

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ  
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**OTIMIZAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DA TETRACICLINA UTILIZANDO A  
FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM ZnO COMO CATALISADOR**

RAFAEL DAVIS

**TOLEDO-PR - BRASIL**

**Dezembro de 2013**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ  
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**RAFAEL DAVIS**

**OTIMIZAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DA TETRACICLINA UTILIZANDO A  
FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM ZnO COMO CATALISADOR**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como requisito para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, área de concentração **Monitoramento e Controle Ambiental**.

Orientador: Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes

Coorientador: Prof. Dr. Maurício Ferreira da Rosa

**TOLEDO-PR - BRASIL**

**Dezembro de 2013**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ  
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da dissertação de Mestrado, apresentado por Rafael Davis perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 13 de dezembro de 2013.

**COMISSÃO JULGADORA**

---

Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes  
Orientador

---

Prof. Dr. Maurício Ferreira da Rosa  
Co-orientador

---

Prof. Dr. Carlos Eduardo Borba  
Membro

---

Prof. Dr. Clayton Antunes Martin  
Membro

---

Dr. Diego Ricieri Manenti  
Membro

*Aos meus pais Guilherme Davis e Elisa Carriel Davis pelo apoio e incentivo que nunca faltou. À minha esposa Fernanda Toesca Davis e minha filha Mariana, meus motivos para ir sempre à busca de novas conquistas.*

***Dedico***

*A Deus por iluminar meus caminhos a cada passo que eu dou.*

*Aos meus irmãos Lucas e Gabriele pelo apoio e descontração.*

*Ao meu orientador Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes a quem devo meus sinceros e eternos agradecimentos.*

*Ao meu co-orientador Prof. Dr. Maurício Ferreira da Rosa pelos ensinamentos e amizade.*

*A minha cunhada Flávia, tia Marli, D. Maria e principalmente os meus sogros Flávio e Suelly pelo incentivo durante toda minha jornada acadêmica.*

*Ao amigo Dr. Diego Ricieri Manenti pelos compartilhamentos de conhecimentos e amizade.*

*Aos professores do programa de pós-graduação em Engenharia Química.*

*Aos estagiários da UTFPR Edvandro, Paula e Eduardo pela disposição sempre quando precisei.*

*A Cleuza Neneve pelos favores prestados e amizade.*

*Meus amigos Ruan e Guilherme Lenz pelo apoio técnico prestado e companheirismo.*

*A Carol, André, Viviane, Clayton, Ricardo Zara e aos demais amigos da UTFPR.*

*A todos os colegas do corpo discente do programa de pós-graduação em engenharia Química.*

*Por fim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.*

*Meus sinceros agradecimentos*

## SUMÁRIO

Lista de Tabelas.....	vii
Lista de Figuras.....	viii
Nomenclatura, siglas e abreviações.....	ix
Resumo.....	xi
Abstract.....	xiii
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
2.1 Tetraciclina.....	4
2.2 Degradação de fármacos.....	5
2.3 Fotodegradação da tetraciclina.....	6
2.4 Processos Oxidativos Avançados.....	8
2.4.1 Processo UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	11
2.4.2 Processo Fenton.....	12
2.4.3 Processo foto-Fenton.....	13
2.4.4 Ozonização.....	14
2.4.5 Fotocatálise heterogênea.....	15
2.4.5.1 A utilização do óxido de zinco na fotocatalise.....	19
2.5 Componentes do sistema fotocatalítico.....	20
2.5.1 Fotorreator.....	20
2.5.2 Catalisador.....	20
2.5.3 Fontes de irradiação.....	22
2.6 Variáveis do sistema fotocatalítico.....	22
2.6.1 pH do meio reacional.....	22
2.6.2 Concentração do catalisador.....	23
2.6.3 Concentração de peróxido de hidrogênio .....	23
2.6.4 Concentração inicial dos poluentes .....	24
2.6.5 Intensidade da luz.....	24
2.6.6 Temperatura.....	25
2.7 Degradação da TC com ZnO em suspensão.....	26

<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>27</b>
3.1 Reagentes e padrões.....	27
3.2 Curvas de calibração.....	27
3.3 Planejamento Experimental.....	28
3.4 Reator fotocatalítico.....	29
3.5 Procedimento para a reação fotocatalítica.....	30
3.6 Efeitos dos parâmetros operacionais do reator.....	30
3.6.1 Efeito do pH.....	31
3.6.2 Efeito do ZnO. ....	31
3.6.3 Efeito do peróxido de hidrogênio.....	31
3.7 Análise de carbono orgânico total.....	31
3.8 Análises por cromatografia líquida de alta eficiência.....	32
3.9 Atividade antibacteriana.....	32
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>34</b>
4.1 Determinação do comprimento de onda de absorção máxima.....	34
4.2 Quantificação da tetraciclina.....	34
4.3 Planejamento Experimental.....	35
4.4 Efeitos das variáveis do processo.....	41
4.4.1 Efeito do pH.....	41
4.4.2 Efeito do ZnO.....	42
4.4.3 Efeito do peróxido de hidrogênio.....	42
4.5 Cinética da reação.....	43
4.6 Análise por cromatografia líquida de alta eficiência.....	44
4.7 Análises de COT e atividade antimicrobiana.....	44
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>47</b>
<b>6. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>48</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b> POA's utilizados à aplicação de fármacos.....	7
<b>Tabela 2.2</b> Potencial de oxidação de alguns compostos em água a 25°C.....	9
<b>Tabela 2.3</b> Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.....	10
<b>Tabela 3.1</b> Níveis das variáveis (pH, ZnO e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) utilizados no planejamento.....	28
<b>Tabela 3.2</b> Delineamento experimental.....	29
<b>Tabela 4.1</b> Condições experimentais e os resultados de [TC] nas degradações.....	36
<b>Tabela 4.2</b> Valores do ajuste linear e da interação entre as condições experimentais que permitem modelar a eficiência do processo fotocatalítico na degradação da TC, com nível de significância de 95% ( $p < 5\%$ ).....	37
<b>Tabela 4.3</b> Resultados da análise de variância (2-way ANOVA) dos modelos previstos na degradação da TC, ao nível de significância de 95% ( $p < 0,05$ ).....	38

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> Estrutura molecular da tetraciclina.....	4
<b>Figura 2.2</b> Possíveis rotas de fármacos no meio ambiente.....	5
<b>Figura 2.3</b> Mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor.....	16
<b>Figura 2.4</b> Níveis energéticos dos diferentes catalisadores.....	21
<b>Figura 2.5</b> Velocidade de reação versus intensidade luminosa.....	25
<b>Figura 4.1</b> Espectro de absorção da tetraciclina em diferentes pH.....	34
<b>Figura 4.2</b> Curva de calibração da tetraciclina em 349 nm.....	35
<b>Figura 4.3</b> Correlação entre os valores observados na degradação da TC e seus valores correspondentes previstos pelo modelo estatístico proposto.....	38
<b>Figura 4.4</b> Superfície de resposta dos resultados experimentais da redução da absorvância em função do ZnO e pH em $[H_2O_2]$ fixa em $600\text{ mgL}^{-1}$ .....	39
<b>Figura 4.5</b> Superfície de resposta dos resultados experimentais da redução da absorvância em função do $[H_2O_2]$ e pH em $[ZnO]$ fixa em $2,4\text{ gL}^{-1}$ .....	40
<b>Figura 4.6</b> Superfície de resposta dos resultados experimentais da redução da absorvância em função do $[H_2O_2]$ e $[ZnO]$ e pH fixo em 5,14.....	40
<b>Figura 4.7</b> Mudança da $[TC]$ em função da variação do pH.....	41
<b>Figura 4.8</b> Mudança da $[TC]$ em função da variação da $[ZnO]$ .....	42
<b>Figura 4.9</b> Mudança da $[TC]$ em função da $[H_2O_2]$ .....	43
<b>Figura 4.10</b> Cinética da reação utilizando os valores ótimos para os POR.....	43
<b>Figura 4.11</b> Cinética da degradação por CLAE e espectrofotometria UV-Vis.....	44
<b>Figura 4.12</b> Porcentagem de Redução do COT pelo tempo.....	45
<b>Figura 4.13</b> Tamanho dos halos de inibição.....	45

## NOMENCLATURA, SIGLAS E ABREVIações

•O <sub>2</sub> H	radical hidroperoxila	
•OH	radical hidroxila	
E	coeficiente de absorvidade molar	L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	concentração de peróxido de hidrogênio	mg L <sup>-1</sup>
[TC]	concentração da tetraciclina	mg L <sup>-1</sup>
[ZnO]	concentração do catalisador	mg L <sup>-1</sup>
ANOVA	análise de variância	
<i>B<sub>v</sub></i>	banda de valência	
<i>B<sub>c</sub></i>	banda de condução	
CdS	sulfeto de cádmio	
CLAE	cromatografia líquida de alta eficiência	
CO <sub>2</sub>	gás carbônico	
COT	carbono orgânico total	
DSC	defeitos na superfície do catalisador	
ETE	estação de tratamento de efluentes	
FDA	Food and Drugs Administration	
Fe <sup>2+</sup>	íons de ferro bivalente	
Fe <sup>3+</sup>	íons de ferro trivalente	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	óxido férrico	
H <sup>+</sup>	íons hidrogênio	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	peróxido de hidrogênio	
MO	molécula orgânica	
MO <sub>ads</sub>	molécula orgânica adsorvida	
MSR	metodologia de superfície de resposta	
O <sub>3</sub>	ozônio	
PEC	planejamento experimental completo	
POAs	processos oxidativos avançados	
POR	parâmetros operacionais do reator	
SC	semicondutor	
SiO <sub>2</sub>	dióxido de silício	
TC	tetraciclina	

TiO <sub>2</sub>	óxido de titânio
US	ultrassom
UV	ultravioleta
ZnO	dióxido de zinco
ZnS	sulfeto de zinco
WO <sub>3</sub>	trióxido de tungstênio

DAVIS, Rafael. *Otimização da degradação da tetraciclina utilizando a fotocatalise heterogênea com ZnO como catalisador.* 54 p. 2013.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)

**Universidade Estadual do Oeste do Paraná.**

## RESUMO

O objetivo deste trabalho é determinar as condições ótimas para a degradação da TC, utilizando a fotocatalise heterogênea com o óxido de zinco (ZnO) como catalisador. Foram realizados experimentos preliminares para avaliar a eficiência da fotocatalise heterogênea na degradação da TC. A degradação da TC foi realizada a partir de soluções padrão com a concentração de 30 mg L<sup>-1</sup> de TC. Os experimentos foram realizados em reatores de escala laboratorial utilizando fonte de irradiação UV artificial (lâmpada de vapor de mercúrio 125 W). Os parâmetros operacionais do reator: pH inicial, concentrações de ZnO e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, foram otimizados baseados na redução da concentração da TC, a partir de um planejamento fatorial 3<sup>3</sup> completo com o tempo de irradiação constante em 60 minutos. A concentração da TC foi acompanhada por espectrofotometria UV-Vis e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A mineralização da TC e a possível toxicidade do composto degradado pelo processo fotocatalítico foram avaliadas baseadas no carbono orgânico total e na análise de atividade antibacteriana. Para auxiliar na obtenção das condições ótimas dos parâmetros operacionais do reator no processo fotocatalítico as respostas experimentais para a concentração da TC foram ajustados por um modelo previsto de segunda ordem, o qual apresentou uma boa modelagem dos dados, validado pela ANOVA. Como no PEC o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não influenciou significativamente devido a faixa estudada estar acima do necessário, foi verificado a influência de cada POR em concentrações menores das estudadas no planejamento, para o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a concentração mínima foi de 100 mg L<sup>-1</sup>. Os valores ótimos operacionais do reator na degradação da TC utilizando a fotocatalise heterogênea foram: pH 6, [ZnO] 2 g L<sup>-1</sup> e [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] 175 mg L<sup>-1</sup>. Nessas condições, a degradação total da tetraciclina foi alcançada após um período de 60 minutos de reação. Com a solução degradada nessas condições, foi determinado o carbono orgânico total (COT) e realizada uma análise para verificar a atividade antibacteriana onde concluiu que embora

apenas 46% do COT tenha sido mineralizado, o restante na forma de moléculas intermediárias da reação, não oferece riscos biológicos aos ecossistemas, pois não apresenta atividade antibacteriana.

**Palavras chave:** tetraciclina, tratamento de fármacos, fotocatalise heterogênea, ZnO.

## **ABSTRACT**

The aim of this work was to determine the optimal conditions for the degradation of the TC, using the heterogeneous photocatalysis with ZnO catalyst. Preliminary experiments were conducted to evaluate the efficiency of heterogeneous photocatalysis in the degradation of TC. The degradation was carried out using standard solutions of TC 30 mg L<sup>-1</sup>. The photocatalytic experiments by using a set of high-pressure mercury lamps as artificial UV irradiation source were performed in laboratory scale. As reactor operational parameters to be optimized by a 3<sup>3</sup> full factorial experimental design: hydrogen peroxide and zinc oxide as well as the initial solution pH were chosen as variables, keeping constant a reaction time of 60 min. The concentration of TC was determined by UV-Vis spectrophotometry and HPLC. Mineralization and toxicity of the treated solution by photocatalytic process were evaluated based on the total organic carbon (TOC) and antibacterial activity. Second-degree models for the degradation of TC were proposed to model the photocatalytic experiments to obtain optimum values of the reactor operating parameters. Second-degree models were also validated by ANOVA. Predicted yields showed good validation with experimental yields. The hydrogen peroxide did not influence significantly the range studied by factorial experimental design. Was necessary to perform photocatalytic experiments at lower concentrations for hydrogen peroxide. The values of the optimized reactor operational parameters were 6, 2 g L<sup>-1</sup> and 175 mg L<sup>-1</sup> for initial pH, oxide zinc and hydrogen peroxide concentrations, respectively, for photocatalyses heterogeneous process. Based on this optimized experimental conditions, almost 100% of TC degraded. The TOC and antibacterial activity were determined of treated solutions in optimal conditions. Only 46% of the TOC was mineralized, the remainder as intermediate molecules not presented antibacterial activity, not providing risk to the environment.

## 1. INTRODUÇÃO

A produção da indústria farmacêutica cresce a cada ano (~ 15% em 2012) alcançando uma produção estimada em 1,3 milhões de toneladas de medicamentos (ABIQUIFI, 2013). Este aumento deve-se principalmente pela intensificação da utilização dos produtos farmacêuticos na aquicultura e na pecuária, na medicina humana e veterinária, além da automedicação descontrolada (BUTH, 2009). Seja pelas perdas na linha de produção como pelos rejeitos dos organismos medicados, os fármacos atualmente não são apenas um problema de saúde pública como também um potencial poluidor dos ecossistemas. A presença de fármacos no meio ambiente ocasiona problemas relacionados a processos fisiológicos anormais na reprodução de espécies animais e vegetais, o aumento da incidência de câncer, o desenvolvimento de bactérias anômalas, dentre outros (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Embora haja mais de 7000 compostos farmacêuticos, os padrões atuais de água potável não exigem testes para nenhum deles. Os produtos farmacêuticos podem ser divididos em diversas classes como: antibióticos, analgésicos, esteroides, hormônios, dentre outros (KANIOU *et al.*, 2005). Os antibióticos compreendem uma quantidade significativa de produtos farmacêuticos, pois são utilizados no controle de diversas infecções. Dentre os antibióticos mais comuns, estão a amoxicilina, ciprofloxacina, sulfametoxazol e a TC, sendo esta última o segundo grupo de antibióticos mais utilizado no início deste século de acordo com a Food and Drugs Administration (FDA), órgão governamental dos EUA que faz o controle dos alimentos e medicamentos. A TC é bastante usada por apresentar atividade contra uma ampla variedade de microrganismo, além de ser utilizada na pecuária como promotores de crescimento (BUTH, 2009).

Concentrações de antibióticos já foram encontrados em esgoto bruto na Itália, estações de tratamento de efluentes (ETE) na França, Grécia, Suécia e Suíça (GOLET *et al.* 2001), águas subterrâneas na Alemanha (STACKELBERG *et al.* 2004), e em águas superficiais nos EUA (KOLPIN *et al.* 2002). Dentre os antibióticos mais comuns, está a TC. Este fármaco é usado principalmente para o controle de diversas infecções causadas por bactérias, atuando como agentes bacteriostáticos que inibem a síntese da proteína bacteriana e mostram atividade contra uma ampla variedade de microrganismos.

Devido à complexidade de sua molécula, a TC assim como a maioria dos fármacos, é de difícil remoção e por muitas vezes recalcitrante aos tratamentos convencionais comumente encontrados nas estações de tratamento industriais. Desta forma, novas tecnologias de tratamento têm sido estudadas para a degradação da TC tais como osmose reversa (DOLAR *et al.*, 2013), nanofiltração (MOLINARI *et al.*, 2006) e oxidação anódica (YAHIAOUI *et al.*, 2013). Um dos métodos que têm apresentado bons resultados e potencial de aplicabilidade para o tratamento de diversas matrizes ambientais são os Processos Oxidativos Avançados (POAs), tais como a ozonização (GOMEZ-PACHECO *et al.*, 2011), foto-Fenton (BAUTITZ e NOGUEIRA, 2007; MÓDENES *et al.*, 2012) e a fotocatalise heterogênea (HERRMANN, 2005).

