) pode induzir resistência bacteriana em baixas concentrações [6-9]. Por serem poluentes emergentes e sua presença no meio ambiente, tornaram-se poluentes nocivos devido à possibilidade de resistência antimicrobiana e impactos crônicos na biodiversidade [3,5].

Os métodos convencionais de tratamento de água por sua vez, têm se mostrado ineficientes na descontaminação de poluentes biorrefratários, ou seja, os compostos não são biodegradáveis ou apresentam taxas de biodegradação lenta [1, 3, 5]. Como resultado, a essa

ineficiência tem-se buscado por técnicas alternativas aos processos convencionais, a fotocatalise heterogênea vem se destacando por envolverem reações de degradação de compostos por radicais formados na superfície de sólidos semicondutores quando irradiados [10,11].

Uma das principais vantagens do uso de óxidos semicondutores no processo de fotocatalise heterogênea é a sua grande variedade de compostos orgânicos que podem ser degradados, além do reaproveitamento de fotocatalisador e radiação que podem ser empregadas [10]. Dentre eles, o tungstato de níquel ( $\text{NiWO}_4$ ) tem se mostrado um material semiconductor interessante devido a sua série de aplicações, como em reações fotoeletroquímicas [11], biossensores [12], fotoluminescência [13], supercapacitor [14] entre outros. É um dos tungstatos metálicos do tipo Wolframita, com estrutura monoclinica. Entre as vantagens do uso do  $\text{NiWO}_4$  está seu baixo custo, baixa corrosão, alta atividade, alta estabilidade e uma ampla faixa de  $E_{\text{BG}}$  indireto 2,2-2,9 eV, o que o torna um material atraente por ser absorvido no espectro visível [15-18]

Estudos recentes apontam para o alto desempenho fotocatalítico de nanopartículas de  $\text{NiWO}_4$  na degradação de poluentes orgânicos em meio aquoso [18, 19, 20], como Alshehri et al. [18] estudaram a atividade do  $\text{NiWO}_4$  na degradação do azul de metileno. Estudos como de Mohamed et al. [19] da heterojunção de  $\text{WO}_3/\text{NiWO}_4$  preparada por diferentes métodos de síntese que exibiram uma melhora na atividade fotocatalítica [19]. Outros estudos em relação a obtenção e aplicação fotocatalítica de compósitos  $\text{NiWO}_4$  em outros óxidos semicondutores como  $\text{TiO}_2/\text{NiWO}_4$ /polianilina [20],  $\text{NiWO}_4$ -ZnO-NRGO (decoração com óxido de grafeno reduzido dopado com nitrogênio) [10] e  $\text{NiWO}_4$ /ftalocianina de estanho [21], ambos usados para avaliar a atividade fotocatalítica na degradação de corantes, revelam que o  $\text{NiWO}_4$  puro apresenta algumas limitações.

Dentre os fatores que limitam a melhor eficiência de semicondutores no processo de fotocatalise heterogênea é a recombinação de carga e agregação de partículas [19-21]. Yang et al. [22] destacaram os argilominerais como uma alternativa promissora por apresentar estabilidade mecânica e química favorável ao meio ambiente, além de sua boa capacidade fotocatalítica para dividir a água em hidrogênio, além do seu poder de controlar o tamanho de partícula [23, 24]. Nesse contexto, a paligorsquita (Pal) é uma argila mineral hidratada de magnésio e alumínio com morfologia de microfibras, baixas cargas superficiais e elevada área superficial [25,26]. Bem como, moderada capacidade de troca catiônica, podendo conectar-se firmemente ao suporte e o catalisador, evitando assim a agregação de partículas fotocatalíticas devido aos seus abundantes sítios ativos [22, 25, 26].

Portanto, Pal tem sido usado como compósitos em óxidos de metal semicondutores e óxidos ternários, como BiOCl/Pal [23], Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Pal [24], α-AgVO<sub>3</sub>/Pal [28] e Ag-TiO<sub>2</sub>/Pal [29], para melhorar o desempenho fotocatalítico em resposta à luz visível, na degradação de poluentes orgânicos. Até o momento, o uso de Pal modificado em fotocatalisadores do tipo tungstato é pouco investigado. A literatura relata o uso de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-Pal na degradação da rodamina B (RhB) e tetraciclina sob irradiação de luz visível [22]. Recentemente nosso grupo de pesquisa estudou o nanocompósito CuWO<sub>4</sub>-Pal preparado pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas e aplicado à fotodegradação do antibiótico ciprofloxacina (CIP) [30] e à modificação de Pal com nanocristais α-Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> para a degradação do corante RhB sob UV [31].

Para aproveitar ao máximo a capacidade de adsorção da argila mineral (Pal), o presente trabalho buscou preparar nanocristais de NiWO<sub>4</sub> e nanocompósitos de NiWO<sub>4</sub>-Pal em proporções de massa de 2%, 6% e 10% por meio de um método de co-precipitação seguido de um método hidrotérmico de fácil preparação, a fim de estudar sua atividade fotocatalítica na degradação de PZA sob irradiação policromática.

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1 – GERAL**

Sintetizar, caracterizar NiWO<sub>4</sub>, NiWO<sub>4</sub>-Pal e avaliar sua atividade fotocatalítica na degradação do antibiótico pirazinamida sob irradiação policromática.

### **1.1.2 – ESPECÍFICOS**

- Sintetizar e caracterizar tungstato de níquel (NiWO<sub>4</sub>);
- Tratar e caracterizar a Paligorsquita;
- Preparar e caracterizar a Paligorsquita modificada com tungstato de níquel (NiWO<sub>4</sub>-Pal), nas razões mássicas 2%, 6% e 10%;
- Avaliar a atividade catalítica do NiWO<sub>4</sub> e dos compósitos NiWO<sub>4</sub>-Pal na fotodegradação da pirazanamida sob irradiação policromática.
- Investigar as espécies ativas no processo de fotocatalítico.

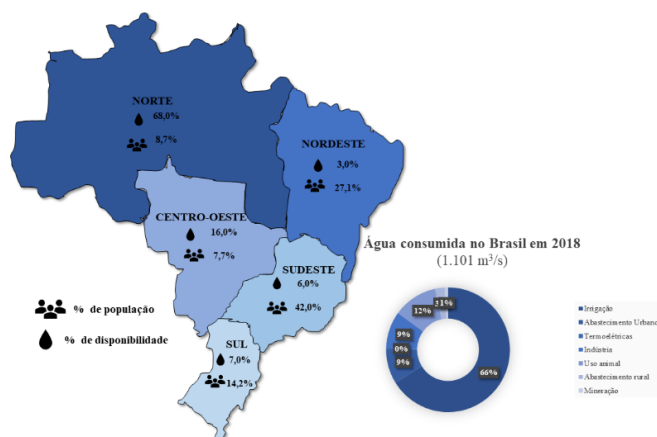
# Capítulo 2

## REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Poluição das águas

A água é um recurso natural renovável, indispensável aos seres vivos, sendo o ingrediente fundamental à vida [31, 32]. Estima-se que a água doce disponível seja de apenas 2,53% do total de água do planeta e que desse valor, 68,70% correspondem às geleiras e coberturas de neve, 31,01% são de águas subterrâneas e 0,29% correspondem às águas doces superficiais. O Brasil, por sua vez, possui aproximadamente 13% do total de águas doces do mundo e 53% do continente sul-americano, entretanto a distribuição de água doce não acompanha a ocupação territorial brasileira, observa-se que 68% da água doce do Brasil está localizado na Região Amazônica, local que abriga apenas 8,7% da população brasileira [33, 34].

A figura 2.1 destaca o percentual de água disponível para cada região no Brasil, com o percentual da sua respectiva população, bem como a distribuição de água consumida no ano de 2018, segundo dados destacados pelo Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS) [34]. Dentre os maiores consumidores no ano de 2018 estão a irrigação com 66,1%, seguido do uso animal 11,6 %, indústria 9,5% e o consumo humano 9,1%, já os maiores retiradores de água no mesmo ano, estão a irrigação com 49,8%, seguido de abastecimento humano 24,4%, indústria 9,6 % e o uso animal 8,3 % [35].



**Figura 2.1** Panorama do uso da água retirada no Brasil. Fonte: Adaptado de [33].

A quantidade de água que está disponível para consumo humano, é finita e crítica principalmente nas regiões de grandes concentrações humanas [32]. Assim, tem-se buscado a conscientização da população quanto a preservação das águas, seja pelo consumo, bem como pela sua utilização em outros fins, assim, tem-se buscado por meios alternativos no melhoramento na qualidade da água.

O ciclo da água compreende-se em atividades domésticas e industrial. Segundo a Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA), calcula-se que 80,0% do volume de água para abastecimento urbano se transforma em esgotos, que devem ser tratados antes de retornarem aos corpos hídricos [35]. Porém o que se constata pela SNIS, é uma pequena parcela da população dispõem de esgoto tratado [32]. Esse despejo de efluentes sem tratamento ou parcialmente tratados pode ocasionar uma série de problemas de saúde à população [36].

A poluição das águas pode ser originada de fontes pontuais ou difusas, de deposição atmosférica ou de produção agrícola e animal e muitas não são eliminadas pelos tratamentos de águas residuais [7, 37, 38]. Existe a poluição de origem industrial, no qual os efluentes gerados em uma indústria são compostos por esgotos domésticos, gerados nos banheiros e refeitórios, e por efluentes gerados no processo produtivo, como as águas de refrigeração, águas de lavagem de equipamentos, efluentes de equipamento de controle de poluição de ar, águas pluviais contaminadas, efluentes de lavagem de pisos.

E como exemplo de fonte pontual de poluição são aquelas geradas em hospitais, no qual se concentra a utilização de uma variedade de medicamentos, inclusive aqueles de uso restrito, sendo considerados efluentes mais tóxicos que aqueles de origem doméstica [37]. Isso deve-se a essas substâncias serem administradas aos pacientes internados ou em ambulatórios, que são excretados e contaminam os efluentes hospitalares, além disso, apresentam cargas poluidoras complexas geradas a partir das diversas atividades executadas nessas instituições [35-37].

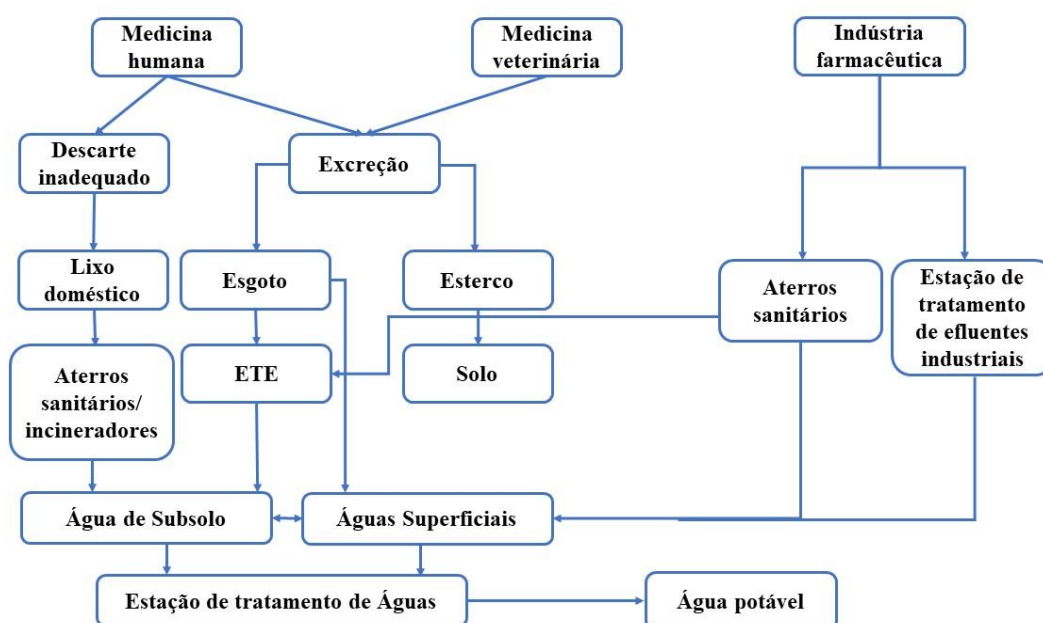
A diminuição de perdas de água em sistemas públicos de abastecimento não é uma questão meramente econômico-financeira. É, principalmente, fator de sustentabilidade ambiental e está diretamente associada à otimização do uso de um recurso natural finito e de acesso restrito.

## **2.2 Contaminação por fármacos**

Atualmente os fármacos têm recebido uma grande atenção por parte da comunidade científica e órgãos de saúde [38-40]. Entre os vários contaminantes emergentes os produtos farmacêuticos são considerados poluentes prejudiciais, isso porque têm propriedades de

desregulação endócrina [4, 41]. Sua presença no ambiente, tornou-se um fator preocupante devido a possibilidade de resistência antimicrobiana e impactos crônicos a biodiversidade. Podendo serem detectados em todos os nichos ambientais, como na água, solo, sedimentos, ar, entre outros [10, 19, 42].

A figura 2.2 apresenta a disposição dos fármacos em diferentes formas de aplicações e produção, presentes no meio ambiente. Sendo, possível constatar que boa parte desses resíduos chegam as estações de tratamento de Água (ETA) e estações de tratamento de esgoto (ETE), ao chegarem nos corpos receptores, esses antibióticos podem interagir com microrganismos, levando ao desenvolvimento de resistência bacteriana [10, 41].



**Figura 2.2** Disposição dos fármacos nos efluentes. Fonte: Adaptado de [42].

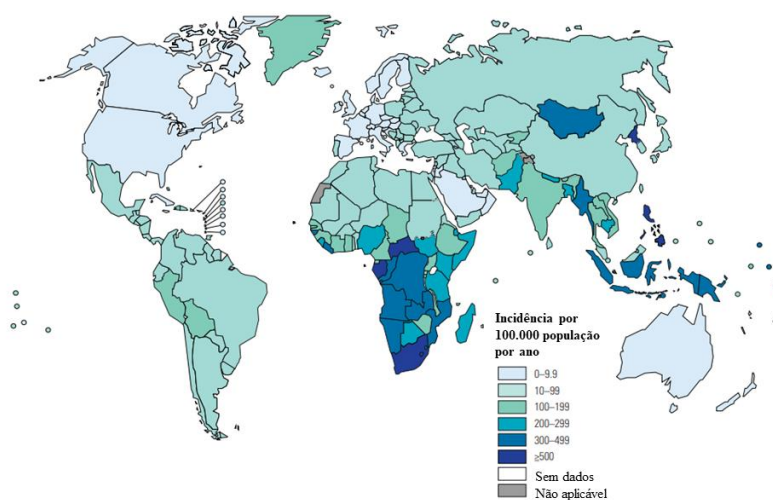
Devido maior disponibilidade desses produtos nas águas residuais e sua persistência por meio de processos de tratamento de água, trazem consigo a grande preocupação de que eles possam contribuir a resistência aos antibióticos em espécies bacterianas [3, 42, 43]. Sendo assim, os métodos convencionais, se tornaram ineficientes no tratamento destes contaminantes biorrefratários [3].

Neste contexto, torna-se essencial o desenvolvimento de técnicas que permitam tratar os efluentes contendo fármacos e seus metabólitos, para que se tenha a conservação dos recursos hídricos [44, 45]. Dentre os diversos antibióticos, destaca-se a pirazinamida (PZA) que é um dos fármacos mais utilizados no tratamento da tuberculose; é frequentemente utilizada em

formulações combinadas com outros antibióticos que fazem parte do tratamento, no qual alguns desses antibióticos foram detectados nos corpos hídricos [7, 46].

### 2.2.1 Tuberculose

A TB é uma doença transmissível que segundo a OMS, continua sendo um grande problema de saúde global, tratando-se de uma das 10 principais causas de morte em todo o mundo e a principal causa de morte por um único agente infeccioso (classificação acima de HIV/AIDS). Nos últimos anos, houve um aumento no número de casos de TB, países que tinham uma baixa incidência de TB (<10 casos por 100.000 habitantes por ano), principalmente na Região das Américas e a Região Europeia, e em alguns países nas regiões do Leste do Mediterrâneo e do Pacífico Ocidental. A Figura 2.3 apresenta a estimativa da taxa de incidência de tuberculose no mundo em 2019 [9].

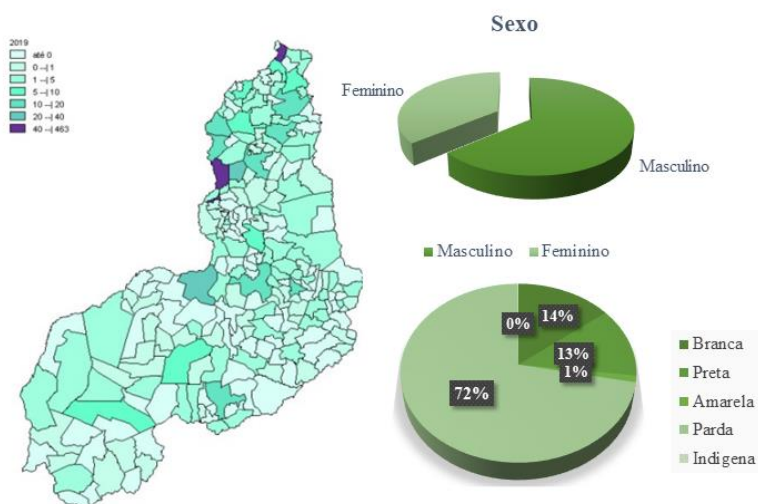


**Figura 2.3** Estimativa da taxa de incidência de TB no mundo em 2019. Fonte: [9].

O Brasil está entre os 30 países que tiveram alta nos casos de TB, segundo o BO publicado pela SVS e como descrito pela OMS, em 2020 o Brasil registrou 66.819 novos casos de TB, com um coeficiente de incidência de 31,6 casos por 100 mil habitantes [6, 9]. No ranking de doenças tropicais negligenciadas no estado do Piauí, comparando aos anos de 2009 e 2017, a TB continua ocupando o segundo lugar com a maior carga dentro do estado [8].

A Figura 2.4 apresenta a distribuição espacial segundo a estratificação de casos de TB no ano de 2019 no Piauí, bem como a distribuição por sexo e cor/raça, sendo possível observar que os municípios do Piauí com maior incidência de casos são: Teresina e Parnaíba. Segundo

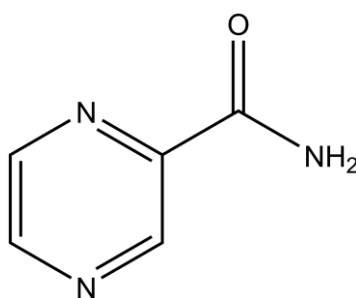
o Boletim do Observatório Epidemiológico (BOE) desenvolvido pelo Centro de Inteligência em Agravos Tropicais, Emergentes e Negligenciados (CIATEN) os dados sociodemográficos, sobre a distribuição de pessoa com TB no estado do Piauí, quanto a faixa etária de 20 a 49 anos (51,4%), o sexo masculino (68,5%) e a raça/cor parda (72,0%), foram os estratos mais acometidos pela doença no ano de 2019 [8].



**Figura 2.4** Distribuição espacial segundo a estratificação de casos de TB no ano no 2019, no Piauí Fonte: Adaptado de [8].

### 2.2.2 Pirazinamida (PZA)

A pirazinamida (PZA), representada na Figura 2.5, é uma amida primária derivada do ácido pirazinóico (HPOA), que foi sintetizada pela primeira vez em 1936 e descoberta por Chorine em 1945 como agente anti-TB. É considerado um importante antibiótico de primeira linha no tratamento de TB, sendo usado apenas na fase intensiva de tratamento da doença [47-49].



**Figura 2.5** Estrutura molecular da PZA. Fonte: Autor, 2021.



O tratamento preconizado padrão segundo a OMS, consiste na utilização dos fármacos de primeira linha: isoniazida (INH), rifampicina (RIF), etambutol (EMB) e PZA por um período de, no mínimo, 6 meses, na fase intensiva [9]. Esse esquema de tratamento da TB é padronizado em duas fases: a intensiva (ou de ataque), e a de manutenção. A fase intensiva é aquela que tem como objetivo a redução rápida da população bacilar e a eliminação dos bacilos com resistência natural a algum medicamento. Já a fase de manutenção tem o objetivo de eliminar os bacilos latentes ou persistentes e a redução da possibilidade de retorno da doença [6,8,9].

