



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - Unioeste
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS- PPGCA**

**SÍNTESE E APLICAÇÃO DO ÓXIDO MISTO DE ZINCO E
ESTANHO (IV) NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO
CLORIDRATO DE CIPROFLOXACINO**

Sharon Ditzel Pompeu

Toledo – Paraná – Brasil

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - Unioeste
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO DE CIÊNCIAS AMBIENTAIS- PPGCA

SÍNTESE E APLICAÇÃO DO ÓXIDO MISTO DE ZINCO E ESTANHO (IV) NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO CLORIDRATO DE CIPROFLOXACINO

Sharon Dltzel Pompeu

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Unioeste/*Campus* Toledo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciências Ambientais.

Orientador: Prof. Dr. Mauricio Ferreira da Rosa
Co-orientadores: Reinaldo Aparecido Bariccatti
Guilherme Garcia Bessegato

Novembro/2020

Toledo – PR

FOLHA DE APROVAÇÃO

Sharon Ditzel Pompeu

Síntese e aplicação do óxido misto de zinco e estanho (IV) na degradação fotocatalítica do cloridrato de ciprofloxacino

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais – Mestrado, do Centro de Engenharias e Ciências Exatas, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais, pela Comissão Examinadora composta pelos membros:

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Maurício Ferreira da Rosa (Presidente)
Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski
Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Prof. Dr. Carlos Eduardo Borba
Universidade Estadual do Oeste do Paraná- Eng. Química

Aprovada em: 08 de setembro de 2020.
Local de defesa: Via remota síncrona

Dedico este trabalho aos meus avós Amadeu Rodrigues Pompeu e Aracy Lopes Pompeu, que não mais podem se fazerem presentes para participar deste momento comigo, mas que sempre me incentivaram a estudar, independentemente de qualquer situação. Vocês foram a força que me manteve em pé até o fim... pois vocês ouvem nas minhas orações, e “nós” sabemos o quanto foi árdua essa tarefa! Com certeza, seu legado está sendo seguido. Tenham orgulho de mim! E finalmente, mas não menos importante, ao meu filho, Murilo Pompeu Brandalize Nascimento, a minha tomada de recarga diária. É tudo por você, meu filho!

AGRADECIMENTOS

A Deus por iluminar minha caminhada e me dar forças para ter conseguido cumprir essa missão.

Aos meus pais Anílson Roberto Pompeu e Janete Isaura Pompeu, por acreditarem em mim sempre, me oferecendo todo apoio, incentivo e amor incondicional.

A toda minha família, por me ajudarem em todos os momentos difíceis e mostrar que na vida a união faz a diferença.

Ao meu orientador Prof. Dr. Maurício Ferreira da Rosa, por todos os importantes momentos de orientação, me repassando seus conhecimentos. Sem eles, sem dúvidas, este trabalho não teria sido concluído.

Aos meus co-orientadores Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti e Dr. Guilherme Garcia Bessegato, por desmistificarem tantas incógnitas no meu processo de aprendizagem.

Aos professores do programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, que continuam dando o melhor de si nessa linda e árdua profissão.

Aos colegas que fizemos neste período e que sempre se dispuseram a contribuir.

Aos professores Dr. Douglas Cardoso Dragunski e Dr. Carlos Eduardo Borba, pelas contribuições.

Meus sinceros agradecimentos

SUMÁRIO

| | |
|--|------------|
| LISTA DE ABREVIATURAS | I |
| LISTA DE TABELAS | II |
| LISTA DE FIGURAS | III |
| SUMÁRIO | IV |
| RESUMO | V |
| ABSTRACT | VI |
| 1. INTRODUÇÃO | 8 |
| 2. OBJETIVOS | 9 |
| 3. REVISAO BIBLIOGRAFICA | 9 |
| 3.1 Processos Oxidativos | 9 |
| 3.2 Fotocatálise Heterogênea | 11 |
| 3.2.1. <i>Oxido de Zinco como Fotocatalisador</i> | 13 |
| 3.2.2. <i>Dióxido de Estanho- SnO₂ como Fotocatalisador</i> | 16 |
| 3.3 Cloridrato de Ciprofloxacino | 17 |
| 3.3.1 Fotodegradação de Ciprofloxacino | 18 |
| 3.3.2 Experimentos de fotocatalise de TiO ₂ e ZnO | 20 |
| 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 20 |
| 4.1 Síntese dos fotocatalisadores | 20 |
| 4.2 Caracterização das amostras | 23 |
| 4.2.1. <i>FTIR</i> | 23 |
| 4.2.2. <i>DRX</i> | 23 |
| 4.2.3. <i>TGA</i> | 23 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 24 |
| 5.1 Avaliação da síntese dos fotocatalisadores frente a degradação de ciprofloxacino | 24 |
| 5.2 Caracterização dos fotocatalisadores | 30 |
| 6. CONCLUSÕES | 34 |
| REFERENCIAS | 35 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

%RedAbs- Percentual de Redução de Absorção

BC- Bandas de Condução

BV- Bandas de Valência

CIP- Ciprofloxacino

cZnO- Óxido de Zinco Comercial

DRX- Difração de Raios-x

ETE- Estação de Tratamento de Esgoto

FTIR- Espectroscopia por Infravermelho com Transformada de Fourier

HPLC- Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

IBGE- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IR- Infravermelho

MET- Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

POA- Processos Oxidativos Avançados

sZnO- Óxido de Zinco Sintetizado

TGA- Termogravimetria

UV- Ultravioleta

UV-Vis – Ultravioleta-visível

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Níveis dos fatores empregados no planejamento experimental | 22 |
| Tabela 2 – Planejamento experimental | 22 |
| Tabela 3 – Resultados dos processos de fotólise e fotocatalise com sZnO | 28 |
| Tabela 4 - Resultados dos processos de fotocatalise com sZnO | 28 |
| Tabela 5 - Resultados dos processos de fotocatalise com 1mg e 5mg de cZnO | 28 |
| Tabela 6 - Percentual de absorção do CIP (%RedAbs) nos comprimentos de onda 273nm e 334nm para todos os experimentos do planejamento experimental | 28 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|-----|
| Figura 1- Esquema de representação das estruturas cristalinas | 14 |
| Figura 2- Espectro eletromagnético identificando as faixas de radiações..... | 15 |
| Figura 3- Fórmula estrutural do Cloridrato de Ciprofloxacino | 17 |
| Figura 4 – Estrutura química básica das fluoroquinolonas após radiação UV | 19 |
| Figura 5- Esquema do foto-reator | 21 |
| Figura 6- Espectros de absorção do CIP ($[CIP] = 5,43 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em solução aquosa em função do tempo de irradiação sem a presença de catalisador | 24 |
| Figura 7– Espectros de absorção do CIP ($[CIP] = 5,43 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em função do tempo de irradiação na presença de 5 mg L^{-1} de sZnO | 25 |
| Figura 8 – Espectros de absorção do CIP em função do tempo de irradiação na presença de 25 mg L^{-1} de sZnO | .26 |
| Figura 9- Espectros de absorção do CIP ($[CIP] = 5,43 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em função do tempo de irradiação na presença de 5 mg L^{-1} de cZnO | 26 |
| Figura 10- Espectros de absorção do CIP($[CIP] = 5,43 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em função do tempo de irradiação na presença de 25 mg L^{-1} de cZnO | 27 |
| Figura 11- Espectros de absorção do CIP em solução aquosa ($[CIP] = 5,43 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) no ensaio de fotocatalise na presença de 25 mg L^{-1} de Cat1, condições do experimento 2 do planejamento experimental, após 120 min de irradiação. | 29 |
| Figura 12- DRX para as amostras de sZnO e cZnO varrendo-se no ângulo (2θ) de 5 a 80° com incremento de $0,05^\circ$. | 30 |
| Figura 13- DRX da amostra do catalisador Cat1 varrendo-se no ângulo (2θ) de 5 a 80° com incremento de $0,05^\circ$ | 31 |
| Figura 14: DRX da amostra do catalisador, cZnO, Cat1 e Cat2 varrendo-se no ângulo (2θ) de 5 a 80° com incremento de $0,05^\circ$ | 33 |
| Figura 15- Espectros de FTIR, obtidos na forma de discos de KBr, das amostras cZnO, sZnO, Cat1 e Cat2 varrendo-se a região de 400 a 4000 cm^{-1} | 33 |
| Figura 16- TGA das amostras de cZnO, sZnO, Cat1 e Cat2, varrendo-se a temperatura de 30°C a 600°C em atmosfera de O_2 , taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ | 34 |

RESUMO

A contaminação do ambiente por compostos orgânicos de origem antropogênica tem levado a severos desequilíbrios ecológicos. Este projeto objetiva desenvolver metodologias empregando-se uma fonte de energia de baixo custo, a luz artificial ou solar, associado ao emprego de compostos que possam atuar como catalisadores que levem a degradação destes contaminantes. No experimento foram sintetizados pelo método de co-precipitação dois óxidos de zinco dopados com estanho em duas proporções molares distintas Zn:Sn, 20:1 (Cat1) e 2:1 (Cat2). Os catalisadores preparados foram aplicados na degradação fotocatalítica do antibiótico cloridrato de ciprofloxacino (CIP) em solução aquosa, empregando-se um planejamento experimental 2^2 para se verificar a influência dos parâmetros concentração do catalisador (mg L^{-1}) e proporção molar Zn:Sn do catalisador no processo de degradação, tendo como parâmetro de resposta o percentual de redução da absorvância ($\%RedAbs$) do CIP. Pelos resultados obtidos no planejamento experimental a condição que apresentou melhor eficiência na degradação foi o catalisador Cat2, na concentração de 25 mg L^{-1} , que apresentou $\%RedAbs$ de 57%. Os testes de caracterização comprovaram a eficiência da dopagem tornando este catalisador mais eficiente. Ainda como fim comparativo entre o ZnO, sintetizado e comercial, ambos apresentaram resultados bastante semelhantes mesmo tendo procedências diferentes. Este fato comprova a presença do produto final nos dois produtos. Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que o método desenvolvido para a degradação do antibiótico CIP em solução aquosa, com a utilização de ZnO/SnO₂ irradiação ultravioleta mostrou-se eficiente.

PALAVRAS-CHAVE: Química ambiental; contaminantes emergentes; processos oxidativos avançados

ABSTRACT

Contamination of the environment by organic compounds of anthropogenic origin has led to severe ecological imbalances. This project aims to develop methodologies using a low-cost energy source, artificial or solar light, associated with the use of compounds that can act as catalysts that lead to the degradation of these contaminants. In the experiment two zinc oxides doped with tin in two different molar proportions Zn: Sn, 20: 1 (Cat1) and 2: 1 (Cat2) were synthesized by the co-precipitation method. The prepared catalysts were applied in the photocatalytic degradation of the antibiotic ciprofloxacin hydrochloride (CIP) in aqueous solution, using an experimental design 2^2 to verify the influence of the parameters catalyst concentration (mg L^{-1}) and Zn: Sn molar ratio of catalyst in the degradation process, with the CIP absorbance reduction percentage (*% RedAbs*) as the response parameter. Due to the results obtained in the experimental design, the condition that showed the best efficiency in degradation was the Cat2 catalyst, in the concentration of 25 mg L^{-1} , which presented *%RedAbs* of 57%. The characterization tests proved the doping efficiency making this catalyst more efficient. Still as a comparative end between ZnO, synthesized and commercial, both presented very similar results even though they had different origins. This fact proves the presence of the final product in both products. The results obtained in this work allow us to conclude that the method developed for the degradation of the CIP antibiotic in aqueous solution, with the use of ZnO / SnO₂ ultraviolet irradiation proved to be efficient.

KEYWORDS: environmental chemistry; emerging contaminants; advanced oxidative processes

1. INTRODUÇÃO

O crescimento demográfico e a expansão industrial trouxeram como consequência quadros de contaminação atmosférica, do solo e dos recursos hídricos em todo o mundo. Por outro lado, também tem havido uma maior conscientização quanto à deterioração do meio ambiente e à necessidade de se reverter ou ao menos minimizar este processo.

Evidentemente, a preocupação a respeito da contaminação e, conseqüentemente, da qualidade da água no Brasil ainda está focada no tratamento de esgotos domésticos que ainda é deficitário. No entanto, a contaminação aquática por substâncias constantemente consumidas, como os fármacos, merece especial atenção, uma vez que os reais riscos à saúde humana e ao ambiente aquático ainda não são totalmente conhecidos. O uso excessivo de pesticidas, produtos farmacêuticos e produtos para cuidados pessoais para a sociedade leva a muitos tipos de produtos orgânicos que poluem o meio ambiente. Fenóis ou derivados de fenóis são comumente encontrados poluentes orgânicos em resíduos tóxicos descarregados em efluentes industriais.

Os fármacos enquadram-se em um grupo denominado como contaminantes emergentes, pois esta classe de compostos foi durante muito tempo desconsiderada como um potencial poluente, uma vez que estavam presentes somente em pequeníssimas concentrações no meio. Entretanto estudos recentes mostram que sua presença em ambientes naturais, especialmente o aquático, tem levado ao aparecimento de cepas bacterianas cada vez mais resistentes ao uso dos antibióticos padrões, além de outros efeitos ecotoxicológicos.