Os POA's têm como base a formação do radical hidroxila, um agente altamente oxidante ( $E^\circ=2,8V$ ) que reage com vários compostos degradando-os em água,  $CO_2$  e compostos inorgânicos. Dentre os POA's, a fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada para descontaminação de águas.

O princípio da fotocatalise heterogênea é ativar um semicondutor por luz solar ou artificial. A fotocatalise se inicia com a separação de cargas na superfície do semicondutor pela irradiação ultra violeta (UV), chamado processo fotocatalisado, ou por uma molécula excitada pela luz visível ocorrendo injeção de elétrons no semicondutor, chamado processo fotoassistido, produzindo radicais hidroxila ( $\cdot OH$ ) que são altamente oxidantes dos contaminantes (PERATITUS *et al.*, 2004). Os catalisadores mais comuns utilizados são:  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $WO_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CdS$ ,  $ZnS$  e o  $SiO_2$  (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Desta forma, este trabalho tem por objetivo avaliar a eficiência do processo fotocatalítico heterogêneo com  $ZnO$  na degradação do antibiótico TC. Para isto, foram avaliadas as influências dos parâmetros operacionais do reator tais como pH inicial e as concentrações de  $ZnO$  e  $H_2O_2$  na redução da concentração da TC. Após a degradação foi necessário realizar testes para avaliar se os produtos da degradação oferecem ou não riscos biológicos e toxicológicos ao meio ambiente.

A dissertação foi dividida em 5 capítulos para melhor apresentação do trabalho realizado. No primeiro capítulo são apresentados dados sobre os principais problemas causados por fármacos no meio ambiente e para os seres humanos e alguns métodos de tratamento desse tipo de poluente. No segundo

capítulo, é apresentada uma revisão bibliográfica, abordando a TC e métodos já utilizados para a sua degradação e de outros fármacos. Na sequência, uma revisão bibliográfica sobre os POAs: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton, foto-Fenton, ozonização e fotocatalise heterogênea.

No terceiro capítulo, são apresentados os principais reagentes utilizados, metodologias, condições experimentais de cada ensaio e a metodologia utilizada para análise dos dados.

No quarto capítulo é apresentado as melhores condições experimentais para a degradação da TC através do PEC 3<sup>3</sup>, análises estatísticas e testes experimentais, variando o pH inicial da solução de TC, e concentrações do catalisador ZnO e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Por fim, no último capítulo são apresentadas as principais conclusões e considerações do trabalho, baseadas nas análises dos dados experimentais.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Tetraciclina

A TC pertence a um grande grupo de antibióticos obtidos da fermentação de fungos ou por processos semissintéticos. O primeiro antibiótico dessa família foi a aureomicina, descoberta em 1948, obtida através de culturas do *Streptomyces aureofaciens*. Devido sua característica anfótera, a TC apresenta baixa solubilidade, sendo mais comum encontrá-la nas formas oxitetraciclina ou cloridrato de tetraciclina, que são solúveis e possuem boa estabilidade (OCAMPO-PÉREZ *et al.*, 2012).

Essas substâncias são caracterizadas por apresentar uma estrutura com quatro anéis fundidos, com um grupo funcional carboxilamida, metano tricarbonilo, dicetona fenólica, e dimetil de amônio (Figura 2.1). Esta estrutura possui massa molecular de  $444,435 \text{ g mol}^{-1}$  ( $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8$ ).

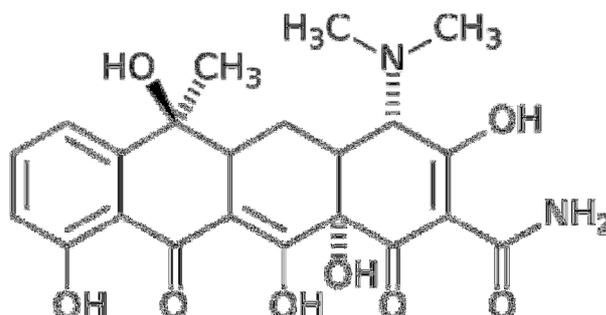


Figura 2.1: Estrutura molecular da tetraciclina.

O principal uso desse antibiótico é para o controle de diversas infecções causadas por bactérias, atuando como agentes bacteriostáticos que inibem a síntese da proteína bacteriana. Elas mostram atividades contra uma ampla variedade de microrganismos, sendo utilizadas como antibióticos em humanos e animais. Além do seu uso como antibiótico, a TC é utilizada também como aditivo na alimentação para aumentar a taxa de crescimento dos animais (BUTH, 2009).

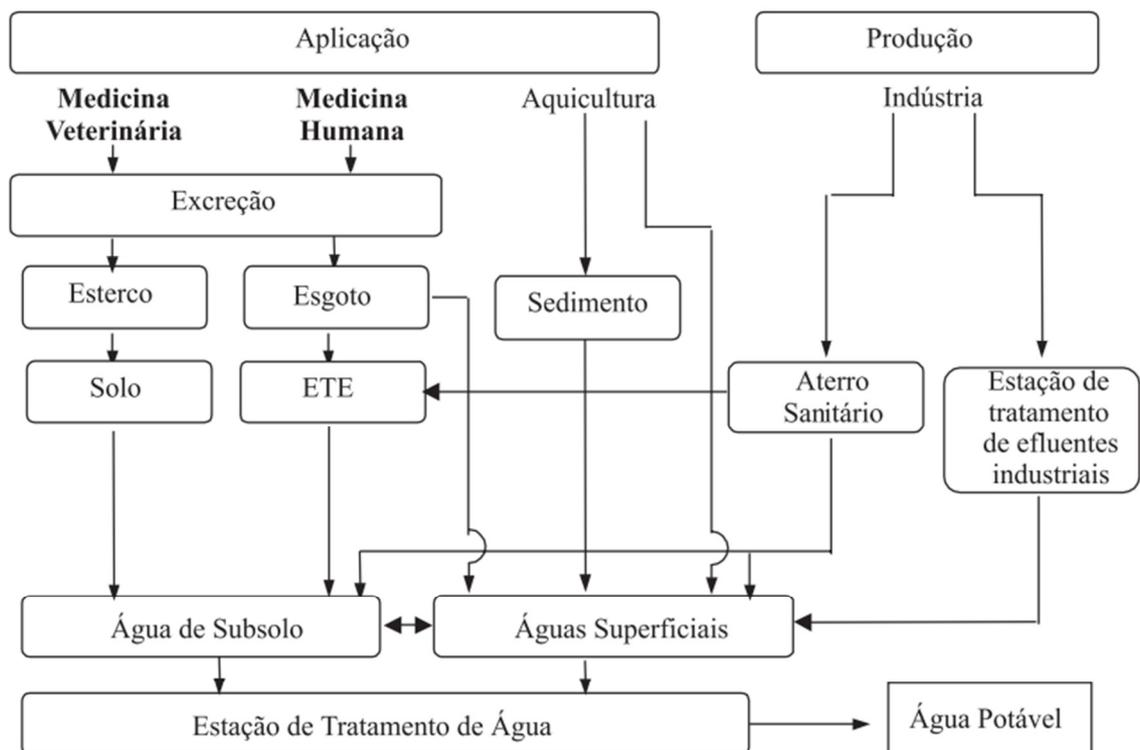
As TC's foram consideradas pela FDA como o segundo grupo de antibióticos mais utilizados no início deste século (AERS, 2013). A absorção da TC varia de 60 a 80%, sendo o restante, não metabolizado e eliminado pelas fezes ou urina das quais sem o devido tratamento nas estações de tratamento de

efluentes (ETE's), poluem rios e lagos chegando a pontos de captação de água para consumo, tornando-se também um problema de saúde pública (ADDAMO *et al.*, 2004).

## 2.2 Degradação de fármacos

A presença de fármacos em águas residuárias começaram ser estudados em meados dos anos 70 por GARRISON *et al.* (1976), quando ácido clofibríco foi detectado em ETE's nos Estados Unidos.

Os fármacos, em geral, são administrados por via oral e, não sendo totalmente metabolizados pelo corpo humano, são excretados pelas fezes e urina chegando às estações de tratamento de esgoto. Outra rota de entrada dessas substâncias no meio ambiente é o descarte sem o devido tratamento de indústrias farmacêuticas (Figura 2.2).



**Figura 2.2** Possíveis rotas de fármacos no meio ambiente

De acordo com BILA e DEZOTTI (2003), os destinos possíveis para os fármacos individualmente são:

- serem biodegradados, ou seja, mineralizados a CO<sub>2</sub> e água, como por

exemplo, o ácido acetilsalicílico;

- passar por algum processo metabólico ou serem degradados parcialmente, como as penicilinas;
- serem persistentes como os antilipêmicos (clofibrato) e os antibióticos (TC).

Diversas classes de fármacos como antibióticos, hormônios, antilipêmicos, antiinflamatórios, analgésicos, entre outros, foram detectados em esgoto doméstico, águas superficiais e subterrâneas em vários países. Foram detectados os antibióticos amoxicilina em esgoto bruto na Itália (CASTIGLIONI *et al.* 2006), ciprofloxacina em efluentes de ETE na França, Grécia, Suécia (ANDREOZZI *et al.* 2003) e Suíça (GOLET *et al.* 2001), sulfametoxazol em águas subterrâneas na Alemanha (STACKELBERG *et al.* 2004), e TC em águas superficiais na Itália (CALAMARI *et al.* 2003) e EUA (KOLPIN *et al.* 2002).

Os processos convencionais baseados na degradação biológica dos poluentes não são eficazes quando no efluente há fármacos residuais devido à ação biocida que eles apresentam ou sua estrutura química complexa não passível de biodegradação. Por isso processos alternativos estão sendo amplamente estudados para o tratamento eficaz de efluentes contendo fármacos. A Tabela 2.1 apresenta alguns medicamentos que foram tratados por POA's em trabalhos anteriores.

### 2.3 Fotodegradação da tetraciclina

Como se pode observar na Tabela 2.1 a degradação da TC já vem sendo estudada pela fotocatalise heterogênea com óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e pelo foto-Fenton. Dentre os métodos que vem apresentando bons resultados na degradação estão os POAs: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fenton, foto-Fenton, ozonização e a fotocatalise heterogênea. BAUTITZ *et al.* (2007) obtiveram degradação da TC superior a 95% no intervalo de 60 minutos, aplicando o processo foto-Fenton.

GOMEZ-PACHECO *et al.* (2012) testaram a fotólise do fármaco utilizando lâmpadas de vapor de mercúrio de média pressão com potências entre 200-800 W, como fonte de irradiação UV. O tempo máximo de irradiação foi de 120 minutos. A lâmpada de 800 W foi a única que apresentou 100% de degradação ao final do período estabelecido.

**Tabela 2.1:** POA's utilizados à aplicação de fármacos

Fármaco	POA	Fármaco	POA
Amoxicilina	O <sub>3</sub>	Ibuprofeno	O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	Fe <sup>3+</sup> , FeOx/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV, solar		Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Bezafibrato	O <sub>3</sub>	Iopromida	O <sub>3</sub>
	O <sub>3</sub> , O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> / UV
	TiO <sub>2</sub> / UV	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV	
Carbamazepina	Fe <sup>3+</sup> , FeOx/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV, solar	Metronidazol	Fe <sup>2+</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	O <sub>3</sub> , O <sub>3</sub> / UV, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV		Fe <sup>2+</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV
Diazepam	O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Naproxeno	O <sub>3</sub>
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV
Diclofenaco	O <sub>3</sub> , O <sub>3</sub> / UV, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV	Paracetamol	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV
	TiO <sub>2</sub> / UV	Fe <sup>3+</sup> , FeOx/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV, solar	
Dipirona	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /solar	Ranitidina	TiO <sub>2</sub> / UV
	Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV		Fe <sup>2+</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Sulfametazina	TiO <sub>2</sub> / UV
	O <sub>3</sub> , O <sub>3</sub> / UV, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV		ZnO/ UV
17α-Etinilestradiol	O <sub>3</sub> , O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Sulfametoxazol	TiO <sub>2</sub> / UV
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV		Fe <sup>2+</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV
Dipirona	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /solar	Tetraciclina	O <sub>3</sub>
	TiO <sub>2</sub> /solar		O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
17α-Etinilestradiol	TiO <sub>2</sub> /UV		TiO <sub>2</sub> / UV
	O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Fe <sup>3+</sup> , FeOx/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV, solar

**Fonte:** Melo *et al.*, 2009

A ozonização para degradação da TC foi estudada por GOMEZ-PACHECO *et al.* (2011) e os resultados obtidos mostraram que, a degradação foi completa após 10 minutos de ozonização. Porém, houve apenas uma ligeira diminuição no carbono orgânico total, e conseguiu chegar a uma toxicidade média com um tempo mais longo de tratamento. Com a presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durante a ozonização, a taxa de remoção da TC aumentou consideravelmente, assim como mineralizou uma grande fração do carbono orgânico total.

A fotocatalise heterogênea utilizando TiO<sub>2</sub> tem apresentado resultados satisfatórios, variando de 98 a 100% de degradação do fármaco. ADDAMO *et al.* (2004) realizaram um estudo sobre a eficiência da fotocatalise em diversas drogas, dentre elas a TC. O objetivo do estudo foi comparar a fotodegradação com, e sem o catalisador (TiO<sub>2</sub>). Os melhores resultados utilizando apenas a fotólise foram para a TC, ranitidina e lincomicina, que apresentaram em torno de 70% de degradação após 5 horas. Já na presença do TiO<sub>2</sub>, houve

aproximadamente 98% de degradação em um período de 2 horas, e 100% no período de 5 horas. Os dados obtidos na reação com a presença do catalisador se adequaram ao modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood com constantes cinéticas de pseudoprimeira ordem.

DI PAOLA *et al.* (2004), em trabalho semelhante, revelou que para o sistema homogêneo (sem o catalisador) há uma degradação lenta e parcial. Apenas 10% do número de carbonos orgânicos totais desaparecem, sugerindo que a TC, estava sendo degradada a subprodutos similares a sua estrutura. Segundo os autores, apenas a fotólise não é capaz de gerar um mecanismo capaz de fazer a quebra dos anéis aromáticos em sua estrutura.

Para o sistema heterogêneo, DI PAOLA *et al.* (2004) conseguiram uma total e rápida degradação do fármaco em produtos simples como água e gás carbônico. O aumento considerável da taxa de degradação deve-se a formação dos radicais hidroxila na superfície do catalisador, que, por serem muito reativos, atacam os anéis aromáticos do antibiótico, gerando compostos inorgânicos de menor complexidade e menos poluentes. Segundo os autores, as taxas iniciais da reação com o  $\text{TiO}_2$  como catalisador, são de 4 a 5 vezes maiores que as taxas obtidas com a fotólise.

Em ambos os estudos, os autores concluem que a fotocatalise heterogênea apresenta bons resultados para degradação da TC, podendo ser aplicada no tratamento de águas residuárias contendo o fármaco.

A degradação da TC foi estudada também utilizando: oxidação anódica (YAHIAOUI *et al.*, 2013), fotocatalisadores na presença de ultrassom (HOU *et al.*, 2012), adsorção (XU & LI, 2010, OCAMPO-PÉREZ *et al.*, 2012), eletrodegradação (BRINZILA *et al.*, 2012), entre outros.

## 2.4 Processos Oxidativos Avançados

Um dos primeiros trabalhos utilizando fortes agentes oxidantes para o tratamento e desinfecção de água foi em 1886, no qual De Meritens utilizou ozônio para o tratamento. Segundo GALVEZ *et al.* (2001), o primeiro trabalho utilizando fotocatalise heterogênea na degradação de poluentes foi publicado em 1972 por Fujishima e Honda.

Os POA's vêm se mostrando como um dos mais adequados processos para a degradação de poluentes orgânicos de pouca biodegradabilidade (PALÁCIO *et al.* 2012, KAJITVICHYANUKUL *et al.*, 2008), principalmente pela alta capacidade de degradação dos contaminantes em tempos considerados pequenos, reduzindo ou até anulando os impactos ambientais que o efluente sem tratamento poderia causar ao meio ambiente (PRIMO *et al.*, 2008).

De modo geral, apesar dos processos serem diferentes ( $H_2O_2/UV$ , foto-Fenton, ozonização, fotocatalise heterogênea), todos apresentam baixa seletividade, degradando uma enorme quantidade de moléculas orgânicas distintas, sendo essa uma das principais vantagens de sua utilização no tratamento de efluentes (BORBA *et al.*, 2012, ANDREOZZI *et al.*, 1999).