O esquema terapêutico no tratamento se dá pela utilização combinada desses fármacos de acordo com a atividade bactericida, esterilizante e a sua capacidade de prevenir resistência [9, 47, 50]. Visto que, a PZA é um medicamento anti-TB de primeira linha, que age especificadamente nas populações que se encontram no interior das lesões caseosas fechadas e dos macrófagos, cujo meio é ácido. Assim como a rifampicina apresenta um poder esterilizante [6, 7, 48, 50].

No Brasil, segue-se o tratamento padrão disposto pela OMS, podendo o esquema básico para tratamento da TB em adultos e adolescentes ser composto por quatro fármacos na fase intensiva e dois na fase de manutenção [9]. A apresentação farmacológica dos medicamentos, atualmente em uso, para o esquema básico é de comprimidos em doses fixas combinadas com a apresentação tipo 4 em 1 (RIF-INH-PZA-EMB) ou 2 em 1 (RIF-INH) [6]

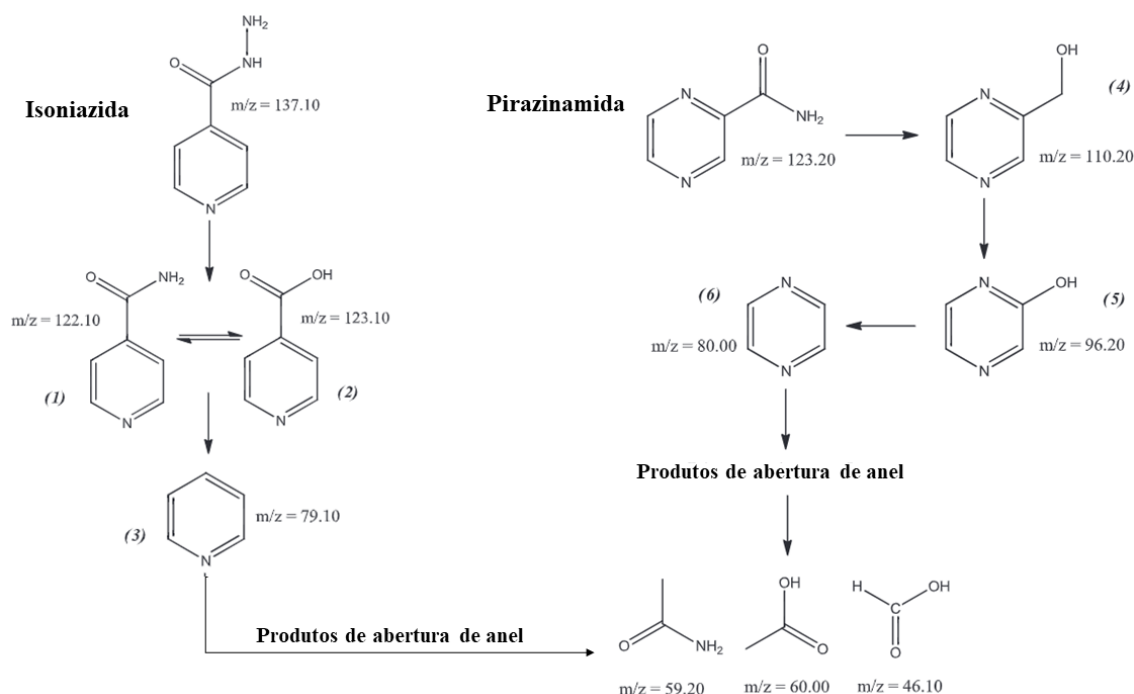
Magwira et al. [7] em seu artigo de revisão, faz um apanhado e discute a ocorrência, o destino e os potenciais efeitos adversos dos compostos anti-TB comumente administrados, no ambiente aquático em países com TB endêmica como é o caso da África do Sul em particular. Os autores destacam que 70% de PZA é excretada na urina, da qual 4% estão na forma não metabolizada e 30% como ácido pirazinóico. Estudos apresentam a presença desses antibióticos em altas concentrações em águas residuais hospitalares do que em águas residuais de esgoto municipal.

A presença desses antibióticos nas águas residuais se dá através do descarte inadequado e pela excreção humana, uma vez que não são completamente metabolizados no corpo humano [7, 36]. Estudos apontam que o percentual da presença de EMB e outros anti-TB nos corpos hídricos via sistema excretor é de mais de 50% e 20% [7]. Um outro exemplo da presença desses antibióticos é o cotrimoxazol e CIP que foram detectadas em baixas concentrações águas superficiais [50]. Recentemente um estudo determinou a presença de fármacos anti-TB em efluente hospitalar no Rio Grande do Norte, como a PZA, INH e RIF em  $\mu\text{g L}^{-1}$  de concentração [39]. Diante desses dados, pode-se inferir que os efluentes hospitalares são um dos principais pontos que necessitam de um tratamento específico para a remoção dos compostos

farmacêuticos, uma vez que o tratamento convencional se tornara ineficientes, no que diz a remoção desses poluentes.

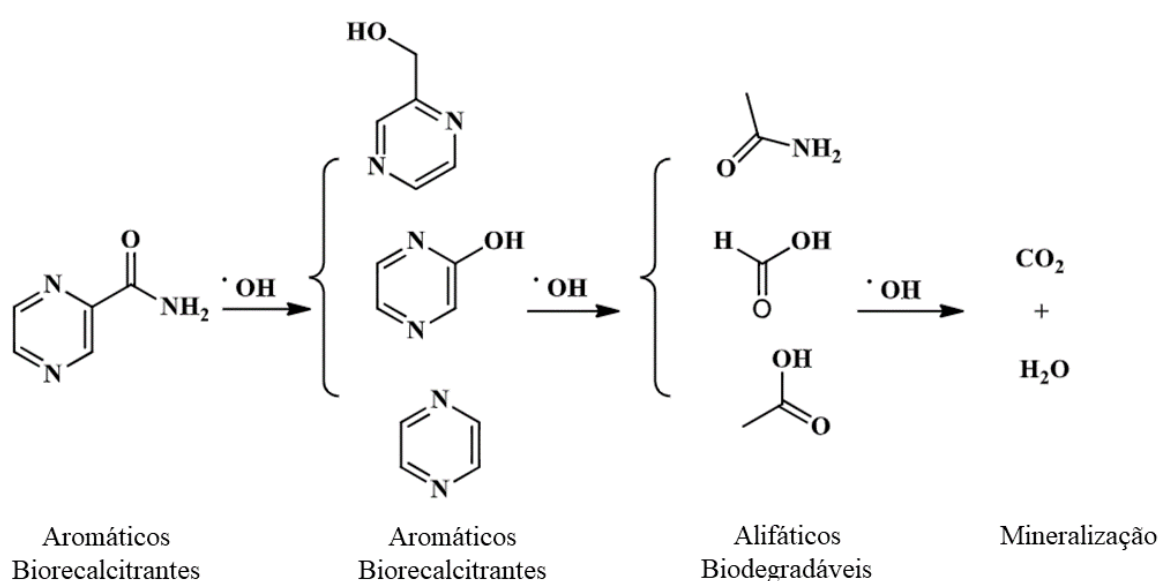
Guevara-Almaraz et al.[47] realizaram um estudo da degradação fotocatalítica das misturas de INH e PZA em solução aquosa utilizando os semicondutores  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$ . Os resultados mostraram que o  $\text{TiO}_2$  apresenta melhor atividade fotocatalítica do que o  $\text{ZnO}$  sob irradiação UV (365 nm) para a degradação das misturas INH e PZA, com eficiência de 97% e 92% de degradação, respectivamente. Os autores confirmaram a mineralização dos compostos orgânicos iniciais por análise de carbono orgânico total (COT), e seus intermediários formados puderem ser identificados por análise ESI-MS / MS.

Os principais intermediários da degradação da INH incluíram isonicotinamida (1), ácido isonicotínico (2) e piridina (3), enquanto a análise ESI-MS / MS da solução aquosa de PZA após o teste fotocatalítico mostrou a formação de pirazin-2-ilmetanol (4), pirazin-2-ol (5) e pirazina (6). Três compostos de baixo peso molecular, acetamida, ácido acético e ácido fórmico, foram detectados durante a decomposição de INH e PZA, como apresentado na Figura 2.6. Vale ressaltar que o autor destaca a resistência da PZA na degradação fotocatalítica, que foi relacionado à presença do anel de pirazina, que proporciona maior estabilidade contra o ataque de OH [47].



**Figura 2.6** Fragmentação proposta para a degradação de INH e PZA catalisada por  $\text{TiO}_2$  na presença de luz ultravioleta. Fonte: Adaptado de [47]

Outro estudo referente a degradação oxidativa e mineralização da PZA em meio aquoso a pH = 3 pelo processo Eletro-Fenton (EF), consistiu em avaliar a degradação e mineralização por demanda química de oxigênio (DQO), analisando a intensidade da corrente aplicada e a concentração do catalisador  $\text{Fe}^{2+}$  [51]. Assim como no trabalho de Guevara-Almaraz et al. [47] foram identificados os mesmos intermediários na solução aquosa de PZA como apresentado na Figura 2.6 [51]. Neste mesmo estudo a biodegradabilidade foi avaliada pela razão:  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  durante a mineralização da PZA por EF a fim de examinar a possibilidade de combinar o EF com um pós-tratamento biológico, como apresentado na Figura 2.7 [51].



**Figura 2.7** Diagrama global de degradação / mineralização de PZA em meio aquoso usando o processo EF como tratamento sob condições ideais. Fonte: [51]

Os resultados dos estudos de acoplamento do processo oxidativo avançado (EF) com o pós-tratamento biológico mostram que o fármaco PZA não é biodegradável, mas sofre rápida oxidação por  $\cdot\text{OH}$  e apresenta completa degradação após 20 minutos de EF, que dá origem a formação dos primeiros intermediários que são aromáticos (Figura 2.7), esses intermediários aromáticos também não são biodegradáveis, ao serem oxidados por  $\cdot\text{OH}$ , formam subprodutos alifáticos de cadeia curta, que são resistentes à mineralização por serem difíceis de oxidar por  $\cdot\text{OH}$ , mas são biodegradáveis pelos microrganismos de águas residuais[51].

Estudos também foram realizados na mineralização de três antibióticos, canamicina, ampicilina e PZA, em suspensões aquosas de três diferentes pós de  $\text{TiO}_2$  comerciais na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e oxigênio atmosférico, sendo irradiadas em lâmpada de mercúrio de potência de 125 W. Mostrou que a PZA e Canamicina mineralizam de forma mais eficiente sob pH alcalino [1].

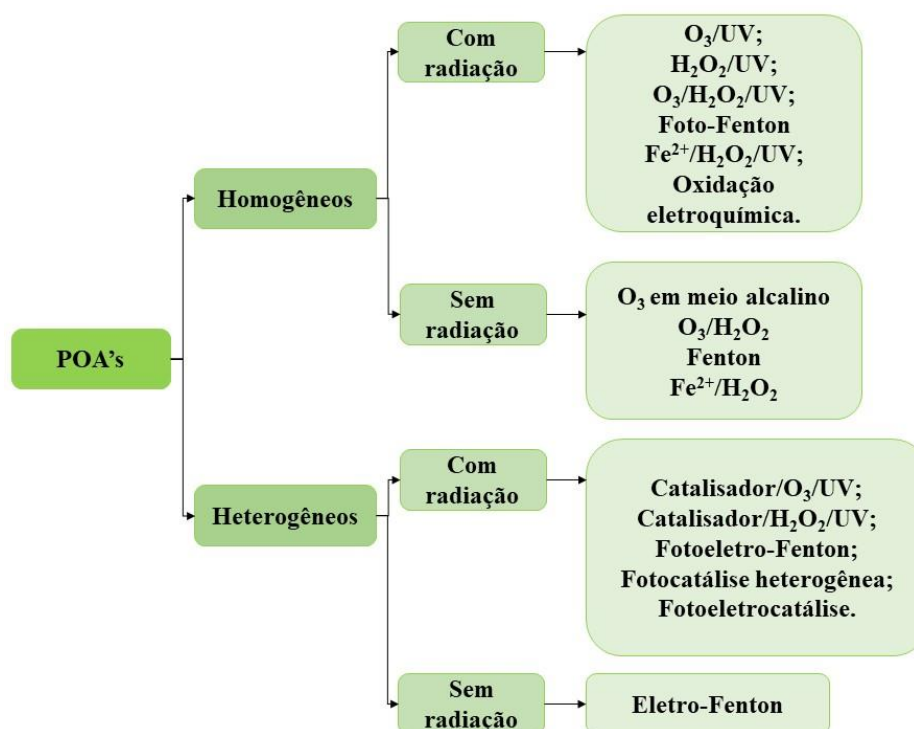
Recentemente, a degradação de PZA pelo processo foto-Fenton foi avaliado em diferentes fontes de ferro  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (FOD), complexos de ferro/oxalato ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Ox}$ ) e  $\text{FeSO}_4$  em diferentes parâmetros. Os resultados mostraram um melhor desempenho na razão molar 1:20  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  usando  $\text{FeSO}_4$  e FOD em condições ácidas. A fonte de ferro FOD exibiu uma atividade aumentada em pH 6 usando uma quantidade maior de catalisador no tempo de 60 minutos [5].

### 2.3 Processos Oxidativos Avançados – POA's

Os métodos convencionais, biológicos, físicos e químicos de tratamento de água, não sendo eficientes na remoção de poluentes orgânicos. E devido a maior disponibilidade desses poluentes nas águas residuais e por consequência sua persistência por meio dos processos de tratamento de água [52, 53], tem-se buscado por processos alternativos para a eliminação mais efetiva desses compostos do meio aquático. Dentre as soluções apontadas estão os processos oxidativos avançados (POA's) os quais têm sido bastante estudados nos últimos anos, por consistir na geração de radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) por um processo de oxidação [38, 54-56].

Os POA's têm merecido destaque devido apresentarem uma baixa seletividade, podendo assim degradar uma variedade de moléculas orgânicas e alta taxa de degradação de inúmeros compostos como os fenólicos clorados, chorume, surfactantes entre outros [55-58]. Esses compostos podem ser oxidados parcialmente ou convertidos em  $\text{CO}_2$ , água e íons inorgânicos [55, 58]. Dentre as dificuldades enfrentadas na fotocatalise está a ampliação para que atinja níveis de comercialização, apresentar custos elevados, bem como a formação de subprodutos mais tóxicos do que a substância primitiva [31, 45, 55-57].

Os POA's são classificados como homogêneos e heterogêneos, podendo incluir no seu procedimento radiação UV ou não, sendo que os principais tipos estão representados na Figura 2.8. Os processos homogêneos ocorrem em uma única fase (gasosa), onde o radical  $\bullet\text{OH}$  é gerado por  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou reagente Fenton combinado com ou sem radiação UV. Por sua vez, o processo heterogêneo ocorre na presença de catalisadores sólidos combinados com incidência de radiação visível, que permite a aceleração na formação de radicais  $\bullet\text{OH}$ , fundamentais na mineralização de compostos orgânicos refratários [7, 46, 50, 58].



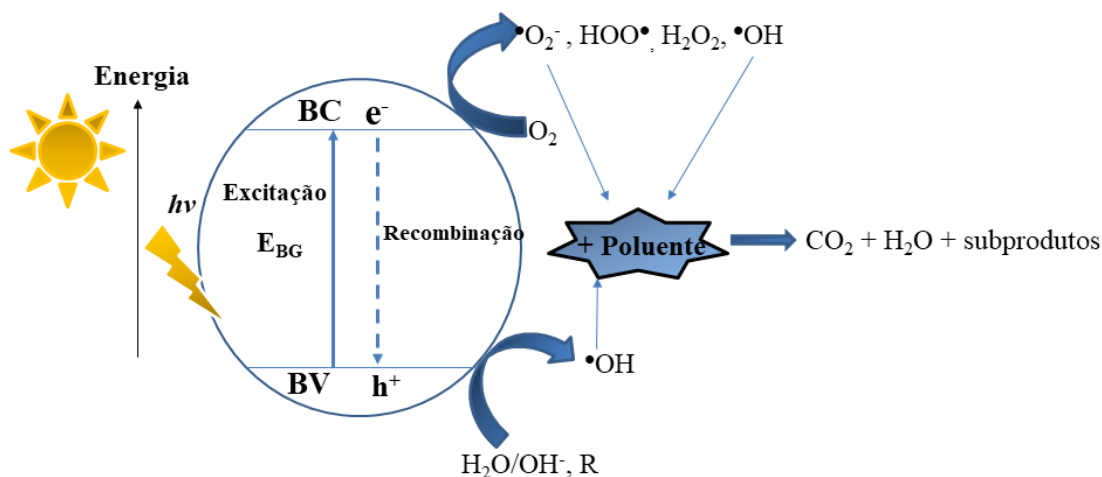
**Figura 2.8** Principais Processos Oxidativos Avançados (POA's).

### 2.3.1 Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise heterogênea (FH) pertence à classe dos POA's, que tem sido considerada uma tecnologia promissora no tratamento de efluentes industriais e na descontaminação ambiental, que ganhou destaque na década de 70, devido ao trabalho de Fujishima e Honda [59] sobre a produção sustentável de hidrogênio em 1972. Posteriormente em 1983, a FH passou a ser reconhecida como uma tecnologia que poderia ser aplicada à remediação ambiental. Pruden e Ollis [60] demonstraram em seu trabalho a completa mineralização do clorofórmio e tricloroetileno através da irradiação UV em suspensão de  $\text{TiO}_2$  [60]. Sendo assim, estudada desde então como método de eliminação de poluentes orgânicos e inorgânicos, com a vantagem de usar a energia solar como fonte de irradiação [54, 56, 57].

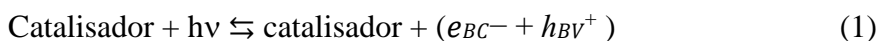
A FH tem como princípio a ativação de um semicondutor pela irradiação com energia maior ou igual a energia de *band gap* ( $E_{BG}$ ), no qual o elétron ( $e^-$ ) fotoexcitado é promovido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) deixando uma lacuna de carga positiva ( $h^+$ ) na banda de valência (BV), originando um par elétron/buraco ( $e^-/h^+$ ), os  $h^+$  ao reagirem com  $\text{H}_2\text{O}$  e/ou  $\text{OH}^-$  adsorvidos à superfície do semicondutor, formando radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ) altamente oxidantes na BV e os elétrons reagirem radicais superóxidos ( $\bullet\text{O}_2^-$ ) e outras

espécies radicalares ( $\bullet\text{O}_2^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\bullet\text{OH}$ ) na BC que podem reagir com o poluente de forma indireta, como representado na Figura 2.9 [38, 53, 57].

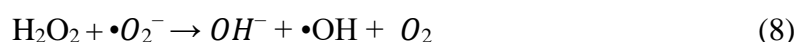


**Figura 2.9** Esquema representativo do processo de separação de cargas  $e^-/h^+$  em um óxido semiconductor sob irradiação com energia igual ou superior ao intervalo de banda proibida na fotodegradação do poluente orgânico.

O processo fotocatalise heterogênea é mais bem descrito em termos reacionais reação (1) e (2), já descritas no esquema anterior, em que apresenta a irradiação do semiconductor, posterior geração do pares  $e^-/h^+$  e a recombinação do par  $e^-/h^+$  na superfície ou no interior da estrutura do óxido, resulta na liberação de calor conforme reação. Dentre estes processos, destacam-se formação do radical  $\bullet\text{OH}$  deve-se a oxidação ânion ( $-\text{OH}$ ) ou pela molécula de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) adsorvidos, diretamente pelos  $h^+$  de acordo com as reações (3) e (4) respectivamente, bem como a formação do ânion  $\bullet\text{O}_2^-$  deve-se a redução do  $\text{O}_2$ , pelos  $e^-$  fotogerados presentes na BC como apresentado na reação (5), essa reação pode induzir outras reações para formação de espécies radicalares que atacam diretamente o poluente [45, 57, 60].



