



Estado do Paraná

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

# **Degradação do antibiótico Metronidazol por Processos Oxidativos Avançados**

**SCHIRLEI DIANA KLEINUBING SILVA**

Toledo – Paraná – Brasil

2016



Estado do Paraná

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

**Degradação do antibiótico Metronidazol por Processos Oxidativos  
Avançados**

**Schirlei Diana Kleinubing Silva**

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

Orientador: Prof. Dr. Mauricio Ferreira da Rosa

Co-orientador: Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti

JUNHO/2016

Toledo – PR

**Ficha Catalográfica:** Mariana Senhorini Caron - CRB9-1462

S586d Silva, Schirlei Diana Kleinubing

Degradação do antibiótico metronidazol por processos oxidativos avançados /

Schirlei Diana Kleinubing Silva – Toledo, PR: UNIOESTE, 2016.

49 p.

Orientador: Prof. Dr. Mauricio Ferreira da Rosa

Co-orientador: Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Bibliografia

1. Medicamentos - análise 2. Antibióticos - testes. 3. Farmacologia. I. Título.

CDD 21.ed. 615.1

FOLHA DE APROVAÇÃO

**SCHIRLEI DIANA KLEINUBING SILVA**

“Degradação do antibiótico metronidazol por processos oxidativos avançados”

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

COMISSÃO EXAMINADORA

---

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

---

Prof. Dr. Salah Din Mahmud Hasan  
Universidade Estadual do Oeste do Paraná

---

Prof. Dr. Valderi Pacheco dos Santos  
Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Aprovada em: 27 de junho de 2016.

Local de defesa: Auditório do GERPEL – UNIOESTE/*campus* de Toledo.

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	11
<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	20
1. Reagentes .....	20
2. Métodos analíticos .....	20
3. Reator fotoquímico .....	20
4. Preparo da amostra .....	21
4.1. Fotodegradação utilizando luz UV e pH .....	22
4.2. Fotodegradação utilizando H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , luz UV e pH .....	22
4.3. Fotodegradação utilizando TiO <sub>2</sub> , luz UV, pH e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	22
4.4. Fotodegradação utilizando ZnO, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , luz UV e pH .....	24
5. Avaliação da toxicidade utilizando <i>Artemia salina</i> .....	24
5.1. Incubação .....	24
5.2. Exposição .....	25
5.3. Contagem .....	25
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	25
1. Fotólise utilizando luz UV e influência do pH .....	25
2. Fotólise utilizando H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e luz UV, influência do pH .....	27
3. Fotocatálise utilizando TiO <sub>2</sub> e luz UV, influência do pH .....	29
3.1. Efeito da concentração de TiO <sub>2</sub> .....	29
3.2. Efeito do pH .....	31
4. Fotocatálise utilizando TiO <sub>2</sub> e luz UV, em presença de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e a influência do pH .....	31
5. Fotocatálise utilizando ZnO e luz UV, influência do pH .....	35
5.1. Efeito da concentração de ZnO .....	35
5.2. Efeito do pH .....	36
6. Fotocatálise utilizando ZnO e luz UV, em presença de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e a influência do pH .....	37
7. Comparação entre os processos de fotocatalise na degradação do MNZ .....	43
8. Avaliação da toxicidade utilizando <i>Artemia salina</i> .....	44
<b>CONCLUSÃO</b> .....	45

<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>45</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>46</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Vias de exposição de fármacos no ambiente .....	12
<b>Figura 2.</b> Esquema do foto-reator utilizado para as irradiações. A) Lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W; B) Béquer com a solução aquosa do fármaco; C) Parede interna do reator; D) Agitador magnético .....	21
<b>Figura 3.</b> Ajustes lineares dos pontos do gráfico de $\ln(A_0/A)$ vs tempo para as amostras com diferentes valores de pH.....	26
<b>Figura 4.</b> Superfície de resposta de porcentagem de redução da absorvância para as variáveis pH e concentração de $H_2O_2$ .....	29
<b>Figura 5.</b> Ajustes lineares de $\ln(A_0/A)$ vs tempo para duas concentrações de $TiO_2$ , em pH 10 .....	30
<b>Figura 6.</b> Valores previstos para o processo de fotodegradação em função dos valores observados para a redução da absorvância .....	33
<b>Figura 7.</b> Superfície de resposta mantendo-se fixa no ponto central ( $75\text{ mg L}^{-1}$ ) a variável $TiO_2$ .....	35
<b>Figura 8.</b> Ajustes lineares dos pontos do gráfico de $\ln(A_0/A)$ vs tempo para diferentes valores de pH .....	36
<b>Figura 9.</b> Ajustes lineares dos pontos do gráfico de $\ln(A_0/A)$ vs tempo (minutos) para todos os 11 experimentos do planejamento fatorial $2^3$ , usando o catalisador ZnO e o $H_2O_2$ .....	38
<b>Figura 10.</b> Valores previstos para o processo de fotodegradação com ZnO em função dos valores observados para a redução da absorvância .....	40
<b>Figura 11.</b> Gráfico de Pareto para o planejamento fatorial $2^3$ , usando o catalisador ZnO e o $H_2O_2$ .....	41
<b>Figura 12.</b> Superfície de resposta mantendo-se fixa no ponto central ( $75\text{ mg L}^{-1}$ ) a variável ZnO .....	43