Os POA's são definidos como processos de oxidação que geram fortes agentes oxidantes para degradar contaminantes, sendo o principal agente o radical hidroxila ( $^{\circ}OH$ ). Este radical é não-seletivo, permitindo a degradação de diversas classes de compostos, reduzindo-os em compostos menos severos ou até em  $CO_2$ , água e íons minerais. A elevada eficiência destes processos pode ser atribuída ao seu alto potencial de redução ( $E^{\circ} = 2,8 V$ ), potencial este menor apenas que o do flúor. A Tabela 2.2 apresenta o potencial redox de diversas espécies (NÚÑEZ *et al.*, 2007; DOMÈNECH *et al.*, 2001).

**Tabela 2.2** Potencial de oxidação de alguns compostos em água a 25°C

Espécie Oxidante	Potencial Redox (V)
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Íon Permanganato	1,68
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Iodo	0,54

Fonte: DOMÈNECH *et al.*, 2001

Para a escolha mais adequada para a geração do radical hidroxila entre diferentes POA's, deve-se tomar como base o tipo de efluente e o contaminante que se deseja remover. É possível recorrer à processos homogêneos ou heterogêneos, com ou sem irradiação UV (DURAN *et al.*, 2001). Os sistemas mais conhecidos são apresentados na Tabela 2.3.

**Tabela 2.3** Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados

<b>Sistemas Homogêneos</b>	<b>Com Irradiação</b>
	UV (fotólise)
	UV/Vácuo (vácuo/ultravioleta)
	O <sub>3</sub> /UV (ozonização fotocatalítica)
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV
	US (ultrassom)
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /US
	UV/US
	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV (foto-Fenton)
	<b>Sem Irradiação</b>
	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup>
	Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Fenton)
	Fe <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Fenton like)
<b>Sistemas Heterogêneos</b>	<b>Com irradiação</b>
	SC/O <sub>2</sub> /UV (onde SC=semicondutor)
	SC/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV
	<b>Sem Irradiação</b>
	Eletro-fenton

Fonte: adaptado de GALVEZ *et al.*,2001

Nos sistemas heterogêneos, os catalisadores semicondutores estão presentes na forma sólida, fazendo com que seja aumentada a velocidade da reação sem sofrerem alteração química. Já nos sistemas homogêneos não há catalisadores presentes na forma sólida. A degradação dos poluentes orgânicos pode ser efetuada pelo mecanismo de fotólise direta com irradiação ultravioleta e geração do radical hidroxila.

Alguns dos processos apresentados na Tabela 2.3 já estão disponíveis comercialmente, como é o caso do reagente de Fenton, combinações entre O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV e fotocatalise heterogênea, enquanto os demais estão sendo avaliados em escala piloto em laboratórios.

Após a formação dos radicais hidroxilas, a reação pode seguir dois diferentes mecanismos: a abstração de hidrogênio (Equação 2.1) ou transferência

de elétrons (Equação 2.2), além da geração de outros agentes oxidativos de menor atividade redox (ANDREOZZI *et al.*, 1999).



Nas equações acima, “Ar” representa um composto aromático, e “R” representa um composto orgânico alifático, o composto oxidado. Devido a elevada reatividade, o radical hidroxila deve ser gerado no próprio meio reacional.

#### 2.4.1 Processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

O processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tem sido uma boa alternativa para a degradação de poluentes orgânicos em virtude da alta solubilidade do peróxido de hidrogênio em água, disponibilidade comercial, e eficiência na geração de radicais hidroxilas (VANDEVIVERE, *et al.*, 1998).

Nesse processo, os radicais hidroxila são gerados pela quebra homolítica da molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, com rendimento quântico quase unitário ( $\Phi^{\circ}=0,98$ ). Essa clivagem requer uma elevada energia, pois ocorre a quebra de uma ligação sigma, correspondendo a radiação ultravioleta no comprimento de onda de 254 nm. Em cada clivagem é produzido 2 mols de radical hidroxila conforme equação 2.3 (DOMÈNECH *et al.*, 2001).



Em geral lâmpadas de vapor de mercúrio de média ou baixa pressão, são utilizadas para irradiação UV. Com essas lâmpadas a emissão em 254 nm, e como a absorvidade do peróxido de hidrogênio nesta região do espectro é baixa ( $\epsilon_{254} = 18,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), fazem-se necessárias altas concentrações do oxidante para atingir alta eficiência no processo (DOMÈNECH *et al.*, 2001).

O processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não é eficiente em se tratando de contaminantes com alta absorvância abaixo de 300 nm, pela absorção máxima do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ser em 220

nm. Além disso, o pH influencia bastante no processo, uma vez que em meio alcalino a dissociação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é favorecida formando o íon HO<sub>2</sub><sup>•</sup>, que apresenta maior absorvidade molar. Porém, se a reação ocorrer em pH's elevados, o processo é prejudicado pois os radicais hidroxilas podem ser capturados por íons carbonato e bicarbonato (Equação 2,4) que também são denominados radicais *scavengers* (WISZNIOSKI *et al.*, 2004).



Além do pH, concentrações de peróxido hidrogênio elevadas podem ser prejudiciais ao processo pois podem ocorrer reações que consomem radicais hidroxila (Equações 2.5, 2.6 e 2.7).



A remoção total dos fármacos carbamazepina, diclofenaco e paracetamol foi conseguida por esse processo além da redução de 40% no carbono orgânico total (VOGNA *et al.*, 2004).

#### 2.4.2 Processo Fenton

O processo foi descoberto em 1894 por H.J.H. Fenton e baseia-se na reação entre sais ferrosos e peróxido de hidrogênio formando radicais hidroxila (Equação 2.8) para oxidar moléculas orgânicas. Para cada mol de peróxido de hidrogênio que reage, um mol do radical hidroxila é gerado (PACHECO, 2004).



Devido a tendência dos íons ferrosos doarem elétrons, podem ocorrer reações paralelas, favorecendo a formação de hidroxilas, conforme apresenta a

equação 2.9.



O processo Fenton tem a vantagem de ocorrer em sistemas homogêneos e pode ser integrado a outros processos. É o processo com o menor custo operacional em relação a outros POA's. A reação de Fenton deve ocorrer em pH inferior a 4 sendo necessário a correção do mesmo. Em pH's mais elevados ocorre a precipitação dos íons  $\text{Fe}^{3+}$ .

### 2.4.3 Processo foto-Fenton

A combinação do processo Fenton com a irradiação (UV-A, UV-B ou VIS) é chamado foto-Fenton. A irradiação do processo Fenton com radiação UV-Vis promove um elétron de um orbital do ligante para um orbital do metal, reduzindo o  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  e a oxidação do ligante (Equação 2.10). Assim, no processo foto-Fenton, a eficiência de oxidação é aumentada, uma vez que o  $\text{Fe}^{2+}$  é regenerado para a reação, além de produzir 2 radicais hidroxila para cada mol de  $\text{H}_2\text{O}_2$  decomposto inicialmente. A fotorredução dos íons férricos é menos favorecida do que a reação de Fenton. Portanto, embora ocorram as duas reações simultaneamente, a formação dos íons ferro é predominante, favorecendo a formação de óxi-hidróxido férricos, conforme equação 2.10.



Assim como o processo Fenton, no processo foto-Fenton o pH é muito importante, pois em pH superior a 3, o  $\text{Fe}^{3+}$  pode ser precipitado na forma de hidróxido insolúvel e em pH inferior a 2, os radicais hidroxilas podem ser capturados pela grande concentração de  $\text{H}^+$ , conforme apresenta a reação 2.11 (KURT *et al*, 2007).



Para tentar superar essa limitação, complexos policarboxilatos de  $\text{Fe}^{3+}$  estão sendo utilizados, pois são fotorreativos e há estabilização do ferro em uma faixa mais ampla de pH, podendo ser trabalhado próximo da neutralidade, sem reduzir a eficiência do processo. Utilizando os complexos ferrioxalatos nas reações, são gerados 3 radicais hidroxila, devido aos radicais oxalato reagirem com o complexo ferrioxalato gerando mais íons  $\text{Fe}^{2+}$  na reação, conforme as equações 2.12, 2.13 e 2.14.



O processo foto-Fenton tem boa aplicação para tratamento de efluentes com alta absorvância abaixo de 300 nm, devido à alta absorvidade do ferrioxalato de potássio, permitindo melhor aproveitamento da radiação solar e, tornando atrativo do ponto de vista econômico (MELO *et al.*, 2009).

A degradação de fármacos como amoxicilina, bezafibrato, paracetamol e TC já foram estudados pelo foto-Fenton, apresentando degradações superiores a 95% (TROVÓ, *et al.*, 2008, BAUTITZ *et al.*, 2007).

#### 2.4.4 Ozonização

O ozônio dissolvido em água pode reagir com o contaminante por meio de dois diferentes mecanismos, direto e indireto. Na reação direta o ozônio reage por ataque eletrofílico a átomos com densidade de carga negativa. Já no mecanismo indireto há a produção de radicais hidroxila por irradiação do ozônio (Equações 2.15 e 2.16) ou pelo meio estar alcalino (Equações 2.17, 2.18 e 2.19).



A velocidade de reação e os produtos formados dependem do mecanismo predominante. A decomposição do ozônio gera radicais hidroxila livres que são espécies altamente reativas, capazes de atacar com sucesso a maioria das moléculas orgânicas, com constantes de velocidade de reação muito elevadas. Esses radicais podem mineralizar uma vasta gama de compostos orgânicos, degradando em CO<sub>2</sub> e água.

KAHN *et al.* (2010) conseguiu 100% de remoção da TC através da ozonização. Segundo os autores, o ozônio reage com grupos funcionais ricos em elétrons da TC, como as ligações duplas, o grupo amino e o anel aromático. No entanto, existem algumas desvantagens que limitam as aplicações industriais da ozonização como o alto custo de produção de ozônio por exemplo.

#### **2.4.5 Fotocatálise heterogênea**

Os primeiros a estudarem a fotocatálise heterogênea foram FUJISHIMA e HONDA, em 1972 (BUTH, 2009). O estudo foi realizado utilizando TiO<sub>2</sub> em suspensão irradiado por uma célula fotoeletroquímica gerando hidrogênio e oxigênio como produtos. A partir desse trabalho, muitos estudos foram e estão sendo realizados para elucidar e aprimorar esse processo.

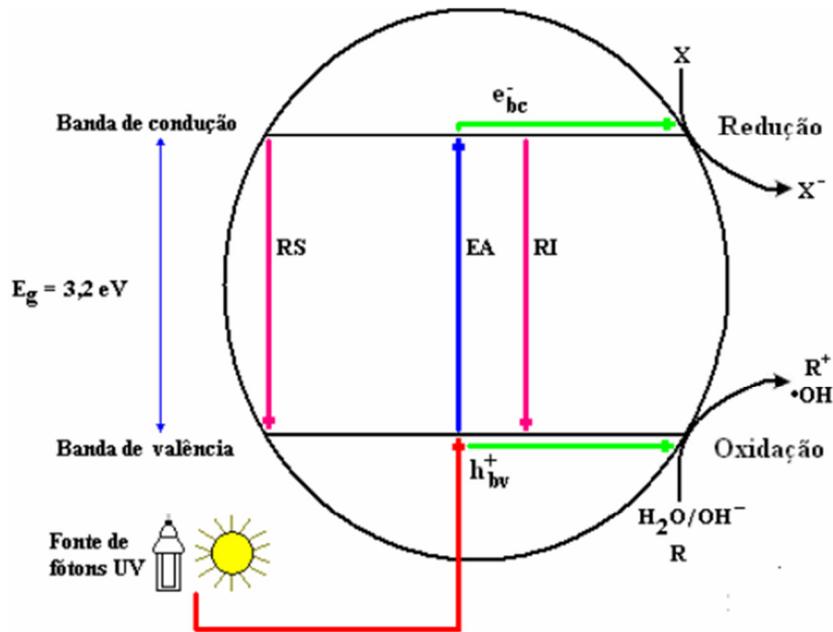
A fotocatálise (fotoquímica + catálise) pode ser definida como o aumento da taxa de velocidade de uma fotorreação por meio de um catalisador. Nesse processo fótons são utilizados para iniciar as reações catalisadas por sólidos semicondutores (DEZOTTI, 2003).

Na fotocatálise um semicondutor é ativado por meio de um fóton que pode ser de luz natural ou artificial. Os semicondutores para serem utilizados nos processos de fotocatálise devem possuir bandas de absorção no UV próximo.

Nessas reações o semicondutor quando fotoativado, absorve fótons com energia maior ou igual a diferença entre as energias das bandas de valência e de condução do catalisador, havendo passagem de elétrons da banda de valência para a banda de condução, gerando lacunas positivas na banda de valência do sólido (NOGUEIRA e JARDIM, 1998), podendo o processo fotocatalítico ocorrer com a separação de cargas na superfície do semicondutor pela irradiação UV, chamado processo fotocatalisado, ou por uma molécula excitada pela luz visível

ocorrendo injeção de elétrons no semiconductor, chamado processo fotoassistido (PERA-TITUS *et al.*, 2004).

A Figura 2.3 mostra um mecanismo simplificado para a fotoativação de um semiconductor.



**Figura 2.3** Mecanismo simplificado da fotoativação de um semiconductor, BC: banda de condução, BV: banda de valência, RS: recombinação superficial, RI: recombinação interna e EA: excitação do elétron (FERREIRA *et al.*, 2005).

A eficiência da fotocatalise está ligada as possíveis combinações entre os poluentes e as cargas geradas ( $e^-_{bc}$  e  $h^+_{bv}$ ) que formam os sítios oxidantes e redutores. Um mecanismo da reação é a possível recombinação das espécies receptoras e doadoras de elétrons, dissipando a energia absorvida e, nesse caso, o consumo de elétrons pela espécie receptora é necessário para o balanço de carga no processo (MAZZARINO e PICCININI, 1999). As equações 2.20 e 2.21 mostram as reações de separação e recombinação de carga respectivamente.



A fotocatalise pode seguir mecanismos diretos ou indiretos quando a recombinação de cargas for evitada. No mecanismo direto a degradação ocorre

pelas cargas presentes na superfície do catalisador e é chamada fotocatalise direta (Equação 2.22). Já no outro mecanismo, a degradação ocorre pelo radical hidroxila formado na superfície catalítica, é denominada fotocatalise indireta (Equação 2.23). Na reação fotocatalítica ocorre uma integração entre os dois mecanismos, onde há prevalectimento do mecanismo indireto devido à alta concentração de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (LEGRINI *et al.*, 1993).



SERPONE e EMELINE (2002) sugerem dois modelos cinéticos para a degradação através da fotocatalise heterogênea: Langmuir-Hinshelwood e Eley-Riedel.

No modelo Langmuir-Hinshelwood a cinética da fotocatalise é descrita pela equação 2.24

$$r = \frac{kKC}{1+KC} \quad (2.24)$$

Onde:

r é a taxa de oxidação fotocatalítica

k é a constante da taxa

K é a constante de adsorção

No mecanismo direto a molécula orgânica adsorvida no catalisador ( $\text{MO}_{\text{ads}}$ ), fica em estado excitado ( $\text{MO}_{\text{ads}}^+$ ) pela captura da vacância gerada (Equação 2.25). O equilíbrio entre a adsorção e dessorção da molécula é representado pela equação (2.26). Quando ocorre esse estado excitado, a molécula orgânica pode ser neutralizada por um elétron proveniente da banda de valência do semicondutor, tornando o processo menos eficiente.



O modelo de Eley-Rideal presume que as vacâncias são aprisionadas por defeitos na superfície do catalisador (DSC), conforme mostra a Equação 2.27. Esse mecanismo ocorre no início, quando nenhuma adsorção tenha ocorrido no catalisador.



Com o decaimento do estado excitado, a vacância pode ser neutralizada e o defeito superficial restaurado por um elétron livre da banda de condução, liberando energia na forma de calor (Equação 2.28). Em seguida ocorre uma reação de decaimento térmico de primeira ordem, onde há o desprendimento da carga positiva da superfície do catalisador devido ao aumento da temperatura (Equação 2.29), ou de segunda ordem, pois o desprendimento pode ter sido ocasionado por uma excitação induzida (Equação 2.30).



Na equação 2.31 mostra que os defeitos na superfície do catalisador que continuam em seu estado excitado, participam da fotodegradação através da quimissorção.



Depois deste processo, pode ocorrer o consumo das cargas positivas (Equação 2.32) ou o defeito superficial pode permanecer carregado positivamente (Equação 2.33).



O processo fotocatalítico pode ser mais aplicável e eficiente se a escolha do catalisador e da radiação for feita corretamente, minimizando assim, recombinações e reações indesejadas no processo. As cargas degradadas podem ser separadas através da deposição de metais na superfície do semicondutor (CHANG *et al.*, 2000).

A fotocatalise heterogênea possui elevada eficiência na mineralização de inúmeras espécies químicas que oferecem riscos ao meio ambiente, porém existem inconvenientes operacionais que dificultam o tratamento em larga escala, como dificuldade de penetração dos fótons no meio reacional e separação dos catalisadores que são utilizados na forma de finas suspensões, sendo necessário adicionar ao processo uma operação de separação do catalisador (KUNZ *et al.*, 2002).