Os processos químicos vêm apresentando uma enorme aplicabilidade em sistemas de depuração ambiental. Porém, métodos como a precipitação e a incineração, apesar de amplamente utilizados, são bastante discutíveis, devido ao fato de o primeiro causar uma simples mudança de fase dos compostos sem eliminá-los, e do segundo possuir alto custo e possibilidade de formação de compostos mais tóxicos que o próprio efluente.

Desta forma, é observada uma grande necessidade de desenvolver procedimentos que apresentem maior eficiência no tratamento de efluentes. Dentre as novas tecnologias, se destacam os Processos Oxidativos Avançados (POA), os

quais se baseiam na utilização de espécies altamente oxidantes para promover uma degradação mais efetiva do poluente a ser tratado. Os POA podem ser utilizados em conjunto com tratamentos biológicos, a fim de aumentar a biodegradabilidade de compostos recalcitrantes, diminuindo assim o tempo requerido para o tratamento via processos biológicos tradicionais

2. OBJETIVOS

Este projeto objetiva comparar a eficiência de diferentes catalisadores mistos de óxido de zinco (ZnO) com a presença de dióxido de estanho (SnO₂) como dopante na degradação de CIP em solução aquosa.

3. REVISAO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Processos Oxidativos

A poluição ambiental é uma questão que tem estado em foco no cenário das pesquisas mundiais e apesar de muito se discutir sobre o impacto que o homem tem causado no meio ambiente, pouco se sabe sobre as consequências das interações entre as substâncias poluentes com o meio ambiente e com o organismo humano (RAMOS, 2013).

Felizmente nos últimos anos tem sido observada uma tendência de mudança. Uma série de estudos científicos e o próprio histórico dos passivos existentes são utilizados como uma importante ferramenta no desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento e mesmo na implantação de processos/ ações ambientalmente corretas. Além disso, conceitos baseados no desenvolvimento sustentável, mudanças na legislação, com medidas restritivas e início da própria conscientização ambiental, com programas educativos, tem melhorado o cenário como um todo (TEIXEIRA & JARDIM, 2004)

A preocupação quanto à preservação dos ecossistemas aquáticos e ao risco potencial de contaminação da água de abastecimento público tem incentivado estudos com o objetivo de identificar e quantificar esses resíduos para que se possa minimizar o descarte e desenvolver processos eficientes para removê-los (MELO, 2009).

Outro ponto de preocupação diz respeito ao tratamento da água para consumo humano. O tratamento padrão das estações de tratamento não removem totalmente estes contaminantes da água utilizada nas residências, e assim estamos continuamente ingerindo pequenas quantidades de fármacos sem necessidade. Fármacos de diferentes classes terapêuticas, utilizados tanto na medicina humana como veterinária, são excretados na sua forma original ou como metabólito (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

Muitos medicamentos utilizados para prevenir ou combater doenças em seres humanos ou animais, assim como compostos utilizados para promover crescimento acelerado de animais são apenas parcialmente metabolizados, sendo, desta forma, excretados, inalterados ou na forma de seus metabólitos, na rede de esgoto ou no ambiente. Estes resíduos podem contaminar o ambiente aquático caso não sejam naturalmente biodegradados, fotolisados ou eficientemente removidos nas estações de tratamento de esgoto.

O desenvolvimento de técnicas analíticas mais sensíveis tem permitido verificar a ocorrência de fármacos em águas e efluentes em concentrações nanomolares. O constante aporte destas substâncias no ambiente caracterizam-nas como pseudopersistentes, o que pode resultar em graves efeitos ao ambiente aquático e até mesmo à saúde humana.

Nas estações de tratamento de esgoto (ETE) os processos convencionais de tratamento, baseados em degradação biológica dos contaminantes, não são eficientes para a completa remoção dos fármacos residuais, devido à ação biocida de alguns destes, ou devido a estruturas complexas não passíveis de biodegradação (LAMBDA, 2015).

Isto significa que muitas vezes estamos recebendo em nossa casa água tratada livre de contaminação microbiológica, mas contendo quantidades residuais de fármacos que estão sendo ingeridos sem necessidade.

São encontrados, dentre outros, analgésicos, anti-inflamatórios, antibióticos, psicotrópicos, hormônios e beta-bloqueadores. Alguns efeitos citados na literatura, tais como, diminuição na eclosão de ovos de pássaros, peixes e tartarugas; feminilização de peixes machos; problemas no sistema reprodutivo em peixes, répteis, pássaros e mamíferos e, alterações no sistema imunológico de mamíferos marinhos, têm sido

associadas à exposição de espécies de animais aos desreguladores endócrinos (SOLÉ *et al.*, 2003). Em alguns casos esses efeitos podem conduzir ao declínio da população. Em seres humanos esses efeitos incluem a redução da quantidade de espermatozoides, o aumento da incidência de câncer de mama, de testículo e de próstata e a endometriose.

Os processos químicos vêm apresentando uma enorme aplicabilidade em sistemas de depuração ambiental. Porém, métodos como a precipitação e a incineração, apesar de amplamente utilizados, são bastante discutíveis, devido ao fato de o primeiro causar uma simples mudança de fase dos compostos sem eliminá-los, e do segundo possuir alto custo e possibilidade de formação de compostos mais tóxicos que o próprio efluente (FREIRE *et al.*, 2000).

Desta forma, é observada uma grande necessidade de desenvolver procedimentos que apresentem maior eficiência no tratamento de efluentes. Dentre as novas tecnologias, se destacam os Processos Oxidativos Avançados (POA), os quais se baseiam na utilização de espécies altamente oxidantes para promover uma degradação mais efetiva do poluente a ser tratado (BRITO & SILVA, 2012).

Os POA podem ser utilizados em conjunto com tratamentos biológicos, a fim de aumentar a biodegradabilidade de compostos recalcitrantes, diminuindo assim o tempo requerido para o tratamento via processos biológicos tradicionais (DE MORAES & PERALTA-ZAMORA, 2005).

De acordo com Montagner e colaboradores (2005), os POA têm como característica principal a geração de radicais hidroxilas altamente reativos e pouco seletivos, podendo atuar na oxidação química de uma vasta gama de substâncias.

Dentre os POA, a fotocatalise heterogênea, processo que envolve reações redox induzidas pela radiação que ocorrem na superfície de catalisadores semicondutores, vem sendo amplamente estudada (SILVA & LANSARIN, 2013).

3.2 Fotocatálise Heterogênea

Um dos processos estudados para a degradação total (mineralização) de contaminantes orgânicos em sistemas aquáticos é a fotocatalise heterogênea com óxidos metálicos semi-condutores.

Por ser tratar de um semicondutor, isto é, em seu estado normal seus níveis de energia não são contínuos, impedindo que haja condução de eletricidade (VITORETI, 2018), um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) sendo a região entre elas chamada de *band-gap*.

A irradiação de um fotocatalisador, gera zonas oxidantes e redutoras capazes de catalisar reações químicas oxidando os compostos orgânicos a CO₂, H₂O e subprodutos inorgânicos (BAYARRI *et al*, 2013).

Quando irradiado com fótons ($h\nu$) de energia igual ou superior à energia de *band gap*, ocorre a excitação eletrônica e um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron/lacuna (TEIXEIRA & JARDIM, 2004). Esse par pode sofrer recombinação interna ou migrar para a superfície do catalisador. Neste caso ele pode sofrer recombinação externa ou participar de reações de oxirredução, com absorção de espécies como H₂O, OH⁻, O₂ e compostos orgânicos.

Dos catalisadores empregados com esta finalidade o dióxido de titânio (TiO₂) é sem sombra de dúvida o catalisador mais largamente estudado, porém outros óxidos metálicos vêm sendo testados para esta finalidade. Um desses é o ZnO, tanto puro, quanto em associação com outros óxidos, tais como óxido de níquel, cobalto ou ferro (SRIVASTAVA & SRIVASTAVA, 2013).

O ZnO tem sido utilizado extensivamente como fotocatalisador em pesquisas voltadas para a fotodegradação em efluentes industriais. As pesquisas relatadas até o momento mostram o comportamento fotocatalítico das diversas morfologias que esse semicondutor inorgânico exibe (JIN-CHUNG SIN *et al.*, 2013).

De acordo com a Iniciativa Nacional de Nanotecnologia dos EUA, as nanopartículas de dióxido de titânio são um dos maiores manufaturados do mundo. Eles são usados em diversas aplicações como tintas, tinta para impressão, borracha, papel, cosméticos, produtos farmacêuticos, protetores solares, materiais para automóveis, biomateriais implantados e matéria orgânica em decomposição em águas residuais. Nanopartículas de óxidos de zinco são amplamente utilizadas como nanossensores, absorvedores de UV e catalisadores.

Nanopartículas de ZnO também são empregadas em cosméticos e protetores solares modernos e dispositivos eletrônicos (KHAN & AHMAD, 2015).

É notável que o poder de oxidação esteja relacionado com as lacunas fotogeradas e que a recombinação das cargas deva ser evitada para que as reações de fotodegradação ocorram. Com isso, boa parte dos trabalhos relacionados nesta área se concentra no aumento da atividade fotocatalítica destes sistemas pela diminuição da recombinação ou também pela ampliação da banda de absorção do fotocatalisador para regiões do espectro de mais baixa energia. Aliada a estas estratégias descritas anteriormente, a utilização de fotocatalisadores nanoestruturados é importante para o aumento da fotoatividade dos materiais (MOURÃO *et al.*, 2009). Nanoestruturas exibem propriedades eletrônicas e ópticas interessantes devido a sua baixa dimensionalidade.

Nanopartículas podem interferir no sistema celular pela interação com proteínas, DNA, lipídios, membranas, organelas e fluidos biológicos. Devido ao tamanho extremamente pequeno e a grande área de superfície em relação ao volume, elas podem cruzar-se facilmente por células e membranas biológicas. Sendo assim, uma vez dentro do corpo, elas podem entrar na corrente sanguínea e, portanto, atingir diferentes órgãos. (KHAN & AHMAD, 2015).

3.2.1 Óxido de Zinco como Fotocatalisador

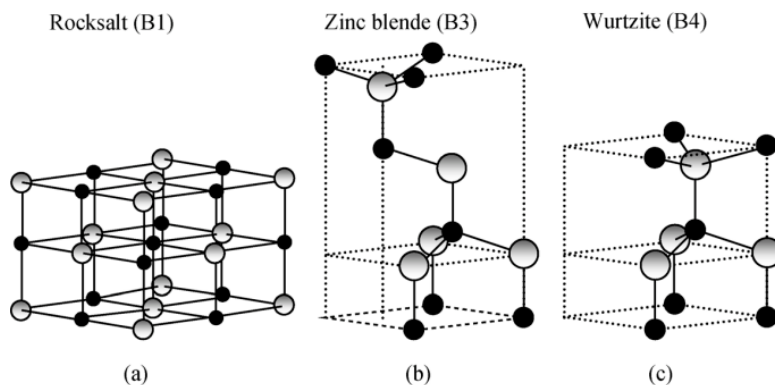
O óxido de zinco é um dos materiais mais eficientes e promissores no sistema de gestão ambiental, tem como aplicação a purificação da água, tratamento de água, processo de autolimpeza, sínteses orgânicas e reações de desinfecção. Já para a aplicação em energia, o óxido de zinco serve como redução de CO₂ para combustíveis de hidrocarbonetos e energia renovável (SAMADI, 2016).

Segundo Comparelli e colaboradores (2009), o ZnO tem sido uma alternativa em relação ao TiO₂ devido ao seu baixo custo e o mecanismo ter sido provado semelhante ao TiO₂. Isso viabiliza seu estudo uma vez que ocorreu o aumento da demanda de titânio por indústrias, aumentando seu custo.

O ZnO pode existir nas formas cristalinas pedra-sal (a), zinco-blenda (b) e wurtzita (c), entretanto, à temperatura ambiente, a wurtzita é a mais termodinamicamente estável (Figura 1). Estados eletrônicos da forma wurtzita foram calculados com aproximação teórica e depois determinados experimentalmente. O

band gap obtido desses cálculos foi reportado como 3,37 eV, o TiO_2 , por outro lado, possui *band gap* de 3,2 eV (MOURÃO *et al*, 2009).

Figura 1: Esquema de representação das estruturas cristalinas



Fonte: Morkoç *et al*, 2009

Em razão ao alto valor de *band gap*, o ZnO necessita da luz ultravioleta (UV) como fonte para iniciar a fotocatalise. Isso se torna o maior limitante do uso do ZnO como fotocatalisador, pois o espectro solar possui apenas uma pequena fração de luz UV, em torno de 4% (TAHAR, 1998).

Erhardt e colaboradores (2018) relatam em seu artigo como a síntese e dopagem do óxido de zinco pode ser realizada por diversos métodos, não somente o método hidrotérmico assistido por micro-ondas, mas também por síntese eletroquímica, solvotérmica, sonoquímica, deposição de vapor, co-precipitação, microemulsão e sol-gel.