Após a formação de  $\bullet O_2^-$  pela a redução de  $O_2$ , pelos  $e^-$  fotogerados, ocorre várias reações com o ânion  $\bullet O_2^-$ , uma delas é a formação de radicais hidróperóxido ( $HO_2^\bullet$ ) em meio ácido, no qual estes podem combinar-se formando peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), bem como o  $H_2O_2$  reagir com  $\bullet O_2^-$  ou ser reduzido pelos  $e^-$ , conforme reações (6-9). E o  $H_2O_2$  pode ser gerado da interação de dois  $\bullet OH$  presos na superfície do catalisador, reação (10).



O oxigênio singleto ( $^1O_2$ ) vem sendo bastante estudado quanto a sua reatividade, a sua formação tem sido destacada como responsável pela degradação de vários compostos orgânicos podendo ser um iniciador no processo de fotocatalise heterogênea [57, 61]. Ele pode interagir com substratos (receptores) para gerar peróxidos, os quais podem iniciar um processo radicalar em cadeia como descrito pelas reações (11-16). A formação do  $^1O_2$  via reação de  $\bullet O_2^-$  com  $h^+$  (11), a reação dois  $^1O_2$  pode reagir com  $H^+$  deixando disponível um  $^1O_2$  e  $H_2O_2$  (12), bem como a reação de  $HO_2^\bullet$  gerando  $^1O_2$  e  $H_2O$  (13) e a reação de  $\bullet O_2^-$  com  $HO^\bullet$  (14), da sua reação com  $H_2O_2$  (15), ou a partir da transferência de energia do semiconductor excitado para o oxigênio tripleto ( $^3O_2$ ) (16).



No qual o comportamento fotocatalítico pode ser compreendido por dois mecanismos de degradação: direto e indireto, ambos são capazes de oxidar e/ou reduzir compostos nocivos até sua completa ou parcial degradação [57]. No processo direto o transporte de cargas ocorre diretamente do catalisador para o poluente, devido a sua adsorção na superfície através do aprisionamento do buraco. Já o processo indireto consiste no transporte de cargas para o meio,

gerando espécies radicalares ( $\bullet\text{O}_2^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\bullet\text{OH}$ ) que posteriormente reagem com poluente de interesse [57, 60, 61].

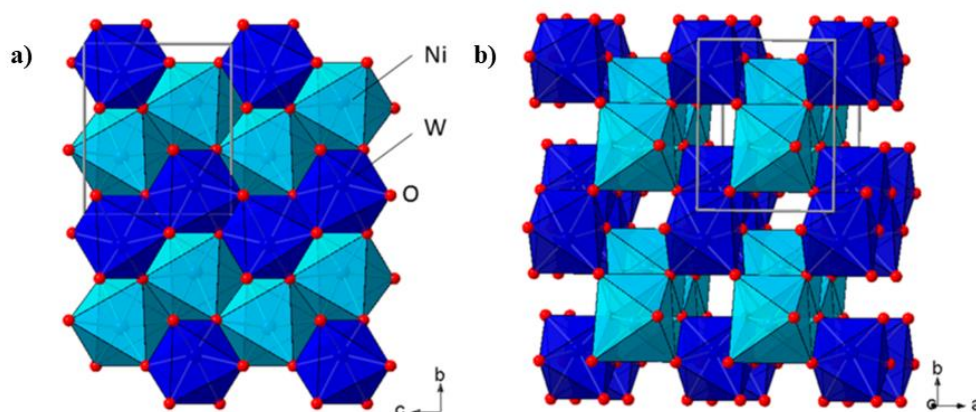
Ao longo dos anos a FH vem sendo utilizada como uma tecnologia alternativa e/ou complementar na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos, fazendo uso de uma variedade de óxidos semicondutores como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ , entre outros [31, 55]. Nos últimos anos, a busca por novos óxidos semicondutores para aplicação como catalisador em processos fotoativados tem se concentrado em duas características principais:  $E_{\text{BG}}$  e mobilidade dos portadores de carga. Materiais que apresentem um  $E_{\text{BG}}$  na região do ultravioleta-visível (2 a 3,5 eV) tem sido amplamente investigado, devido a interação desses materiais com radiações na região do ultravioleta-visível sendo aplicáveis em processos fotocatalíticos para tratamento ambiental. Isso deve-se ao fato de que mais de 60% da radiação solar que atinge a superfície da Terra, corresponde a comprimentos de onda nessa região [62, 63].

Nos últimos anos, os tungstatos metálicos vem se destacando como importantes óxidos, isso deve-se apresentarem características eletrônicas específicas com elevado potencial para dispositivos ópticos, luminescentes, catalisadores, conversão de energia e sensores [64].

#### **2.4 Tungstato de níquel– $\text{NiWO}_4$**

O tungstato de níquel ( $\text{NiWO}_4$ ) é um material semicondutor que tem alcançado grande destaque devido a sua série de aplicações, como em reações fotoeletroquímica, biossensores, fotoluminescência, supercapacitor, sensores de umidade dentre outros [11-13, 65, 66]. É um dos tungstatos metálicos do tipo wolframita, com estrutura monoclínica, que exhibe a fórmula geral  $\text{AWO}_4$ , onde A é um modificador de rede de cátion divalente. Em que exhibe coordenações químicas de clusters octaédricos  $[\text{WO}_6]$  e  $[\text{NiO}_6]$  distorcidos, sendo o  $\text{W}^{6+}$  o formador de rede e o  $\text{Ni}^{2+}$  o modificador de rede. Na rede cristalina do Ni e W formam uma sequência entre os átomos de oxigênio, em cadeias na forma zigzag pelo compartilhamento das bordas paralelas ao eixo c, esse compartilhamento ocorre com cátions semelhantes como apresentados na Figura 2.10 [15, 47, 53, 67].





**Figura 2.10** (a) Estrutura cristalina de  $\text{NiWO}_4$ , representada ao longo do eixo c (b) e do eixo b (c). Fonte:[15].

A literatura reporta que o  $\text{NiWO}_4$  é formado por estados hibridizados  $\text{O}2p$  e  $\text{Ni}3d$ , e os estados  $\text{Ni}3d$  ( $t_{2g}$ ,  $e_g \uparrow$ ) contribuem principalmente para a parte superior da banda de valência. Já a banda de condução é formada pelos estados  $\text{W}5d$  vazios com uma mistura dos estados  $\text{Ni}3d$  vazios ( $e_g \downarrow$ ) na parte inferior da mesma banda, apresenta transição eletrônica proibida de  $^3A_{2g}$  para  $^1E_g$  e a transição eletrônica de  $^3A_{2g}$  para  $^1T_g$ , respectivamente [15, 68, 69].

Esse material apresenta transição eletrônica indireta (2,2 a 2,99 eV) e diretas (2,95 a 3,61 eV) [14-16, 70]. Dentre as vantagens de se utilizar o tungstato de níquel está seu baixo custo, baixa corrosão, alta atividade, alta estabilidade e sua variada faixa de  $E_{BG}$ . Além disso, apresenta propriedades fotoluminescentes, tem se mostrado um material promissor na indústria como pigmento luminescente, por ser um material inorgânico de boa estabilidade química e atóxico, ou seja, não traz prejuízos ao ambiente [16].

Nos últimos anos o  $\text{NiWO}_4$  tem sido bastante relatado na literatura, devido sua variedade de aplicações, sendo possível ser obtido por diferentes métodos: método hidrotérmico, evaporação do solvente, por simples adição de solução alternativa, co-precipitação, método de precursores poliméricos e método sol-gel. No qual, dependendo do método pode-se obter  $\text{NiWO}_4$  com diferentes morfologias (nanopartículas esféricas ou poliedros) com tamanhos variados de partículas (4 nm a 3000 nm), e com  $E_{BG}$  variando com o tamanho de partícula [16, 17, 19, 21]. Em virtude da sua alta temperatura de cristalização, pode-se obter  $\text{NiWO}_4$  na fase sob condições hidrotérmicas a 180 °C por 12 h, bem como por método simples de precipitação ou co-precipitação com um tratamento térmico acima de 440 °C, pois é quando as partículas são termicamente estáveis e não há mais perda de massa nas temperaturas de 440-870 °C [68, 70].

Os cristais  $\text{NiWO}_4$  sintetizados pelo método hidrotérmico, apresentou morfologia de poliedros (cubo, decaedro e dodecaedro) com valor de  $E_{\text{BG}}$  de 1,48 eV, em que exibiram uma alta atividade fotocatalítica para a degradação de RhB sob irradiações UV e visível, levando apenas 80 min para sua completa degradação [15]. As propriedades fotocatalíticas de  $\text{NiWO}_4$  pela formação de nanocompósitos  $\text{NiWO}_4/\text{SnPc}$  também foram avaliadas pela degradação da RhB, mostrando uma melhora na descoloração do corante em 120 min [21]. Rosal et al. [71], obtiveram nanocristais de  $\text{NiWO}_4$  por co-precipitação em temperatura controlada (95 °C por 2 h), seguida de tratamento térmico a 600 °C por 2 h. No qual, pode ser avaliado as propriedades sonofotocatalíticas (SPC) na degradação do corante violeta brilhante de remazol 5R (RBV5R) usando diodo emissor de luz violeta, apresentando uma atividade SPC aumentada após 120 min de aproximadamente 32% na degradação do corante.

Mohamed et al. [19], obteve a hetero-junção  $\text{WO}_3/\text{NiWO}_4$  por diferentes métodos de síntese, em que avaliou a atividade fotocatalítica da hetero-junção, na degradação do corante azul de metileno (AM), mostrando que o catalisador obtido pelo método sol-gel foi o que exibiu o melhor desempenho de degradação do AM após 5 h [19]. Em estudos anteriores, foram fabricados pela primeira vez um fotoanodo de hetero-junção  $\text{NiWO}_4/\text{WO}_3$  aplicados em PEC (photoelectrochemical) sob irradiação de luz visível. Essa a heterojunção mostrou-se promissora na separação da água em células fotoeletroquímicas, esse estudo revelou que a introdução de  $\text{NiWO}_4$  em filmes  $\text{WO}_3$  poderia facilitar a separação e restrição na recombinação de pares  $e^-/h^+$  fotogerados e acelerar a transferência dos portadores de cargas [72]. Outro estudo envolvendo heterojunção foi a obtenção de um nanocompósito de  $\text{NiWO}_4@g\text{-C}_3\text{N}_4$  no qual foi avaliado o desempenho fotocatalítico das amostras na degradação norfloxacin (NRF) sob irradiação de luz visível. Esse estudo revelou uma maior atividade fotocatalítica da  $\text{NiWO}_4@g\text{-C}_3\text{N}_4$  em relação aos compostos sozinhos [73, 74].

Nos últimos anos, a biossíntese de nanopartículas usando extrato vegetal tem atraído atenção, estudos apontaram que a obtenção de nanopartículas de  $\text{NiWO}_4$  usando extrato das folhas da *A. indica* mas conhecida como NIM, mostraram nanopartículas esféricas pequenas (12,12 nm), no qual foi avaliado a atividade fotocatalítica das nanopartículas de  $\text{NiWO}_4$  na degradação do corante AM sob irradiação de luz visível em diferentes parâmetros. Esse trabalho apresentou uma alta eficiência na remoção do poluente em 180 min com uma concentração de 50 mg/L de catalisador e corante. Em que a atividade antimicrobiana das nanopartículas poderão ser avaliadas nas espécies gram positivas (*Staphylococcus*), gram negativas (*Salmonella e Klebsiella*) e fúngicas (*Aspergillus*). Revelando-se uma excelente atividade antibacteriana contra estafilococos, *Klebsiella* e *Salmonella*, mas é resistente contra

*Aspergillus*. Essa excelente atividade antimicrobiana das nanopartículas se dá pela geração de espécies de oxigênio de superfície que levam à morte dos patógenos [75].

Esses estudos mostram o grande potencial para o NiWO<sub>4</sub> suportado, ancorado ou modificado em outros óxidos ou extratos vegetais na degradação de poluentes orgânicos em meio aquoso, sendo bastante promissor como fotocatalisadores para remediação ambiental.

## 2.5 Argilas

As argilas são materiais naturais, terrosos, que apresentam grãos finos com diâmetro de partícula inferior a 2 µm, que são constituídos por argilominerais e por matéria orgânica, sais solúveis, minerais como calcita, pirita, gibsitita, quartzo, entre outras impurezas [26, 76].

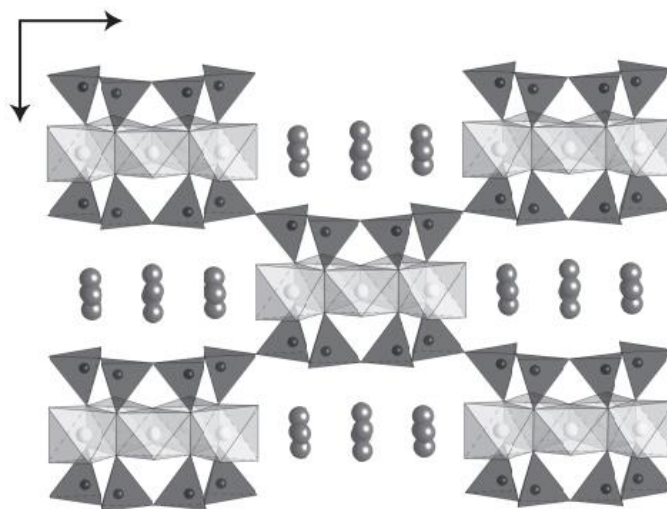
Os argilominerais são silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, que apresenta estrutura cristalina lamelar constituída por duas folhas tetraédricas contínuas de óxido de silício, ordenadas hexagonalmente, ligado às folhas octaédricas contínuas de hidróxidos de metais di e trivalentes. Estes materiais são classificados em grupos baseado na sua composição química e estrutural. São subdivididos em grupos 1:1 e 2:1, referindo-se ao grupo 1:1, corresponde a estrutura composta por uma folha tetraédrica unida a uma folha octaédrica pelo compartilhamento dos oxigênios comuns a estrutura e o grupo 2:1, corresponde a estrutura composta por duas folhas tetraédricas de óxido de silício unidas a uma folha octaédrica central, geralmente de alumínio ou magnésio [62, 76-79].

Os argilominerais do grupo 2:1 são divididos em: vermiculita, mica hidratada, esmectita ou montmorilonitas – saponita, clorita, sepiolita, paligorsquita e pirofilita-talco. A Pal é um silicato cristalino que apresenta uma estrutura fibrosa, em que tem despertado um grande interesse da comunidade científica, devido suas propriedades físico-químicas, como sua resistência térmica e mecânica, capacidade de troca de cátions, propriedades adsorventes e catalíticas quando suportadas em óxidos semicondutores [26, 76, 78].

### 2.5.1 Paligorsquita (Pal)

A Pal é um argilomineral hidratado de magnésio e alumínio, de cargas superficiais baixas e alta área superficial. Apresenta uma estrutura em camadas constituída de filossilicato 2:1 compostas de cadeias duplas de silicato tetraédricos de SiO<sub>4</sub> ligadas cadeias octaédricas de Mg, Al – (O, OH), no qual as ligações de Si-O-Si entre os tetraédricos apresentam-se invertidos entre si, como é possível observar na Figura 2.11. Em sua estrutura possui grandes canais

paralelos aos filossilicatos que são parcialmente ocupados por moléculas de H<sub>2</sub>O, que medem aproximadamente  $3,7 \times 6,0$  Å na parte transversal [76, 77, 79].



**Figura 2.11** Representações esquemática da estrutura cristalina poliédrica, vista ao longo do eixo *c*, resultante dos refinamentos de Rietveld para Pal a 300 K. Os círculos em cinza representam moléculas de H<sub>2</sub>O zeolíticas. Fonte: [78]

Em 1940, Bradley [80] propôs a partir de padrões de DRX, o primeiro padrão estrutural para a Pal e em seu trabalho destaca uma estrutura monoclinica com grupo espacial *C2/m*, que apresenta três tipos de H<sub>2</sub>O em sua estrutura: moléculas de H<sub>2</sub>O zeolíticas nos canais, moléculas de H<sub>2</sub>O ligadas por coordenação dos átomos nas bordas octaédricas e grupos hidroxila (OH) ligadas aos átomos de Mg e Al no centro da folha octaédrica [80]. Post e Heaney [78], também destacaram em seu trabalho a presença de outra forma estrutural para a Pal, podendo ser ortorrômbica, consistindo em uma mistura de polimorfos monoclinicos e ortorrômbicos [25, 76, 77].

Estudos termogravimétricos, destacam um comportamento térmico da Pal de três perdas de massa. A primeira perda é atribuída a eliminação física na superfície e em parte da água zeolítica no intervalo de 22 a 120°C, a segunda perda ocorre no intervalo de 120 a 230°C é atribuída a desidratação da água restante na estrutura da zeólita e a terceira perda de massa ocorre no intervalo de 230 a 520°C está relacionado com a perda de água de coordenação [75, 81]

A presença dessa argila se dá geralmente em solos das zonas semiárida e áridas do mundo. No Brasil, há poucos registros de sua presença, nos quais os principais depósitos com área de cerca de 700 Km<sup>2</sup>, estão localizados no município de Guadalupe situado no estado do Piauí, localizado a cerca de 300 Km da capital do Estado. Consistindo em uma argila utilizada

em vários campos da pesquisa visando desenvolver e aproveitar ao máximo de suas propriedades em para diferentes aplicações, seja ambiental bem como industrial[25,78].

### ***2.5.2 Argilas paligorsquita modificada em óxidos semicondutores e suas aplicações ao meio ambiente***

A Pal vem sendo minerada a séculos devido sua utilidade na indústria farmacêutica, de fertilizantes e pesticidas [82]. Em razão de sua versatilidade e ser considerada um argilomineral barato, ou seja, está presente na natureza e, serem amplamente utilizada na limpeza das águas devido não serem toxicas ao meio ambiente, tornando-se um material atraentes por apresentarem área superficial específica [80, 82]. Nos últimos anos, Pal alcançou destaque, no que diz estudos em relação à adsorção de compostos orgânicos e no uso como suporte para catalisadores [23, 24, 76].

Novos compósitos vêm sendo desenvolvidos a fim de utilizar minerais naturais como fotocatalisadores de resposta à luz visível, na degradação de poluentes orgânicos e para a inativação de bactérias. Como é o caso da obtenção de diferentes óxidos semicondutores  $\alpha$ -Pal/BiOCl [23], Pal/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [24],  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub>/Pal [28], Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Pal [83] e Pal/ZnS [84] que obtiveram um bom desempenho na degradação dos corantes: RhB, laranja G e alaranjado de metila (AM). Vale ressaltar o aprimorável desempenho do nanocompósito  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub>/Pal na desinfecção fotocatalítica da bactéria *E. coli*, que foi atribuído a interação eletrostática entre a Pal carregada negativamente e  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub>, como a adsorção aprimorada, capacidade de absorção e dispersão com a adição de Pal [28].

Um dos semicondutores bem reportados na literatura é o TiO<sub>2</sub>, que vem sendo amplamente utilizado na degradação e remediação de efluentes industriais, corantes, poluentes persistentes etc. No entanto, uma das dificuldades de se trabalhar com esse semicondutor é a recuperação do mesmo em suspensão, autores reportaram o uso de argilas como suporte para facilitar a sua recuperação [23, 63, 79].

Nesse sentido estudos foram realizados par a obtenção de materiais utilizando argilas Pal e hidróxido duplo lamelar (HDL) suportados em TiO<sub>2</sub> como alternativa para a descontaminação de corantes em meio aquoso [83]. Bem como a obtenção de compósitos de óxidos ternários de Ag-depositado em TiO<sub>2</sub>/Pal (AgTP), que exibiram atividade fotocatalítica aprimorada na degradação do azul de metileno [29]. Essa atividade fotocatalítica aprimorada do compósito foi atribuída ao efeito sinérgico da Pal, que forneceu grande área superficial, maior dispersão das nanopartículas e aumentou capacidade de adsorção.