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Propriedades físico-químicas do MNZ .....	13
<b>Tabela 2.</b> Níveis das variáveis (TiO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e pH) utilizadas no planejamento experimental .....	23
<b>Tabela 3.</b> Níveis de variações de concentração dos reagentes (TiO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) e pH .....	23
<b>Tabela 4.</b> Níveis das variáveis (ZnO, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e pH) utilizadas no planejamento experimental .....	24
<b>Tabela 5.</b> Valores de percentual de redução da banda, constantes cinéticas e R <sup>2</sup> para os experimentos de fotólise utilizando luz UV e a influência do pH, após 60 minutos de irradiação .....	27
<b>Tabela 6.</b> Valores de percentual de redução da absorvância, constantes cinéticas e R <sup>2</sup> para os experimentos de fotólise utilizando H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , luz UV e a influência do pH, após 60 minutos de irradiação .....	28
<b>Tabela 7.</b> Valores de porcentagem de redução da absorvância após 60 minutos de irradiação, <i>k</i> e R <sup>2</sup> , para o catalisador TiO <sub>2</sub> .....	30
<b>Tabela 8.</b> Matriz de planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> com resultado de porcentagem de redução da absorvância em função do pH da solução, concentração de peróxido de hidrogênio e concentração de dióxido de titânio .....	32
<b>Tabela 9.</b> Efeitos e coeficientes das variáveis principais e das interações do processo de fotodegradação com irradiação artificial para redução da absorvância .....	34
<b>Tabela 10.</b> Análise de variância do modelo previsto para o processo de fotodegradação na redução da absorvância .....	34
<b>Tabela 11.</b> Valores de percentual de redução da absorvância, <i>k</i> e R <sup>2</sup> para o catalisador ZnO, após 60 minutos de irradiação .....	36
<b>Tabela 12.</b> Matriz do planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> com resultado de porcentagem de redução da absorvância, após 60 minutos de irradiação, em função do pH da solução, concentração de peróxido de hidrogênio e concentração de óxido de zinco .....	38

<b>Tabela 13.</b> Valores de percentual de redução da absorvância, constantes cinéticas e $R^2$ para os experimentos de fotodegradação com diferentes concentrações de ZnO e em diferentes valores de pH, após 60 minutos de irradiação .....	39
<b>Tabela 14.</b> Efeitos e coeficientes das variáveis principais e das interações do processo de fotodegradação para redução da absorvância .....	40
<b>Tabela 15.</b> Análise de variância do modelo previsto para o processo de fotodegradação na redução da absorvância .....	42
<b>Tabela 16.</b> Percentagem de redução da absorvância, após 60 minutos de irradiação, para o MNZ em pH 10 .....	43
<b>Tabela 17.</b> Percentagem de mortalidade nos ensaios ecotoxicológicos .....	44

## RESUMO

SILVA, S. D. K.. Degradação do antibiótico Metronidazol por Processos Oxidativos Avançados. 27 de junho de 2016. 47 páginas. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, 27 de junho de 2016.