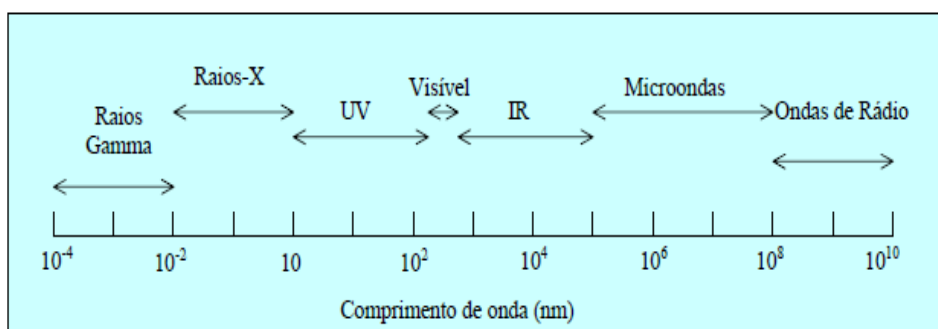
Para aumentar a eficiência de um fotocatalisador pode-se modificar a metodologia de síntese ou fazer a dopagem de metais no catalisador.

Para Jain e colaboradores (2014), apesar de TiO_2 ser universalmente reconhecido como o catalisador mais eficiente, o ZnO tem se destacado na remoção dos compostos orgânicos. No entanto, mesmo o ZnO sendo considerado o semicondutor muito promissor na fotocatalise, vários métodos têm sido estudados para melhorar a sua atividade fotocatalítica para a região visível e para inibir a recombinação elétron-vacância que aumenta a atividade fotocatalítica. Esses dopantes são geralmente introduzidos na matriz de ZnO ocupando locais intersticiais ou de substituição.

A utilização de dopantes como os metais de terras raras (Er, Yb, La, Nd, Ce) é um método eficaz para aumentar a atividade fotocatalítica de ZnO na região visível, como também impede que haja recombinação par de elétron-vacância. A dopagem favorece a fotoatividade de ZnO devido ao surgimento de novos níveis de energia produzidos no *band-gap* do material. Esses níveis de energia são gerados pela dispersão das partículas do dopante na matriz do semicondutor e o elétron pode ser excitado da banda de valência para a banda de condução por energias menores (SANTOS, 2010).

A comprovação desta atividade fotocatalítica se dá devido à luminescência. Através dela a radiação eletromagnética emitida por um material luminescente ocorre na região do visível, caracterizada por uma ou mais cores, mas eventualmente esta pode ocorrer também em outras regiões do espectro eletromagnético, tais como ultravioleta (UV) e infravermelho (IR) (VIANA, 2005.). Um espectro eletromagnético simplificado, apresentando as faixas de radiações conhecidas pode ser observado na figura 2.

Figura 2-Espectro eletromagnético identificando as faixas de radiações.



FONTE: Viana, 2005.

Recentemente, alguns estudos sobre a degradação fotocatalítica de alta eficiência de CIP por fotocatalisador semicondutor (como TiO_2 e ZnO) foram relatados. Em pesquisas relatadas até 2011, foram encontrados resultados onde o fotocatalisador com a maior taxa de fotodegradação da CIP é a $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ imobilizada nas cenosferas de TiO_2 , que são partículas que enclausuram ar durante a combustão e são ocas em seu interior, citadas por Yan e colaboradores (2014), que só pode

alcançar 80% em 60 minutos sob irradiação com luz visível. Portanto, o catalisador acionado por luz visível com maior taxa de fotodegradação ainda é desejado. Como semicondutor ternário de óxido, o BiVO_4 foi reconhecido por ser um fotocatalisador eficaz direcionado à luz visível para aplicações de tratamento de corantes em águas residuais e produção de oxigênio no tratamento de água. (HUO *et al.*, 2011).

3.2.2. Dióxido de Estanho (SnO_2) como fotocatalisador

O dióxido de estanho (SnO_2), também conhecido como cassiterita, quando cristal se apresenta na estrutura de rutilo. É um óxido anfótero, semicondutor do tipo n, que apresenta propriedades interessantes, tais como boa condutividade, alta transmitância óptica e alta estabilidade térmica, boa capacidade para agregar dopantes, o que aumenta a sensibilidade e/ou seletividade, permitindo o emprego em processos catalíticos. (VENUGOPAL *et al.*, 2014)

Ji e colaboradores (2014) relatam que um fotocatalisador comum apresenta algumas deficiências em relação a sua estreita amplitude óptica e alta eficiência quântica, limitando sua tecnologia fotocatalítica. Além disso, a dopagem, seja por metais ou ametais, melhora a captura de luz e, conseqüentemente, a quantidade de fótons absorvidos pelos fotocatalisadores. Sendo assim, o dióxido de estanho (SnO_2) é um dos fotocatalisadores semicondutores de óxidos de metais promissores, nos quais o oxigênio atuam como dopantes do tipo n, levando a uma separação de cargas, se tornando eficaz na presença de um poluente (TOJO *et al.*, 2008).

Segundo Feltrin *et al.*, 2013, esses semicondutores (TiO_2 e ZnO) foram reconhecidos como materiais preferíveis para processos fotocatalíticos devido à sua alta fotossensibilidade, natureza não tóxica, baixo custo e estabilidade química conhecida. Além dessas propriedades, um bom fotocatalisador de luz visível deve ter uma alta área de superfície específica e uma banda de absorção óptica adequada para poder absorver a luz solar. A incorporação de íons metálicos na matriz do SnO_2 pode introduzir defeitos diminuindo a distância óptica efetiva e, portanto, levando a uma melhor atividade fotocatalítica. Para tal, a síntese de nanopartículas de SnO_2 de tamanhos diferentes surgiu para resolver os problemas causados

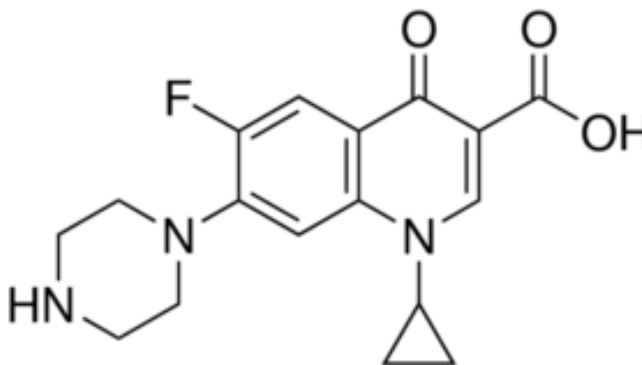
O óxido de estanho, tem sido encontrado quando há adição de cátions de Mn, Fe, Cu, Co, Zn, dentre outros ao dióxido de estanho levam a um aumento da superfície

específica do óxido, criando defeitos pontuais ativando o material. Acredita-se que a incorporação desses aditivos produz defeitos na superfície do SnO₂ correspondentes a espécies de estanho ou oxigênio que levam a uma maior mobilidade na rede resultando em densificação (SEQUINEL *et al*, 2005).

3.3 Cloridrato de Ciprofloxacino

O ciprofloxacino, de fórmula molecular: C₁₇H₁₈FN₃O₃ (Figura 3) (massa molar 331,347 g mol⁻¹) é o ativo farmacêutico mais amplamente utilizado da segunda geração de quinolonas. Ele é comercializado principalmente na forma de cloridrato de cloridrato de ciprofloxacino (CIP). Foi introduzido pela primeira vez em 1987, e em 2010, contabilizou mais de 20 milhões de prescrições, tornando-se o 35º medicamento genérico mais comumente prescrito e o quinto antibacteriano comumente usado nos Estados Unidos para infecções ósseas e articulares, infecções do trato urinário, irritações nos olhos, entre outros (SHRINIVAS & REVANASIDDAPPA, 2015).

Figura 3- Fórmula estrutural do Ciprofloxacino



Fonte: Adaptado de Silva e colaboradores, 2014

Cerca de 50 a 90% dos antibióticos ingeridos são excretados em sua forma não metabolizadas no esgoto doméstico (KÜMPEL *et al.*, 2001; HIRSCH *et al.*, 1999; GOBEL *et al.*, 2005; LE-MINH *et al.*, 2010; HOMEM & SANTOS, 2011).

A presença de compostos farmacêuticos (microcontaminantes) no ambiente aquático e sua característica a ser bio-transformados, bio-acumulados e bio-ampliados em tróficos é uma preocupação crescente, pois a maioria desses compostos não podem ser eliminados das águas residuais nas estações de tratamento convencionais (WOLS *et al.*, 2013; SANTOS *et al.*, 2015).

O surgimento de resistência cruzada das bactérias às fluoroquinolonas ocorre por mutação. As mutações únicas podem reduzir a sensibilidade em lugar de produzir resistência clínica, mas as mutações múltiplas levam, em geral, à resistência clínica ao ciprofloxacino e à resistência cruzada entre as quinolonas. A impermeabilidade bacteriana e/ou expressão das bombas de efluxo podem afetar a sensibilidade ao CIP.

Os mecanismos de resistência que inativam as penicilinas, as cefalosporinas, os aminoglicosídeos, os macrolídeos e as tetraciclinas podem não interferir na atividade antibacteriana do ciprofloxacino e não se conhece nenhuma resistência cruzada entre o ciprofloxacino e outros grupos antimicrobianos. Os micro-organismos resistentes a esses medicamentos podem ser sensíveis ao ciprofloxacino.

A remoção do CIP do meio ambiente se tornou uma questão obrigatória. Infelizmente, os processos de degradação convencionais não têm eficiência suficiente para sua remoção. Os processos de degradação fotocatalítica fornecem uma boa ferramenta para a transformação e degradação do CIP.

3.3.1 Fotodegradação de ciprofloxacino

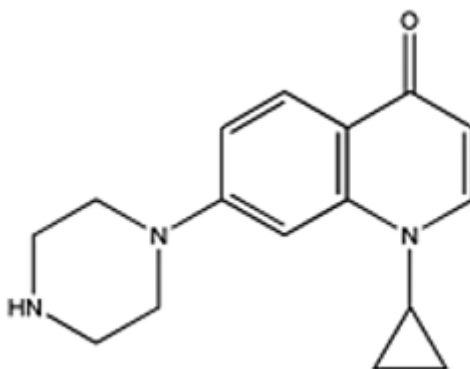
No Brasil somente 20,2% dos municípios coletam e tratam o esgoto doméstico, 32% só dispõem do serviço de coleta e em 47,8% dos municípios o esgoto não é coletado, sendo lançado diretamente em águas superficiais. Na região Sudeste a situação é um pouco melhor, mas ainda assim, apenas 33,1% dos municípios têm serviço de coleta e tratamento do esgoto, 59,8% somente coletam e em 7,1% dos municípios não há sequer o serviço de coleta (IBGE, 2018). Outra rota importante é o lançamento de efluentes de estações de tratamento de esgotos domésticos, uma vez que os fármacos são resistentes aos processos de tratamento utilizados.

Além da medicina humana, a medicina veterinária é outro setor que contribui marcadamente para esta contaminação, pois neste caso os contaminantes são excretados diretamente no ambiente, não sofrendo qualquer tipo de tratamento.

Martinez (2009) aponta que, segundo estatísticas chilenas, de 10 a 12 t de quinolonas são usadas na medicina humana e aproximadamente 100 a 112 t desta mesma família de antibióticos é empregada na medicina veterinária anualmente.

Quando degradadas, as estruturas possíveis de serem formadas são propostas baseando-se na composição elementar dos fármacos e mecanismos de reações orgânicas apresentados na literatura. No entanto, de acordo com Albini e Monti (2003), não é esperado que as fluoroquinolonas sofram rearranjo em sua estrutura química durante a exposição à radiação UV. A principal modificação que deve ocorrer em sua estrutura é a perda do átomo de flúor (F), seguida da eliminação do grupo carboxila (COOH) conforme Figura 4.

Figura 4- Estrutura química básica das fluoroquinolonas após exposição a radiação UV.



Fonte: Mondal e colaboradores, 2017.

Entretanto, a oxidação incompleta pode resultar na formação de intermediários de degradação mais tóxicos do que o composto original. Por esse motivo, ensaios para o monitoramento da toxicidade são desejáveis, principalmente quando a total mineralização dos contaminantes não é atingida.

A degradação abiótica do ciprofloxacino é considerada a principal fonte de atenuação natural. A fotodegradação é um elemento vital do processo de eliminação da ciprofloxacina em sistemas aquáticos. No entanto, a sorção é a principal via de atenuação abiótica. A ciprofloxacina sofre complexação com Al^{3+} e Fe^{3+} (PEDÁGIOS, 2001) e mostra alta afinidade para matrizes ambientais sólidas, como minerais argilosos e matéria orgânica (PICÓ & ANDREU, 2007). Embora a sorção de

ciprofloxacino em matrizes sólidas possa reduzir sua potência antimicrobiana, permanece biologicamente ativo no meio ambiente (GIRARDI *et al.*, 2011). Portanto, a persistência do ciprofloxacino no meio ambiente pode aumentar quando é introduzido no solo, sedimentos ou lodo.

3.3.2 Experimentos de fotocatalise com TiO_2 e ZnO

A literatura sobre métodos heterogêneos orientados para a remediação de efluentes industriais, ou pelo menos a substratos de interesse ambiental é abundante (PARRA *et al.*, 2002; SARRIA *et al.*, 2004).

Entretanto, a aplicação destes procedimentos em níveis industriais é bastante discutida, principalmente em função do grande número de variáveis que afetam diretamente as taxas de degradação.

Os fotocatalisadores mais empregados para estudos de fotocatalise heterogênea (TiO_2 e ZnO) necessitam de radiação ultravioleta para sua ativação. Essa radiação pode ser proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de baixa pressão, ou também através de radiação solar (PARRA, 2001).