Recentemente, estudos acerca da obtenção de compósitos semicondutores do tipo tungstato em Pal vem sendo investigados na degradação de compostos orgânicos. Como no estudo de Jucá et al. [31], que obteve Pal modificada por nanocristais  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  pelo método de impregnação a 500 °C por 2 h, na degradação da RhB. E sobre outra perspectiva, Lima et al. [30] obteve nanocompósitos  $\text{CuWO}_4$ -Pal pelo método de co-precipitação seguido de hidrotermal assistido por micro-ondas, no qual foi aplicado na fotodegradação do antibiótico CIP por irradiação com luz visível. Nesse estudo foi constatou-se mudanças estruturais, bem como revelaram um controle no crescimento do cristal  $\text{CuWO}_4$  na formação do nanocompósito. Indicando o compósito de  $\text{CuWO}_4$ -Pal como um potencial catalisador na mineralização de poluentes orgânicos.

# Capítulo 3

## METODOLOGIA EXPERIMENTAL

---

### *3.1 Materiais e Reagentes*

Nitrato de níquel hexahidratado  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 98\%$  - Dinâmica); tungstato de sódio dihidratado  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 99\%$  - Sigma-Aldrich); paligorsquita (Pal) foi adquirida pela Empresa Coimbra localizada no município de Guadalupe, Centro-Oeste do Estado do Piauí (latitude:  $06^\circ 47' 13''$  S longitude:  $43^\circ 34' 09''$  O); Pirazinamida (PZA) – fórmula molecular:  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$  peso molecular:  $123,113 \text{ g mol}^{-1}$  foi adquirida através da Coordenação de Doenças transmissíveis/ Supervisão de Tuberculose no Estado do Piauí em comprimido de 500 mg de PZA (Excipientes: celulose microcristalina MC 102, estearato de magnésio, talco, croscarmelose sódica, dióxido de silício coloidal, polivinilpirrolidona) do Laboratório Farmacêutico da Marinha (LFM); Destaca-se que todas as soluções estoque utilizadas no trabalho foram preparadas com água deionizada.

### *3.2 Síntese das nanopartículas de $\text{NiWO}_4$*

Os nanocristais de  $\text{NiWO}_4$  foram preparados através do método co-precipitação seguido por método hidrotérmico, dissolvendo-se  $1,0 \times 10^{-3}$  mol de um dos precursores  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  em 50 mL de água deionizada, e  $1,0 \times 10^{-3}$  mol  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dissolvido em 50 mL de água deionizada sobre agitação em tubos falcon. A seguir, a segunda solução foi transferida para o béquer com capacidade de 250 mL, realizou-se a reação de precipitação, passando por ultrassom por 10 min, deixando por 48 h em repouso. As suspensões contendo precipitados verdes foram lavados quinze vezes com água deionizada, centrifugadas (8.500 rpm por 10 min). Em seguida, os precursores foram selados em uma autoclave de aço inoxidável revestida de teflon de 100 mL, e mantido a  $180^\circ \text{C}$  por 12 h. E posterior foi seco a  $100^\circ \text{C}$  para obtenção do pó  $\text{NiWO}_4$  e calcinado à  $500^\circ \text{C}$  por 2 h [58, 71].

### **3.3 Síntese dos nanocompósitos de NiWO<sub>4</sub>-Pal**

Os nanocompósitos de NiWO<sub>4</sub>-Pal foram preparados seguindo as mesmas condições de síntese para a formação do NiWO<sub>4</sub> puro, no qual após a etapa de lavagens e centrifugação a solução foi misturada ao precipitado na quantidade de Pal nas proporções de massa de 2, 6 e 10 % e submetida à ultrassom por 20 min. Posteriormente, a mistura foi selada em autoclave de aço inoxidável revestido com Teflon de 100 mL e mantido a 180 °C por 12 h, respectivamente. Após o sistema ser resfriado naturalmente até a temperatura ambiente, o precipitado foi coletado e seco a 100 °C para obtenção dos pós NiWO<sub>4</sub>-Pal e calcinado à 500 °C por 2 h [22, 30, 58].

### **3.4 Caracterização morfológica e estrutural das amostras**

A morfologia das amostras foi examinada por Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-EC; Carl Zeiss, Modelo Supra 35-VP, Alemanha) operado a uma tensão de aceleração de 2 kV. A estrutura cristalina das amostras de Pal, NiWO<sub>4</sub> e NiWO<sub>4</sub>-Pal (6%) foram estudadas por difração de raios X (DRX) usando um difratômetro LabX XRD-6000 (Shimadzu, Japão) com radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). As medidas de espectroscopia Raman foram registradas em equipamento Bruker Senterra, operando na região espectral de 50 a 1000 cm<sup>-1</sup>. Os dados do espectro de Infravermelho Transformada de Fourier (IV-TF) foram coletados em um espectrofotômetro Bruker Vertex 70.

### **3.5 Caracterização óptica**

A investigação das propriedades ópticas das amostras foi realizada por medidas de espectroscopia de UV-Vis. O valor da E<sub>BG</sub> óptico foi calculado utilizando a Função Kubelka–Munk [85] a partir de medidas de refletância difusa utilizando um espectrofotômetro Shimadzu (Modelo UV-2600). Os espectros de fotoluminescência (PL) foram analisados à temperatura ambiente por um espectrômetro de fluorescência variando de 390 a 800 nm (largura da fenda 500  $\mu\text{m}$ , tempo de integração 5s) usando um comprimento de onda de excitação de 325 nm.

### **3.6 Propriedades fotocatalíticas**

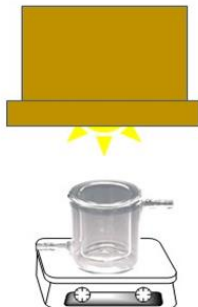
O desempenho fotocatalítico dos materiais Pal, nanocristais NiWO<sub>4</sub> e nanocompósitos NiWO<sub>4</sub>-Pal (2, 6 e 10 %) foi avaliado na fotodegradação da PZA em solução aquosa  $1 \times 10^{-5} \text{ mol}$



L<sup>-1</sup>, utilizando como fonte de luz visível uma lâmpada policromática de potência nominal de 400 W, localizada a uma distância de 30 cm em relação à suspensão contendo o antibiótico e o catalisador como representado na Figura 3.1. Em cada teste catalítico, 50 mg de catalisador foram dispersos em 50 mL da solução de PZA a  $1 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, pH = 6,0, mantido sob agitação magnética e a 25 °C. O equilíbrio de adsorção/dessorção foi atingido ao longo de 30 min e com o sistema ao abrigo da luz. Em seguida, o sistema foi irradiado por 110 min. Para acompanhar a fotodegradação, alíquotas de 3,0 mL foram coletadas ao longo do processo e centrifugadas por 10 min, sendo o sobrenadante analisado num espectrofotômetro de UV-visível (Shimadzu, modelo UV-2006 com duplo feixe). A fotólise da solução de PZA, seguiu o mesmo procedimento, na ausência do catalisador. A fim de estimar o percentual de degradação de PZA foi calculada utilizando a **Equação 2**:

$$\text{Taxa de degradação (\%)} = (C_o - C/C_o) \times 100, \quad \text{Eq. 2}$$

onde  $C_o$  é a concentração inicial da PZA e  $C$ , a concentração medida a cada intervalo de tempo durante a irradiação.



**Figura 3.1** Esquema do reator catalítico utilizado no processo de degradação de compostos orgânicos.

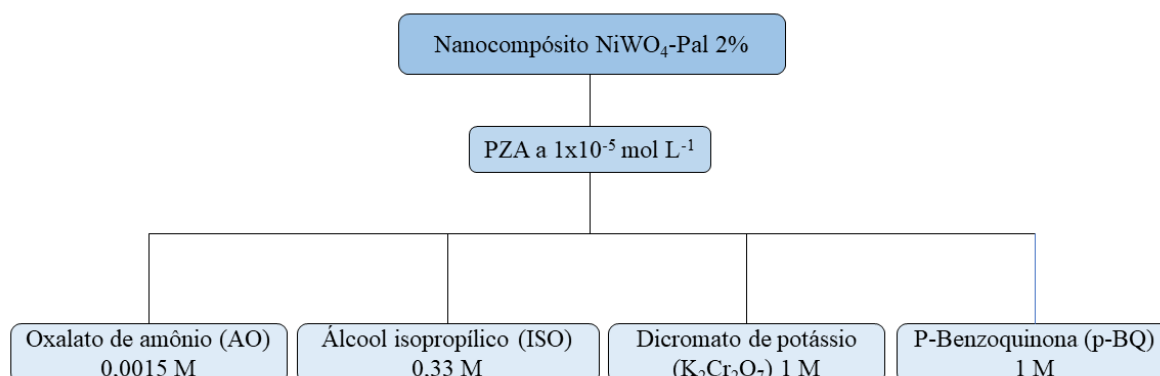
### 3.7 Estudo das espécies reativas de oxigênio

As espécies reativas de oxigênio ( $\bullet O_2^-$ ,  $\bullet OH$ ,  $h^+$ ,  $e^-$ ) que influenciam na fotodegradação de PZA pelo melhor fotocatalisador em suspensão foram determinadas utilizando reagentes que atuam como sequestradores dessas espécies [61, 62].

A participação do radical  $\bullet OH$  na fotocatalise de PZA foi avaliada pela influência da adição de álcool isopropílico ( $C_3H_8O$  – 99,5% Dinâmica) ao meio reacional. O dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$  – 99% Dinâmica) foi utilizado para avaliar a importância dos  $e^-$  na fotodegradação. O oxalato de amônio [ $(NH_4)_2C_2O_4$  – 99% Vetec] foi utilizado para avaliar a

participação dos  $h^+$  na oxidação direta da molécula do antibiótico. Por fim, a p-benzoquinona ( $C_6H_4O_2$  – 98% Dinâmica) foi utilizado para avaliar a participação do radical  $\bullet O_2^-$  no processo fotocatalítico [28, 86, 88]. O procedimento conduzido de forma semelhante ao procedimento descrito no processo fotocatalítico em suspensão, no qual é adicionado individualmente cada reagente descrito anteriormente na presença do fotocatalisador que obteve melhor resultado de fotodegradação da solução de PZA.

Para a avaliação dessas espécies a quantidade em massa e concentração para os sequestradores foram definidas e otimizadas. Foram preparadas soluções de cada reagente em concentração determinada, no qual preparou-se uma nova solução de PZA em mostra concentração da utilizada no processo fotocatalítico ( $1 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ ) contendo cada um dos sequestradores individualmente através da adicionado em volume dos mesmos. O preparo dessas soluções se deu pelo preparo de soluções líquido-líquido. Na figura 3.2 apresenta as condições utilizadas para os testes de fotocatalise realizados neste trabalho para todas as reações na presença dos sequestradores.



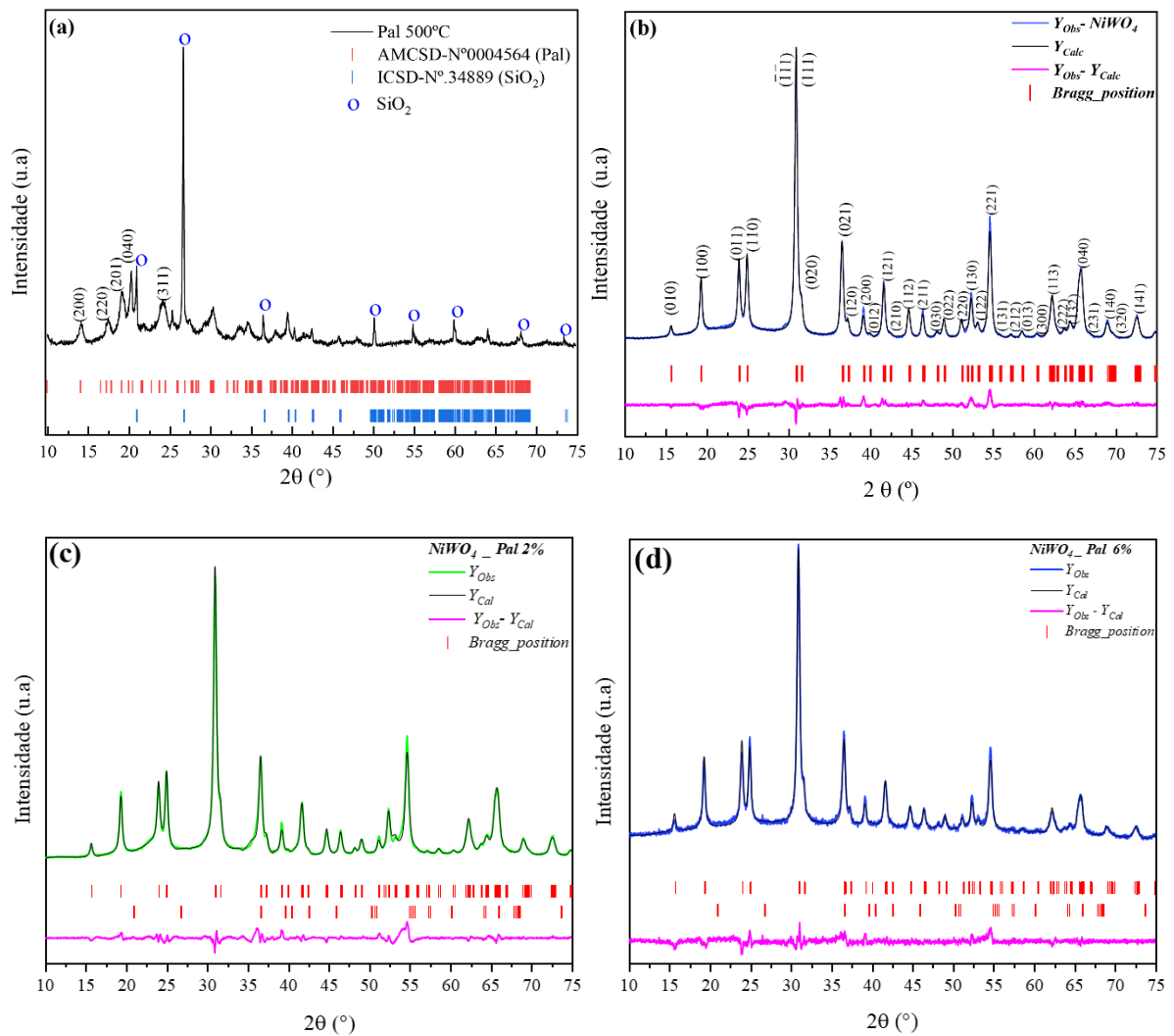
**Figura 3.2** Diagrama das condições utilizadas nos testes de fotocatalise na presença dos sequestradores.

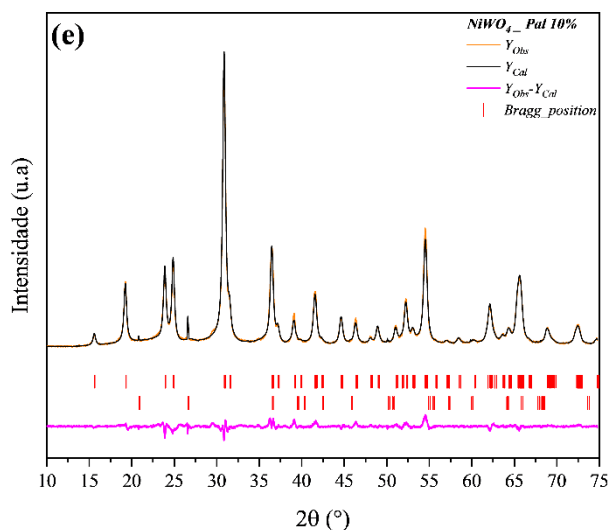
# Capítulo 4

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Difração de raios X (DRX) e Refinamento Rietveld

A estrutura cristalina e a pureza de fase dos nanocristais de  $\text{NiWO}_4$ , da amostra de Pal e dos nanocompósitos  $\text{NiWO}_4$ -Pal (2, 6 e 10%) foram determinadas por DRX como apresentados na Figura 4.1 (a-e).





**Figura 4.1** Padrões de DRX de Pal (a) e análise de refinamento de Rietveld para amostras de NiWO<sub>4</sub> (b), dos nanocompósitos NiWO<sub>4</sub>-Pal (c) 2%, (d) 6% e (e) 10%.

Os padrões de DRX na Figura 4.1 (a) indicam picos de difração em  $2\theta = 14,18^\circ$  (200),  $17,58^\circ$  (220),  $19,13^\circ$  (201),  $20,27^\circ$  (040) e  $24,27^\circ$  (311) característicos da Pal [84, 86-88]. Além disso, foram observadas reflexões em  $2\theta = 20,98^\circ$ ,  $26,65^\circ$ ,  $36,57^\circ$ ,  $50,18^\circ$ ,  $55,01^\circ$ ,  $59,97^\circ$ , e  $68,19^\circ$ , e é característico da presença de SiO<sub>2</sub> existentes na amostra de Pal, estando de acordo com ficha cristalográfica em linhas verticais (ICSD, N° 34889) [76, 77, 89].

A Figura 4.1 (b) apresenta os padrões de DRX da amostra NiWO<sub>4</sub> calcinada a 500 °C por 2 h. Os nanocristais de NiWO<sub>4</sub> apresentam picos de difração claros e bem definidos, com bom grau de ordem estrutural a longo alcance, estando em boa concordância com a ficha cristalográfica em linhas verticais (ICSD, N° 15852) [90]. Este resultado permite concluir que as condições experimentais utilizadas foram favoráveis à formação do nanocristal NiWO<sub>4</sub>.

Para verificar as distorções na estrutura no NiWO<sub>4</sub> com a introdução Pal, foram realizadas análises de refinamento de Rietveld [91, 92], utilizando software FullProf.2k versão 7.00, 2019 [93]. Os dados de refinamento de Rietveld consistem em avaliar a concordância dos parâmetros de rede e ângulos internos ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ), volume da célula unitária ( $V$ ), parâmetros observados ( $Y_{Obs}$ ), parâmetros calculados ( $Y_{Cal}$ ) para o perfil da linha residual ( $Y_{Obs} - Y_{Cal}$ ) e os índices de qualidade ( $R_{exp}$ ,  $R_{wp}$ ,  $R_b$ ,  $\chi^2$  e  $S$ ) [94,95]. Em relação aos padrões de DRX dos nanocompósitos (Fig. 4.1 c-e) é notável que os picos de difração dos nanocompósitos não sofrem alterações em relação ao NiWO<sub>4</sub> puro. Sendo possível verificar apenas o aparecimento de um pico de difração no nanocompósito NiWO<sub>4</sub>-Pal (6%, Fig. 4.1 d) em torno de  $26,6^\circ$  e dois picos de difração no nanocompósito NiWO<sub>4</sub>-Pal (10%, Fig. 4.1 e) em torno de  $20,98^\circ$  e  $26,7^\circ$  que corresponde à presença de SiO<sub>2</sub> proveniente da argila [22, 80, 87, 96].

A partir dos resultados dos refinamentos de Rietveld foi possível construir uma tabela, são exibidos na Tabela 4.1. Os valores dos índices de qualidade  $R_p$ ,  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$ ,  $\chi^2$  e  $R_B$  sugerem que o refinamento foi bem-sucedido. Foi possível identificar a presença de duas fases nos nanocompósitos através do refinamento, em que os valores dos parâmetros e de volume de célula indicam que o  $NiWO_4$  possui uma estrutura monoclinica do tipo wolframita com o grupo espacial  $P2/c$  (ICSD, N° 15852) [16, 71, 90, 94]. E a presença de  $SiO_2$  com estrutura tetragonal e grupo espacial  $P4_32_12$  (ICSD, N° 34889) para as amostras de nanocompósitos, indicando a presença de Pal [78, 82, 89], como apresentado na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1** Parâmetros de refinamento de nanocristais  $NiWO_4$  e parâmetros de nanocompósitos  $NiWO_4$ -Pal (2%, 6% e 10%) indexados na base de dados cristalográfica.