#### **2.4.5.1 A utilização do ZnO na fotocatalise**

O ZnO é um cristal covalente de estrutura cristalina, possui coloração branca, densidade de  $5,6 \text{ gcm}^{-3}$  e se funde a pressão atmosférica em temperaturas superiores a 2070K. O ZnO é um importante semicondutor intrínseco de “gap” direto de 3.37eV (HUANG e LIU *et al.*, 2004). Além disso, é um semicondutor barato, atóxico e eficaz na degradação de uma ampla gama de compostos orgânicos. Poucos trabalhos estudaram o ZnO na degradação fotocatalítica de fármacos mesmo que esse semicondutor tenha apresentado melhor capacidade de degradação que o  $\text{TiO}_2$  frente a alguns contaminantes ambientais.

CHATZITAKIS *et al.* (2008), compararam a eficiência de degradação fotocatalítica do cloranfenicol utilizando ZnO e  $\text{TiO}_2$ . Esse estudo mostrou que o ZnO precisou de 90 minutos para total degradação do fármaco enquanto o  $\text{TiO}_2$  precisou de 4 horas para obter o mesmo resultado.

A degradação da sulfametazina utilizando ZnO e  $\text{TiO}_2$  foi estudada por KANIOU *et al.* (2005). Os resultados mostraram que com o ZnO como catalisador, houve 95% de remoção em 60 minutos, já o  $\text{TiO}_2$  precisou de 120 minutos para atingir o mesmo resultado. No trabalho pode-se observar que o aumento na concentração de peróxido de hidrogênio na reação aumenta a taxa da velocidade

da reação significativamente, porém para o ZnO a eficiência diminuiu.

Com os resultados de ambos os trabalhos podemos concluir que o ZnO pode ser utilizado como catalisador e esperar bons níveis de degradação de compostos orgânicos em um menor tempo.

## **2.5 Componentes do sistema fotocatalítico**

### **2.5.1 Fotorreator**

Para que se alcance uma boa eficiência no processo de fotocatalise, a configuração do fotorreator é muito importante. O fotorreator deve garantir a distribuição da luz em toda superfície do reator e conseguir elevadas áreas superficiais para o catalisador. Outro fator importante é sua viabilidade na aplicação industrial, pois desenvolver fotorreatores com essas características não é fácil (MUKHERJEE e RAY, 1999).

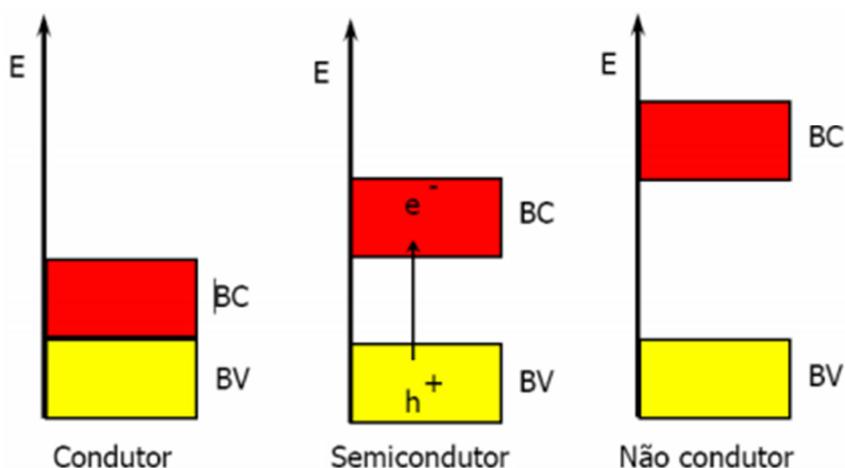
Os fatores que determinam a distribuição da irradiação da luz são: tipo de lâmpada, geometria do fotorreator, posicionamento do sistema reator-lâmpada, propriedades óticas do meio e natureza das paredes do fotorreator (PAREEK, 2013). As paredes do fotorreator não podem permitir a dispersão e preferencialmente refletir a luz, para isso os materiais mais comuns para revestir as paredes dos reatores são folhas de alumínio e placas de inox.

A configuração do catalisador dentro do reator, em suspensão ou imobilizado é um fator crucial ao desenvolvimento de um processo eficaz. O uso de catalisadores em suspensão no meio catalítico melhora a eficiência do processo, pois diminui consideravelmente as limitações quanto à transferência de massa, além de propiciar melhor área catalítica superficial exposta à radiação (SAWAGE *et al.*, 2003).

### **2.5.2 Catalisador**

Os catalisadores podem ser classificados quanto a sua condutividade elétrica em três tipos: os condutores que apresentam níveis de energia contínuo não havendo separação entre a  $bv$  e a  $bc$ . Os semicondutores são os

catalisadores que apresentam uma descontinuidade de energia entre as bandas, porém os elétrons em algumas condições podem superá-las gerando um par de elétron/buraco. Já nos catalisadores não condutores, a característica principal é a existência de uma descontinuidade muito grande de energia entre as bandas, sendo difícil a promoção eletrônica. A Figura 2.4 ilustra a diferença entre os três tipos de catalisadores.



**Figura 2.4** Níveis energéticos dos diferentes catalisadores

Para aplicações na fotocatalise, o catalisador deve ser do tipo semicondutor, apresentando assim capacidade de promoção de elétrons. Essa promoção deve ser realizada através da energia fornecida por um fóton para ocorrer a ativação do catalisador. Os semicondutores são materiais cristalinos, cuja condutividade elétrica situa-se entre a de um material condutor e isolante. Exemplo disso são os óxidos e sulfetos como por exemplo:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{SiO}_2$ , dentre outros (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Um catalisador deve apresentar algumas características importantes tais como, elevada área superficial, distribuição uniforme dos póros, geometria esférica e ausência de porosidade externa. É importante ressaltar que a concentração das partículas do catalisador no meio não pode ultrapassar um limite ótimo, acima do qual pode causar turbidez à solução e com isso ocasionar o bloqueio da radiação para as partículas afastadas da superfície (TSENG e HUANG, 1990).

### 2.5.3 Fontes de radiação

A escolha correta da fonte de radiação para o processo de fotocatalise heterogênea envolve a energia necessária para a ativação do semicondutor. A fonte de radiação ultravioleta pode ser natural, por meio do sol, mas também pode ser artificial emitida por lâmpadas incandescentes e fluorescentes, solda elétrica, maçarico de plasma, telas de computadores, equipamentos a laser, entre outras. Assim a escolha deve ser baseada no catalisador a ser usado, pois é este que vai absorver o fóton com energia igual ou superior ao “*band gap*”, resultando na promoção do elétron da *bv* para a *bc*. Para que o processo ocorra no caso da utilização do ZnO como semicondutor, a energia deve ser superior a 3,37 eV o que corresponde um comprimento de onda menor 386 nm que é a energia de “*band gap*” entre as *bv* e a *bc*.

## 2.6 Variáveis do processo fotocatalítico

### 2.6.1 pH do meio reacional

Um processo oxidativo pode sofrer complexas alterações em função do pH por uma série de motivos: afetando as propriedades superficiais do semicondutor incluindo a carga das partículas, o tamanho dos agregados e as posições das bandas de condução e de valência (MILLS *et al.*, 1993). Também por causar alterações na interface catalisador/líquido, há modificações dos potenciais redox e das propriedades de adsorção e dessorção do semicondutor. Em muitos casos o pH é o fator determinante sobre a taxa de degradação de um processo (HOFSTADLER *et al.*, 1994). Além de modificar a propriedades superficiais do catalisador e a forma química do composto a ser degradado, o pH também interfere na tendência de floculação do catalisador (GALVEZ *et al.*, 2001).

### 2.6.2 Concentração do catalisador

As taxas iniciais de degradação fotocatalítica são diretamente proporcionais à quantidade de catalisador até certo valor limite, pois nesse ponto é onde ocorre a máxima quantidade de catalisador para o qual todas as partículas tenham acesso à energia advinda dos fótons (HERRMANN, 1999). O catalisador quando em excesso no meio reacional, bloqueia a radiação pra partículas catalíticas que estão abaixo da superfície do fluido, tornando-as inativas, pois não serão ativadas pela luz da fonte luminosa.

### 2.6.3 Concentração de peróxido de hidrogênio

Como os radicais hidroxila possuem um elevado poder de oxidação dos compostos orgânicos é importante determinar a concentração ideal do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na reação, pois caso isto não ocorra pode acontecer a formação de produtos intermediários não desejados entre o substrato e o produto final de reação esperado (HERRMANN, 2005).

O efeito negativo observado com o aumento do número de mols de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode ser explicado pela reação entre o peróxido de hidrogênio em excesso com os radicais hidroxila livres (PARK *et al.*, 2006), conforme apresentado na Equação 2.34.



Como resultado, o radical hidroperoxila ( $\bullet\text{O}_2\text{H}$ ) pode ser produzido. Estes são muito menos reativos que os radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) e não contribui para a degradação dos compostos orgânicos, além disto, podem ocorrer reações em série de consumo de radicais que eventualmente reduzem a capacidade oxidativa (PARK *et al.*, 2006), conforme apresentado na Equação 2.35.



Na Equação 2.18 podemos observar que o radical hidroperoxila reage com

o radical hidroxila formando em sua reação moléculas de H<sub>2</sub>O e de O<sub>2</sub>, não ocorrendo desta forma, a formação dos radicais hidroxila, que são os principais agentes na degradação dos poluentes.

#### **2.6.4 Concentração inicial dos poluentes**

Essa variável está no processo interferindo na saturação das superfícies catalíticas pelos poluentes. Assim, obtém-se um aumento da taxa de degradação na medida em que se aumenta a concentração inicial dos poluentes. Esse aumento ocorre até certo ponto, a partir do qual a taxa de degradação se torna independente da concentração inicial da carga a ser degradada, ocorrendo uma mudança na ordem da reação, que era de primeira ordem e decai para ordem zero (OLLIS, 1991).

Na literatura encontramos que a cinética de degradação de substâncias orgânicas segue um mecanismo do tipo Langmuir-Hinshelwood cuja taxa de reação cai proporcionalmente com as frações de superfície coberta pelo substrato e pelo receptor de elétrons (HOFFMANN, 1995).

Em geral em concentrações inferiores a  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  as reações apresentam uma cinética de primeira ordem, enquanto que para soluções com concentrações superiores a  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  a taxa de reação é máxima e de ordem zero (HERRMANN, 2005).

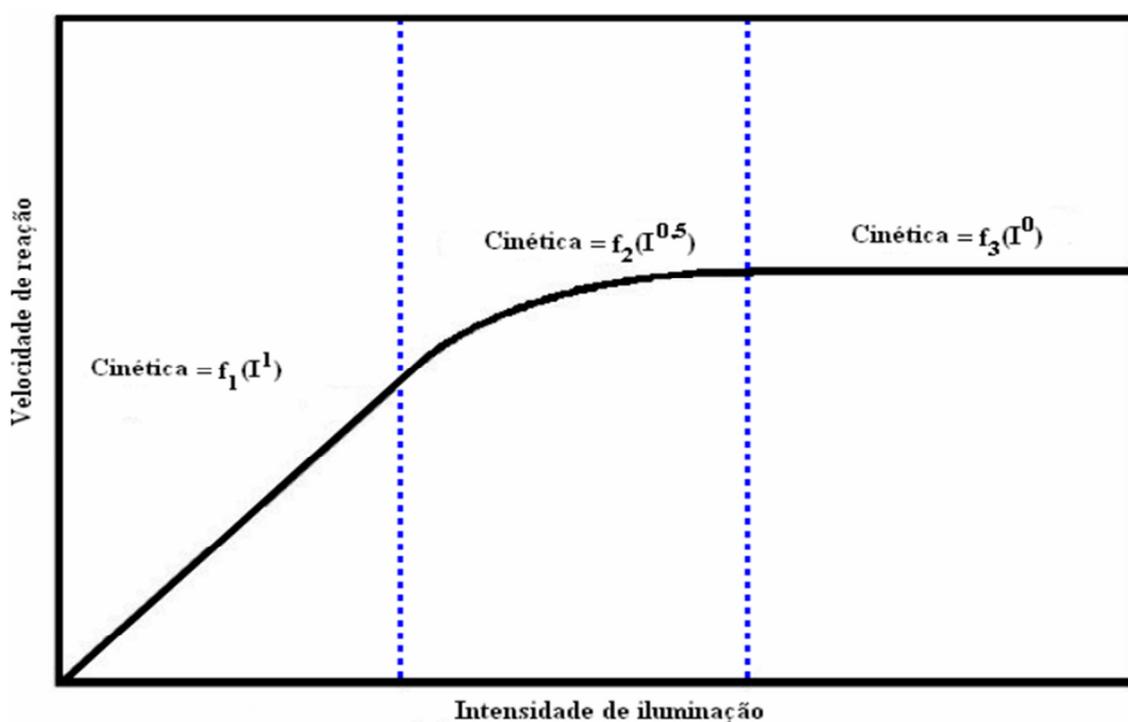
#### **2.6.5 Intensidade da luz**

A intensidade da luz é um fator fundamental para o processo de fotocatalise uma vez que determina a formação do par elétron-vacância. De maneira geral, o aumento da intensidade acarreta um aumento das taxas de fotodegradação. Para baixas intensidades um comportamento linear é observado, porém esse comportamento não prevalece para intensidades maiores, e a taxa de degradação passa a ser proporcional à raiz quadrada da intensidade da luz, conforme a Figura 2.5 (HERRMANN, 2005). Isto indica uma limitação causada pela recombinação dos pares elétron-lacuna, uma vez que as reações químicas são lentas e sob intensidades luminosas elevadas não capturam os elétrons na *bc*

e não ocupam as lacunas na mesma velocidade em que esses são gerados. A intensidade da luz a partir da qual a taxa de degradação diminui depende do sistema redox que está sendo estudado. Para reações de fotocatalise heterogênea a dependência da constante cinética com a intensidade de radiação é apresentada como uma relação não linear na forma:

$$k \propto (I)^p \quad (2.36)$$

Valores típicos de  $p$  variam de 0,5 para altas intensidades a 1 para baixas intensidades (HERRMANN, 2005).



**Figura 2.5** Velocidade de reação versus intensidade da luminosa (GALVEZ *et al.*, 2001).

### 2.6.6 Temperatura

Para reações de fotodegradação, a temperatura não influencia significativamente no processo. Esse princípio é típico para reações iniciadas por absorção de fótons (GALVEZ *et al.*, 2001). Devido à ativação fotônica, os sistemas fotocatalíticos não necessitam de um aquecimento, pois a energia de ativação é muito pequena. Apesar da energia de ativação ser ligeiramente afetada pela temperatura, a reação redox consecutiva pode ser bastante influenciada pela

mesma, afetando tanto a frequência de colisão das moléculas quanto o equilíbrio de adsorção (WENHUA *et al.*, 2000). A temperatura ideal para um processo de fotocatalise está entre 20 e 80°C, sendo esse o motivo de tornar o processo economicamente atraente.

Quando a temperatura fica abaixo de 20°C, a taxa global da reação decai significativamente, com um acréscimo na energia de ativação. Isso ocorre pela maior dificuldade de dessorção dos produtos e intermediários, tornando essa etapa como limitante do processo. De modo contrário, em temperaturas maiores que 80°C, ocorre uma dificuldade de adsorção dos reagentes, e esta etapa assume o papel de limitante do processo (HERRMANN, 2005).

Mesmo com uma larga faixa de operação, o processo de fotocatalise deve ter um controle rigoroso da temperatura, uma vez que a recombinação dos pares  $e^-/h^+$ , libera calor, assim como as reações de oxidação envolvidas na degradação do efluente (MOLINARI *et al.*, 2006).

## 2.7 Degradação da TC com ZnO

Este trabalho avalia a degradação fotocatalítica da TC utilizando ZnO em suspensão. Em trabalho semelhante PALOMINOS *et al.* (2009) avaliou a degradação da TC pela fotocatalise heterogênea com ZnO em suspensão utilizando luz solar simulada e usou a faixa de pH de 6 a 11, pois segundo o autor, o ZnO pode sofrer fotocorrosão sob condições ácidas. Os autores concluíram que a degradação ocorreu pela ação dos radicais hidroxila formados na reação e em menor extensão por elétrons buracos. As melhores condições para a reação foram em pH 11 e 1,5 g L<sup>-1</sup> de ZnO.

No presente trabalho foi utilizado lâmpada de vapor de mercúrio (125 W) e a faixa de pH utilizada foi de 1,5 a 6,5 sendo observado a fotocorrosão do ZnO apenas no pH 1,5. O trabalho mostra que a reação apresenta bons resultados entre os pH 4 e 7, necessitando assim de uma correção de pH menos agressiva.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Reagentes e padrões

Para preparo das soluções padrão foi utilizado cloridrato de tetraciclina (97,89%) o qual foi solubilizado em água destilada e deionizada e ajustado. O pH das soluções foi ajustado utilizando pequenas alíquotas de hidróxido de sódio (0,1 M) e ácido clorídrico (0,1 M).