Em estudo feito por Santos e colaboradores (2017), que trata de fotocatalise heterogênea na degradação de CIP, foi relatado que fotodegradação do fármaco empregando-se fotocatalise heterogênea foi efetiva ao analisar que o pH do meio apresenta grande influência na degradação do CIP, influenciando positivamente como ferramenta de auxílio para descontaminação de corpos d'água.

O TiO_2 comercializado pela Degussa (P25), contém aproximadamente 75% de TiO_2 sob a forma anatase e 25% sob a forma rutilo, com absorção em 384 e 410 nm, respectivamente. Porém, a maior atividade catalítica é apresentada pela forma anatase (CARP *et al.*; 2004). Sob essa forma, sabe-se que o TiO_2 proporciona uma destruição não seletiva de resíduos orgânicos e inorgânicos em condições normais de temperatura e pressão, com completa mineralização dos compostos e sem geração de produtos policíclicos.

Adicionalmente, este fotocatalisador propicia a oxidação de poluentes na faixa de ppb, possui capacidade para apresentar simultaneamente reações de oxidação e redução e permite bons resultados em diferentes tipos de reatores (CARP *et al.*, 2004; MALATO *et al.*, 2009).

O ZnO, com *band-gap* próximo a 3,2 eV, é um fotocatalisador menos utilizado em estudos de degradação (REHMAN *et al.*, 2009), embora, em alguns casos, apresente maior eficiência do que o TiO₂. No entanto, este semicondutor é mais reativo, podendo sofrer fotocorrosão ou dissolução em meio fortemente ácido ou básico (LI e HANEDA, 2003).

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Síntese dos fotocatalisadores

O cloridrato de ciprofloxacino (CIP), ativo farmacêutico escolhido para este estudo, foi obtido por doação de indústria farmacêutica.

Para o preparo da solução de trabalho foi pesado 18 mg de CIP que foi solubilizado em 1000 mL de água deionizada (miliQ) obtendo-se uma solução na concentração de $5,43 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

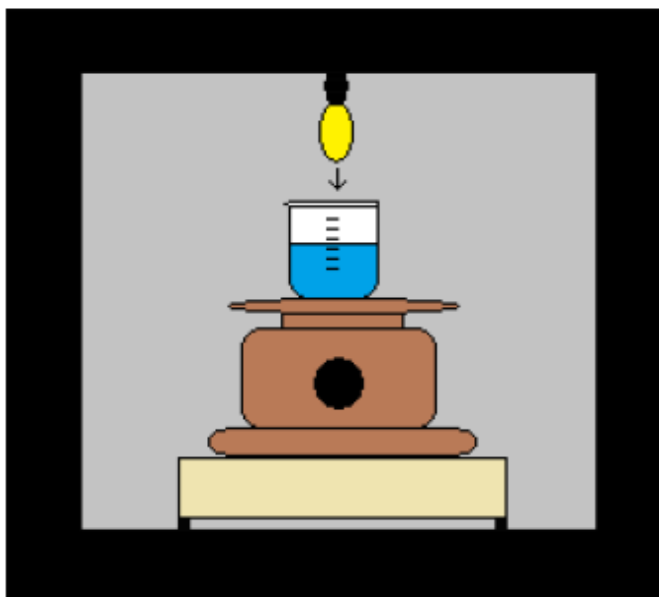
Para a preparação dos catalisadores foram utilizados nitrato de zinco P.A. (Dinâmica Química) e cloreto de estanho (IV) (Riedel). Como catalisador de comparação foi utilizado óxido de zinco P.A. (Merck).

Os catalisadores estudados foram preparados pela técnica de co-precipitação, adaptando-se a metodologia proposta por Hamrouni e colaboradores (2013), que em resumo consistiu em misturar, sob agitação vigorosa, soluções aquosas de Zn(NO₃)₂ ($3,360 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e SnCl₄ ($0,168 \text{ mol} \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), na menor proporção molar (20:1) (Cat1), ou $1,68 \text{ mol} \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ na maior proporção molar (2:1) (Cat2)), ajustando-se o pH do meio em 7 com a adição lenta de NH₄OH para promover a precipitação dos hidróxidos. A solução foi filtrada e o sólido obtido foi aquecido a 100°C para eliminação da água e em seguida a 600°C por 120 min para conversão dos hidróxidos nos respectivos óxidos.

Em seguida, 200 mL da solução aquosa de CIP, contida em um béquer, foi submetida à irradiação UV, em foto-reator (Figura 5) equipado com uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W de potência, instalada a uma distância de 11 cm do topo da amostra e um agitador magnético para auxiliar na homogeneização da solução.

Após 120 min de irradiação retiraram-se alíquotas de 5 mL, e realizaram-se as leituras espectrais em espectrofotômetro Shimadzu 1800, utilizando uma cubeta de quartzo de 10 mm de passo óptico varrendo-se a região de 200 a 450 nm.

Figura 5- Esquema de foto-reator



Fonte: Schneider *et al.*, 2014.

Para a otimização dos parâmetros reacionais foi elaborado um planejamento experimental de dois fatores e dois níveis (2^2) (LAMBA *et al.*, 2015), tendo como fatores o tipo de catalisador utilizado e a concentração de catalisador empregada (em mg L^{-1}). O parâmetro de resposta avaliado é a porcentagem de redução de absorvância (%*RedAbs*) (Equação 1), monitorando-se os máximos de absorvância do CIP nos comprimentos de onda de 273 nm e 334 nm.

$$\%RedAbs = \left(1 - \frac{Abs_{120}}{Abs_0}\right) \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Na Equação 1 acima, Abs_0 é a absorção inicial da solução antes da irradiação e Abs_{120} é a absorção da solução após 120 minutos de irradiação, tempo este estabelecido por ensaios anteriores.

A Tabela 1 apresenta os níveis utilizados para cada parâmetro e a Tabela 2 a codificação do planejamento experimental empregado.

Tabela 1 – Níveis dos fatores empregados no planejamento experimental

| Fatores | Nível (-) | Nível (+) |
|---|-----------|-----------|
| Catalisador | Cat1 | Cat2 |
| Concentração de catalisador (mg L ⁻¹) | 5 | 25 |

Tabela 2 – Tabela codificada do planejamento experimental

| Experimento | catalisador | Concentração do catalisador (mg L ⁻¹) |
|-------------|-------------|---|
| 1 | (-) | (-) |
| 2 | (-) | (+) |
| 3 | (+) | (-) |
| 4 | (+) | (+) |

Fazendo associação com um experimento fatorial com ponto central, podem-se usar as medidas repetidas do ponto central para estimar o erro experimental.

Com o objetivo de comparação foram realizados, previamente à realização dos ensaios com os catalisadores dopados com óxido de estanho, ensaios de fotólise (somente luz UV), fotocatalise com óxido de zinco comercial (cZnO) e fotocatalise empregando óxido de zinco sintetizado (sZnO) pelo método de precipitação análogo ao descrito para a obtenção dos óxidos dopados, porém sem a adição de Sn.

4.2 Caracterização dos fotocatalisadores

A caracterização dos fotocatalisadores sintetizados foram realizadas por meio de difração de raios-X (DRX), espectroscopia por infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Termogravimetria (TGA).

4.2.1. FTIR- Espectroscopia por Infravermelho com Transformada de Fourier

As amostras dos óxidos obtidos foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), em um Espectrofotômetro Perkin-Elmer Frontier utilizando a técnica de pastilha realizando a leitura na região de 4000 a 450 cm^{-1} .

4.2.2. DRX- Difração de Raios X

As análises de DRX foram realizadas na UNIOESTE- Campus Toledo. O difratômetro utilizado da marca Bruker D2, com ângulo de 5 a 80° e incremento de 0,05° com leitura pelo programa Diffrac Measurement.

4.2.3 TGA- Termogravimetria

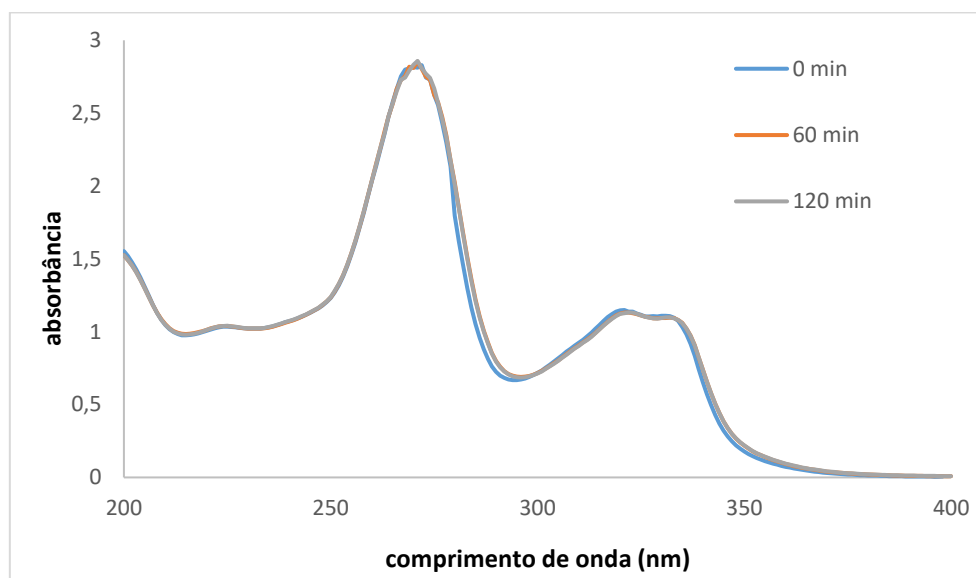
Os testes de TGA foram feitos na UNIOESTE- Campus Toledo, utilizando o aparelho Perkin Elmer STA 6000, seguindo os parâmetros de 10°C por minuto na faixa de temperatura de 30 a 600°C em atmosfera de ar sintético.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Avaliação da síntese dos fotocatalisadores frente à degradação de ciprofloxacino

A Figura 6 apresenta os espectros de absorção do CIP em solução aquosa submetido à irradiação por 60 e 120 min. Observa-se claramente que a amostra não sofreu redução na sua absorbância no período analisado, indicando a fotoestabilidade do analito no período de tempo avaliado.

Figura 6 – Espectros de absorção do CIP em solução aquosa ($[\text{CIP}] = 5,43 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) no ensaio de fotólise nos tempos de irradiação de 60 e 120 min.



Os valores do %RedAbs para a banda em 273nm, após 60 e 120 min de irradiação foram 0,232% e 0,929%, respectivamente. Para a banda em 334nm, após os mesmos tempos (60 e 120 min), estes valores foram 0,607% e 0,557%, respectivamente.

Assim, observa-se experimentalmente que, independentemente do tempo de irradiação a qual foi submetida à amostra, a taxa de degradação, evidenciada pelo %RedAbs das bandas monitoradas, foi desprezível. Este comportamento nos indica uma possível fotoestabilidade do analito nas condições empregadas e no intervalo de tempo analisado.

Realizaram-se também experimentos de fotocatalise empregando cZnO e sZnO nas proporções de 5 mg L⁻¹ e 25 mg L⁻¹, para fins de comparação. As Figuras 7 a 10 mostram os resultados espectrais obtidos nesses ensaios.

Figura 7 – Espectros de absorção do CIP em solução aquosa ([CIP] = 5,43 x 10⁻⁵ mol L⁻¹) no ensaio de fotocatalise na presença de 5 mg L⁻¹ de cZnO nos tempos de irradiação de 60 e 120 min.

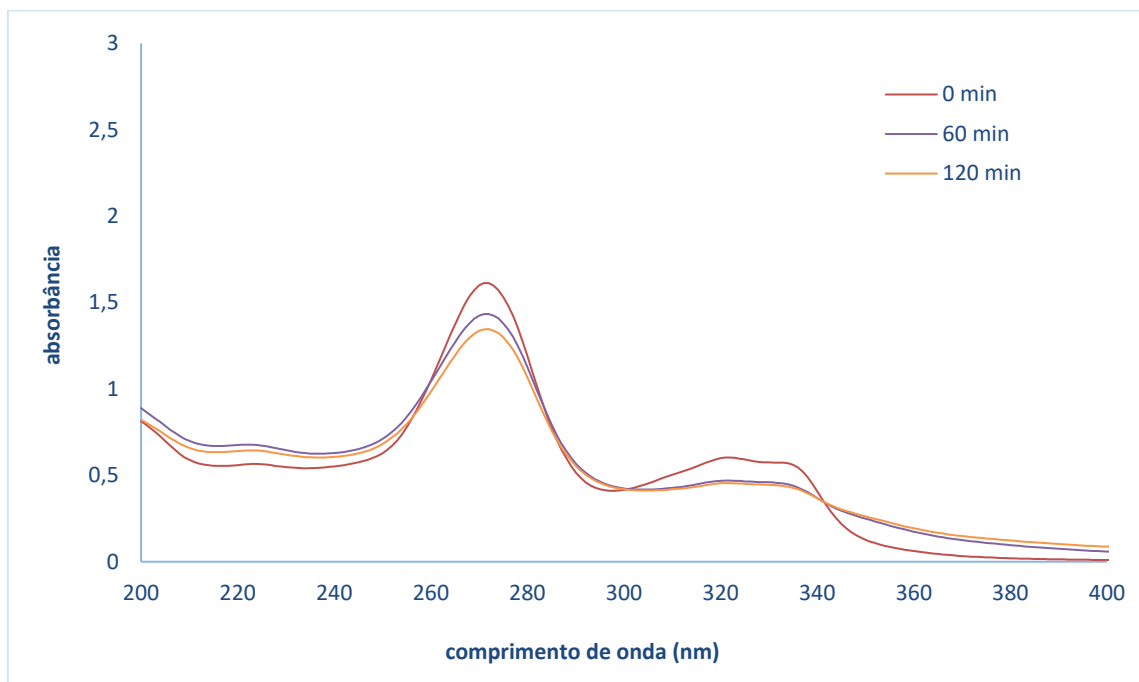


Figura 8 – Espectros de absorção do CIP em solução aquosa ($[CIP] = 5,43 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) no ensaio de fotocatalise na presença de 25 mg L^{-1} de $cZnO$ nos tempos de irradiação de 60 e 120 min.