Parâmetros de célula										
Amostras		a	B	C	$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$	$\chi^2$	$R_B$	Volume
$NiWO_4$ -	1° fase	4.6	5.6	4.9	10.4	11.7	7.0	2.8	3.2	128.3
Pal 2%	2° fase	4.9	4.9	5.4						112.7
$NiWO_4$ -	1° fase	4.6	5.7	4.9	22.3	20.1	17.5	1.3	2.7	129.8
Pal 6%	2° fase	4.9	4.9	5.4					10.8	112.8
$NiWO_4$ -	1° fase	4.6	5.7	4.9	9.9	10.2	6.1	2.8	3.0	128.2
Pal 10%	2° fase	4.9	4.9	5.4					11.0	112.7
$NiWO_4$		4.6	5.7	4.9	11.3	11.7	7.6	2.5	3.6	128.1
Paligorsquita		13.3	17.8	5.2	28.8	29.1	19.6	2.2	4.1	1,185.0
ICSD 15852 – $NiWO_4$		4.6	5.6	4.9						127.8
AMCSD 0004564 – Pal		13.3	17.8	5.2						1,185.0
ICSD 34889 - $SiO_2$		7.4	7.4	8.6						478.3

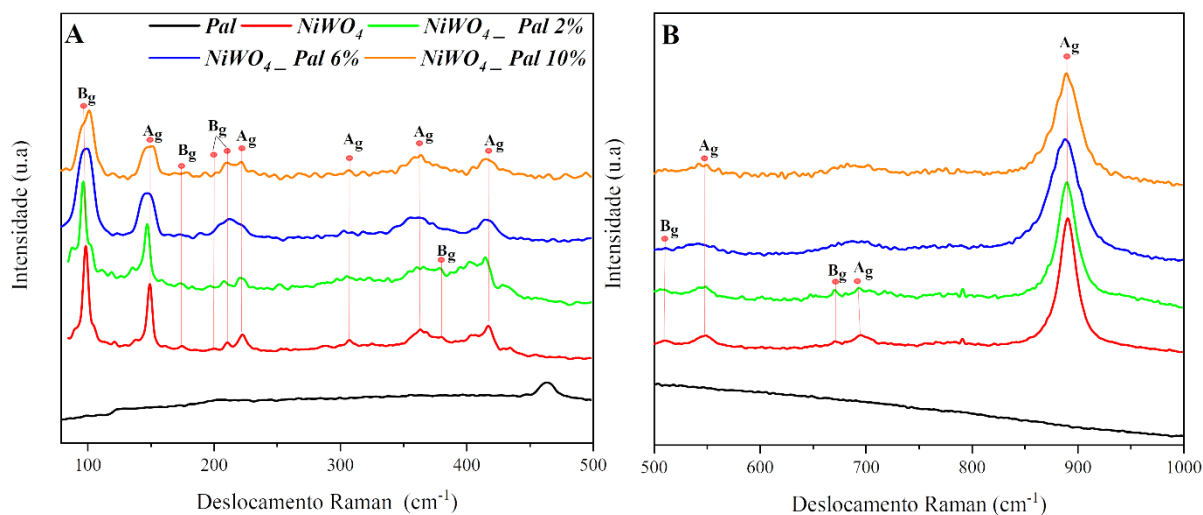
Usando a equação de Scherrer (apresentada na **Equação 3**), o tamanho médio do cristalito do nanocristal  $NiWO_4$  e dos nanocompósitos  $NiWO_4$ -Pal (2%, 6% e 10%) foram estimados.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Eq. 3}$$

onde  $D$  é o tamanho do cristalito,  $k$  o fator de forma corresponde a uma constante relacionada à estrutura cristalina, sendo atribuído  $k = 0,9$  (para a estrutura esférica),  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação (0,15406 nm para a radiação Cu-K $\alpha$ ),  $\beta$  a largura total do pico na meia altura (FWHM) dado em radianos e  $\theta$  o ângulo de Bragg ( $k\theta$ ) em graus [68, 97]. Os tamanhos médios de cristalito estimados para os nanocompósitos puros de NiWO<sub>4</sub> e NiWO<sub>4</sub>-Pal (2%, 6% e 10%) são 20,82, 18,88, 16,41 e 19,26 nm, respectivamente.

#### 4.2 Espectroscopia Raman

As características estruturais dos materiais obtidos foram avaliados pela espectroscopia Raman. A Figura 4.2 (a-b) apresenta o espectro Raman das amostras, que estão dispostas em duas faixas entre 50–500 cm<sup>-1</sup> (Fig. 4.2a) e 500–1000 cm<sup>-1</sup> (Fig. 4.2b). Para análise da teoria de grupo para uma estrutura wolframita de NiWO<sub>4</sub> apresenta 36 modos de vibração: 18 modos ativos no Raman (8 A<sub>g</sub> + 10 B<sub>g</sub>), 15 modos no Infravermelho (7 A<sub>u</sub> + 8 B<sub>u</sub>) e 3 modos acústicos (1 A<sub>u</sub> + 2 B<sub>u</sub>) [11, 69, 82]. Para a estrutura monoclinica do tipo wolframita são esperados 6 modos internos, que correspondem às ligações W – O no octaedro WO<sub>6</sub> [98].



**Figura 4.2** Espectro Raman das amostras de Pal, nanocristais de NiWO<sub>4</sub> e nanocompósitos NiWO<sub>4</sub>-Pal (2%, 6% e 10%).

Os modos vibracionais observados nos espectros Raman dos tungstatos são classificados em dois grupos: modos externos (<600 cm<sup>-1</sup>) e modos internos (> 600 cm<sup>-1</sup>). Os modos externos foram observados em 549, 510, 308, 224, 149 e 99 cm<sup>-1</sup> que são causados pela vibração do WO<sub>6</sub> em relação ao átomo de Ni. Os outros modos são modos internos causados pelo alongamento de vibração da ligação W–O no octaedro [WO<sub>6</sub>] [99, 100].

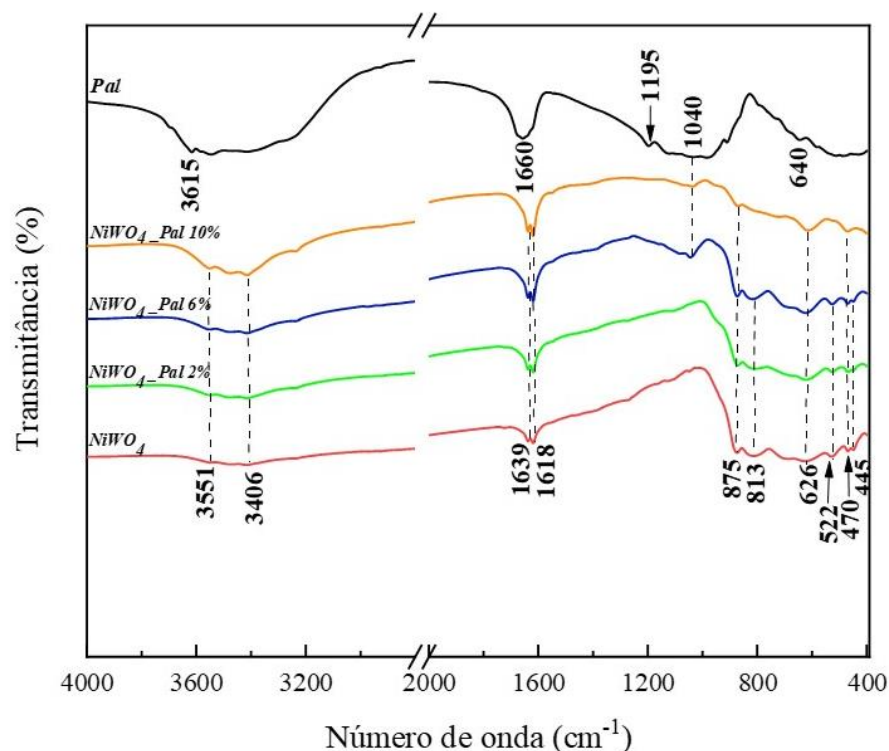
O Pal apresenta 54 modos ativos em Raman-ativo ( $27 A_g + 27 B_g$ ) e 60 modos no infravermelho ( $28 A_u + 32 B_u$ ) [77]. Como observado na Figura 4.2, a Pal apresentou apenas um modo em torno de  $465 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde às deformações angulares O – Si – O, presentes na estrutura de Pal [101]. Os tipos de vibrações para o  $\text{SiO}_2$  presente no mineral argiloso, que podem ser do tipo estiramento Si – O, deformação angular O – Si – O e deformação angular Si – O – Si.

Os cristais de  $\text{NiWO}_4$  bem como os nanocompósitos, apresenta um modo intenso em  $892 \text{ cm}^{-1}$  (Fig. 4.2b) atribuído à vibração de alongamento simétrico  $\text{WO}_6$  ( $A_g$ ) [19, 94]. Os modos em  $779$  e  $695 \text{ cm}^{-1}$  são atribuídas aos modos  $B_g$  e  $A_g$ , respectivamente, por causa do alongamento assimétrico W – O. Os sinais observados em  $419$ ,  $365$  e  $210 \text{ cm}^{-1}$  correspondem aos modos  $A_g + B_g$  atribuídos à vibração simétrica do octaedro regular [11, 70].

Conforme mostrado na Fig.4.2 (a-b), é possível observar o desaparecimento de modos em  $381$ ,  $672$ ,  $693 \text{ cm}^{-1}$  nos nanocompósitos  $\text{NiWO}_4$ -Pal 6 e 10%, atribuídos as vibrações normais de W–O do octaedro [ $\text{WO}_6$ ] [86, 102]. É possível verificar o deslocamento de bandas em torno de  $\sim 4 \text{ cm}^{-1}$  para à esquerda no nanocompósito de  $\text{NiWO}_4$ -Pal 2% em relação ao  $\text{NiWO}_4$ , que indica a interação de  $\text{NiWO}_4$  e Pal.

### ***4.3 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF)***

A Figura 4.3 ilustra os espectros de IF-TR da Pal,  $\text{NiWO}_4$  e dos nanocompósitos  $\text{NiWO}_4$ -Pal (2%, 6% e 10%) no intervalo de  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ . Para estruturas do tipo wolframita há o aparecimento de bandas na faixa de  $1000 - 450 \text{ cm}^{-1}$  [20]. As bandas em  $3551$  e  $3406 \text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao modo de alongamento O–H, devido à presença de hidroxila e água adsorvida e a banda em  $3615 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao modo de alongamento OH em Al – Al – OH presente em Pal [21,25].



**Figura 4.3** Espectros de IV-TF das amostras de Pal, nanocristais de  $\text{NiWO}_4$  e nanocompósito  $\text{NiWO}_4$ -Pal (2%, 6% e 10%).

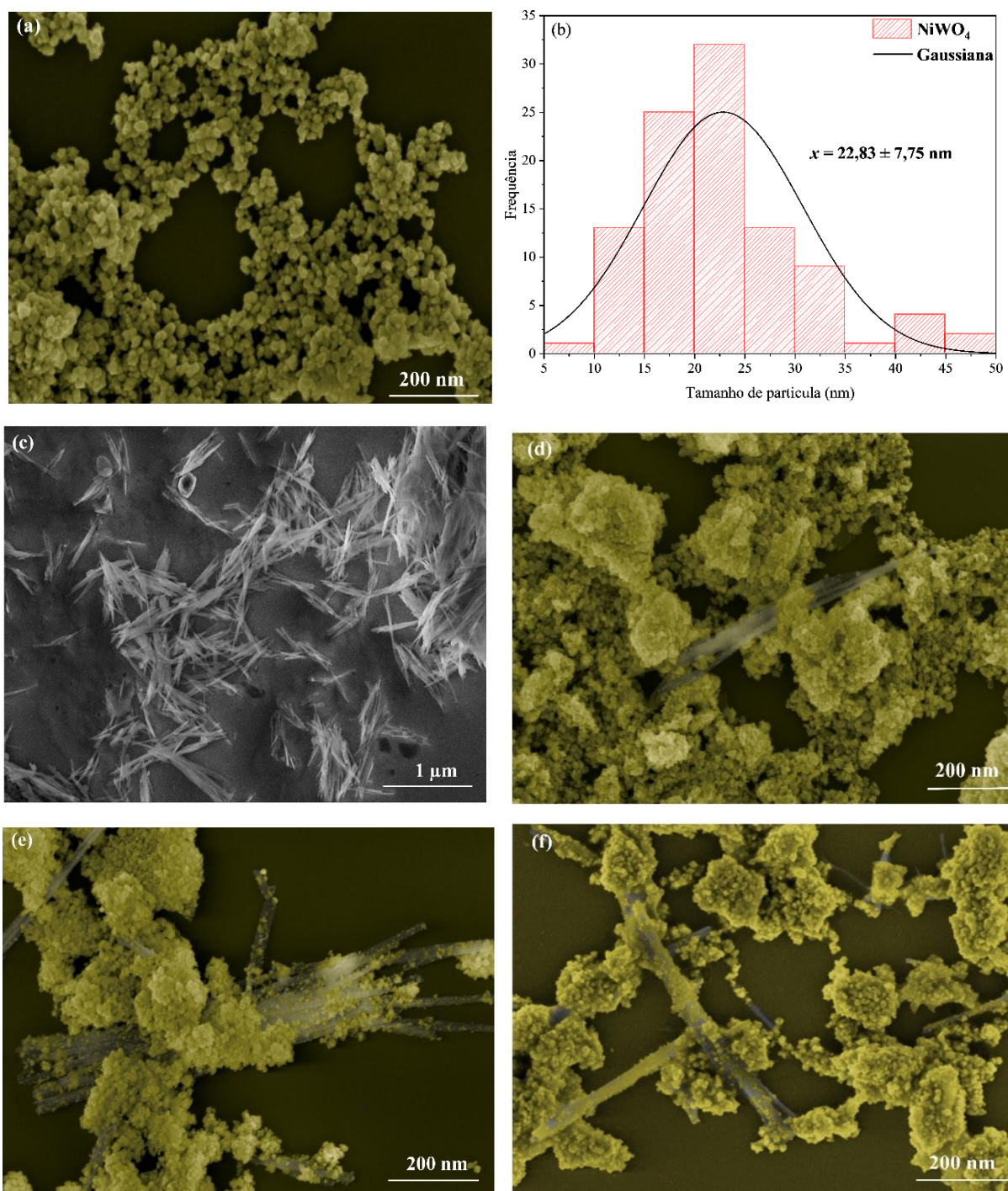
Para  $\text{NiWO}_4$  e  $\text{NiWO}_4$ -Pal (2%, 6% e 10%), o surgimento de bandas em 1639 e 1618  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído às deformações da molécula de água (H – O – H). A banda em 1660  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à deformação da água zeólita presente em Pal [103]. É possível observar o surgimento de uma banda a 1040  $\text{cm}^{-1}$  para as amostras de 6% e 10% de  $\text{NiWO}_4$ -Pal, mostrando que a Pal interfere nos clusters de  $[\text{WO}_6]$  devido ao  $\text{WO}_6$  estar inserido na Pal [19, 103]. Os nanocompósitos apresentaram bandas em 1040 e 470  $\text{cm}^{-1}$  atribuídos às vibrações de alongamento de grupos Si – O – Si de folhas tetraédricas. As bandas em 875 e 813  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento O – W – O e à vibração  $\text{WO}_2$  presente nos grupos  $\text{W}_2\text{O}_8$  [11, 19]. Ainda é possível observar uma banda em 626  $\text{cm}^{-1}$ , banda típica da ponte de dois oxigênios O – W – O – W e bandas 522, 470 e 445  $\text{cm}^{-1}$  correspondem a vibrações assimétricas dos clusters  $[\text{NiO}_6]$  [29, 103, 104]. Sendo uma técnica complementar às anteriores na confirmação da contribuição da Pal nos nanocompósitos.

#### 4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

MEV foi utilizada para estudar a morfologia dos nanocristais de  $\text{NiWO}_4$  e nanocompósitos  $\text{NiWO}_4$ -Pal (2%, 6% e 10%). Bem como a estimativa do tamanho médio das



partículas dos nanocristais de  $\text{NiWO}_4$ , que apresentou nanocristais com tamanho médio de partícula na faixa de 5 – 50 nm e morfologia com agregados de partículas esféricas (Fig. 4.4a) [27, 104, 105]. O tamanho médio das partículas para  $\text{NiWO}_4$  foi de  $22,83 \pm 7,75$  nm, respectivamente, como ilustrado no histograma na Fig. 4.4b.



**Figura 4.4** Imagens MEV dos nanocristais  $\text{NiWO}_4$ (a), histograma da distribuição do tamanho médio de partículas dos nanocristais  $\text{NiWO}_4$ (b), Pal (c),  $\text{NiWO}_4$ -Pal 2% (d),  $\text{NiWO}_4$ -Pal 6% (e) e  $\text{NiWO}_4$ -Pal 10% (f).

O argilomineral Pal na amostra pura e os nanocompósitos apresentam morfologia da fibrosa na forma de cristais alongados, conforme relatado na literatura [22, 86] (Fig. 4.4c-f). A morfologia do NiWO<sub>4</sub> não sofre alterações com a formação dos nanocompósitos. Devido a Pal apresentar carga negativa permanente (grupos Si–OH) em sua superfície, a argila pode absorver Ni<sup>2+</sup> que leva à cristalização direcional de NiWO<sub>4</sub> sobre as fibras ou hastes de Pal, formando uma morfologia reticulada esférica e em forma de fibras uniformes. Com isso temos a presença dos dois materiais nos nanocompósitos [86, 94].

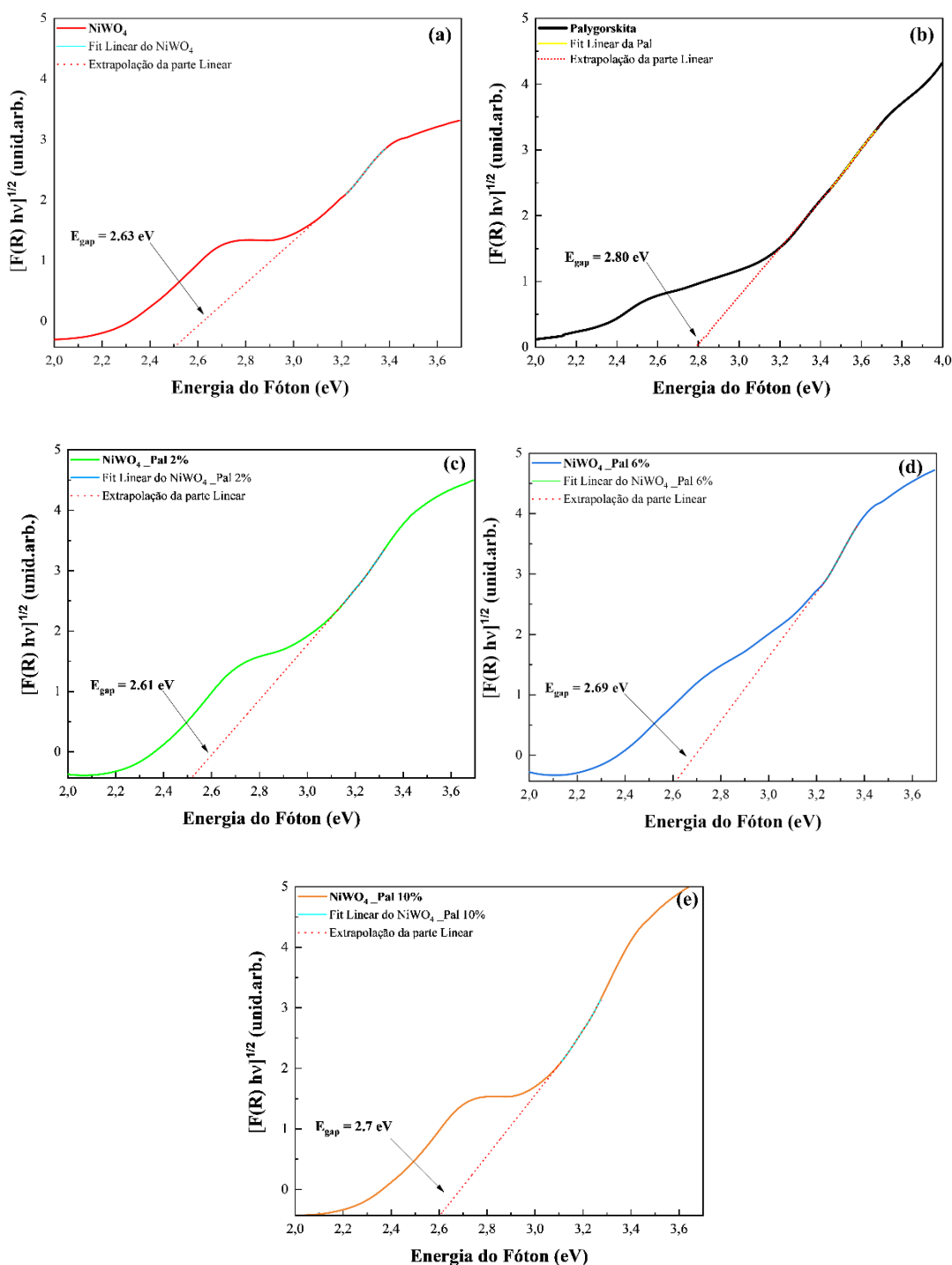
É possível observar que ao passo que são adicionados % Pal no processo de síntese, um grande número de nanopartículas esféricas de NiWO<sub>4</sub> são intimamente ligadas as fibras de Pal, no qual constatou-se que as nanopartículas esferas de NiWO<sub>4</sub> estão sobre e ao redor das fibras da Pal no nanocompósito NiWO<sub>4</sub>-Pal 2% (Fig. 4.4d), já no nanocompósito NiWO<sub>4</sub>-Pal 6% apresenta uma maior distribuição das nanopartículas de NiWO<sub>4</sub> sobre Pal (Fig. 4.4d), formando aglomerados sobre a superfície das fibras, bem como o recobrimento de Pal pelas nanopartículas de NiWO<sub>4</sub>, no nanocompósito NiWO<sub>4</sub>-Pal 10% (Fig. 4.4f).