A fotodegradação empregando luz ultravioleta do antibiótico metronidazol (MNZ) em solução aquosa foi investigada na presença de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e dos catalisadores: dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) e óxido de zinco (ZnO). Os ensaios de fotocatalise na presença de  $H_2O_2$  foram realizados em diferentes valores de pH 4, 7 e 10. Nos experimentos de fotocatalise heterogênea, um planejamento experimental  $2^3$  foi realizado para avaliar a influência das variáveis pH, concentração de  $H_2O_2$  e concentração dos catalisadores na fotodegradação do fármaco que foi monitorada por espectrofotometria na região do UV-VIS. O modelo cinético de pseudoprimeira ordem descreveu apropriadamente o comportamento da fotodegradação do fármaco. Nos resultados de fotocatalise na presença de peróxido de hidrogênio, a maior taxa de degradação obtida foi de 8,66% em pH 4. As análises estatísticas dos resultados mostraram que nos experimentos de fotocatalise heterogênea com  $TiO_2$  apenas a interação pH/ $H_2O_2$  não teve efeito significativo. A maior taxa de degradação do MNZ foi de 72,1% quando empregou-se o catalisador  $TiO_2$  na concentração de  $100\text{ mg L}^{-1}$  e o  $H_2O_2$  na concentração de  $1000\text{ mg L}^{-1}$ , em pH 10. Na fotocatalise heterogênea com ZnO as interações pH/ $H_2O_2$  e  $H_2O_2$ /ZnO não tiveram efeitos significativos. A maior taxa de degradação do MNZ utilizando o catalisador ZnO, foi de 59,58%, nas mesmas condições utilizadas para o catalisador  $TiO_2$ .

### Palavras-chaves

Contaminantes emergentes; fármacos; metronidazol; fotodegradação.

## ABSTRACT

SILVA, S. D. K.. Degradation of metronidazole antibiotic by Advanced Oxidation Processes. 27 de june de 2016. 47 pages. Dissertation (Master's Degree Program in Environmental Sciences) – Western Paraná State University, Toledo, June 27, 2016.

The photodegradation of antibiotic metronidazole (MNZ) in aqueous solution using ultraviolet light, was investigated in the presence of hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) and catalysts: titanium dioxide ( $TiO_2$ ) and zinc oxide (ZnO). The photocatalytic tests in the presence of ( $H_2O_2$ ) were carried out at different pH values 4, 7 and 10. In the photocatalysis heterogeneous experiments, an experimental design  $2^3$  was performed to evaluate the influence of variables: pH, hydrogen peroxide concentration and concentration of catalyst in the fotodegradation of drug wich was monitored by spectrophotometry in the UV-VIS region. The kinetic model of first order described well the behavior of degradation of drug. In photocatalysis results in the presence of hydrogen peroxide, the maximum degradation rate was 8.66% at pH 4. Statistical analysis showed that the photocatalysis experiments with heterogeneous titanium dioxide only the variable interaction of pH/ $H_2O_2$  had no a significant effect. The maximum degradation rate was 72.1% to MNZ when employed in the  $TiO_2$  catalyst concentration of  $100\text{ mg L}^{-1}$  and  $H_2O_2$  at  $1000\text{ mg L}^{-1}$  at pH 10. In heterogeneous photocatalysis with zinc oxide, the variables interactions pH/  $H_2O_2$  and  $H_2O_2$  / ZnO have no significant effects. Higher rate of degradation of MNZ using ZnO as catalyzer was 59.58%, the same conditions used with  $TiO_2$  catalyst.

### Keywords

Emerging contaminants; drugs; metronidazole; photodegradation.

## INTRODUÇÃO

Grande quantidade de medicamentos são produzidos anualmente e utilizados na medicina humana e veterinária, representando um fator de grande preocupação em contaminação ambiental. Os riscos associados a estes resíduos dependerão da atividade biológica e da reatividade química apresentada por seus constituintes.

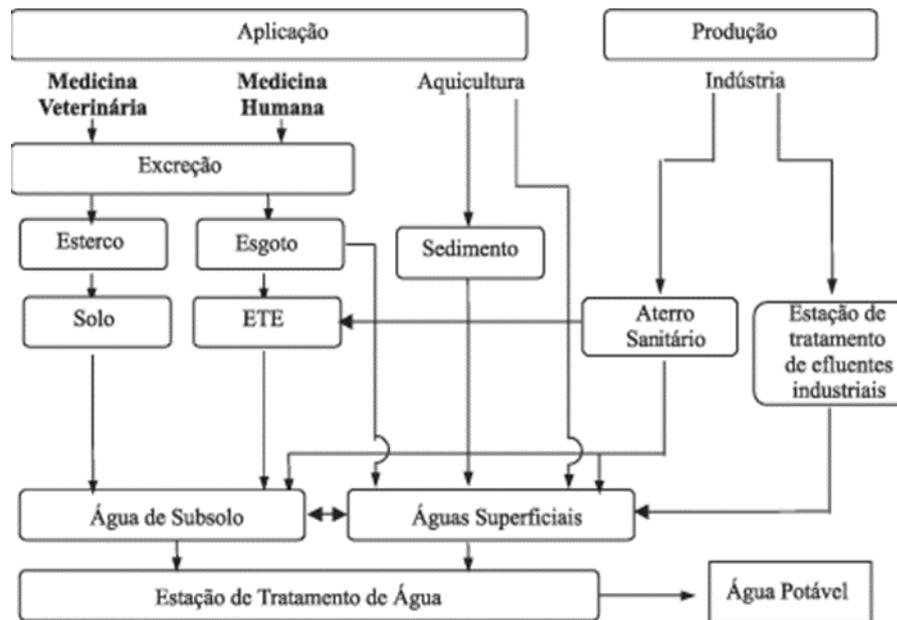
Um ponto importante acerca da exposição ambiental por resíduos de medicamentos, é que estes são desenvolvidos para que tenham ótima estabilidade ou meia-vida prolongada. Este fato, aliado às propriedades físico-químicas, conferem a este grupo de compostos químicos elevada tendência a bioacumulação. Segundo Sorensen e colaboradores (2009), 30% dos fármacos são lipofílicos, sedimentando-se em ambientes aquáticos ou transferindo-se para a fase biótica.