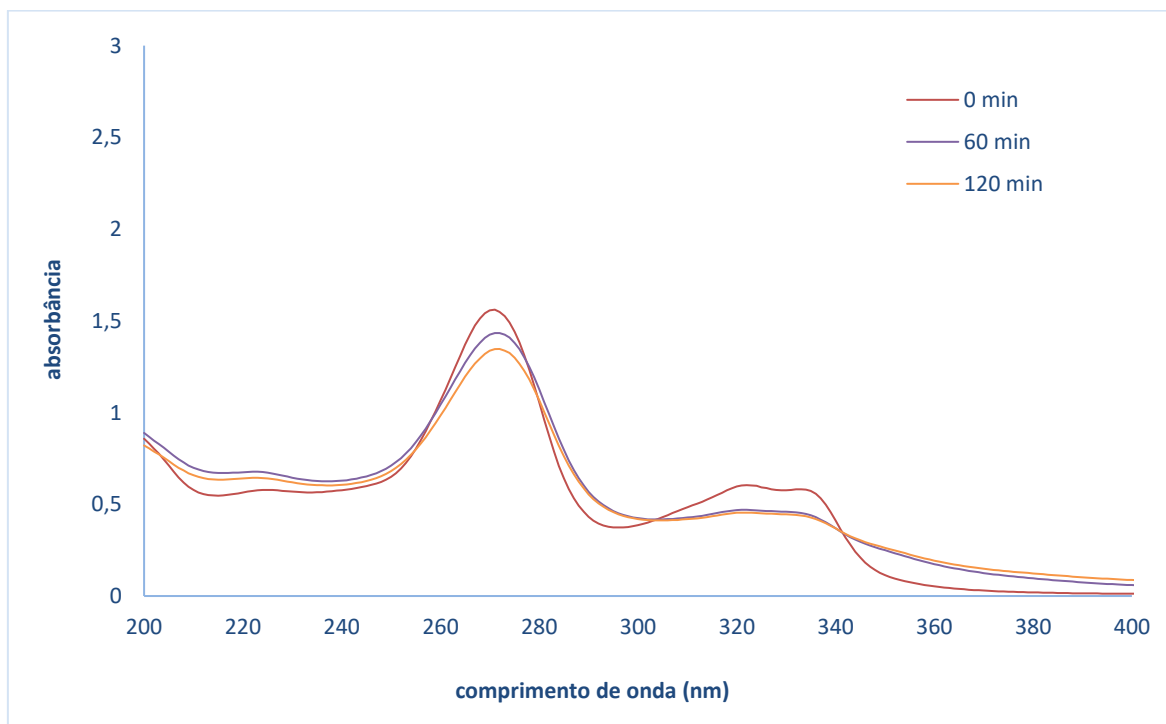


Figura 9 – Espectros de absorção do CIP em solução aquosa ($[CIP] = 5,43 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) no ensaio de fotocatalise na presença de 5 mg L^{-1} de sZnO nos tempos de irradiação de 60 e 120 min.

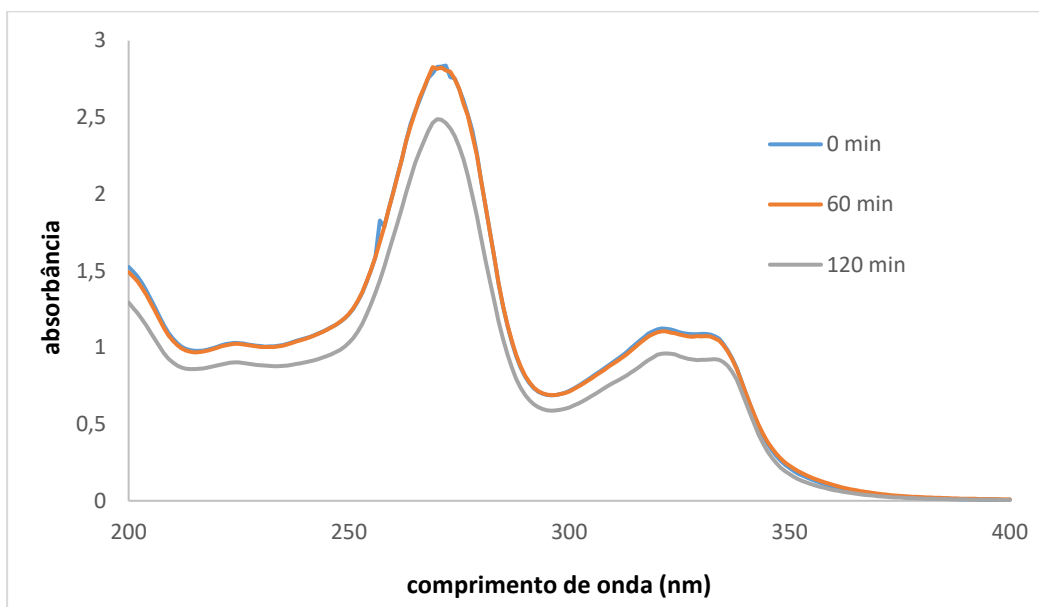
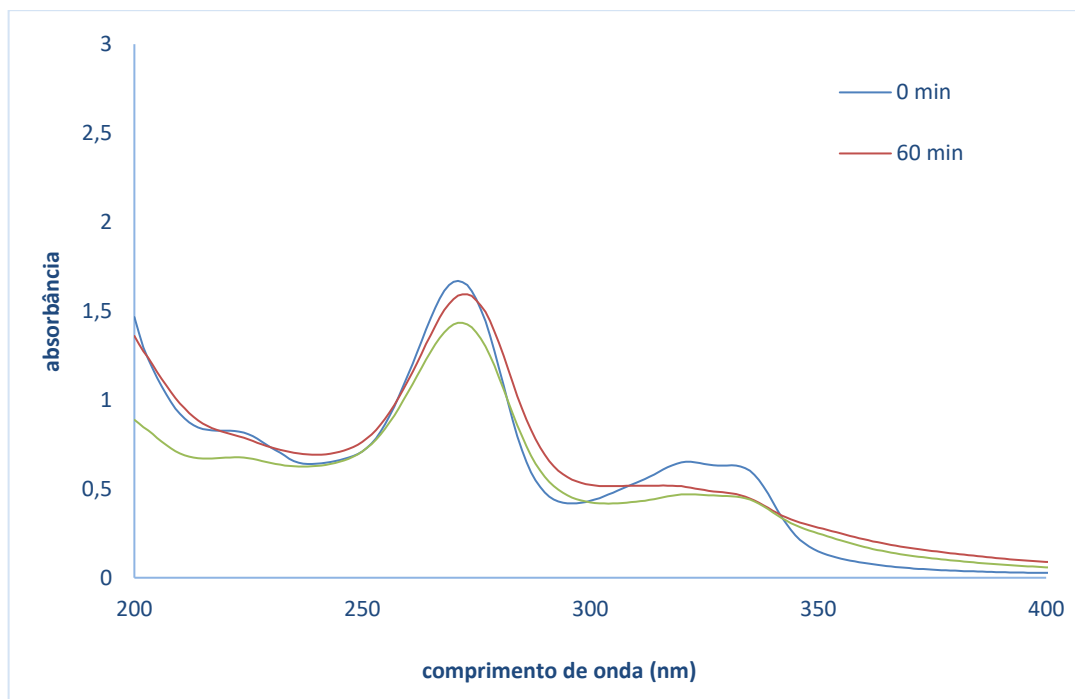


Figura 10 – Espectros de absorção do CIP em solução aquosa ($[CIP] = 5,43 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) no ensaio de fotocatalise na presença de 25 mg L^{-1} de sZnO nos tempos de irradiação de 60 e 120 min.



Analisando os espectros de absorção dos ensaios de fotocatalise, com cZnO e sZnO, observa-se em todos os casos que a redução da absorbância da solução aquosa de CIP só foi mais visível no tempo de 120 min, logo, concluiu-se que o tempo não poderia ser um parâmetro do planejamento experimental, visto que ele apresentava o resultado esperado, ou seja, quanto maior o tempo de irradiação maior a %RedAbs. Assim estipulou-se para os ensaios do planejamento experimental o tempo de 120 min de irradiação.

A Tabela 3 abaixo apresenta os resultados de %RedAbs dos ensaios de fotólise e fotocatalise obtidos após 120 min de irradiação.

Tabela 3 – Resultados de %RedAbs de uma solução aquosa de CIP ($[CIP] = 5,43 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) para os experimentos de fotólise e fotocatalise com cZnO e sZnO, nas concentrações de 5 mg L^{-1} e 25 mg L^{-1} , após 120 min de irradiação.

| | | %RedAbs | | | |
|--------|----------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
| | | cZnO | | sZnO | |
| | | 5mg L ⁻¹ | 25mg L ⁻¹ | 5mg L ⁻¹ | 25mg L ⁻¹ |
| 273 nm | fotólise | 0,93 | 12,30 | 1,61 | 3,19 |
| 334 nm | fotólise | 0,56 | 24,99 | 18,46 | 26,08 |

Pelo planejamento experimental 2² são gerados quatro experimentos, como descritos na Tabela 2. A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos em termos de %RedAbs para esses experimentos.

Tabela 4 – %RedAbs do CIP ($5,44 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) nos comprimentos de onda 273 nm e 334 nm para todos os experimentos do planejamento experimental após 120 min de irradiação.

| Experimento | %RedAbs | |
|-------------|---------|--------|
| | 273 nm | 334 nm |
| 1 | 9,27 | 26,10 |
| 2 | 57,50 | 57,34 |

| | | |
|---|-------|-------|
| 3 | 14,41 | 34,74 |
| 4 | 32,26 | 28,15 |

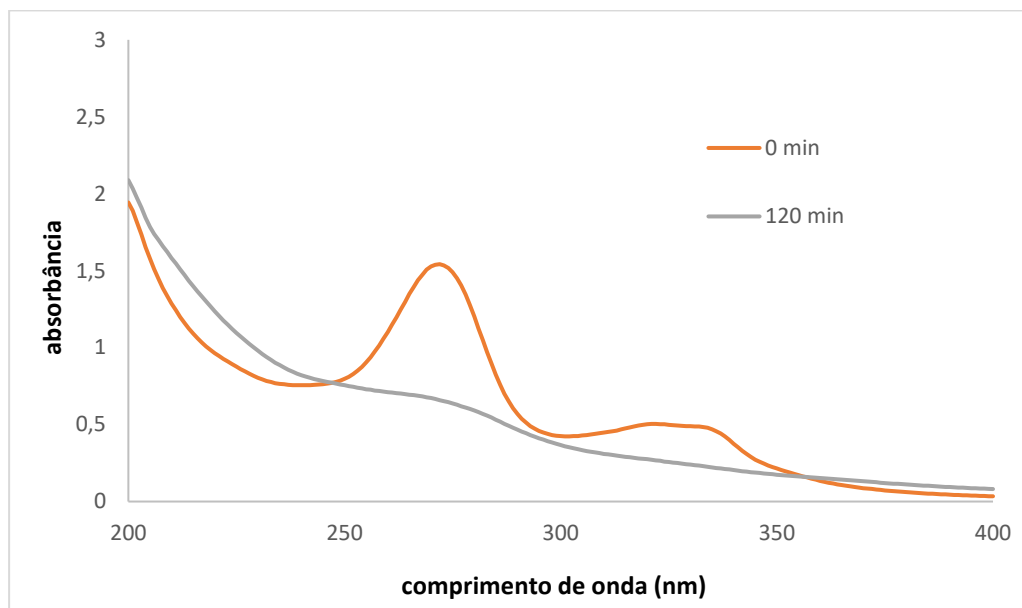
Destes quatro experimentos, cujos resultados são apresentados na Tabela 4 destaca-se o experimento 2 como sendo aquele que resultou no maior valor de %RedAbs (57,49% e 57,34% para os comprimentos de onda 273 e 334 nm, respectivamente). O experimento 2 possuía no meio reacional a maior concentração (25 mg L⁻¹) do catalisador Cat2, correspondendo respectivamente aos níveis (+) da concentração e (-) da proporção molar no planejamento experimental.

No que tange a concentração do catalisador no meio, este comportamento intuitivo, maior concentração do catalisador maior %RedAbs, também é observado, uma vez que os melhores resultados foram obtidos na maior quantidade adicionada ao meio reacional.