#### 4.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-Visível (DRS)

As propriedades de absorção óptica dos nanocompósitos Pal, NiWO<sub>4</sub> e NiWO<sub>4</sub>-Pal (2%, 6% e 10%) foram estudadas usando espectroscopia UV-visível. A energia do intervalo de banda (E<sub>BG</sub>) foi estimada a partir da função de Kubelka – Munk [85] (K – M),  $[F(R_{\infty}) \times hv]^{1/2}$  versus energia da luz absorvida usando K – M **Equação 4**,

$$[F(R_{\infty})hv] = C_1(hv - E_{gap})^n \quad \text{Eq. 4}$$

onde, F (R<sub>∞</sub>) é a função K – M, R<sub>∞</sub> é a refletância (R<sub>∞</sub> = R<sub>amostra</sub> / R<sub>padrão</sub>; R<sub>padrão</sub> refere-se a sulfato de bário [BaSO<sub>4</sub>]), hv é a energia do fóton, C<sub>1</sub> é uma constante de proporcionalidade, E<sub>BG</sub> é o gap óptico, e n é uma constante associada a diferentes tipos de transições eletrônicas que é igual a 1/2 ou 2 para transições indiretas e diretas permitidas, respectivamente [55, 85]. O gráfico de (Rhv)<sup>1/2</sup> em relação à energia do fóton para as amostras é mostrado na Fig. 4.5(a-e).



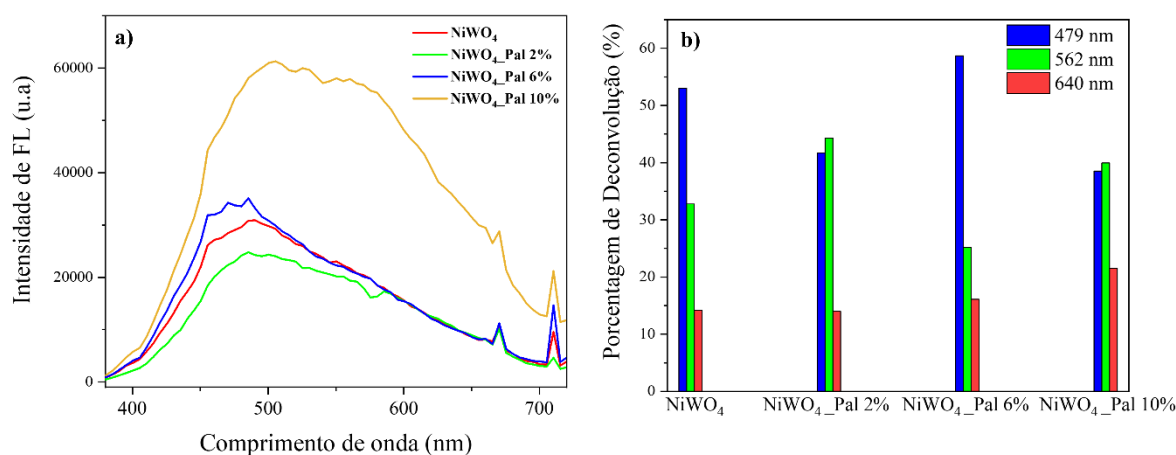
**Figura 4.5** Espectro de refletância DRS-UV dos nanocristais NiWO<sub>4</sub>(a), Pal (b), NiWO<sub>4</sub>-Pal 2% (c), NiWO<sub>4</sub>-Pal 6% (d) e NiWO<sub>4</sub>-Pal 10% (e).

Assumindo a transição eletrônica indireta, os valores de gap óptico estimados para os nanocristais de NiWO<sub>4</sub>, Pal, e os nanocompósitos NiWO<sub>4</sub>-Pal (2%, 6%, e 10%) são 2,63, 2,80, 2,61, 2,69 e 2,7 eV, respectivamente. As amostras apresentaram ativação por irradiação no visível, o que está de acordo com destacado na literatura [98, 99]. Os espectros de UV-vis dos nanocompósitos com diferentes porcentagens em peso de Pal exibem uma extensão da absorção

para a região do visível, o que pode ser atribuído à formação de níveis intermediários entre o BV e o BC [30]. A pequena redução de  $E_{BG}$  observada nos nanocompósitos quando comparados com a amostra de  $NiWO_4$  pode ser atribuída à inserção de defeitos locais nos cristais de  $NiWO_4$ , promovidos pela sua interação com Pal [71], indicada pelos resultados de DRX.

#### 4.6 Espectroscopia de Fotoluminescência

FL é frequentemente empregado para investigar qualitativamente a taxa de recombinação de portadores de carga foto gerada [106]. A Figura 4.6 mostra os espectros de FL de nanocristais de  $NiWO_4$  e nanocompósitos de  $NiWO_4$ -Pal (2%, 6% e 10%) coletados na faixa de comprimento de onda de 380-720 nm.



**Figura 4.6** Espectros de FL das amostras de nanocristais de  $NiWO_4$  e dos nanocompósitos de  $NiWO_4$ -Pal (2%, 6% e 10%) (a) e Porcentagem de deconvolução (b).

A FL é dependente do grau de ordem e desordem do material, portanto esta propriedade segue a evolução estrutural do material [107]. Os resultados obtidos na Figura 4.6 (a) mostram que as curvas FL para os nanocompósitos apresentam comportamento não linear com a adição de Pal à estrutura  $NiWO_4$ . O aumento na intensidade das curvas FL das amostras  $NiWO_4$ -Pal (6% e 10%) (Fig. 4.6 (a)), em comparação com a amostra  $NiWO_4$  pura, sugere uma maior recombinação dos pares  $e^-/h^+$  gerados. O excesso de Pal pode quebrar o equilíbrio entre os pares  $e^-/h^+$  de  $NiWO_4$ . Isso sugere que a maior concentração de Pal na estrutura promove maior densidade de defeito que causaria a supressão da luminescência do nanocompósito  $NiWO_4$ -Pal (6% e 10%) [28, 107].

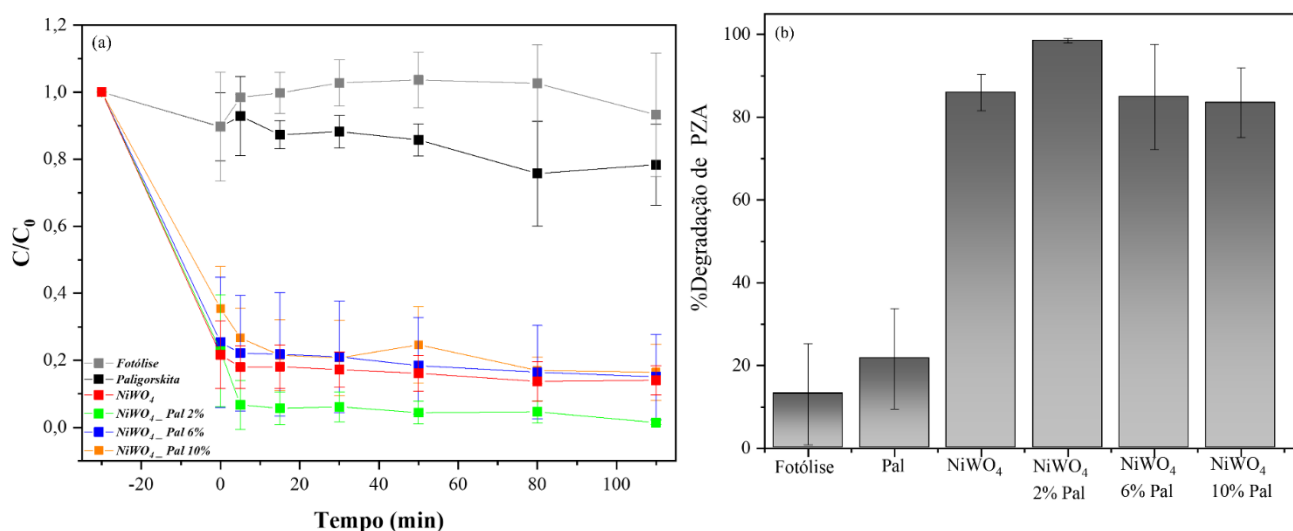
A fim de melhorar a compreensão dos defeitos de superfície e de interface presentes nos materiais, os espectros foram deconvolvidos para identificar os centros emissão e verificar a

contribuição de cada componente da luz visível. A Figura 4.6b ilustra os resultados obtidos a partir dessas deconvoluções, descritas pela função de área Voigt, que apresentou três componentes diferentes e máximos fixos para todas as amostras, componente azul (479 nm), componente verde (562 nm) e componente vermelho (640 nm).

Observa-se que para todas as amostras obtidas a contribuição máxima de emissão fotoluminescente ocorre na faixa da luz azul e com o aumento da porcentagem de argila mineral um ligeiro aumento na contribuição da faixa da luz verde do espectro eletromagnético [30, 108] o que indica uma maior contribuição de níveis de energia profundos para o perfil de FL. O melhor desempenho em reações de fotocatalisador para NiWO<sub>4</sub>-Pal (2%) é muito provavelmente devido à mudança para comprimentos de onda mais longos, aumentando a contribuição de defeitos profundos, causando uma maior taxa de recombinação para pares e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>.

#### 4.7 Avaliação da atividade fotocatalítica NiWO<sub>4</sub> e dos nanocompósitos na degradação da PZA em solução aquosa

Para avaliar a atividade fotocatalítica das amostras, a degradação do antibiótico PZA foi investigada sob irradiação policromática. A Figura 4.7 (a) mostra as curvas cinéticas de fotodegradação de PZA com Pal, NiWO<sub>4</sub>, nanocompósitos NiWO<sub>4</sub>-Pal (2%, 6% e 10%) e a Fig. 4.7(b) eficiência fotocatalítica.



**Figura 4.7** Curvas cinéticas de fotodegradação de PZA com Pal, NiWO<sub>4</sub>, NiWO<sub>4</sub>-Pal (2%, 6% e 10%) nanocompósitos sob irradiação policromática(a) e eficiência fotocatalítica(b).

A Fig. 4.7(a) apresenta as curvas cinéticas de fotodegradação do antibiótico PZA com diferentes fotocatalisadores e sem fotocatalisador (fotólise) obtidas a partir da diminuição da banda de absorção máxima em 268 nm (ver Fig. 4.8), deve-se ressaltar que esses dados foram obtidos em triplicadas para todas os testes fotocatalíticos. O equilíbrio de adsorção-dessorção foi alcançado em 30 minutos no escuro. Na condição de fotólise, a irradiação exibiu baixa atividade fotocatalítica, e a taxa de degradação foi de 13,1% (Fig. 4.7b), este resultado mostra a fotoestabilidade do antibiótico [108-110]. Comportamento semelhante foi observado nos testes catalíticos realizados com pó de Pal, nos quais foi obtida uma remoção de 21,7% em 110 min. Esse resultado pode ser atribuído ao efeito de blindagem presente na argila, em que a argila se dispersa ou absorve uma porcentagem da luz ultravioleta de entrada, o que resulta em menor eficiência da Pal [86].

Quando a solução de PZA com o fotocatalisador foi irradiada, a extensão da degradação das amostras de NiWO<sub>4</sub>, NiWO<sub>4</sub>-Pal 2%, 6% e 10% atingiram 85,9%, 98,5%, 84,9% e 83,5%, respectivamente, após 110 min (Fig.4.7b). Como ilustrado na Fig. 4.7 (b) que o nanocompósito de NiWO<sub>4</sub>-Pal (2%) apresentou um desempenho otimizado em comparação com NiWO<sub>4</sub> e os demais nanocompósitos (6% e 10%). Esses resultados corroboram com a emissão de FL (Fig. 4.6), visto que a diminuição na intensidade de FL no nanocompósito de NiWO<sub>4</sub>-Pal 2% apresenta maiores taxas de recombinação das cargas fotogeradas. Esses dados são evidências poderosas a serem utilizadas para explicar o processo de taxa de recombinação de cargas fotogeradas, no qual é fator limitante no desempenho fotocatalítico [23, 24, 28, 84].

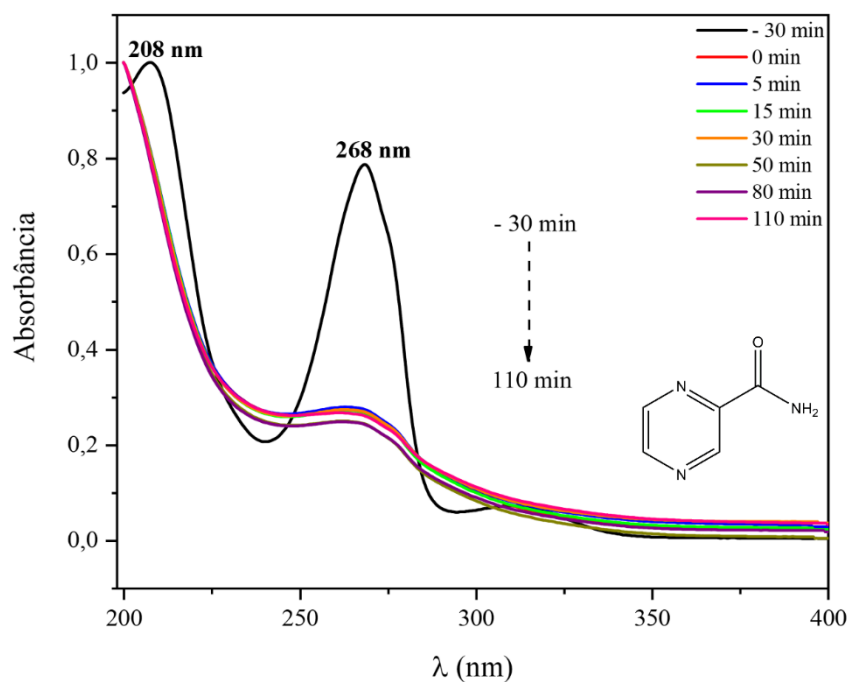
Deve-se ressaltar que o aumento da inserção de Pal na formação de nanocompósitos pode variar a atividade fotocatalítica devido à agregação de partículas, o que justifica a menor atividade fotocatalítica para nanocompósitos com 6% e 10% [20, 28, 99], isso fica claro nos resultados de MEV Fig. 4.4 (d-f), no qual as nanopartículas de NiWO<sub>4</sub> são intimamente ligadas as fibras de Pal, devido a presença dos grupos silanóis da argila, no qual é evidenciado o recobrimento de Pal pelas nanopartículas de NiWO<sub>4</sub> no nancompósito de 10 %, que condiz com a menor eficiência na degradação de PZA.

A degradação fotocatalítica da PZA (92% em 300 min) também foram relatados usando os semicondutores TiO<sub>2</sub> e ZnO sob radiação UV, em que os resultados mostraram que o TiO<sub>2</sub> tem melhor atividade fotocatalítica do que o ZnO [47]. Recentemente [5], a degradação do PZA foi relatada pelo processo foto-Fenton usando a razão molar Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 1:20 e diferentes fontes de ferro, como FeSO<sub>4</sub>, FOD, e Fe<sup>2+</sup>/Ox 1:3, atingindo >95% de degradação em pH 3 e mais de 86% a pH 6 em 60 min. A degradação completa de PZA foi observada apenas com FeSO<sub>4</sub> em pH 6 após 180 min [5]. O processo Foto-Fenton mostrou-se eficiente, mas apresenta

desvantagens, como acidificação do meio, adição de íons ferrosos e sua posterior remoção, e geração de lodo devido à precipitação de hidróxido de ferro [111, 112].

A molécula de PZA é composta de um anel de pirazina de fórmula  $C_4H_4N_2$  e um grupo amina ligado a um grupo carbonila ( $-RCONH_2$ ). A presença de moléculas insaturadas contendo oxigênio ou nitrogênio podem sofrer transições  $n \rightarrow \pi^*$ , o grupo  $-RCONH_2$  sofre transições  $n \rightarrow \pi^*$  em torno de 210 nm. As moléculas heterocíclicas têm transições eletrônicas que incluem combinações de transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \pi^*$  [113].

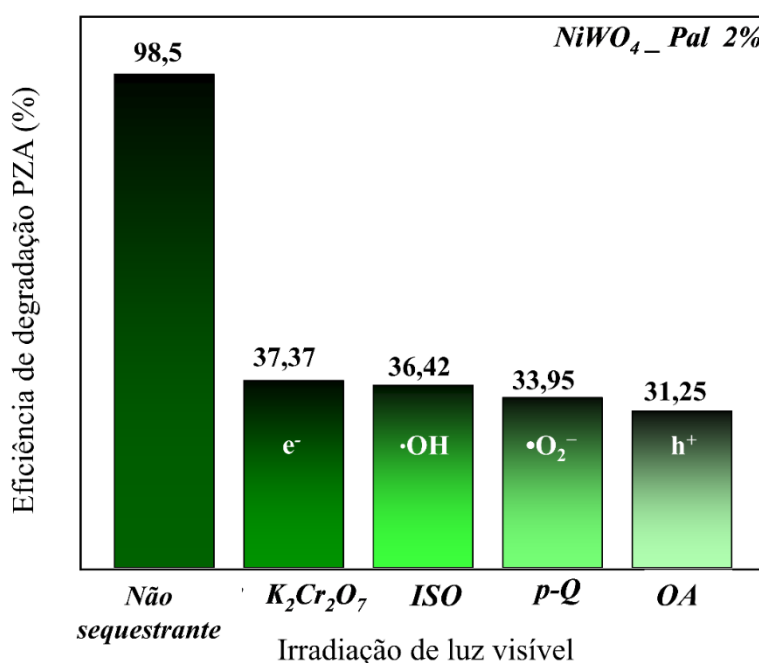
Estudos teóricos [113] forneceram informações sobre as transições que podem ocorrer na PZA em fase líquida (DMSO e  $CCl_4$ ), que apresenta transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  na região de  $\sim 269$  nm do espectro de UV. Assim como os estudos [114] mostraram absorvância máxima em 269 nm de PZA em água, em metanol e em HCl 0,1 M, e em 268,5 nm em NaOH 0,1 M. Assim, as bandas de absorção características dos grupos cromóforos PZA apresentam duas bandas intensas com comprimento de onda ( $\lambda_{max}$ ) em 208 nm e 268 nm [113, 115]. Como visto na Figura 4.8, as bandas diminuem durante a fotodegradação de PZA pelo nanocompósito  $NiWO_4$ -Pal (2%) sob irradiação UV, indicando a boa capacidade de absorção do nanocompósito. No qual, é perceptível uma diminuição na intensidade da banda de absorção em 268 nm referente ao anel de pirazina.