Para os experimentos fotocatalíticos foi utilizado ZnO (Dinâmica, 99,5%) como catalisador e peróxido de hidrogênio (Dinâmica, 32%), grau analítico. Nas análises cromatográficas foram utilizados acetonitrila (Vetec, 99,9%, grau HPLC), metanol (Panreac, 99,9%, grau HPLC) e ácido oxálico (Vetec, 99,9%).

Nas análises de atividade antimicrobiana foram utilizadas cepas do microrganismo *Staphylococcus aureus* (ATCC 14458) cedidos pela Fundação Oswaldo Cruz. Foram utilizados também soluções de cloreto de sódio 0,85%, e solução padrão 0,5 Farland a qual foi preparada adicionando 0,5 ml de cloreto de bário ( $0,048 \text{ mol L}^{-1}$ ) em 99,5 ml de ácido sulfúrico ( $0,18 \text{ mol L}^{-1}$ ). Esta solução apresenta turbidez equivalente a uma densidade bacteriana de  $150 \times 10^8 \text{ mL}^{-1}$  (ANVISA, 2010).

#### 3.2 Curvas de calibração

Em todas as leituras espectrofotométricas, utilizou-se um espectrofotômetro UV-Vis (PGInstruments, modelo T80) e cubetas de quartzo.

Para encontrar o comprimento de onda de máxima absorção ( $\lambda_{\text{máx}}$ ), foi realizada uma varredura espectrofotométrica de uma solução de TC  $30 \text{ mg L}^{-1}$ , variando o comprimento de onda de 190 a 900 nm. Em seguida foram preparadas soluções de TC em diversas concentrações entre 3 e  $30 \text{ mg L}^{-1}$ , e submetidas a análise espectrofotométrica no comprimento de onda de máxima absorção determinada.

Com as absorvâncias medidas foi possível construir a curva de calibração e determinar o coeficiente de absorvidade molar da TC. O procedimento foi repetido para soluções nos diferentes pH's estudados (1,5; 4,0 e 6,5).

### 3.3 Planejamento Experimental

Para auxiliar na determinação das condições ótimas do processo fotocatalítico e minimizar o número inicial de experimentos realizados nos testes preliminares, foi aplicado um PEC 3<sup>3</sup> totalizando 27 experimentos conforme descrito por Barros Neto *et al.*, (2007).

No planejamento foram avaliadas as influências dos POR na eficiência do processo fotocatalítico. Os três parâmetros estudados foram o pH inicial da solução de TC 30 mg L<sup>-1</sup> ( $q_1$ ), [ZnO] ( $q_2$ ), e a [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] ( $q_3$ ) conforme apresentado na Tabela 3.1. O tempo de reação utilizado em todos os experimentos do planejamento foi de 60 min., suficiente para garantir a maior eficiência do processo.

**Tabela 3.1** Níveis das variáveis (pH, ZnO e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) utilizados no planejamento

Variáveis	Coeficientes	NÍVEIS		
		-1	0	+1
pH	$q_1$	1,5	4,0	6,5
ZnO (g L <sup>-1</sup> )	$q_2$	0,5	1,5	2,5
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	$q_3$	600	1200	1800

Os 27 experimentos do planejamento foram realizados conforme demonstrado na Tabela 3.2. Os dados experimentais obtidos foram submetidos à análise estatística baseada na Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) (KHURI e MUKHOPADHYAY 2010, MYERS e MONTGOMERY, 2002), empregando um modelo empírico polinomial de segunda ordem (Equação 1) de acordo com os critérios de Lagrange (FERREIRA *et al.* 2004). A variável resposta foi a [TC].

$$\begin{aligned}
 R = & a_0 + \sum_{i=1}^3 a_i q_j + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 b_{ij} q_i q_j \\
 & + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 w_{ijk} q_i q_j q_k + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 v_{ij} q_i^2 q_j^2
 \end{aligned} \quad (1)$$

em que:  $R$  é a resposta experimental;  $q$  é o valor do POR;  $a_0$  é a constante;  $a$  é o conjunto de coeficientes dos termos lineares a determinar;  $b$ ,  $w$  e  $v$  são os coeficientes associados com as interações lineares e quadráticas entre os valores

do POR a determinar. Além disso, uma análise de variância (ANOVA) com nível de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ) foi aplicada para realização da validação estatística da função variável de resposta [TC].

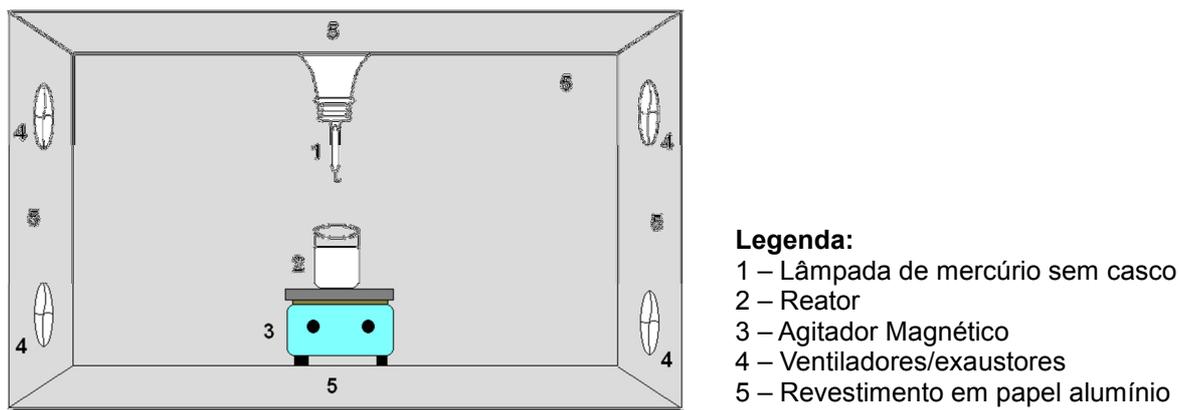
**Tabela 3.2** Delineamento experimental

Exp.	Condições experimentais		
	pH	ZnO (g L <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )
1	1	1	1
2	1	1	0
3	1	1	-1
4	1	0	1
5	1	0	0
6	1	0	-1
7	1	-1	1
8	1	-1	0
9	1	-1	-1
10	0	1	1
11	0	1	0
12	0	1	-1
13	0	0	1
14	0	0	0
15	0	0	-1
16	0	-1	1
17	0	-1	0
18	0	-1	-1
19	-1	1	1
20	-1	1	0
21	-1	1	-1
22	-1	0	1
23	-1	0	0
24	-1	0	-1
25	-1	-1	1
26	-1	-1	0
27	-1	-1	-1

### 3.4 Reator fotocatalítico

Para os experimentos fotocatalíticos foi utilizado um reator em escala laboratorial, operando em sistema batelada, constituído por um béquer (11 x 6,5 cm) em borossilicato de 250 mL, um agitador magnético (Nova Ética, modelo NE550) para homogeneizar a solução e coletores de amostras. O reator foi

posicionado no interior do fotorreator (Figura 3.1), uma caixa de madeira (70 cm x 35 cm x 45 cm) equipada com uma fonte de radiação UV (lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio sem o casco - 125 W) fixada na parte superior a cerca de 7 cm de distância da solução. O interior da caixa é revestido por papel alumínio para aumentar a incidência da radiação UV na solução. Além disto, um conjunto de ventiladores e exaustores foi instalado nas paredes laterais da caixa para minimizar o aquecimento das lâmpadas e no interior da caixa (~ 41°C).



**Figura 3.1** Sistema utilizado para as reações fotocatalíticas

### 3.5 Procedimento para a reação fotocatalítica

Para cada reação, o reator foi preenchido com 200 mL da solução de TC  $30 \text{ mg L}^{-1}$ . Após, o pH da solução foi ajustado seguido da adição do catalisador (ZnO) e do  $\text{H}_2\text{O}_2$  (em valores e concentrações pré-determinadas no PEC), e a mistura foi exposta a radiação UV. Após 60 min de irradiação, a solução tratada foi filtrada em membrana de nylon ( $0,45 \mu\text{m}$ ) para a separação do ZnO. O filtrado foi submetido a análise espectrofotométrica UV-Vis (PG Instruments T80) no comprimento de onda de máxima absorvância relativo a TC (349 nm), e os resultados expressos em [TC].

### 3.6 Efeito dos parâmetros do reator

Para avaliar a influência dos POR em uma faixa de estudo mais ampla que a utilizada no PEC, foram realizados novos experimentos variando um dos POR e mantendo os outros fixos nas condições ótimas obtidas no PEC.

### **3.6.1 Efeito do pH**

Para verificar a influência do pH inicial da solução na eficiência da degradação da TC pelo processo fotocatalítico, foram realizados experimentos variando o pH inicial de 1 a 10 e mantendo a [ZnO] e [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] nas condições ótimas obtidas no PEC. O tempo de reação foi de 60 minutos.

### **3.6.2 Efeito do ZnO**

A influência do ZnO na eficiência da degradação da TC, foi verificada variando a [ZnO] de 0,25 a 3,0 g L<sup>-1</sup>. A [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] e o pH em 6 foram mantidos nas condições ótimas obtidas no PEC. O tempo de reação foi de 60 minutos.

### **3.6.3 Efeito do peróxido de hidrogênio**

Para investigar a influência do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na eficiência da degradação da TC pelo processo fotocatalítico, foram realizados experimentos variando a [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] de 100 a 2000 mg L<sup>-1</sup>. A [ZnO] e o pH foram mantidos nas condições ótimas segundo o planejamento. O tempo de reação foi de 60 minutos.

Utilizando as melhores condições do reator fotocatalítico na degradação da TC, novos experimentos foram realizados retirando alíquotas em diferentes tempos de reação (5, 10, 15, 30, 45 e 60 min.). As amostras tratadas foram submetidas a análises carbono orgânico total (COT), cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e atividade antibacteriana.

## **3.7 Análise de carbono orgânico total**

Com o intuito de determinar o teor da TC que houve mineralização, foi realizada análise do COT. As análises foram realizadas na solução padrão de TC 30 mg L<sup>-1</sup> e das soluções após 5, 10, 15, 30, 45 e 60 min. de degradação nas condições ótimas do reator. As determinações de COT foram realizadas em um analisador de carbono orgânico total Shimadzu (TOC-L), fundamentado na oxidação catalítica a elevadas temperaturas e determinação de CO<sub>2</sub> por

espectroscopia infravermelho.

### 3.8 Análises por cromatografia líquida de alta eficiência

A fim de verificar a exatidão dos resultados das análises espectrofotométricas, algumas amostras e padrões foram analisados por CLAE. As análises foram realizados segundo método validado pela Farmacopeia Brasileira (ANVISA, 2010) que consiste na aferição de uma solução padrão e uma solução referência.

As concentrações de TC foram determinadas utilizando um cromatógrafo líquido de alta performance (Shimadzu, série 20A) equipado com um detector UV-Vis de rede de diodos (SPD-20A) e uma coluna C-8 (Agilent, 4,6 x 150 mm) com granulometria de 5  $\mu\text{m}$  como fase estacionária (Eclipse XDB-C8). Como fase móvel foi utilizado um eluente isocrático composto por uma mistura de 70% de ácido oxálico (0,01 M), 20% de metanol e 10% de acetonitrila, com fluxo de 0,8  $\text{mL min}^{-1}$ . O volume injetado das amostras foi de 20  $\mu\text{L}$  com tempo de corrida de 7 min. Utilizando o comprimento de onda de 365 nm, o tempo de retenção do composto foi em 4,5 min. A pressão do sistema manteve-se constante em 58  $\text{Kg f min}^{-1}$  e temperatura ambiente.

### 3.9 Atividade antibacteriana

Foi verificado a atividade antibacteriana da solução de TC 30  $\text{mg L}^{-1}$  e das soluções após 5, 10, 15, 30, 45 e 60 min. de degradação a fim de avaliar se os intermediários da reação mantiveram a atividade biológica.

Para verificar a atividade antibacteriana das soluções de TC, foi utilizado o microrganismo *Staphylococcus aureus* (ATCC 14458) segundo a Farmacopeia Brasileira (ANVISA, 2010). Os microrganismos foram inoculados em uma solução 0,85% de NaCl até atingir uma turvação equivalente à 0,5 Farland.

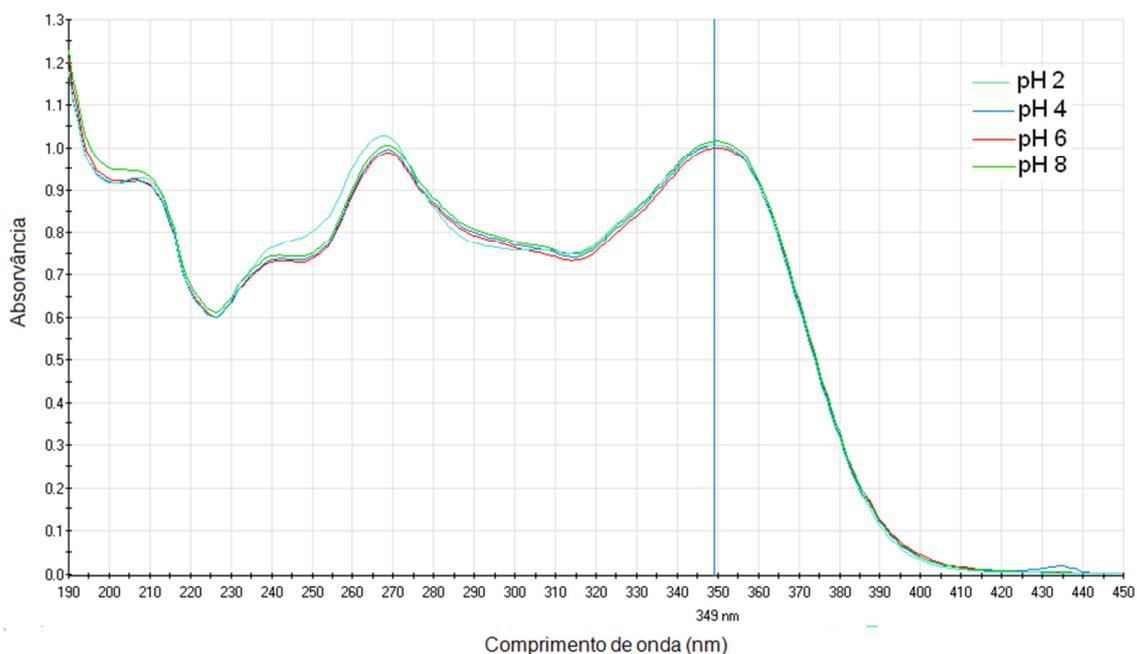
Os inóculos microbianos foram semeados na superfície de placas de petri (90x16 mm) contendo 20 ml de Ágar Mueller Hinton (38  $\text{g L}^{-1}$ ) com auxílio de swabs estéreis. Foram depositados 50  $\mu\text{L}$  das soluções de TC testadas em cada placa. As placas foram incubadas a 37°C por 24 h. A avaliação da atividade

antimicrobiana foi realizada medindo a formação de halos de inibição ao redor dos locais onde foi aplicado o inóculo

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Determinação do comprimento de onda de absorção máxima

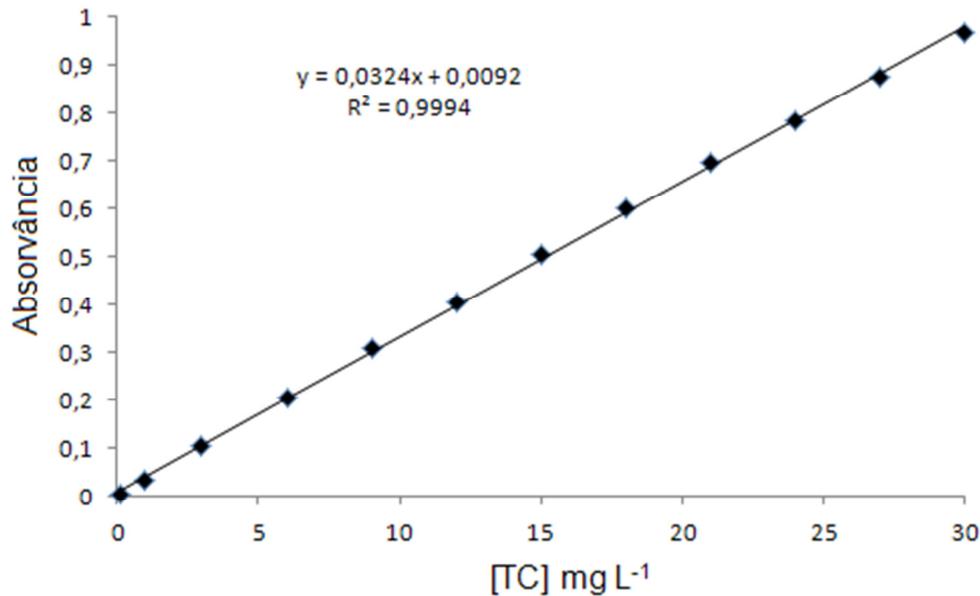
Com o intuito de determinar o comprimento de onda com absorção máxima foram realizadas varreduras espectrofotométricas das soluções em diferentes pH. Após a varredura foi possível observar dois picos característicos de máxima absorção, um em 255 nm, e outro em 349 nm (Figura 4.1), sendo o último escolhido para acompanhar a concentração da TC, pois picos próximos a 255 nm são característicos de anéis aromáticos. O pH não influenciou os valores de absorvância no comprimento de onda de máxima absorção. Em trabalho semelhante BUTH (2009) encontrou picos de máxima absorção em 257 e 353 nm para a tetraciclina e para quantificação do fármaco foi usado o segundo.