Já no item proporção molar Zn:Sn do catalisador, os melhores resultados foram obtidos com o catalisador de menor dopagem de Sn (Cat2).

A Figura 11 apresenta os espectros de absorção na região do UV-Vis (200 a 400 nm) do experimento 2. Nestes observa-se claramente que as bandas sofrem redução em toda a faixa analisada e não somente em uma banda, e observa-se ainda a ausência do aparecimento de uma nova banda, que indicaria que uma espécie química estaria se convertendo em outra. Assim podemos deduzir que está ocorrendo a degradação da amostra.

Figura 11– Espectros de absorção do CIP em solução aquosa ([CIP] = 5,43 x 10⁻⁵ mol L⁻¹) no ensaio de fotocatalise na presença de 25 mg L⁻¹ de Cat1, condições do experimento 2 do planejamento experimental, após 120 min de irradiação.



Comparando os resultados de Harmouni e colaboradores (2013), onde a calcinação também foi de 600°C e irradiação de 120 min, sua eficiência máxima foi apresentada em proporção molar de Zn:Sn 20:1 (Cat1), no percentual de 57%. Já Lamba e colaboradores (2015), demonstram padrões diferenciados. Sua metodologia baseou-se na temperatura de aquecimento de 200°C e tempo de 6 horas para irradiação e então encontrar a melhor eficiência para o catalisador Zn:Sn em proporção molar de 2:1 (Cat2). Porém esses autores citam que suas análises são feitas em diferentes valores de pH e ao compararmos com o pH mais próximo ao 7, atinge uma %RedAbs de 62%.

5.2 Caracterização dos fotocatalisadores

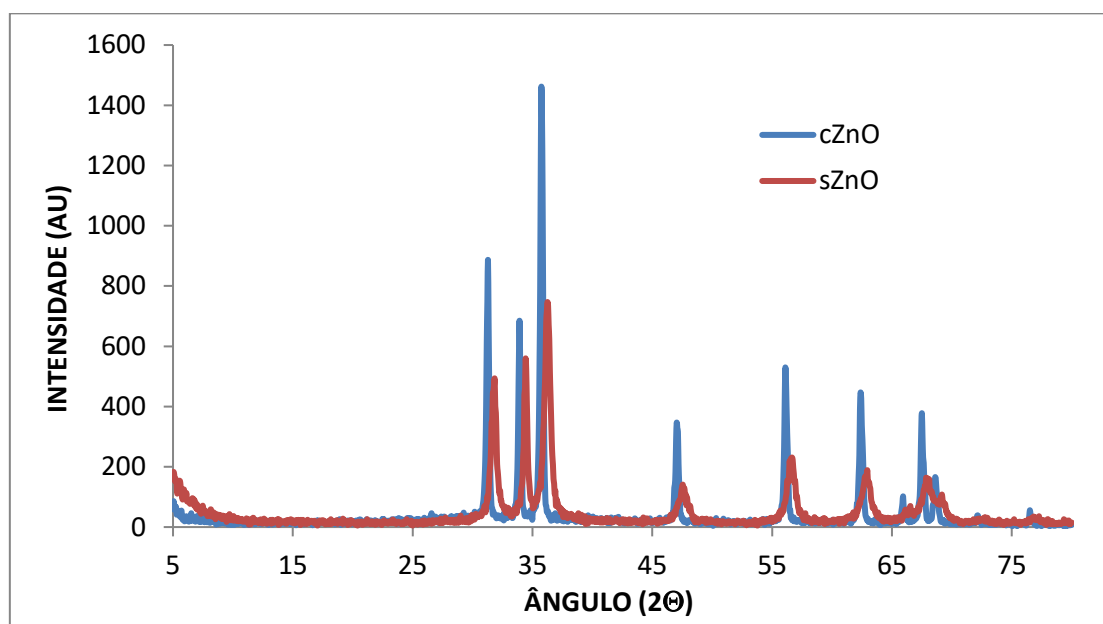
As análises de caracterização do catalisador só foram realizadas para o catalisador que apresentou melhor resultado, no caso Cat2.

Nas análises de DRX o difratograma mostra picos localizados a 31, 33 e 35°, seguidos de novos picos a 47, 56, 62 e 67°, que correspondem ao plano de reflexões da estrutura de ZnO hexagonal. Observa-se que os picos identificados para o ZnO sintetizado correspondem ao ZnO, conforme a base de dados. A intensidade e largura dos picos na amostra sintetizada mudou em comparação ao cZnO, isto pode ser um indício da diminuição do tamanho do cristal (formação de nanocristais). Sendo assim,

há evidências de que a síntese foi bem sucedida, com formação de estruturas cristalinas menores, quando comparadas ao cZnO.

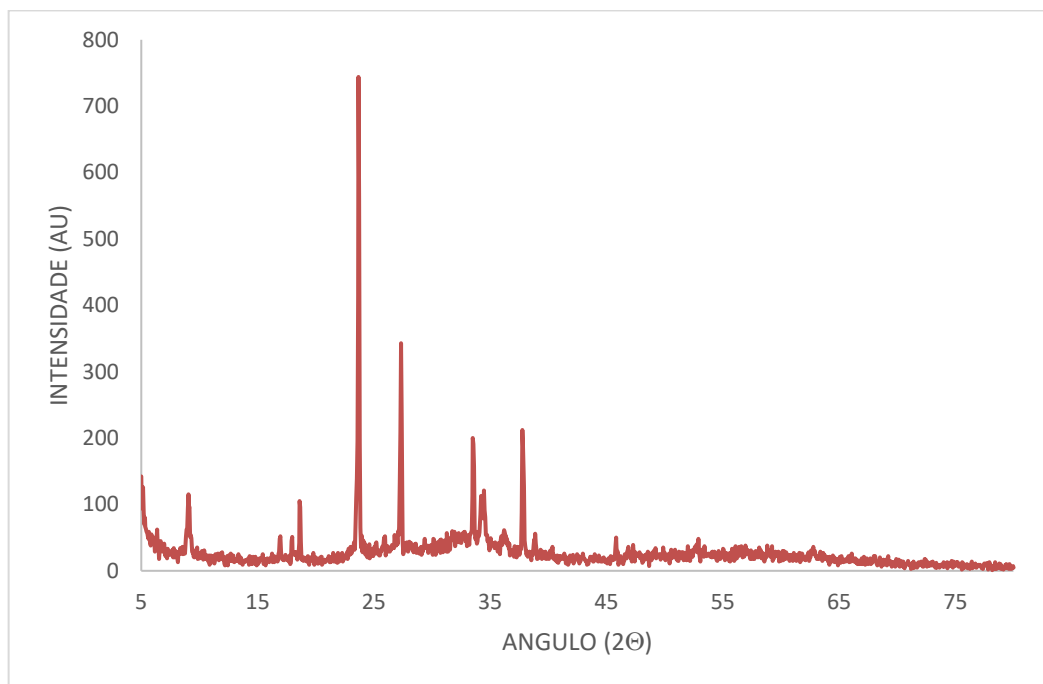
Os resultados da análise por DRX são apresentados na Figura 12.

Figura 12: DRX para as amostras de sZnO e cZnO varrendo-se no ângulo (2θ) de 5 a 80° com incremento de $0,05^\circ$.



Porém, o fator de maior relevância é visualizado no catalisador que demonstrou maior eficiência, dentro do período de 120 min. O difratograma do catalisador ZnO/SnO₂ é demonstrado, na figura a seguir (Figura 13).

Figura 13: DRX da amostra do catalisador Cat2 varrendo-se no ângulo (2θ) de 5 a 80° com incremento de $0,05^\circ$



Nesta amostra de ZnO/SnO₂ na proporção 20:1 (Cat1), o maior pico ocorre alcançando intensidade de 744 AU em 23°.

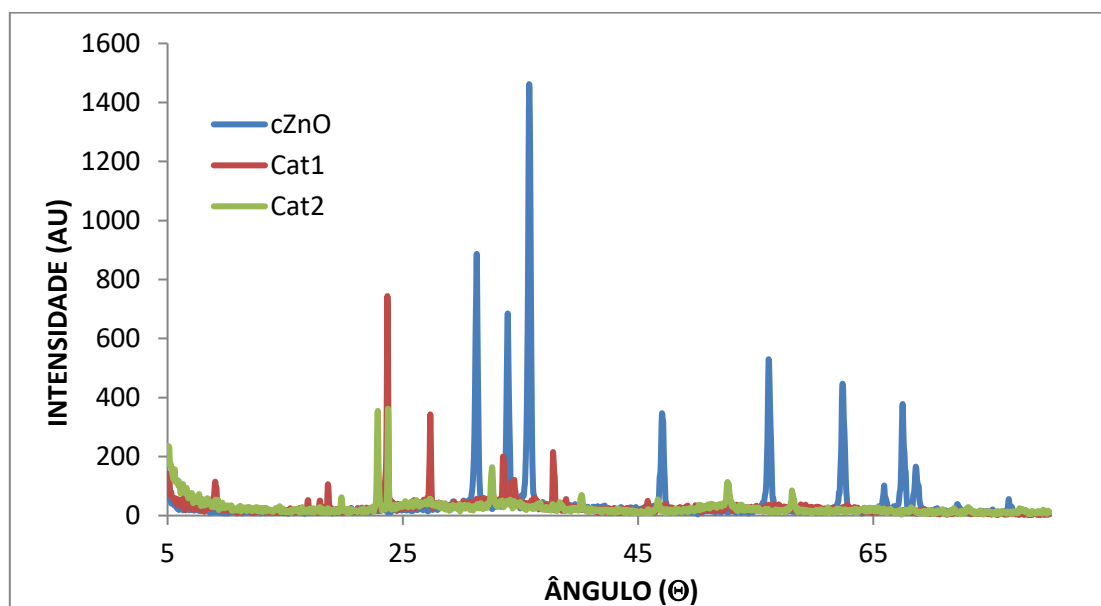
Em comparação ao estudo feito por Erhardt (2018), onde caracteriza óxido de zinco dopado com bismuto, a autora cita que o aumento da dopagem com bismuto diminui a intensidade dos picos característicos do óxido de zinco. A amostra BzO₃ que possui 3% de dopagem de bismuto que obteve os picos mais característicos quanto a dopagem. Os picos adicionais, aparecem juntamente com a fase do ZnO para 3 e 6% em peso de bismuto dopado nas amostras, um pico fraco torna-se mais evidente com o aumento do bismuto que poderia ser atribuído ao óxido de bismuto polimorfo (Bi₂O₃).

Al-Hamdi e colaboradores (2015) também caracterizaram seu material dopado com SnO₂ e verificou que o padrão de DRX mostrou que os ângulos de difração em $\theta = 26,3, 33,6, 51,5$ e 65° que pode ser atribuídos aos planos (110), (101), (211) e (112) dos SnO₂, correspondendo ao arquivo DRX padrão da fase rutilica do SnO₂. Tamanhos de cristalito de SnO₂, considerando o pico mais intenso (110) seguem a tendência de redução do tamanho de cristalitos ao dopar.

Na Figura 14, pode-se perceber que alguns picos desaparecem no Cat2, na presença da dopagem como os ângulos em 19, 27 e 36°. Em estudo de Araujo (2012) os picos indexados seguem o mesmo parâmetro apresentado, aproximando –se em 24,5° e estrutura cristalina tetragonal.

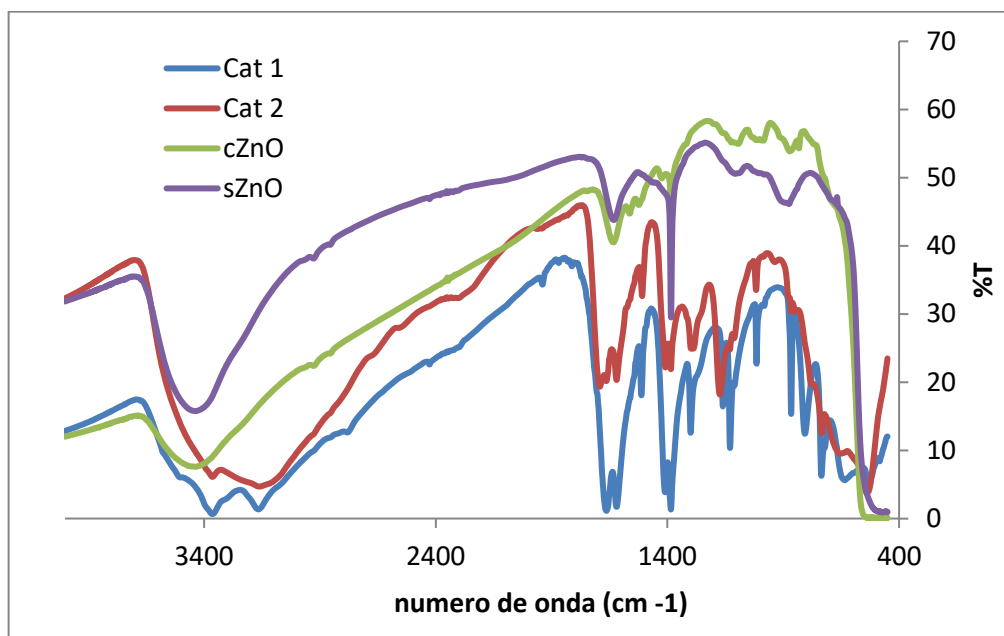
O mesmo ocorre em Pryia e Ramamurthi (2016), em seu processo de síntese de SnO₂, produziram fracos e amplos picos de DRX, que demonstram tal fato devido a diminuição da cristalinidade à 100°C. Ainda ao sintetizar nanopartículas de SnO₂ à 300 °C, os picos de DRX diminuíram e se tornaram ainda mais amplos.