**Figura 4.8** Espectro de absorvância para a fotodegradação PZA usando nanocompósito  $NiWO_4$ -Pal (2%) sob irradiação policromática.

#### 4.8 Estudos das espécies reativas de oxigênio

De acordo com a literatura [2,27], as espécies oxidativas reativas (ROS) como  $\bullet\text{OH}$ ,  $\bullet\text{O}_2^-$ ,  $e^-$ , e  $h^+$  têm forte capacidade de oxidação no processo fotocatalítico. Para a detecção de ROS foram usados como sequestradores, álcool isopropílico (IPA, 0,33 M), p-benzoquinona (p-BQ, 1 M), dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 1 M) e oxalato de amônio (OA, 0,0015 M) para  $\bullet\text{OH}$ ,  $\bullet\text{O}_2^-$ ,  $e^-$ , e  $h^+$  respectivamente. A Figura 4.9 ilustra a eficiência de degradação para a remoção de PZA com e sem sequestradores usando o nanocompósito  $\text{NiWO}_4\text{-Pal}$  (2%).



**Figura 4.9** Comparação da eficiência de degradação do nanocompósito  $\text{NiWO}_4\text{-Pal}$  (2%) na degradação de PZA com ou sem adição de OA, IPA,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  e p-BQ sob irradiação policromática.

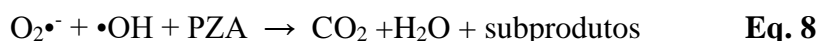
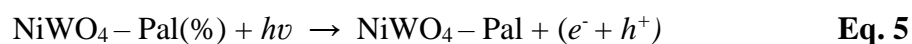
Como visto na Figura 4.9, todos os sequestradores apresentaram supressão significativa na eficiência de degradação. Quando adicionado OA, foi possível observar a diminuição na taxa de degradação de PZA (31,2%), já ao adicionar  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  teve uma taxa de fotodegradação de (37,4%), esses resultados indicam que as ROS desempenham um papel semelhante na fotodegradação da PZA. As ROS podem ser colocadas em ordem decrescente de importância na reação do processo fotocatalítico do nanocompósito  $\text{NiWO}_4\text{-Pal}$  (2%):  $h^+ > \bullet\text{O}_2^- > \bullet\text{OH} > e^-$ .

ROS podem atuar de duas maneiras quando a recombinação não ocorre: uma espécie receptora de  $e^-$  adsorvido sendo reduzida por  $e^-$  em BC ou uma espécie doadora de  $e^-$



adsorvidos sendo oxidada por  $h^+$  [2, 86, 116]. Portanto, foi possível explicar, com base nos resultados das ROS, as possíveis etapas de fotodegradação de PZA apresentadas nas Equações 5-8. O nanocompósito NiWO<sub>4</sub>-Pal (2%) quando irradiado com luz policromática, conseqüentemente, promove a separação das cargas dos pares  $e^-/h^+$ . Assim, as espécies receptoras de elétrons na BC do fotocatalisador podem reagir com o O<sub>2</sub> molecular, formando  $\bullet\text{O}_2^-$ , com forte capacidade oxidativa e que participa como uma das principais espécies no processo de fotocatalise. O  $h^+$  disponível na BV pode participar da atividade catalítica por meio da oxidação da molécula de água diretamente adsorvida pelo  $h^+$ , promovendo a geração de  $\bullet\text{OH}$ , isso deve-se ao antibiótico sofrer rápida oxidação pelo radical  $\bullet\text{OH}$  [47, 52]. Assim, os radicais formados podem reagir com a molécula de PZA levando à sua oxidação, podendo formar CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e subprodutos [23, 28, 30].

Esse estudo foi de suma importância para o entendimento do mecanismo de fotodegradação de PZA, o que indica que o processo de fotocatalise ocorre diretamente pela formação de  $h^+$ , que reagem com a molécula de PZA para sua degradação completa ou parcial [22, 24, 30], essas etapas são descritas na Equação 5-8.



# Capítulo 5

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

---

Em resumo, nanocristais  $\text{NiWO}_4$  e nanocompósitos  $\text{NiWO}_4$ -Pal, na proporção mássica de Pal 2%, 6% e 10%, foram obtidos com sucesso, pelo método de coprecipitação seguido de tratamento hidrotérmico. Os resultados da caracterização indicaram a estrutura monoclinica dos nanocristais de  $\text{NiWO}_4$ . A coexistência de ambos os materiais da argila pal e nanocristais de  $\text{NiWO}_4$  em nanocompósitos de  $\text{NiWO}_4$ -Pal foi perfeitamente identificada por meio de padrões de DRX e refinamento de Rietveld. Nanocristais  $\text{NiWO}_4$  apresentaram tamanho médio de cristalito em torno de 20,83 nm e nanocompósitos  $\text{NiWO}_4$ -Pal (2%, 6% e 10%) apresentaram  $E_{\text{BG}}$  de 2,63, 2,61, 2,69 e 2,70 eV respectivamente, sendo esses resultados favoráveis no uso como fotocatalisadores sob luz visível. Tal interação desses materiais foi confirmada pelos respectivos modos vibracionais diferenciados nos espectros Raman e IV-TF. Os resultados da FL revelam que os nanocompósitos  $\text{NiWO}_4$  e  $\text{NiWO}_4$ -Pal (2%) tiveram a maior taxa de recombinação de pares  $e^-/h^+$  em comparação com outras amostras.

A degradação da solução PZA pelos nanocristais  $\text{NiWO}_4$  e o nanocompósito  $\text{NiWO}_4$ -Pal (2% e 6%) usando irradiação de luz visível, apresentam bons resultados de fotodegradação em aproximadamente 85,9%, 98,5% e 84,9% após 110 min. Sendo o nanocompósito  $\text{NiWO}_4$ -Pal (2%), com a melhor eficiência fotocatalítica. E, é perceptível a diminuição da eficiência fotocatalítica na presença do nanocompósito  $\text{NiWO}_4$ -Pal (10%) de aproximadamente 83,5%, o que pode ser atribuído ao excesso de Pal que proporcionou menor recombinação de carga e consequentemente agregação de partículas. O estudo de ROS mostra que as espécies desempenham um papel semelhante na fotodegradação de PZA.

Diante desses resultados, é possível destacar que a presença de Pal no material favoreceu significativamente a eficiência no processo catalítico. Portanto, a síntese empregada nesse trabalho possui boa reprodutibilidade e os nanocompósitos  $\text{NiWO}_4$  modificados em Pal são materiais promissores, podendo ser utilizados em trabalhos futuros, em especial na área fotocatalítica para a degradação de outros poluentes em solução aquosa.

# REFERÊNCIAS

---

1. Khan, A., Mir, N. A., Haque, M. M., & Muneer, M. (2013). Photocatalysed Mineralization of Three Selected Antibacterial Drugs, Kanamycin Acid Sulfate, Ampicillin and Pyrazinamide in Aqueous Suspensions of TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Materials Focus**, 2(5), 335–341. <https://doi.org/10.1166/mat.2013.1099>
2. Kais, H., Mezenner, N. Y., Trari, M., & Madjene, F. (2019). Photocatalytic Degradation of Rifampicin: Influencing Parameters and Mechanism. **Russian Journal of Physical Chemistry A**, 93(13), 2834–2841. <https://doi.org/10.1134/S0036024419130119>
3. Olvera-Vargas, H., Cocerva, T., Oturan, N., Buisson, D., & Oturan, M. A. (2016). Bioelectro-Fenton: A sustainable integrated process for removal of organic pollutants from water: Application to mineralization of metoprolol. **Journal of Hazardous Materials**, 319, 13–23. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.12.010>
4. Bhatia, V., Dhir, A., & Ray, A. K. (2018). Integration of photocatalytic and biological processes for treatment of pharmaceutical effluent. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 364(January), 322–327. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.06.027>
5. Conde-Morales, I. I., Hinojosa-Reyes, L., Guzmán-Mar, J. L., Hernández-Ramírez, A., Sáenz-Tavera, I. del C., & Villanueva-Rodríguez, M. (2020). Different Iron Oxalate Sources as Catalysts on Pyrazinamide Degradation by the Photo-Fenton Process at Different pH Values. **Water, Air, and Soil Pollution**, 231(8). <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04768-8>
6. Brasil. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Departamento de Vigilância das Doenças Transmissíveis. Manual de Recomendações para o Controle da Tuberculose no Brasil / Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde, Departamento de Vigilância das Doenças Transmissíveis. – Brasília: Ministério da Saúde, 2019. 364 p. : il. ISBN 978-85-334-2696-2
7. Magwira, C. A., Aneck-Hahn, N., & Taylor, M. B. (2019). Fate, occurrence and potential adverse effects of antimicrobials used for treatment of tuberculosis in the aquatic environment in South Africa. **Environmental Pollution**, 254, 112990. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.112990>
8. Boletim do Observatório Epidemiológico / Centro de Inteligência em Agravos Tropicais, Emergentes e Negligenciados – Vol. 1, n. 4 (out./dez. 2020) – Teresina, PI : EDUFPI, 2020- 40 p. Disponível em: <<https://ciaten.org.br/newsletters>> 09/11/2021
9. WORLD HEALTH ORGANIZATION GLOBAL TUBERCULOSIS Report 2020. Geneva: WHO; 2020 [citado em: 10 fev. 2021]. Disponível em: <<https://www.who.int/publications/i/item/9789240013131/>>. Acessado: 29/10/2021

10. Sadiq, M. M. J., Shenoy, U. S., & Bhat, D. K. (2017). NiWO<sub>4</sub>-ZnO-NRGO ternary nanocomposite as an efficient photocatalyst for degradation of methylene blue and reduction of 4-nitro phenol. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, *109*, 124–133. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2017.05.023>
11. Babu, E. S., Rani, B. J., Ravi, G., Yuvakkumar, R., Guduru, R. K., Ganesh, V., & Kim, S. (2018). Novel NiWO<sub>4</sub> nanoberry morphology effect on photoelectrochemical properties. **Materials Letters**, *220*, 209–212. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.03.018>
12. Mani, S., Vedyappan, V., Chen, S. M., Madhu, R., Pitchaimani, V., Chang, J. Y., & Liu, S. Bin. (2016). Hydrothermal synthesis of NiWO<sub>4</sub> crystals for high performance non-enzymatic glucose biosensors. **Scientific Reports**, *6*, 2–9. <https://doi.org/10.1038/srep24128>
13. He, H. Y. (2008). Luminescence properties of NiWO<sub>4</sub> powders and films prepared with novel methods. **Materials Research Innovations**, *12*(3), 138–141. <https://doi.org/10.1179/143307508x333659>
14. Xu, X., Pei, L., Yang, Y., Shen, J., & Ye, M. (2016). Facile synthesis of NiWO<sub>4</sub>/reduced graphene oxide nanocomposite with excellent capacitive performance for supercapacitors. **Journal of Alloys and Compounds**, *654*, 23–31. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.108>
15. Hao, M., Meng, X., & Miao, Y. (2017). Synthesis of NiWO<sub>4</sub> powder crystals of polyhedron for photocatalytic degradation of Rhodamine. **Solid State Sciences**, *72*, 103–108. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.08.018>
16. Dey, S., Ricciardo, R. A., Cuthbert, H. L., & Woodward, P. M. (2014). Metal-to-metal charge transfer in AWO<sub>4</sub> (A = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, or Zn) compounds with the wolframite structure. **Inorganic Chemistry**, *53*(9), 4394–4399. <https://doi.org/10.1021/ic4031798>
17. Lima, N. A., Alencar, L. D. S., Siu-Li, M., Feitosa, C. A. C., Mesquita, A., M'peko, J. C., & Bernardi, M. I. B. (2020). NiWO<sub>4</sub> powders prepared via polymeric precursor method for application as ceramic luminescent pigments. **Journal of Advanced Ceramics**, *9*(1), 55–63. <https://doi.org/10.1007/s40145-019-0347-z>
18. Alshehri, S. M., Ahmed, J., Alzahrani, A. M., & Ahamad, T. (2017). Synthesis, characterization, and enhanced photocatalytic properties of NiWO<sub>4</sub> nanobricks. **New Journal of Chemistry**, *41*(16), 8178–8186. <https://doi.org/10.1039/c7nj02085f>
19. Mohamed, M. M., Ahmed, S. A., & Khairou, K. S. (2014). Unprecedented high photocatalytic activity of nanocrystalline WO<sub>3</sub>/NiWO<sub>4</sub> hetero-junction towards dye degradation: Effect of template and synthesis conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, *150–151*, 63–73. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.12.001>
20. Habibi-Yangjeh, A., & Feizpoor, S. (2020). Combination of NiWO<sub>4</sub> and polyaniline with TiO<sub>2</sub>: fabrication of ternary photocatalysts with highly visible-light-induced photocatalytic performances. **Journal of the Iranian Chemical Society**, *17*(2), 351–365. <https://doi.org/10.1007/s13738-019-01771-7>

21. Hitha, H., Jose, A., John, M., & Varghese, T. (2020). Structural and optical modification of NiWO<sub>4</sub> – Formation of NiWO<sub>4</sub>/SnPc nanocomposite for improved photocatalytic activity. **Materials Chemistry and Physics**, 239(July 2019), 122080. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122080>
22. Yang, Y., Cui, J., Jin, H., & Cao, F. (2018). A three-dimensional (3D) structured Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-palygorskite composite and their enhanced visible light photocatalytic property. **Separation and Purification Technology**, 205(March), 130–139. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.05.027>
23. J. Luo, Y. Luo, J. Yao, M. Zhang, S. Chen, X. Liu, Composite microsphere resulting from assembly of BiOCl nanosheets and palygorskite nanorods for enhanced photocatalytic activity, **Appl. Clay Sci.** 168 (2019) 450–458, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.12.002J>.
24. J. Luo, G. Duan, W. Wang, Y. Luo, X. Liu, Size-controlled synthesis of palygorskite/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> nanocomposites with enhanced visible-light photocatalytic performance, **Appl. Clay Sci.** 143 (2017) 273–278, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.04.004>.
25. Xavier, K. C. M., Silva Filho, E. C., Santos, M. S. F., Santos, M. R. M. C., & Da Luz, A. B. (2012). Caracterização Mineralógica, Morfológica e de Superfície da Atapulgita de Guadalupe-Pi. **Holos**, 5, 60. <https://doi.org/10.15628/holos.2012.1111>
26. Luz, A.B. da; Almeida, S. L.M. de. Atapulgita e Sepiolita. In: Luz, A.B. da; Lins, F.A.F. **Rochas & Minerais: uso e especificações** /Ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT/2005. p.201-214
27. Miao, S., Liu, Z., Han, B., Huang, J., Sun, Z., Zhang, J., & Jiang, T. (2005). Ru nanoparticles immobilized on montmorillonite by ionic liquids: A highly efficient heterogeneous catalyst for the hydrogenation of benzene. **Angewandte Chemie - International Edition**, 45(2), 266–269. <https://doi.org/10.1002/anie.200502632>
28. Luo, Y., Luo, J., Hua, Y., Yao, J., Chen, S. ming, & Liu, X. (2018). One pot synthesis of α-AgVO<sub>3</sub>/palygorskite nanocomposites with enhanced photocatalytic activity using triple roles of palygorskite: supporter, dispersant and growth-directing agent. **Dalton Transactions**, 47(47), 16855–16861. <https://doi.org/10.1039/c8dt02636j>
29. Kuang, M., Zhang, J., Wang, W., Chen, J., Cao, Y., Wang, J., & Ji, Z. (2019). Ternary Ag-deposited TiO<sub>2</sub>/palygorskite composites with synergistic effect for enhanced photocatalytic activity. **Solid State Sciences**, 97(September), 106015. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.106015>
30. Lima, A. E. B., Reis, R. Y. N., Ribeiro, L. S., Ribeiro, L. K., Assis, M., Santos, R. S., Fernandes, C. H. M., Cavalcante, L. S., Longo, E., Osajima, J. A. O., & Luz, G. E. (2021). Microwave-assisted hydrothermal synthesis of CuWO<sub>4</sub>-palygorskite nanocomposite for enhanced visible photocatalytic response. **Journal of Alloys and Compounds**, 863(January). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158731>
31. Jucá, A. C. S., Lopes, F. H. P., Silva-Júnior, H. V., Silva, L. K. R., Longo, E., Szancoski, J. C., & Cavalcante, L. (2021). Structure, morphology features and photocatalytic

- properties of  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> nanocrystals-modified Palygorskite clay. **Journal of Photocatalysis**, 02, 114–129. <https://doi.org/10.2174/2665976x02666210210163001>
32. Sobrinho, F. Á. S. **Emprego de óxidos de zinco e titânio na oxidação fotocatalítica do azul de metileno**. PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS-PEP, SE, 2014, 61p. (Dissertação de Mestrado). UNIVERSIDADE TIRADENTES-UNIT, Aracaju.
33. Jesus, L. S. de, Riyis, M. T., & Giacheti, H. L. (2021). Fontes potenciais de poluição das águas subterrâneas e uma proposta de priorização de áreas de fiscalização em um município industrializado. **Águas Subterrâneas**, 35(2). <https://doi.org/10.14295/ras.v35i2.30028>
34. BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Regional. Secretaria Nacional de Saneamento – SNS. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento – SNIS, **Informações para planejar o Abastecimento de Água.**, Brasília, DF, dezembro de 2020.
35. CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Fundamentos do Controle de Poluição das Águas**. São Paulo, novembro de 2018.
36. BRASIL. Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico. **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil 2020: informe anual / Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico.** -- Brasília: ANA, 2020. Disponível em: [.Conjuntura \(ana.gov.br\)](https://www.ana.gov.br/Conjuntura) 05/12/2021.
37. Araújo, R. K., Wolff, D. B., Carissimi, E. (2019). Fármacos em águas residuárias: efeitos ambientais e remoção em wetlands construídos. **Revista DAE**, núm. 218 (vol. 67) <https://doi.org/10.4322/dae.2019.039>
38. Silva, E. G., & Takasusuki, M. C. C. R. (2021). Invertebrados marinhos como biomarcadores de fármacos. **Scientific Electronic Archives**, 14(5), 79–84. <https://doi.org/10.36560/14520211278>
39. Costa, L. G. A. **Desenvolvimento e validação de metodologia para determinar fármacos anti-tuberculose em efluente hospitalar**. Programa de Pós-Graduação em Química, 2018. 83p. (Dissertação de mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal
40. Nogueira, A. A. **Degradação da levofloxacina via processos oxidativos avançados – foto-fenton solar mediado por complexos de ferrioxalato e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVC**. COPPE/RJ, 2017, 143p. (Tese de Doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro.
41. Silva, R. F. da, Moreira, J. C., Marques, M. A., Lima, G. B. A., & Bidone, E. D. (2020). Avaliação do risco ambiental de fármacos: proposta de metodologia aplicável aos municípios brasileiros. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, 11(6), 647–660. <https://doi.org/10.6008/cbpc2179-6858.2020.006.005>
42. Veiga, M. A. G. **Estudo da eficiência de degradação da isoniazida pelo processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (UV) e identificação dos intermediários**. COPPE/RJ, 2011, 218p. (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro.