**Figura 4.1** Espectro de absorção da TC em diferentes pH.

### 4.2 Quantificação da tetraciclina

Para determinar as concentrações de TC foi determinado o coeficiente de absorvância molar ( $\epsilon$ ) a partir da absorvância do fármaco no comprimento de onda de 349 nm (Figura 4.2).



**Figura 4.2** Curva de calibração para TC em 349 nm

O coeficiente angular da reta equivale ao  $\epsilon$ , portanto o  $\epsilon$  da TC é igual a  $0,0324 \text{ L mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , resultado esse que pode ser aceito devido ao ótimo ajuste linear dos dados obtidos ( $R^2=0,9994$ ).

### 4.3 Planejamento Experimental

Os resultados da aplicação do delineamento experimental  $3^3$  completo utilizado para obter as respostas de degradação da TC, bem como as interações entre os níveis das variáveis da fotocatalise são apresentados na Tabela 4.1.

Os dados experimentais, apresentados na Tabela 4.1, foram analisados estatisticamente, utilizando o software Statistica 7.0<sup>®</sup>, obtendo os modelos polinomiais de 2<sup>a</sup> ordem (Equação 40) para a degradação da variável resposta [TC] cujos coeficientes constantes ( $a_0$ ), lineares ( $a$ ), quadráticos e das interações entre eles ( $b$ ,  $w$  e  $v$ ), são apresentados na Tabela 4.2, respectivamente.

$$R_{[TC]} = 1,35 - 1,30q_1 - 1,33q_2 + 1,29q_1q_2 + 0,46q_1q_3 - 0,71q_1^2 - 0,27q_2^2 + 0,75q_1^2q_2 \quad (40)$$

**Tabela 4.2** Condições experimentais e os resultados de [TC] nas degradações.

Exp.	Condições experimentais			
	pH	ZnO (g L <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	TC (mg L <sup>-1</sup> )
1	1,5	0,5	600	8,1
2	1,5	0,5	1200	6,0
3	1,5	0,5	1800	5,7
4	1,5	1,5	600	4,0
5	1,5	1,5	1200	1,7
6	1,5	1,5	1800	1,53
7	1,5	2,5	600	0,31
8	1,5	2,5	1200	0,43
9	1,5	2,5	1800	0,34
10	4,0	0,5	600	0,83
11	4,0	0,5	1200	0,95
12	4,0	0,5	1800	0,67
13	4,0	1,5	600	0,09
14	4,0	1,5	1200	0,28
15	4,0	1,5	1800	0,31
16	4,0	2,5	600	<0,15
17	4,0	2,5	1200	0,15
18	4,0	2,5	1800	0,34
19	6,5	0,5	600	0,86
20	6,5	0,5	1200	1,3
21	6,5	0,5	1800	1,3
22	6,5	1,5	600	0,24
23	6,5	1,5	1200	0,28
24	6,5	1,5	1800	0,49
25	6,5	2,5	600	<0,15
26	6,5	2,5	1200	<0,15
27	6,5	2,5	1800	<0,15

A Tabela 4.1 mostra que as menores [TC] após 60 minutos de degradação, foram obtidas nos experimentos onde se utilizou a concentração máxima de ZnO (2,5 g L<sup>-1</sup>) e pH superior a 4. Utilizado soluções em meio fortemente ácido, a eficiência da reação diminui significativamente pois o ZnO tende a sofrer fotocorrosão (PALOMINOS *et al.*, 2009).

**Tabela 4.2** Valores do ajuste linear e da interação entre as condições experimentais que permitem modelar a eficiência do processo fotocatalítico na degradação da TC, com nível de significância de 95% ( $p < 5\%$ ).

Ações dos Parâmetros	Coefficientes	Valor	Erro Padrão	$t_{exp}$	$p$ -valor ( $p < 0,05$ )
$q_0$	$a_0$	<b>1,35</b>	<b>0,094</b>	<b>14,35</b>	<b>&lt;0,01</b>
$q_1$	$a_1$	<b>-1,30</b>	<b>0,115</b>	<b>-11,26</b>	<b>&lt;0,01</b>
$(q_1)^2$	$b_{11}$	<b>-0,71</b>	<b>0,100</b>	<b>-7,13</b>	<b>&lt;0,01</b>
$q_2$	$a_2$	<b>-1,33</b>	<b>0,115</b>	<b>-11,50</b>	<b>&lt;0,01</b>
$(q_2)^2$	$b_{22}$	<b>-0,27</b>	<b>0,100</b>	<b>-2,70</b>	<b>0,025</b>
$q_3$	$a_3$	-0,21	0,115	-1,79	0,11
$(q_3)^2$	$b_{33}$	-0,08	0,100	-0,84	0,42
$q_1 \times q_2$	$b_{12}$	<b>1,29</b>	<b>0,141</b>	<b>9,17</b>	<b>&lt;0,01</b>
$q_1 \times (q_2)^2$	$w_{122}$	0,20	0,122	1,60	0,15
$(q_1)^2 \times q_2$	$w_{112}$	<b>0,75</b>	<b>0,122</b>	<b>6,13</b>	<b>&lt;0,01</b>
$(q_1)^2 \times (q_2)^2$	$v_{12}$	0,10	0,106	0,98	0,36
$q_1 \times q_3$	$b_{13}$	<b>0,46</b>	<b>0,141</b>	<b>3,28</b>	<b>0,01</b>
$q_1 \times (q_3)^2$	$w_{133}$	0,16	0,122	1,33	0,22
$(q_1)^2 \times q_3$	$w_{113}$	0,20	0,122	1,68	0,13
$(q_1)^2 \times (q_3)^2$	$v_{13}$	0,09	0,106	0,90	0,39
$q_2 \times q_3$	$b_{23}$	0,21	0,141	1,49	0,17
$q_2 \times (q_3)^2$	$w_{233}$	0,04	0,122	0,35	0,73
$(q_2)^2 \times q_3$	$w_{223}$	-0,09	0,122	-0,78	0,46
$(q_2)^2 \times (q_3)^2$	$v_{23}$	-0,07	0,106	-0,67	0,52

$$r^2 = 0,983; q_1 = \text{pH inicial}; q_2 = \text{ZnO}; q_3 = [\text{H}_2\text{O}_2]$$

Analisando a Tabela 4.2, os coeficientes lineares e quadráticos relativos às variáveis pH inicial ( $a_1$  e  $b_{11}$ ) e concentração de ZnO ( $a_2$  e  $b_{22}$ ) influenciam significativamente o processo fotocatalítico na remoção da TC, sendo os parâmetros em negrito os que apresentam nível de significância inferior a 5%. Já os coeficientes relativos à concentração de peróxido de hidrogênio ( $a_3$  e  $b_{33}$ ), e suas interações quadráticas ( $q_3^2$ ) e lineares, não apresentam influência significativa na degradação da TC, exceto a interação linear com o pH inicial ( $q_1$ ) ( $b_{13} = 0,015$ ). Os coeficientes das interações lineares e quadráticas entre o pH e a concentração do ZnO ( $b_{12}$  e  $w_{112}$ ) são significantes para a eficiência do processo fotocatalítico, enquanto os coeficientes  $w_{122}$ , e  $v_{12}$  não apresentaram a mesma significância. A qualidade do modelo foi avaliada pela ANOVA e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.3

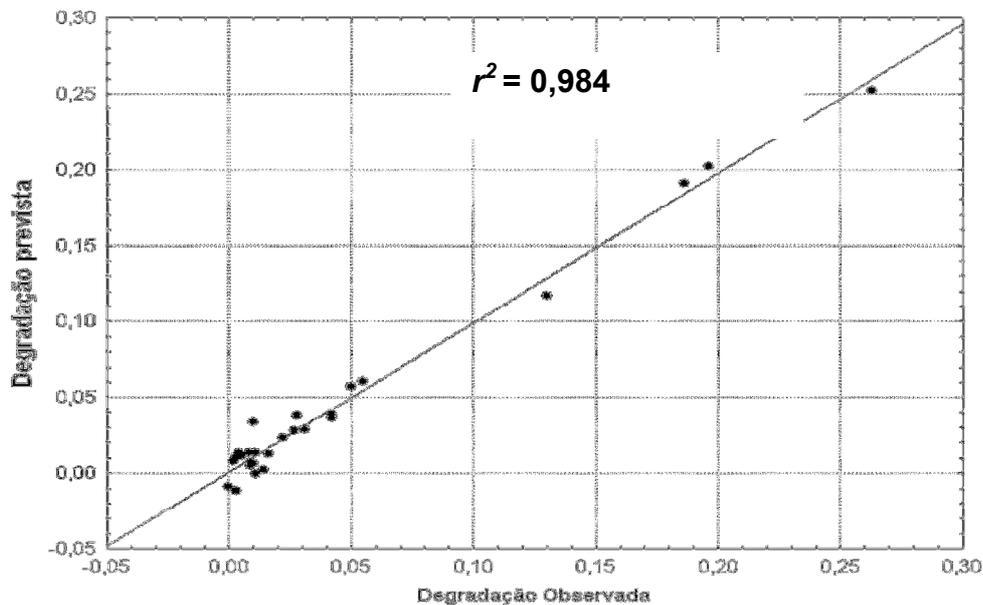
**Tabela 4.3** Resultados da análise de variância (2-way ANOVA) dos modelos previstos na degradação da TC, ao nível de significância de 95% ( $p < 0,05$ ).

Parâmetros	Fontes de Variação	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F	
					Calc.	Estat.
[TC]	Regressão	111,43	18	6,19	25,88	1,8
	Resíduos	1,91	8	0,24		
	Total	113,34	26			

$$F_{cal} > F_{est} = \text{ajuste aceitável}$$

A ANOVA (Tabela 4.3) confirmou que a equação do modelo previsto é válida no intervalo de confiança de 95%, quando  $F_{calculado} (25,88) > F_{estatístico} (1,8)$ . Pode-se afirmar que os valores das respostas experimentais ( $R_{[TC]}$ ) resultaram em uma reprodução muito boa dos dados, validando os modelos propostos.

A reprodutibilidade dos dados experimentais foi confirmada pelo bom ajuste linear dos modelos previstos para a redução da [TC] como pode ser visualizado na Figura 4.3.

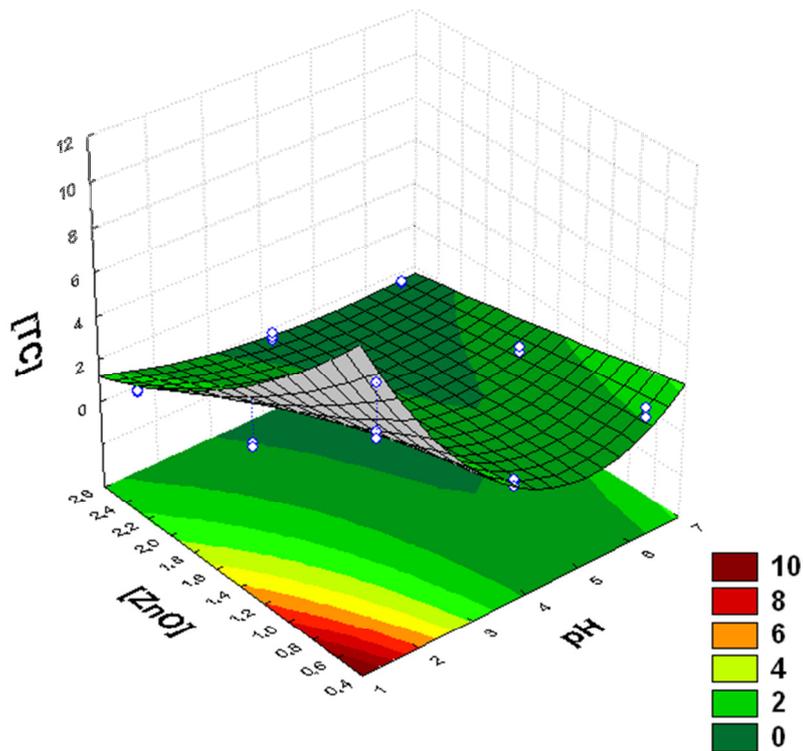


**Figura 4.3** Correlação entre os valores observados na degradação da TC e seus valores correspondentes previstos pelo modelo estatístico proposto.

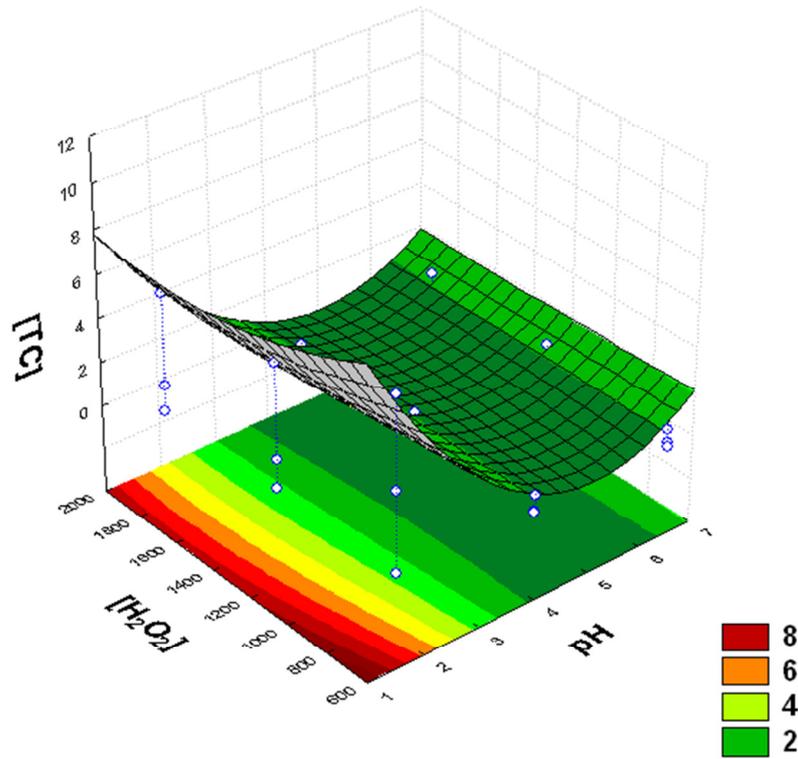
Analisando a Figura 4.3, as respostas observadas nos experimentos resultaram em um bom ajuste linear entre os valores previstos pelo modelo e os valores da [TC] ( $r^2 = 0,984$ ).

Para melhor visualização das respostas da análise estatística foram construídas superfícies de resposta a partir do modelo estatístico proposto em função da resposta [TC] conforme apresentado nas Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 respectivamente, mantendo fixo um dos parâmetros nos seus valores ótimos (Tabela 4.4).

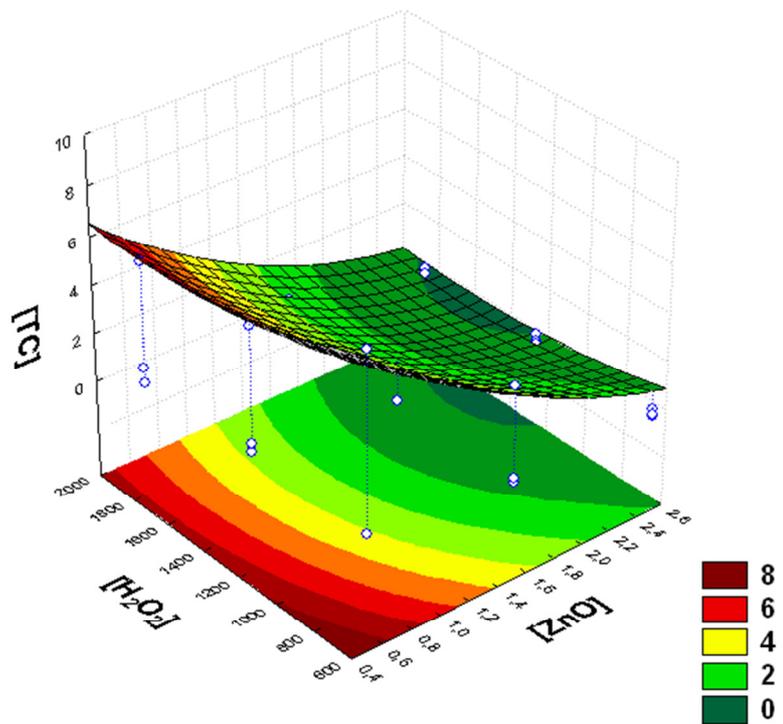
Segundo o programa *Statistica* as condições ótimas para a degradação da TC dentro da faixa estudada são: pH = 5,14; [ZnO] = 2,4 g L<sup>-1</sup> e [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 600 mg L<sup>-1</sup>.