Figura 14: DRX da amostra do catalisador, cZnO, Cat1 e Cat2 varrendo-se no ângulo (2θ) de 5 a 80° com incremento de 0,05°



As diferentes formas do experimento foram caracterizadas por FTIR, onde os valores obtidos no espectro nas amostras com a dopagem e sem a dopagem do SnO₂, (Figura 15) demonstram que ocorrem variações nos picos quando o ZnO recebeu o tratamento com a dopagem de SnO₂.

Figura 15: Espectros de FTIR, obtidos na forma de discos de KBr, das amostras cZnO, sZnO, Cat1 e Cat2 varrendo-se a região de 450 a 4000 cm^{-1}



No espectro de Cat1 observa-se claramente uma banda na forma de dublete na região de 3400-3200 cm^{-1} , característica do estiramento da ligação N-H. Para Cat2 observa-se na mesma região uma banda semelhante, porém com bandas menos expressivas. Isso pode ser devido a presença da amônia utilizada no processo de síntese dos óxidos que, estranhamente, não foi removida no processo de lavagem e calcinação do produto.

Os espectros apresentados por Hosseini & Babaei (2017), obtidos em nujol a partir de GO/ZnO também apresentam bandas perto de 1400-1500 e 3000 cm^{-1} . Esse pico pode ser atribuído a vibração do alongamento O-H dos grupos C-OH e água. Além disso, a banda de absorção na faixa de <500 cm^{-1} corresponde às vibrações das ligações de Zn-O.

Vainsha e colaboradores (2017) demonstraram em seu estudo de síntese verde de óxido de zinco, resultados para FTIR, é possível visualizar que o gráfico se assemelha aos catalisadores sem dopagem, formando bandas aos 1652 cm^{-1} .

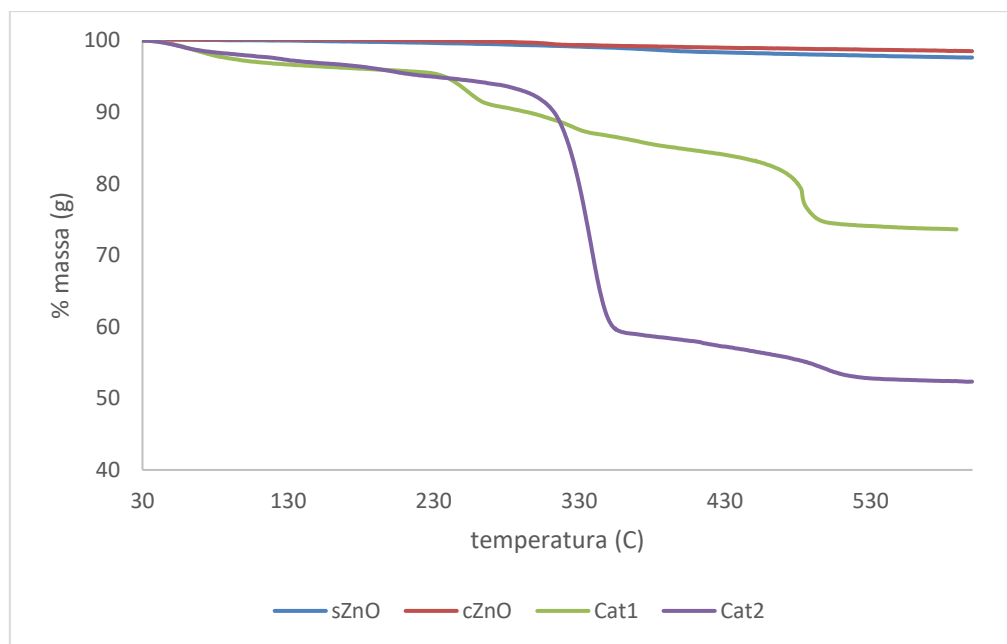
Para observar a ação do SnO_2 nas análises, foi feito comparativo com Farruhk e colaboradores (2010), que calcinou sua amostra a 400 $^{\circ}\text{C}$ por 4h e obteve picos do padrão do FTIR cerca de 3300-3430 e 1635-1619 cm^{-1} foram devidos a vibrações de

alongamento de moléculas de água ou grupos de hidróxido absorvidos na superfície do óxido de estanho. Estas vibrações assemelham-se as amostras denominadas Cat1 e Cat2, que apresentam a dopagem do óxido de zinco ao SnO_2 .

A Figura 16 apresenta os perfis TGA obtidos para as amostras calcinadas. A análise dos perfis TGA para as amostras de ZnO mostra ligeira perda e subsequente ganho de massa, o que pode estar relacionado à desidratação e à oxidação das mesmas, ou ainda devido entradas/saídas de alguns gases adsorvidos na superfície dos pós, decorrente da reorganização estrutural dos cristais, constante, com o aumento da temperatura. Esta característica foi relatada por Coelho e colaboradores (2015) ao comparar amostras de Fe/TiO_2 .

Figura 16: TGA das amostras de cZnO, sZnO, Cat1 e Cat2, varrendo-se a temperatura de 30°C a 600°C em atmosfera de O_2 , taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹

1



As outras amostras possuem características diferentes, apresentando gradual perda de massa. Em relação as inúmeras aplicações da termogravimetria, destaca-se a corrosão de materiais em várias atmosferas, curvas de adsorção e dessorção, decomposição de materiais explosivos, degradação térmica oxidativa de substancias poliméricas, decomposição térmica ou pirolise de materiais orgânicos, inorgânicos e

biológicos, estudo da cinética das reações envolvendo espécies voláteis, etc. (MOTHE & AZEVEDO, 2002). Essa perda de massa se deve a reação de produtos ou decomposição.

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que o método desenvolvido para a degradação do antibiótico CIP em solução aquosa, com a utilização de catalisador ZnO/SnO₂ e irradiação ultravioleta mostrou-se eficiente.

Por meio de um planejamento experimental 2² verificou-se que o processo de fotocatalise que apresentou os melhores resultados foi aquele que empregou o catalisador com a menor proporção molar Zn:Sn (20:1) e a maior concentração do catalisador (25 mg L⁻¹).

Nos estudos de degradação em escala de bancada foi possível verificar uma elevada eficiência de degradação dos processos fotocatalíticos fundamentados no uso de Zn:Sn, em geral permitindo remoções da ordem de 57% em 120min de tratamento.

Quando comparado ao cZnO as características são bastante semelhantes ao sZnO, não apresentando distinção no processo gradual de degradação ao ser adicionado por diferentes proporções. Porém quando temos os produtos providos de dopagem por SnO₂, sua degradação é eficiente.

Os testes de caracterização comprovaram a eficiência da dopagem tornando este catalisador mais eficiente. Ainda como fim comparativo entre o ZnO, sintetizado e comercial, ambos apresentaram resultados bastante semelhantes mesmo tendo procedências diferentes. Este fato comprova a presença do produto final nos dois produtos.

TRABALHOS FUTUROS

Faz-se necessário para este estudo uma análise mais detalhada dos catalisadores preparados, especialmente a caracterização morfológica por análise de imagem (MEV e MET), os quais não foram obtidos para este estudo.

O acompanhamento por variação espectral na região do UV-vis apresenta algumas limitações, especialmente no que diz respeito a determinação, de maneira mais precisa, da concentração remanescente do analito no meio. Neste caso uma análise cromatográfica (HPLC) seria mais interessante.

Sugere-se ainda, com o objetivo de se obter uma visão mais global do processo, a verificação da influência de outros parâmetros geralmente estudados neste tipo de experimento, tais como pH e adição de H₂O₂.

REFERÊNCIAS

ALBINI, A.; MONTI, S. **Photophysics and photochemistry of fluoroquinolones**. Chemistry Society Reviews, 2003. vol. 32, p. 238 - 250.

AL-HAMDI, M. A.; SILAMPAA, M.; DUTTA, J. **Intermediate formation during photodegradation of phenol using lanthanum doped tin dioxide nanoparticles**. Research on Chemical Intermediates, 2016. vol. 42, p. 3055 – 3069.

ALMEIDA, P. C.; JARDIM, W. F. A. **Processos oxidativos avançados - conceitos teóricos**. Environmental Chemistry Laboratory, 2004. Disponível em <http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>. Acesso em 04 jan 2019.

ANVISA. AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Disponível em http://www.anvisa.gov.br/datavisa/fila_bula/frmVisualizarBula.asp?pNuTransacao=7475622014&pIdAnexo=2199608. Acesso em 25 jul 2019.

ARAUJO, M.R. **Obtenção e caracterização de dióxido de estanho nanoestruturado pelo método de síntese contínua por combustão em solução**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais. 105 p. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. **Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências**. Química Nova, 2007. vol. 30, p. 651 - 666.

BRITO, N. N. de; SILVA, V. B. M. **Processos Oxidativos Avançados e sua aplicação ambiental**. Revista Eletrônica de Engenharia Civil, 2012. vol.1, p. 36 – 47.

CABOT, A.; DIEGUEZ, A.; ROMANO - RODRIGUEZ, A.; MORANTE, J. R.; BÂRSAN, N. **Influence of the catalytic introduction procedure on the nano-SnO₂ gas sensor performances: Where and how stay the catalytic atoms?** Sensors and Actuators B: Chemistry, 2001. vol. 79, p. 98 – 106.

CARP, O.; HUISMAN, C.L.; RELLER, A. **Photoinduced reactivity of titanium dioxide**. Progress in Solid State Chemistry, 2004. vol. 32, p. 33-177.

COELHO, A. L. S.; ALMEIDA NETO, A. F.; JORGE, L. M. M; SANTOS, O. A. A. **Síntese e caracterização de partículas a base de titânia e zinco dopadas com ferro.** XXXVII ENEMP. Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados. São Carlos: 2015.

Como interpretar curvas de TGA e DSC. Portal análisestermicas.com.br. Disponível em <http://www.analisestermicas.com.br/como-interpretar-curvas-de-tga-e-dsc/>. Acesso em 17 fevereiro 2020.

COMPARELLI, R.; COZZOLI, P. D.; CURRI, M. L; AGOSTIANO, A.; MASCOLO, G.; LOVECCHIO, G. **Photocatalytic degradation of methyl-red by immobilised nanoparticles of TiO₂ and ZnO.** Water Science & Technology, 2004. vol, 49, p. 183 - 188.

ERHARDT, C. S.; BERGAMANN, C. P.; RODRIGUEZ, A. A. L. **Síntese hidrotermal assistida por microondas do óxido de zinco dopado com bismuto e sua caracterização.** Tecno-Lógica, 2018. vol. 22, p. 207 – 212.

FARRUHK, M.A. HENG, B, ADNAN, R. **Surfactant- controlled aqueous synthesis of SnO₂ nanoparticles via the hydrothermal and conventional heating methods.** Turkish journal of Chemistry, 2010. Vol. 34, p. 537-550.

FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; NONI JR, A. de; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A. **Superfícies fotocatalíticas de titânio em substratos cerâmicos: parte I, síntese, estrutura e fotoatividade.** Cerâmica, 2013. vol. 59, n. 352, p. 620 – 632.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. **Novas técnicas para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas.** Química Nova, 2000. vol. 23, p. 504 – 511.

GOBEL, A.; ATHOMSEN, A.; MCARDELL, C. S.; JOSS, A.; GIGER, W. **Occurrence and sorption behavior of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in activated sludge treatment.** Environmental Science Technology, 2005. vol. 39, p. 3981-3989.

HAMROUNI, A.; LACHEBB, H.; HOUAS, H. **Synthesis, characterization and photocatalytic activity of ZnO-SnO₂ nanocomposites.** Materials Science and Engineering B, 2013. vol. 178. p. 1371 – 1379.

HIRSCH, R.; TERNES, T.; HABERER, K.; KRATZ, K. L. **Occurrence of antibiotics in the aquatic environment.** Science of the Total Environment, 1999. vol. 225, p. 109 - 118.

HOMEM, V.; SANTOS, L. **Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices - A review.** Journal of Environmental Management, 2011. vol. 92, p. 2304 - 2347.

HOSSEINI, S.A.; BABAEI,S. **Graphene oxide/zinc oxide (GO/ZnO) nanocomposite as a superior photocatalyst for degradation and methylene blue (MB)- Process Modeling by response surface methodology (RSM)**. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2017. Vol. 28, p 299 - 307.

HUO, P.; LU, Z.; WANG, H.; PAN, J.; LI, H.; WU, X.; HUANG, W.; YAN, Y. **Theoretical study of coherent energy transfer in photosynthetic systems**. Chemical Engineering Journal, 2011. vol. 172, p. 615 – 622.

IBGE. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Disponível em <https://ww2.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/27032002pnsb.shtm>. Acesso em 21 maio 2018.

JAIN, R. K. **An indirect way to tame câncer**. Science American, 2014. vol. 310, p. 46 – 53.