43. Monapathi, M. E., Oguegbulu, J. C., Adogo, L., Klink, M., Okoli, B., Mtunzi, F., & Modise, J. S. (2021). Pharmaceutical Pollution: Azole Antifungal Drugs and Resistance of Opportunistic Pathogenic Yeasts in Wastewater and Environmental Water. **Applied and Environmental Soil Science**, 2021, 1–11. <https://doi.org/10.1155/2021/9985398>
44. Bungau, S., Tit, D. M., Behl, T., Aleya, L., & Zaha, D. C. (2021). Aspects of excessive antibiotic consumption and environmental influences correlated with the occurrence of resistance to antimicrobial agents. In **Current Opinion in Environmental Science and Health** (Vol. 19). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2020.10.012>
45. Silva, S. W. **Tratamento de águas residuárias contaminadas com poluentes orgânicos emergentes utilizando processos avançados de oxidação**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, RS, 2018, 108p. (Tese de Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre.
46. Costa, T. M. S. **Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/SBA-15 na degradação da ciprofloxacina sob irradiação policromática**. Programa de Pós-Graduação em Química, PI, 2018, 87p. (Dissertação de Mestrado). Universidade Estadual do Piauí – UESPI, Teresina.
47. Guevara-Almaraz, E., Hinojosa-Reyes, L., Caballero-Quintero, A., Ruiz-Ruiz, E., Hernández-Ramírez, A., & Guzmán-Mar, J. L. (2015). Potential of multisyringe chromatography for the on-line monitoring of the photocatalytic degradation of antituberculosis drugs in aqueous solution. **Chemosphere**, 121, 68–75. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.11.012>
48. Lima, C. H. S.; Bispo, M. L. F.; De Souza, M. V. N. Pirazinamida: Um Fármaco Essencial no Tratamento da Tuberculose. **Rev. Virtual Quim.**, 2011, 3 (3), 159-180.
49. Lucena, Stefania de Medeiros Araujo. **Determinação das concentrações sanguíneas de pirazinamida em pacientes com tuberculose pulmonar**. PPGCF/PA, 2018, 56p. (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal do Pará – UFPA, Belém.
50. Ribeiro, L. B. **Resistência primária e adquirida à pirazinamida em pacientes com tuberculose pulmonar atendidos em hospital de referência para tratamento de tuberculos**. CCS/PPGMT, 2012, 76p. (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, Recife.
51. Matongo, S., Birungi, G., Moodley, B., & Ndungu, P. (2015). Pharmaceutical residues in water and sediment of Msunduzi River, KwaZulu-Natal, South Africa. **Chemosphere**, 134, 133–140. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.093>
52. Arhoutane, M. R., Yahya, M. S., El Karbane, M., Guessous, A., Chakchak, H., & El Kacemi, K. (2019). Removal of pyrazinamide and its by-products from water: Treatment by electro-Fenton process and feasibility of a biological post-treatment. **Mediterranean Journal of Chemistry**, 8(1), 53–65. <https://doi.org/10.13171/mjc811903420mra>

53. Fagan, R., McCormack, D. E., Dionysiou, D. D., & Pillai, S. C. (2016). A review of solar and visible light active TiO<sub>2</sub> photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern. In **Materials Science in Semiconductor Processing** (Vol. 42, pp. 2–14). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.07.052>
54. Helaili, N., Boudjamaa, A., Kebir, M., & Bachari, K. (2017). Efficient photo-catalytic degradation of malachite green using nickel tungstate material as photo-catalyst. **Environmental Science and Pollution Research**, 24(7), 6481–6491. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8296-3>
55. Costa, M. J. S. **Filmes finos de WO<sub>3</sub> modificados com nanopartículas metálicas: propriedades ópticas, estruturais e fotoeletrocatalíticas para a degradação de progesterona em meio aquoso sob irradiação visível**. Programa de Pós-graduação em química, PI, 2018, 69p. (Dissertação de Mestrado). Universidade Estadual do Piauí – UESPI, Teresina.
56. Romeiro, A. I. C. **Fotocatálise com óxidos metálicos semicondutores na degradação de fármacos e pesticidas em água**. Pós-graduação em Química, 2018, 392p. (Tese de doutorado). Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Portugal.
57. Ziolli, r. L. & Jardim, W. F. (1998). Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>. **Química Nova**, Vol. 21, Issue 3, 319-325.
58. Lima, A. E. B. **Propriedades estrutural, fotoeletroquímica e fotocatalítica de filme poroso de CuWO<sub>4</sub> na degradação de Rodamina B**. Programa de Pós-Graduação em Química, PI, 2017, 80p. (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal do Piauí – UFPI, Teresina.
59. Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, p. 37-38, 1972.
60. Pruden, A. L. and Oills, D. F. (1983). Degradation of Chloroform by Photoassisted Heterogeneous Catalysis in Dilute Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide. In *J. J. In Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects* (Vol. 17, Issue 2). Miller. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
61. Schneider, J. T. (2017). **Investigação da geração de espécies radicalares durante a degradação fotocatalítica de um substrato orgânico modelo**. Programa de Pós-Graduação em Química, PR, 2017, 134f. (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba.
62. Honorio, L. M. C. **Propriedades fotocatalíticas de SrSnO<sub>3</sub> e derivados: eficiência na degradação de corantes, otimização nos parâmetros de reação e avaliação toxicológica**. Programa de Pós-graduação em Química, 2018, 170p. (Tese de doutorado). Universidade Federal da Paraíba – UFPB, João Pessoa.
63. Pan, H. Principles on design and fabrication of nanomaterials as photocatalysts for watersplitting. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 584-601, 2016/05/01/ 2016.



64. Lacerda, E. H. C. **Modificação de argila bentonita com pentóxido de nióbio para remediação de efluentes têxteis**. Programa de Doutorado em Química, 2020, 100p. (Tese de doutorado). Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG, Ponta Grossa.
65. Zhen, L., Wang, W.-S., Xu, C.-Y., Shao, W.-Z., & Qin, L.-C. A facile hydrothermal route to the large-scale synthesis of CoWO<sub>4</sub> nanorods. **Materials Letters**, 62(10-11), (2008) 1740–1742.
66. Pourmortazavi, S. M., Rahimi-Nasrabadi, M., Karimi, M. S., & Mirsadeghi, S. (2018). Evaluation of photocatalytic and supercapacitor potential of nickel tungstate nanoparticles synthesized by electrochemical method. **New Journal of Chemistry**, 42(24), 19934–19944. <https://doi.org/10.1039/c8nj05297b>
67. Farahani, H., Wagiran, R., & Hamidon, M. N. (2014). Humidity sensors principle, mechanism, and fabrication technologies: A comprehensive review. In **Sensors (Switzerland)** (Vol. 14, Issue 5). <https://doi.org/10.3390/s140507881>
68. Talebi, R. (2016). Simple sonochemical synthesis and characterization of nickel tungstate nanoparticles and its photocatalyst application. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 27(4), 3565–3569. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-4192-8>
69. Kuzmin, A., Kalinko, A., & Evarestov, R. A. (2011). First-principles LCAO study of phonons in NiWO<sub>4</sub>. **Central European Journal of Physics**, 9(2), 502–509. <https://doi.org/10.2478/s11534-010-0091-z>
70. Harshan, H., Priyanka, K. P., Sreedevi, A., Jose, A., & Varghese, T. (2018). Structural, optical, and magnetic properties of nanophase NiWO<sub>4</sub> for potential applications. **The European Physical Journal B**, 91(11). <https://doi.org/10.1140/epjb/e2018-90382-3>
71. Rosal, F. J. O., Gouveia, A. F., Sczancoski, J. C., Lemos, P. S., Longo, E., Zhang, B., & Cavalcante, L. S. (2018). Electronic structure, growth mechanism, and sonophotocatalytic properties of sphere-like self-assembled NiWO<sub>4</sub> nanocrystals. **Inorganic Chemistry Communications**, 98, 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.10.001>
72. Zhu, J., Li, W., Li, J., Li, Y., Hu, H., & Yang, Y. (2013). Photoelectrochemical activity of NiWO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> heterojunction photoanode under visible light irradiation. **Electrochimica Acta**, 112, 191–198. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.146>
73. Appavu, B., Thiripuranthagan, S., Kanagaraj, T., Kumaravel, S., & Erusappan, E. (2018). Facile Synthesis, Characterization and Enhanced Photocatalytic Activities of NiWO<sub>4</sub>/Nitrogen Doped Reduced Graphene Oxide Nanocomposites. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 19(5), 2664–2670. <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.15835>
74. Prabavathi, S. L., & Muthuraj, V. (2019). Superior visible light driven photocatalytic degradation of fluoroquinolone drug norfloxacin over novel NiWO<sub>4</sub> nanorods anchored on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 567, 43–54. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.01.040>

75. Karthiga, R., Kavitha, B., Rajarajan, M., & Suganthi, A. (2015). Photocatalytic and antimicrobial activity of NiWO<sub>4</sub> nanoparticles stabilized by the plant extract. **Materials Science in Semiconductor Processing**, *40*, 123–129. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.05.037>
76. Xavier, Katiane Cruz Magalhães. **Paligorsquita termicamente ativada para clarificação de óleo de soja**. Programa de Pós – Graduação em Química, PI, 2013, 88p. (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal do Piauí – UFPI, Teresina.
77. McKeown, D. A., Post, J. E., & Etz, E. S. (2002). Vibrational analysis of palygorskite and sepiolite. **Clays and Clay Minerals**, *50*(5), 667–680. <https://doi.org/10.1346/000986002320679549>
78. Post, J. E., & Heaney, P. J. (2008). Synchrotron powder X-ray diffraction study of the structure and dehydration behavior of palygorskite. *American Mineralogist*, *93*(4), 667–675. <https://doi.org/10.2138/am.2008.2590>
79. Moraes, A. Í. S. **Incorporação de TiO<sub>2</sub> nas argilas palygorskita e hidróxido duplo lamelar para a degradação de corante aniônico**. Programa de Pós – Graduação em Ciência dos Materiais, PI, 2017, 126p. (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal do Piauí – UFPI, Teresina.
80. Xavier, K. C. M., Dos Santos, M. D. S. F., Santos, M. R. M. C., Oliveira, M. E. R., Carvalho, M. W. N. C., Osajima, J. A., & Da Silva Filho, E. C. (2014). Effects of acid treatment on the clay palygorskite: XRD, surface area, morphological and chemical composition. **Materials Research**, *17*, 3–8. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392014005000057>
81. Bradley, W.F. (1940) The structural scheme of attapulgite. **American Mineralogist**, *25*, 405–410.
82. Oliveira, A. M. B. M., Coelho, L. F. O., Gomes, S. S. S., Costa, I. F., Fonseca, M. G., De Sousa, K. S., Espínola, J. G. P., & Da Silva Filho, E. C. (2013). Brazilian palygorskite as adsorbent for metal ions from aqueous solution - Kinetic and equilibrium studies. **Water, Air, and Soil Pollution**, *224*(9). <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1687-x>
83. Lakbita, O., Rhouta, B., Maury, F., Senocq, F., Amjoud, M., & Daoudi, L. (2019). Influence of the crystal structure of Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> on the photocatalytic activity under visible light of Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Palygorskite nanocomposite material. **Applied Surface Science**, *464*, 205–211. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.053>
84. Wang, S., Wang, Y., Zhuang, Y., Lian, W., Ren, H., Liu, Y., Zhang, T., & Kong, L. B. (2021). Synthesis of palygorskite supported spherical ZnS nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. **CrystEngComm**, *23*(23), 4229–4236. <https://doi.org/10.1039/d1ce00486g>
85. Kubelka, P. New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. Part I. **JOSA**, v. 38, n. 5, p. 448–457, 1 maio 1948.

86. Morais, A. Í. S., Oliveira, W. V., De Oliveira, V. V., Honorio, L. M. C., Araujo, F. P., Bezerra, R. D. S., Fechine, P. B. A., Viana, B. C., Furtini, M. B., Silva-Filho, E. C., & Osajima, J. A. (2019). Semiconductor supported by palygorskite and layered double hydroxides clays to dye discoloration in solution by a photocatalytic process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 7(6), 103431. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103431>
87. Wei, X., Sun, Y., Pan, D., Niu, Z., Xu, Z., Jiang, Y., Wu, W., Li, Z., Zhang, L., & Fan, Q. (2019). Adsorption properties of Na-palygorskite for Cs sequestration: Effect of pH, ionic strength, humic acid and temperature. **Applied Clay Science**, 183(November). <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105363>
88. Zhong, L., Tang, A., Yan, P., Wang, J., Wang, Q., Wen, X., & Cui, Y. (2019). Palygorskite-template amorphous carbon nanotubes as a superior adsorbent for removal of dyes from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, 537, 450–457. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.11.016>
89. Shropshire, J., Keat, P. P., Vau, P. A., & Wright, R. G. (1959). The crystal structure of keatite, a new form of silica. In **Zeitschrift für Kristallographie, Bd** (Vol. 112), S. 409—413.
90. Weitzel, V. H. (1976). *Kristallstrukturverfeinerung von Wolframiten und Columbiten*. 258, 238–258.
91. Mccusker, L. B., von Dreele, R. B., Cox, D. E., Loue, D., & Scardi, P. (1999). Rietveld refinement guidelines. **International Union of Crystallography Journal of Applied Crystallography J. Appl. Cryst**, 32, 36–50. <http://www.iucr.org/iucr-top/comm/>
92. Araújo, J. C., Sena, L., Bastos, I. N. (2007). Síntese da hidroxiapatita e refinamento estrutural por difração de raios-X. In **Quim. Nova**. Vol. 30, No. 8, 1853-1859
93. Éder Julio Kinast. (2000). **Refinamento estrutural com o método rietveld: implementação e ensaios com o programa Fullprof**. Programa de Pós – Graduação em Física, RGS, 2000, 94p. (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre.
94. M Zawawi, S. M., Yahya, R., Hassan, A., Mahmud, H. N. M. E., & Daud, M. N. (2013). Structural and optical characterization of metal tungstates (MWO<sub>4</sub>; M=Ni, Ba, Bi) synthesized by a sucrose-templated method. **Chemistry Central Journal**, 7(1), 1. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-7-80>
95. Dakhel, A. A. (2016). Creation of Ferromagnetic Properties in Ni-Doped Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>— Effect of Hydrogenation Post-treatment. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, 29(4), 951–957. <https://doi.org/10.1007/s10948-016-3394-5>
96. Chen, J., Luo, W., Guo, A., Luo, T., Lin, C., Li, H., & Jing, L. (2018). Preparation of a novel carboxylate-rich palygorskite as an adsorbent for Ce<sup>3+</sup> from aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, 512, 657–664. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.09.107>

97. Shanmugapriya, S., Surendran, S., Nithya, V. D., Saravanan, P., & Kalai Selvan, R. (2016). Temperature dependent electrical and magnetic properties of CoWO<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by sonochemical method. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, 214, 57–67. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.09.002>
98. Ross-Medgaarden, E. I., & Wachs, I. E. (2007). Structural determination of bulk and surface tungsten oxides with UV-vis diffuse reflectance spectroscopy and raman spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry C**, 111(41), 15089–15099. <https://doi.org/10.1021/jp074219c>
99. He, Y., Wang, L., Jia, D., Zhao, Z., & Qiu, J. (2016). NiWO<sub>4</sub>/Ni/Carbon Composite Fibres for Supercapacitors with Excellent Cycling Performance. **Electrochimica Acta**, 222, 446–454. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.197>
100. Lv, J., Xiao, E. cai, Liu, M., Dong, X., Chen, Y., Yue, Z., Qi, Z. ming, & Shi, F. (2020). Intrinsic properties and lattice vibrational characteristics of NiWO<sub>4</sub> ceramic. **Materials Chemistry and Physics**, 251. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122861>
101. Santos, A., Menezes, D., Ellena, J., & Andrade, M. (2019). Application of Raman Spectroscopy in the Characterization of Minerals belonging to a Geocollection. **Química Nova**, 42(5), 489–496. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170358>
102. Dong, W., Lu, Y., Wang, W., Zong, L., Zhu, Y., Kang, Y., & Wang, A. (2019). A new route to fabricate high-efficient porous silicate adsorbents by simultaneous inorganic-organic functionalization of low-grade palygorskite clay for removal of Congo red. **Microporous and Mesoporous Materials**, 277(October 2018), 267–276. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.11.013>
103. Han, J., Liang, X., Xu, Y., & Xu, Y. (2015). Removal of Cu<sup>2+</sup> from aqueous solution by adsorption onto mercapto functionalized palygorskite. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 23, 307–315. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.08.034>
104. El-Sheikh, S. M., & Rashad, M. M. (2015). Novel Synthesis of Cobalt Nickel Tungstate Nanopowders and its Photocatalytic Application. **Journal of Cluster Science**, 26(3), 743–757. <https://doi.org/10.1007/s10876-014-0735->
105. Niu, L., Li, Z., Xu, Y., Sun, J., Hong, W., Liu, X., Wang, J., & Yang, S. (2013). Simple synthesis of amorphous NiWO<sub>4</sub> nanostructure and its application as a novel cathode material for asymmetric supercapacitors. **ACS Applied Materials and Interfaces**, 5(16), 8044–8052. <https://doi.org/10.1021/am402127u>
106. Ida, G., Thirumalai, K., Swaminathan, M., & Easwaramoorthy, D. (2019). Photocatalytic activity of natural clay Bentonite supported ZnWO<sub>4</sub>. **Indian Journal of Chemistry - Section A (IJC-A)**, 58(06), 637–644.
107. Casali, G. P., Mazzo, T., Longo, E., & Muccillo, R. (2014). Síntese e propriedades fotoluminescentes do óxido de cério dopado com magnésio. **Cerâmica**, 60(355), 371–378. <https://doi.org/10.1590/s0366-69132014000300008>

108. Cavalcante, L. S., Almeida, M. A. P., Avansi, W., Tranquilin, R. L., Longo, E., Batista, N. C., Mastelaro, V. R., & Li, M. S. (2012). Cluster coordination and photoluminescence properties of  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> microcrystals. **Inorganic Chemistry**, *51*(20), 10675–10687. <https://doi.org/10.1021/ic300948n>
109. Vargas, F., Rivas, C., Díaz, Y., & Fuentes, A. (2003). Photodegradation pathways and the in vitro phototoxicity of pyrazinamide, a phototoxic antitubercular drug. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, *72*(1–3), 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2003.09.010>
110. Arhoutane, M. R., Yahya, M. S., El Karbane, M., Guessous, A., Chakchak, H., & El Kacemi, K. (2019). Removal of pyrazinamide and its by-products from water: Treatment by electro-Fenton process and feasibility of a biological post-treatment. **Mediterranean Journal of Chemistry**, *8*(1), 53–65. <https://doi.org/10.13171/mjc811903420mra>
111. Araújo K.S, Antonelli R, Gaydeczka B, Granato AC, Malpass GRP (2016) Advanced oxidation processes: a review regarding the fundamentals and applications in wastewater treatment and industrial wastewater. **Ambiente e Água -Interdiscip J Appl Sci** *11*(2):387, 15 abr.
112. Lucena L.G, Rocha E.M.R. (2015) Processo foto-Fenton solar no tratamento de lixiviados. **Revista DAE** *63*(200):49–63
113. Sathya, A., Prabhu, T., & Ramalingam, S. (2018). Molecular property, UV-visible spectra, NMR analysis of Pyrazinamide using computational tools. **International journal of basic and applied research**, *8*, 1172-1183. ISSN 2249-3352 (P) 2278-0505 (E).
114. Felder, E.; Pitre, D. Pyrazinamide. In FLOREY, K. Ed., Analytical profiles of drug substances, V. 12, p 433-462, **Academic Press**, 1983.
115. Kabanda, M. M., Tran, V. T., Tran, Q. T., & Ebenso, E. E. (2014). A computational study of pyrazinamide: Tautomerism, acid-base properties, micro-solvation effects and acid hydrolysis mechanism. **Computational and Theoretical Chemistry**, *1046*, 30–41. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2014.07.013>
116. He, C., Li, X., Chen, X., Ma, S., Yan, X., Zhang, Y., Zuo, S., & Yao, C. (2020). Palygorskite supported rare earth fluoride for photocatalytic nitrogen fixation under full spectrum. **Applied Clay Science**, *184*. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105398>