**Figura 4.4** Superfície de resposta dos resultados experimentais da redução da [TC] em função do ZnO e pH em [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] fixa em 600 mg L<sup>-1</sup>.



**Figura 4.5** Superfície de resposta dos resultados experimentais da redução da [TC] em função do  $[H_2O_2]$  e pH em  $[ZnO]$  fixa em  $2,4 \text{ g L}^{-1}$ .



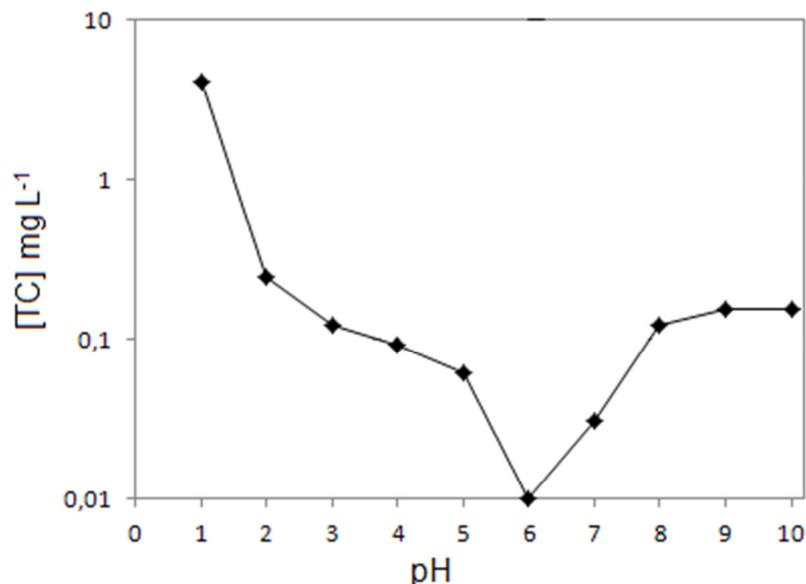
**Figura 4.6** Superfície de resposta dos resultados experimentais da redução da [TC] em função do  $[H_2O_2]$  e  $[ZnO]$  e pH fixo em 5,14.

As Figuras 4.4 e 4.5 mostram que os melhores resultados de pH estão entre 4,0 e 6,0, já para o ZnO os melhores resultados são com a concentração superior a 2,0 g L<sup>-1</sup> como mostra as figuras 4.4 e 4.6. As Figuras 4.5 e 4.6 concentração de peróxido de hidrogênio apresentou bons resultados em toda faixa estudada. As condições ótimas para a degradação da TC foram: pH = 5,14; [ZnO] = 2,4 g L<sup>-1</sup> e [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 600 mg L<sup>-1</sup>. Como a [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] ficou no limite inferior, sendo necessário realizar testes utilizando concentrações menores através das análises dos efeitos das variáveis.

#### 4.4 Efeitos das variáveis do processo

##### 4.4.1 Efeito do pH

A Figura 4.7 apresenta os resultados obtidos para os testes realizados variando o pH inicial do efluente com valores entre 1,0 à 10,0. As concentrações de ZnO e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram fixadas em 2,4 g L<sup>-1</sup> e 600 mg L<sup>-1</sup> em um tempo de 60 minutos.



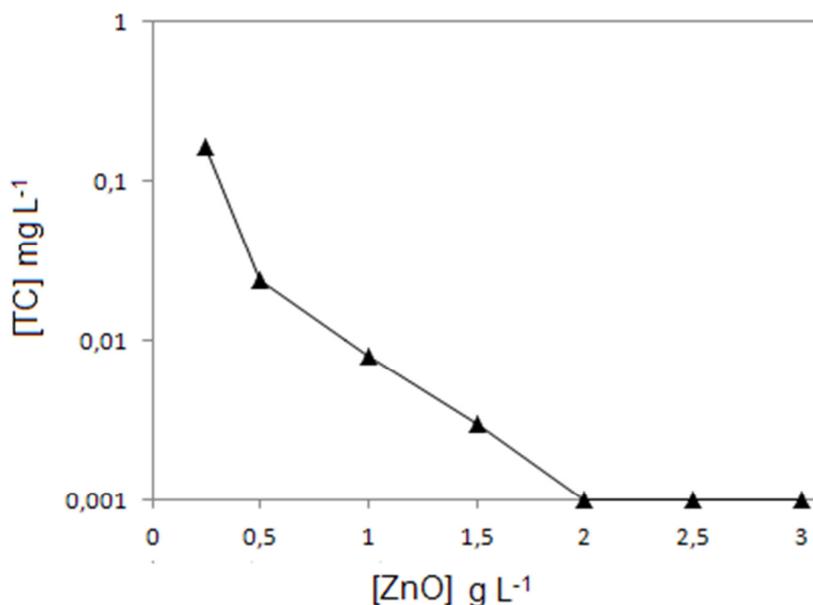
**Figura 4.7** Mudança da [TC] em função da variação do pH.

O pH 6 mostrou um resultado mais eficiente na degradação da TC chegando a 100% de degradação devido a fotocorrosão que o ZnO pode sofrer

em meio ácido (PALOMINOS *et al.*, 2009).

#### 4.4.2 Efeito do ZnO

Para verificar o efeito da concentração de ZnO, a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi fixada em 600 mg L<sup>-1</sup>, e o pH fixado em 6. A concentração de ZnO variou entre 0,25 e 3,0 g L<sup>-1</sup>. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.8.



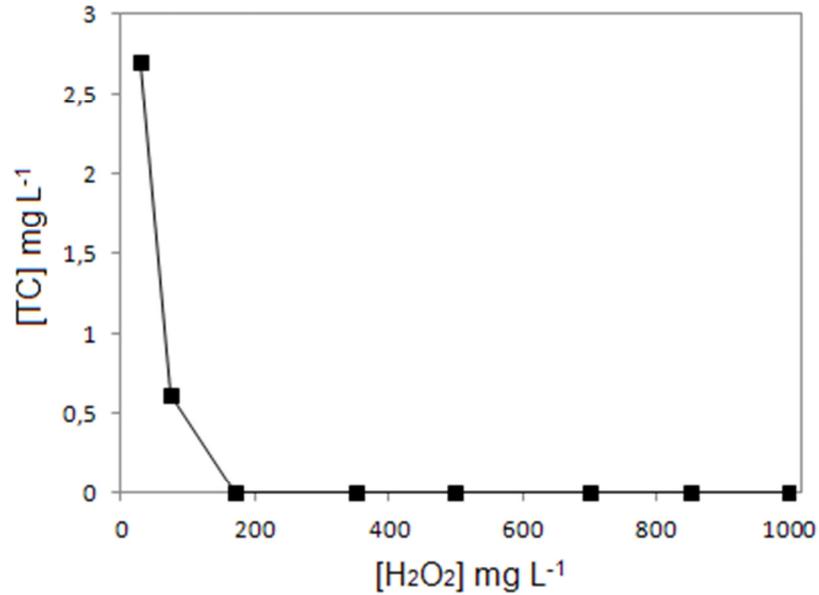
**Figura 4.8** Mudança da [TC] em função da variação da concentração de ZnO.

Conforme a figura acima, utilizando a concentração de 2,0 g L<sup>-1</sup> de ZnO é possível ter total degradação do fármaco após 60 minutos. Em concentrações de ZnO inferiores a 2,0, o processo perde eficiência pois a geração dos elétrons-lacunas não são suficiente para a degradação da TC.

#### 4.4.3 Efeito do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

O efeito da concentração de peróxido de hidrogênio foi realizado fixando o pH em 6 e a concentração de ZnO em 2,0 g L<sup>-1</sup>. A concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> variou entre 100 e 1000 mg L<sup>-1</sup>. O tempo de reação foi de 60 minutos.

Para obter um resultado ótimo, é necessário que a concentração de peróxido de hidrogênio esteja acima de 170 mg L<sup>-1</sup>.

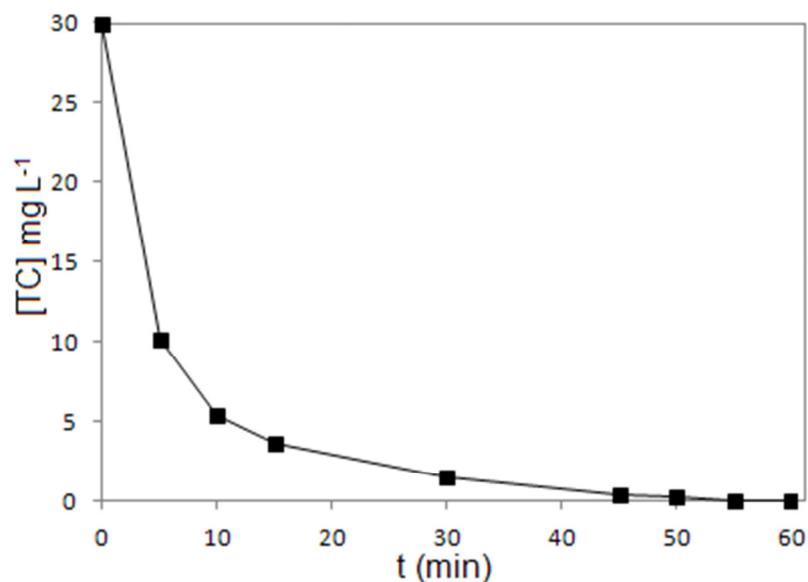


**Figura 4.9** Mudança da [TC] em função da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Desta forma, após o ajuste as condições ótimas operacionais do fotoreator são: 2,0 g L<sup>-1</sup> de ZnO, 175 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em pH 6, é possível obter a degradação total da TC.

#### 4.5 Cinética da reação

A Figura 4.10 apresenta a cinética da degradação fotocatalítica da TC utilizando os valores ótimos para os POR.

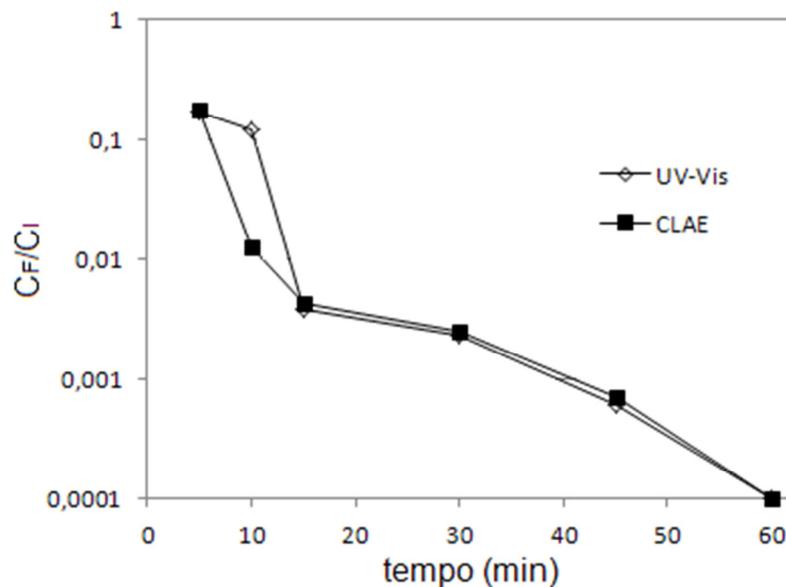


**Figura 4.10** Cinética da reação utilizando os valores ótimos para os POR

Na Figura 4.10 é possível observar que após 55 min. a TC já havia sido totalmente degradada resultando em melhor eficiência que, BAUTITZ e NOGUEIRA (2007) obtiveram degradação da TC superior a 95% no intervalo de 60 min., aplicando o processo foto-Fenton. A fotocatalise heterogênea utilizando óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), foi estudada por ADDAMO *et al.* (2004) onde alcançaram a degradação total do fármaco em 300 min., tempo superior ao que a fotocatalise com ZnO precisa para alcançar o mesmo resultado.

#### 4.6 Análises por CLAE

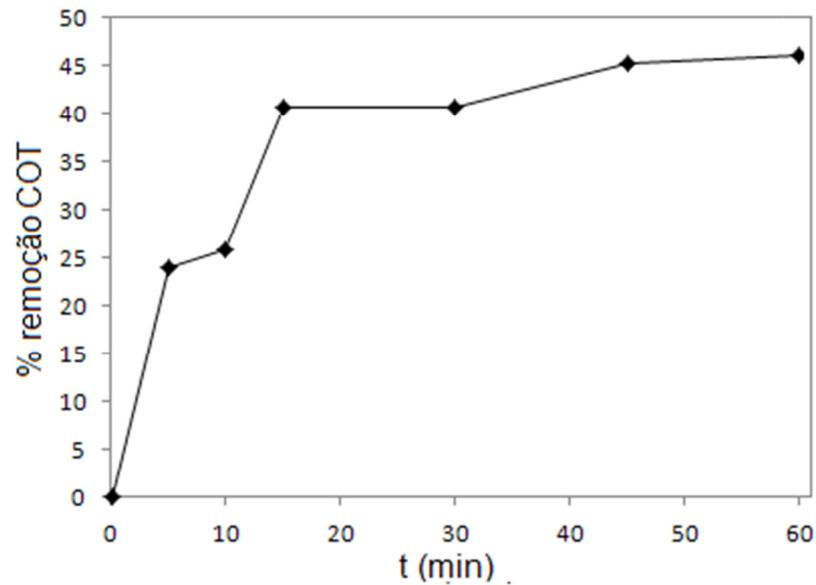
Foram realizadas análises por CLAE a fim de dar maior credibilidade aos resultados obtidos por espectrofotometria UV-Vis. A cinética da degradação nas condições ótimas ( $\text{pH } 6$ ;  $[\text{ZnO}] 2,4 \text{ g L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2 175 \text{ mg L}^{-1}$ ) por análises espectrofotométricas e por CLAE são apresentados na Figura 4.11.



**Figura 4.11** Cinética da degradação por CLAE e espectrofotometria UV-Vis.

#### 4.7 Análises de COT e atividade antimicrobiana

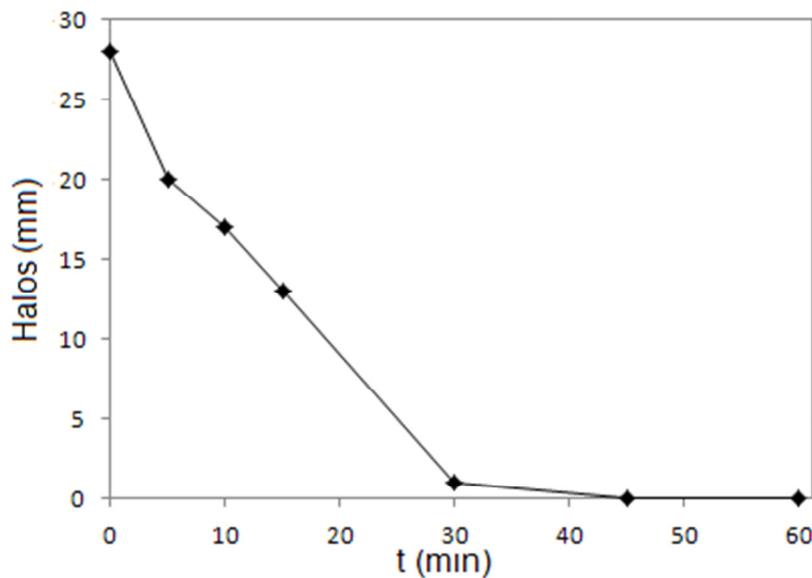
As análises de COT foram realizadas com o intuito de verificar a formação de intermediários e a mineralização da TC e os resultados são apresentados na Figura 4.12.



**Figura 4.12** % de Redução do COT pelo tempo.

A concentração do COT foi de  $27,74 \text{ mg L}^{-1}$  na solução inicial para  $14,98 \text{ mg L}^{-1}$  após os 60 minutos de degradação indicando que 46% do COT foi mineralizado e 54% continua na forma de intermediários da reação.

Assim como em substâncias tóxicas, a medida da toxicidade é de suma importância, no caso de antibióticos, a atividade antibacteriana dos produtos de oxidação, é indispensável. Os resultados da análise da atividade antibacteriana são mostrados na Figura 4.13.



**Figura 4.13** Tamanho dos halos de inibição.

Na Figura 4.13 é possível observar que após 45 minutos de reação a atividade antibacteriana da solução é nula. Embora apenas 46% do COT tenha sido mineralizado, o restante não oferece riscos biológicos aos ecossistemas.

A fotocatalise heterogênea utilizando ZnO em suspensão como catalisador mostrou-se eficaz para a degradação da TC, pois o fármaco pode ser degradado pelos radicais hidroxila gerados através da água adsorvida na superfície do catalisador ou pela formação de elétrons-buraco após a fotativação do mesmo. Devido aos bons resultados obtidos com a degradação da TC, torna-se válido testar a fotocatalise heterogênea com outras moléculas de fármacos.