JI, Y.; FERRONATO, C.; SALVADOR, A.; YANG, X.; CHOVELON, J. - M.; **Degradation of ciprofloxacin and sulphamethoxazole by ferrous-activated persulphate: implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics**. Science of the Total Environment, 2014. vol. 472, p. 800 - 808.

JIN - CHUNG, S.; SZE MUN L.; KEAT - TEONG, L.; ABDUL R. M.; **Preparation of rare Earth-doped ZnO hierarchical micro/nanospheres and their enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation**. Ceramics International, 2013. vol 40, p.5431 - 5440.

KAMMRADT, P.B. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada**. 107 p. Dissertação. Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental. Universidade Federal do Paraná, 2004.

KHAN, M; AHMAD, M. **Comparative study of the cytotoxic and genotoxic potentials of zinc oxid and titanium dioxide and nanoparticles**. Disponível em <https://www.researchgate.net/publication/272524022> . Acesso em 10 jul 2020.

KLAVARIOTI, M., MANTZAVINOS, D., KASSINOS, D. **Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes**. Environmental International, 2009. vol. 35, p. 402 - 417.

KÜMPEL, T., ALEXY, R., KÜMMERER, K., **What do we know about antibiotics in the environment?** Pharmaceuticals in the Environment, 2001. Cap. 17, Editora Springer.

KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis**. Química Nova, 2002. Vol.25 , p. 78 - 82.

LAMBA, R.; UMAR, A.; MEHTA, S. K.; KANSAL, S. K. **ZnO doped SnO₂ nanoparticles heterojunction photo-catalyst for environmental remediation**. Journal of Alloys and Compounds, 2015. vol. 653, p. 327 - 333.

LAPWORTH, D. J.; BARAN, N.; STUART, M. E.; WARD, R. S. **Emerging organic contaminants in groundwater: a review of sources, fate and occurrence.** Environmental Pollution, 2012. vol. 163, p. 287- 303.

LE-MINH, N.; KHAN, S. J.; DREWES, J. E.; STUETZ, R. M. **Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes.** Water Science & Technology, 2010. vol. 44, p. 4295 - 4323.

LEVY, S. B; MARSHALL, B. **Antibacterial resistance worldwide: causes, challenges and responses.** Nature Medicin, 2004. vol. 12, p. 122 - 129.

LEITE, E. R.; MACIEL, A. P.; WEBER, I. T.; LISBOA FILHO, P. N.; LONGO, E.; PAIVA - SANTOS, C. O.; ANDRADE, A. V. C.; PAKOSCIMAS, C. A.; MANIETTE, Y.; SCHREINER, W. H. **Development of metal oxide nanoparticles with high stability against particle growth using a metastable solid solution.** Advanced Materials, 2002. vol.14, p. 905 - 908.

LI, D.; HANEDA, H. **Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis.** Chemosphere, 2003. Vol. 51. p. 129–137.

LONGO, E.; VARELA, J. A.; SANTILLI, C. V.; WHITTEMORE, O. J. **Model of interactions between MgO and water.** Advance in Ceramics, 1984. vol. 10. p. 526.

LONGO, E.; VARELA, J. A.; SENAPESCHI, A. N.; WHITTEMORE, O. J. **Mechanisms of water interaction with an MgO surface.** Langmuir, 1985. vol.1. p. 456 - 461.

MACIEL, A. P.; CARREÑO, N. L. V.; DE LUCENA, P. R.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; FAJARDO, H. V.; VALENTINI, A.; PROBST, L. F. D. **Processing effects of nanometric rare earth-doped tin oxides on the synthesis of methyl vinyl ketone. Reaction Kinetics.** Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2004. vol.81, p.211 - 217

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M.I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. **Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends.** Catalysis Today, 2009. vol. 147, p. 1-59.

MAYRINCK, C.; RAPHAEL, E.; FERRARI, J. L.; SCHIAVON, M. A. (2014). **Síntese, Propriedades e Aplicações de Óxido de Zinco Nanoestruturado.** Revista Virtual de Química, 2014. vol. 6, p. 1185 - 1204. Disponível em <http://www.uff.br/rvq>. Acesso em 19 set 2018.

MELO, S. A. S; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R; NOGUEIRA, R. F. P **Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados** Química Nova, São Paulo, 2009. vol. 32. n.1. p.188 - 197.

MONDAL, S.; RANA, U.; MALIK, S. **Reduced Graphene Oxide/Fe₃O₄/Polyaniline Nanostructures as Electrode Materials for an All-Solid-State Hybrid Supercapacitor**. The Journal of Physical Chemistry, 2017. p. 7573 – 7583.

MONTAGNER, C. C. **Aplicação da Fotocatálise Heterogênea na Desinfecção de Água e Ar**. Dissertação. Mestrado em Química Analítica. UNICAMP, Campinas, 2005.

MORAIS, J. L. de; PERALTA-ZAMORA, P. **Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates**. Journal of Hazardous Materials, 2005. vol. 123, n. 1-3, p. 181 - 186.

MORAIS, J. P. **Estudo das Potencialidades de Processos Oxidativos Avançados para o Tratamento de Percolado de Aterro Sanitário**. 81 p. Dissertação. Mestrado em Química Analítica. Universidade Federal do Paraná, 2004.

MOTHÉ, C.G.; AZEVEDO, A.D. **Análise térmica de materiais**. 324p. São Paulo: Editora Artliber, 2002.

MOURÃO, A. J. L. H; MENDONÇA, V. R. de; MALAGUTTI, A. R; RIBEIRO, C. **Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica**. Química Nova, 2009. vol. 32, p. 2181 - 2190.

PARRA, S. **Coupling of photocatalytic and biological process as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological aspects**. Tese. 200 p. Doutorado em Ciências Técnicas. École Polytechnique Fédérale de Lausanne, EPFL, 2001.

PARRA, S.; MALATO, S.; PULGARIN, C. **New integrated photocatalytic-biological flow system using supported TiO₂ and fixed bacteria for the mineralization isoproturon**. Applied Catalysis B: Environmental, 2002. vol. 36, p. 131 – 144.

PRYIA, S.M.; RAMAMURTHI, K; GEETHA, A. **Structural, morphological and optical properties of tin oxide nanoparticles synthesized by sol-gel method adding hydrochloric acid**. Journal of Sol-Gel Science Technology.2016. vol, 78, p. 365 - 372.

PROBST, LUIZ F. D.; FAJARDO, H. V; VALENTINI, A.; CARREÑO, N. L. V.; MACIEL, A. P.; LEITE, E. R.; LONGO, E. **Gas-phase selective conjugate addition of methanol to acetone for methyl vinyl ketone over SnO₂ nanoparticle catalysts**. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2005. vol.16, n. 3b, p. 607 – 613.

RAMOS, T. D. **Avaliação da exposição ambiental ao manganês na população residente no entorno de um estaleiro no município de Angra dos Reis**. 107 p. Dissertação. Mestrado em Ciências na área de Saúde Pública. Fundação Oswaldo Cruz, 2013.

REHMAN, S.; ULLAH, R.; BUTT, A.M.; GOHAR, N.D. **Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active**. Journal of Hazardous Materials, 2009. vol. 170, p. 560-569.

SAMADI, M.; ZIRAK, M.; NASERI, A.; KHORASHADIZADE, E.; MOSHFEGH, A. Z. **Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis.** Thin Solid Films, 2016. Supplement C. p. 2 – 19.

SANTOS, M. C.; OEHNINGER, I. M.; WILLIG, J. C. M.; ROSA, M. F.. **Utilização de fotocatalise heterogênea para a degradação de contaminantes emergentes: cloridrato de norfloxacin.** Revista de Química Industrial, 2017. v.758. p. 25 - 34.

SANTOS, L. V. S.; MEIRELES, A. M.; LANGE, L. C. **Degradation of antibiotics norfloxacin by Fenton, UV and UV/H₂O₂.** Journal of Environmental Management, 2015. p. 8 - 12.

SARRIA, V.; PARRA, S.; ADLER, N.; PÉRINGER, P.; BENITEZ, N.; PULGARIN, C. **Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds.** Catalysis Today, 2002. vol. 76, p. 301 – 315.

SCHNEIDER, M. V.; ROSA, M. F.; LOBO, V. S. **Degradação fotocatalítica de bentazona com TiO₂.** Engenharia Sanitária Ambiental, 2014. vol. 19, p. 61 - 66.

SEQUINEL, T.; TEBCHERANI, M.; ANDRADE, A. V. C.; SILVA, J. C. Z.; SPAGNOL, P. D.; CAVA, S.; PIANARO, S. A. **Sinterização e caracterização de segunda fase em sistemas SnO₂–ZnO.** Cerâmica, 2005. v. 51, p. 269 - 273.

SHRINIVAS, S; REVANASIDDAPPA, M. **Analytical Stability Indicative Method Development and Validation by High Pressure Liquid Chromatography for Assay in Ciprofloxacin hydrochloride Drug.** Substances American Journal of Analytical Chemistry, 2015. vol. 6. n. 09. P. 719 - 730.

SILVA. C. R.; MANIERO, M. G.; PERES M. S.; GUIMARÃES J. R. **Ocorrência e degradação de quinolonas por processos oxidativos avançados.** Química Nova, 2014. vol. 37, p. 868 - 885.

SILVA, W. L; LANSARIN, M. A. **Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO₂ dopados com metais.** Química nova, 2013. vol. 36, n. 3, p. 382 - 386.

SOARES, M. B. **Avaliação dos Desreguladores Endócrinos nas Estações de Tratamentos de Esgotos e Água.** 102 p. Dissertação. Mestrado em Química. Universidade Federal de Goiás, 2016.

SOLÉ, M.; RALDUA, D.; PIFERRER, F.; BARCELÓ, D.; PORTE, C. **Feminization of wild carpa, *Cyprinus carpio*, in a polluted environment: plasma steroids hormones, gonadal morphology and xenobiotic metabolizing system.** Comparative Biochemistry Physiology C, 2003. vol.136. p. 145 - 156.

SOURAV, K. M.; AMAL, K. S.; ALOK; S. **Removal of ciprofloxacin using modified advanced oxidation processes: Kinetics, pathways and process optimization.** Journal of Cleaner Production 2018. v. 171 p. 1203 - 1214.

SRIVASTAVA, P; SRIVASTAVA, V. C; **Photocatalytic oxidation of dye bearing wastewater by iron doped zinc oxide.** Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013. vol. 52, p.17790 - 17799.

TAHAR, R. B.; BAN, T; OHYA, Y; TAKAHASHI, Y. **Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties.** Journal of Applied Physics, 1998.v. 83 p. 2631. Disponível em <https://doi.org/10.1063/1.367025>. Acesso em 20 set 2018.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados - Conceitos Teóricos.** Unicamp, Campinas, 2004.

TOJO, S.; TACHIKAWA, T.; FUJITSUKA, M.; MAJIMA, T. **Direct observation of the one-electron reduction of methyl viologen mediated by the CO₂ radical anion during TiO₂ photocatalytic reactions.** Langmuir, 2008.vol.20 p. 9441 - 9444.

VAISHNAV. J.; SUBHA, V.; KIRUBANANDAN, S.; ARULMOZHI, M.; RENGANATHAN, S. **Green synthesis of zinc oxide nanoparticles by celosia argentea and its characterization.** Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials, 2017. vol. 9, p. 59 – 71.

VENUGOPAL, B.; NANDAN, B.; AYYACHAMY, A.; BALAJI, V.; AMIRTHAPANDIAN, S.; PANIGRAHI, B.; PARAMASIVAM, T. **Influence of manganese ions in the band gap of tin oxide nanoparticles: structure, microstructure and optical studies.** RSC Advances, 2014. vol. 4, p. 6141 - 6150.

VIANA, C. C. B. **Fotoluminescência de filmes de alumina dopados com cério depositados por spray- pirólise.** 131 p. Tese de Doutorado. Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2005.

VITORETI, A. B. F.; VAZ, R.; PENA, A. L.; RAPHAEL, E.; FERRARI, J. L.; SCHIAVON, M. A. **Aplicação de Dióxido de Titânio em Células Solares.** Revista Virtual Química, 2017, vol. 9, p. 1481 - 1510. Disponível em <http://rvq.s bq.org.br>. Acesso em 20 set 2019.

WOLS, B. A.; HOFMAN-CARIS, C. H. M.; HARMSSEN, D. J. H.; BEERENDONK, E.F. **Degradation of 40 selected pharmaceuticals by UV/H₂O₂.** Water Science Technology, 2013. vol. 47, p. 5876 - 5888.

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Pompeu, Sharon Ditzel

SÍNTESE E APLICACAO DO OXIDO DE ZINCO E ESTANHO (IV) NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALITICA DO CLORIDRATO DE CIPROFLOXACINO / Sharon Ditzel Pompeu; orientador(a), Mauricio Ferreira da Rosa; coorientador(a), Guilherme Garcia Bessegato, coorientador(a)II, Reinaldo Aparecido Bariccatti, 2020.
42 f.

Dissertação (mestrado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Toledo, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Graduação em Ciências Biológicas Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, 2020.

1. química ambiental. 2. degradação fotocatalitica. 3. oxido de zinco. I. Rosa, Mauricio Ferreira da. II. Bessegato, Guilherme Garcia . III. Bariccatti, Reinaldo Aparecido. IV. Título.