## 5. CONCLUSÕES

Considerando os objetivos propostos inicialmente neste trabalho e o resultados obtidos, foi possível apresentar as seguintes conclusões:

O PEC 3<sup>3</sup> e as análises estatísticas aplicadas nos dados experimentais permitiram encontrar as condições ótimas das variáveis do processo fotocatalítico.

A concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não apresentou significância dentro da faixa estudada no planejamento (600 – 1800 mg L<sup>-1</sup>), sendo necessário um estudo em concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> menores conforme mostraram os resultados dos experimentos na verificação da influência dos POR.

Após a verificação da influência de cada POR foi possível chegar na condições ótimas operacionais para o meio reacional que são: pH inicial 6,0, [ZnO] 2,0 g L<sup>-1</sup> e [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] 175 mg L<sup>-1</sup>. Nestas condições a TC foi removida totalmente em 60 minutos.

As concentrações da TC nas degradações analisadas por CLAE apresentaram resultados muito próximos aos padrões validando os resultados obtidos por espectrofotometria UV-Vis.

Mesmo que apenas 46% do COT tenha sido convertido em CO<sub>2</sub>, o COT restante não formou compostos intermediários que apresentam riscos biológicos aos ecossistemas aquáticos de acordo com a verificação da atividade antibacteriana. Assim, o ZnO pode ser utilizado com eficácia na fotocatalise heterogênea para degradação da TC.

## 6. REFERÊNCIAS

- ABIQUIFI, Associação Brasileira da Indústria Farmoquímica e de Insumos Farmacêuticos, [www.abiquifi.org.br](http://www.abiquifi.org.br), 2013.
- ADDAMO, M.; DI PAOLA, A.; AUGUGLIANO, V.; GARCÍA-LÓPEZ, E.; LODDO, V.; MARCI, G.; PALMISANO, L. **Removal of drugs in aqueous systems by photoassisted degradation.** *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 35, p. 765-774, 2004.
- AERS, Tetracycline adverse events reported to the FDA over time. <<http://www.drugcite.com/?q=TETRACYCLINE&s=&a=>>, acessado em 12 de julho de 2013.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. **Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery.** *Catalysis Today*, v. 53, p. 51-59, 1999.
- ANDREOZZI, R.; MAROTTA, R.; PAXÉUS, N. **Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment.** *Chemosphere*, v. 50, p. 1319-1330, 2003.
- ANVISA, **Farmacopeia Brasileira**, Agência Brasileira de Vigilância Sanitária, 5ª Ed., p. 546, v. 1, Brasília-DF, Brasil, 2010.
- BARROS NETO, B, SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria.* Campinas: UNICAMP, 2007.
- BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P.; **Degradation of tetracycline by photo-Fenton process-solar irradiation and matrix effects** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 187, p. 33-39, 2007.
- BORBA, F. H.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MANENTI, D. R.; BERGAMASCO, R.; MORA, N. D. **Toxicity assessment of tannery effluent treated by an optimized photo-Fenton process.** *Environmental Technology*, v. 315, p. 1-25, 2012
- BRINZILA, C. I.; PACHECO M. J.; CIRÍACO, L.; CIOBANU, R. C.; LOPES, A. **Electrodegradation of tetracycline on BDD anode.** *Chemical Engineering Journal*, v. 209, p. 54-61, 2012.
- BUTH, D. F. (2009). **Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando TiO<sub>2</sub> suportado.** Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Dissertação (Mestrado).
- CALAMARI, D.; ZUCCATO, E.; CASTIGLIONI, S.; BAGNATI, R.; FANELLI, R. **Strategic Survey of Therapeutic Drugs in the Rivers Po and Lambro in**

- Northern Italy.** *Environmental Science & Technology*, v 37, p. 1241-1248, 2003.
- CASTIGLIONI, S.; BAGNATI, R.; FANELLI, R.; POMATI, F.; CALAMARI, D.; ZUCATO, E. **Removal of Pharmaceuticals in Sewage Treatment Plants in Italy.** *Environmental Science & Technology*, v. 40, p. 357-363, 2006.
- CHANG, H. T.; WU, N. M.; ZHU, F. **A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin-film TiO<sub>2</sub> catalyst.** *Water Research*, v. 34, n. 2, p. 407-416, 2000.
- CHATZITAKIS A.; BERBERIDOU, C.; PASPALTSIS, I.; KYRIAKOU, G.; SKLAVIADS, T.; POULIOS, I. **Photocatalytic degradation and drug activity reduction of Chloramphenicol.** *Water Research*, v. 42, p. 386-394, 2008
- DEZZOTTI, M. **Técnicas de controle ambiental de afluentes líquidos**, apostila: PEQ/COPPE/UFRJ, 2003.
- DI PAOLA, A.; ADDAMO, M.; AUGUGLIANO, V.; GARCÍA-LÓPEZ, E.; LODDO, V.; MARCI, G.; PALMISANO, L. **Photolytic and TiO<sub>2</sub>-assisted photodegradation of aqueous solutions of tetracycline.** *Frenesius Environmental Bulletin*, v. 13 (11), 1275-1280, 2004.
- DOMÈNECH, X., JARDIM, W. F., LITTER, M. I. **Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes.** In: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea, cap. 1, Rede CYTED, La Plata, 2001.
- DURAN N.; MORAIS, S. G.; FREIRE, R. S. **Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes.** *Chemosphere*, v. 40, p. 369-373, 2001.
- FERREIRA, S. L. C.; SANTOS, W.N.L.; QUINTELLA, C. M.; BARROS NETO, B.; BOSQUE-SENDRA, J. M. Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry – review. *Talanta*, 63, p. 1061-1067, 2004.
- FERREIRA, I. V. L. **Fotocatálise heterogênea com TiO<sub>2</sub> aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário.** Tese de Doutorado – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- GÁLVEZ, J. B.; RODRÍGUEZ, S.M.; GASCA, C. A. E.; BANDALA, E. R.; GELOVER, S.; LEAL, T. **Purificación de aguas por fotocatalisis heterogênea: estado del arte.** In: CYTED. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea, 2001.
- GARRISON, A. W.; POPE, J. D.; ALLEN, F. R. **Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water;** Keith, C. H., ed.; Ann Arbor Science Publishers: Ann Arbor, Cap. 30, 1976.

- GOLET, E. M.; ALDER, A. C.; HARTMANN, A.; TERNES, T. A.; GIGER, W. **Trace determination of fluoroquinolone antibacterial agents in urban wastewater by solid-phase extraction and liquid chromatography with fluorescence detection.** *Analytical Chemistry*, v. 73 (15), p. 3632-3638, 2001.
- GÓMEZ-PACHECO, C V.; SÁNCHEZ-PÓLO, M.; RIVERA-UTRILLA, J.; LÓPEZ-PEÑALVER, J. J. **Tetracycline removal from waters by integrated technologies based on ozonation and biodegradation.** *Chemical Engineering Journal*, v. 178, p. 115-121, 2011.
- GÓMEZ-PACHECO, C V.; SÁNCHEZ-PÓLO, M.; RIVERA-UTRILLA, J.; LÓPEZ-PEÑALVER, J. J. **Tetracycline degradation in aqueous phase by ultraviolet radiation.** *Chemical Engineering Journal*, v. 187, p. 89-95, 2012.
- HERRMANN, J. M. **Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants.** *Catalysis Today*, v. 53, p 115-129, 1999.
- HERRMANN, J. M. **Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications.** *Topics in Catalysis*, v. 34, p. 49-65, 2005.
- HOFFMANN, M.; MARTINS, S.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. **Environmental applications of semiconductor photocatalysis.** *Chemical Reviews*, v. 95 (1), p. 69-96, 1995.
- HOFSTADLER, K.; BAUER, R.; NOVALIC, S.; HELSLER, G. **New reactor design photocatalytic wastewater treatment with TiO<sub>2</sub> immobilized on fused-silica glass fibers: photomineralization of 4-chlorophenol.** *Environmental Science & Technology*, v. 28.(4), p. 670-674, 1994.
- HOU, L.; ZHANG, H.; XUE, X. **Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by magnetite catalyst for the degradation of tetracycline in water.** *Separation and Purification Technology*, v. 84, p. 147-152, 2012.
- HUANG J. H.; LIU C. P., **Effect of annealing treatments on the microstructure of (Zr<sub>0.8</sub>Sn<sub>0.2</sub>)TiO<sub>4</sub> thin films sputtered on silicon.** *Thin Solid Films*, v. 498, p. 271-276, 2004.
- KAHN, M. H.; BAE, H.; JUNG, J-Y. **Tetracycline degradation by ozonation in the aqueous phase: proposed degradation intermediates and pathway.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 181, p. 659-665, 2010.
- KAJITVICHYANUKUL, P.; LU, M.; JAMROENSAN, A. **Formaldehyde degradation in the presence of methanol by photo-Fenton process.** *Journal of Environmental Management*, v. 86, p. 545-553, 2008.

- KANIOU, S.; PITARAKIS, K.; BARLAGIANI, I.; POULIOS, I. **Photocatalytic oxidation of sulfamethazine**. *Chemosphere*, v. 60, p. 372-380, 2005.
- KHURI, A. I., MUKHOPADHYAY, S. *Response surface methodology*, Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics 2, p. 128 - 149. doi:10.1002/wics.73, 2010.
- KOLPIN, D. W.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; THURMAN, E. M.; ZAUGG, S. D.; BARBAR, L. B.; BUXTON, H. T. **Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U. S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance**. *Environmental Science & Technology*, v. 36, p.1202-1211, 2002.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURAN, N. **Novas tendências para o tratamento de Efluentes têxteis**. *Química Nova*, v. 25 (1), p. 78-82, 2002.
- KURT, U.; APAYDIN, O. M.; GONULLU, M. T. **Reduction of COD in wastewater from an organized tannery industrial region by Electro-fenton process**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 143, p. 33-40, 2007.
- LEGRINI O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. **Photochemical Processes for Water Treatment** *Chemosphere*, v. 93, p. 671-698, 1993.
- MAZZARINO, I., PICCININI, P. **Photocatalytic oxidation of organic acids in aqueous media by a supported catalyst**, *Chemical Engineering Science*, v. 54, p. 3107-3111, 1999.
- MELO S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. **Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados**. *Quim. Nova*, v. 32 (1), p. 188-197, 2009.
- MILLS, A.; DAVIES, R. H.; WORSLEY, D. **Water purification by semiconductor photocatalysis**. *Chemicals Society Reviews*, v. 23, p. 417-425, 1993.
- MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; MANENTI, D. R.; BORBA, F.H.; PALÁCIO, S.M.; COLOMBO, A. Performance evaluation of a photo-Fenton process applied to pollutant removal from textile effluents in a batch system. *Journal of Environmental Management*, v. 104, p. 1 – 8, 2012.
- MOLINARI, R.; PIRILLO, F.; LODDO, V.; PALMISANO, L. **Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline TiO<sub>2</sub> and a nanofiltration membrane reactor**. *Catalysis Today*, v. 118, p. 205-213, 2006.
- MUKHERJEE, P. S.; RAY, A. K. **Major challenges in the design of a large-scale photocatalytic reactor for water treatment**. *Chemical Engineering and Technology*, v. 22, p. 253-260, 1999.

- MYERS, R.H., MONTGOMERY, D.C. *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*, 1 ed. John Wiley & Sons, New York, 2002
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A **fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental**. *Química Nova*, v. 21, p. 69-72, 1998.
- NÚÑEZ L.; GARCIA-HORTAL J. A.; TORRADES F. **Study of kinetic parameters related to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes**. *Dyes and Pigments*, v. 75, p. 647-652, 2007.
- OCAMPO-PÉREZ, R.; RIVERA-UTRILLA, J.; GÓMEZ-PACHECO, C. V.; SÁNCHEZ-PÓLO, M.; LÓPEZ-PEÑALVER, J. J. **Kinetic study of tetracycline adsorption on sludge-derived adsorbents in aqueous phase**. *Chemical Engineering Journal*, v. 213, p. 88-96, 2012.
- OLLIS, D. F. SERPONE, N.; PELIZZETTI, E. **Photocatalyzed destruction of water contaminants**. *Environmental Science and Technology*, v. 25 (9), p. 1522-1529, 1991.
- O'SHEA, K. E.; PERNAS, E.; SAIERS, J. **The influence of mineralization products on the coagulation of TiO<sub>2</sub> photocatalyst**. *Langmuir*. v. 5 (6), p. 2071-2076, 1999.
- PACHECO, J. R. **Estudo de certas potencialidades de processos oxidativos avançados para o tratamento de percolado de aterro sanitário**. Curitiba, Universidade Federal do Paraná (2004), Dissertação (Mestrado).
- PALÁCIO, S. M.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; MANENTI, D. R.; OLIVEIRA, C. C.; GARCIA, J. C. **Optimised photocatalytic degradation of a mixture of azo dyes using a TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV process**. *Water Science & Technology*. v. 65, p. 1393-1398, 2012
- PALOMINOS, R. A.; MONDACA, M. A.; GIRALDO, A.; PEÑUELA, G.; PÉREZ-MOYA, M.; MANSILLA, H. D. **Photocatalytic oxidation of the antibiotic tetracycline on TiO<sub>2</sub> and ZnO suspensions**. *Catalysis Today*. v. 144, p. 100-105, 2009.
- PAREEK, V.; BOYJOO, Y.; ANG, M. **Light intensity distribution in multi-lamp reactors**, *Chemical Engineering Science*, v. 93, p. 11-21, 2013.
- PARK, J. H.; CHO, I. H.; CHANG, S. W. **Comparasion of Fenton and photo-Fenton processes for livestock wasterwater treatment**. *Journal of Environmental Science and Health*, P. 109-120, 2006.
- PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. **Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review**. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 47, p. 219-256, 2004.

- POLEZI, M. (2003) **Aplicação de processos oxidativos avançados (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) no efluente de uma ETE para fins de reuso**. Universidade de Campinas – SP. Dissertação (Mestrado).
- PRIMO, O.; RIVEIRO, M. J.; ORTIZ, I. **Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates**. *Journal of Hazardous Materials*. v.153, p. 834-842, 2008.
- REYES, c.; FERNÁNDEZ, J.; FREER, J.; MONDACA, M. A.; ZAROR, C.; MALATO, S.; MANSILLA, H. D. **Degradation and inactivation of tetracycline by TiO<sub>2</sub> photocatalysis**. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 184, p. 141-146, 2006.
- SAWAGE G.; BRANDI, R. J.; BAHNEMANN, D.; CASSANO, A. E. **Photocatalytic reactors for treating water pollution with solar illumination. I: A simplified analysis for batch reactors**. *Chemical Engineering Science*, v. 58, p. 2587-2599, 2003.
- SERPONE, N.; EMELINE, A. V.; **Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis**. *International Journal of Photoenergy*, v. 4, p. 91-131, 2002.
- STACKELBERG, P. E.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; ZAUGG, S. D.; HENDERSON, A. K.; REISSMAN, D. B. **Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-watertreatment plant** *Science Total Environmental*. v. 329, 99-113, 2004.
- TROVÓ, A. G.; MELO, S. A. S.; NOGUEIRA, R. F. P. **Photodegradation of the pharmaceuticals amoxicillin, bezafibrate and paracetamol by the photo-Fenton process: Application to sewage treatment plant effluent**. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 198, p. 215-220, 2008.
- TSENG, J. H.; HUANG, C. P. **Mechanistic aspects of the photocatalytic oxidation of phenol in aqueous solutions**. *ACS Symposium series*, v. 422, p. 12-39, 1990.
- VANDEVIVERE, P.C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. **Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies**. *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, v.72, p.289-302, 1998.
- VOGNA, D.; MAROTTA, R.; ANDREOZZI, R.; NAPOLITANO, A.; D'ISCHIA, M.; **Kinetic and chemical assessment of the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment of antiepileptic drug carbamazepine**. *Chemosphere*, v. 54, p. 497-505, 2004.

- WENHUA, L.; HONG, L.; SÃO'AN, C.; JIANQING, Z.; CHUNAN, C. **Knetics of photocatalytic degradation of aniline in water over TiO<sub>2</sub> supported on porous nickel.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 131, p. 125-132, 2000.
- WISZNIOWSKI, J.; ROBERT, D.; SURMACZ-GORSKA, J.; MIKSCH, K.; MALATO, S.; WEBER, J. V. **Solar photocatalytic degradation of humic acids as a model of organic compounds of landfill leachate in pilot-plant experiments: influence of inorganic salts,** *Applied Catalysis, B*, v. 53, p. 127-137, 2004.
- XU, X-R.; LI, X-Y. **Sorption and desorption of antibiotic tetracycline on marine sediments.** *Chemosphere*, v. 78, p. 430-436, 2010
- YAHIAOUI, I.; AISSANI-BENISSAD, F.; FOURCADE, F.; AMRANE, A. **Removal of tetracycline hydrochloride from water based on direct anodic oxidation (Pb/PbO<sub>2</sub> electrode) coupled to activated sludge culture.** *Chemical Engineering Journal*, v. 221, p. 418–425, 2013.