Estudos revelam que as classes de medicamentos mais impactantes são os antibióticos, os hormônios e os antidepressivos. Entre os antibióticos, 76,6% apresentam inerente risco ambiental (Bound *et al.*, 2005).

Os antibióticos podem causar mudanças irreversíveis, a longo prazo, no genoma de microrganismos, tornando-os resistentes a estas substâncias, mesmo em baixas concentrações. Efeitos adversos no sistema reprodutivo de seres humanos e animais, além de efeitos carcinogênicos e mutagênicos, também têm sido relatados (Díaz-Cruz *et al.*, 2003; Boxall, 2004; Reis Filho *et al.*, 2006; Bila & Dezotti, 2003).

Estes compostos são continuamente descartados no ambiente sob a forma não metabolizada ou de metabólitos, por meio de diversas vias de contaminação representadas na Figura 1.

Os antibióticos utilizados na medicina humana são introduzidos no ambiente através da excreção pela urina e fezes e levados ao sistema de esgoto, chegando às Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs), onde são submetidos aos processos convencionais de tratamento. Contudo, esses processos, geralmente baseados na degradação biológica, não são eficientes para completa remoção de fármacos residuais, em decorrência de suas complexas estruturas químicas nem sempre passíveis de biodegradação, levando à contaminação de águas superficiais (Melo *et al.*, 2009).



**Figura 1.** Vias de exposição de fármacos no ambiente (Bila & Dezotti, 2003)

A utilização de esterco animal contaminado com resíduos de medicamentos, para fertilização de solos agrícolas, representa uma importante via de contaminação ambiental, visto que há possibilidade de lixiviação e contaminação de águas profundas e do próprio solo (Halling-Sorensen *et al.*, 1998).

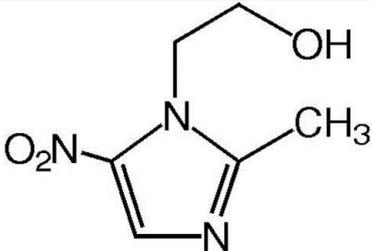
Resíduos de antibióticos têm sido detectados em níveis elevados em efluentes hospitalares ( $0,003 - 101 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e efluentes de indústrias farmacêuticas ( $0,026 - 43900 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Os efluentes de ETEs normalmente também contém elevadas concentrações de antibióticos ( $0,002 - 64 \mu\text{g L}^{-1}$ ), comprovando a ineficiência dos processos de tratamento normalmente utilizados (Kummerer, 2009).

Entre os antibióticos, merece destaque o composto Metronidazol, detectado em águas residuais de efluentes hospitalares na faixa de  $0,1$  a  $90,2 \mu\text{g L}^{-1}$  (Lindeberg *et al.*, 2004), em águas superficiais (água de rio) na faixa de  $2$  a  $24 \text{ng L}^{-1}$  (Kasprzyk-Hordern *et al.*, 2008) e em águas subterrâneas, indicando que ele não é removido pelos processos convencionais de tratamento empregados nas ETEs, podendo comprometer o equilíbrio ambiental, bem como elevar o risco de desenvolvimento de bactérias resistentes a este composto no ambiente.

O metronidazol (MNZ), de nome químico 1-( $\beta$ -hidroxi-etil)-2-metil-5-nitroimidazol, pertence à classe dos nitroimidazóis, extensamente usado no tratamento de infecções causadas por bactérias anaeróbicas e protozoários, como a

*Giardia lamblia* e *Trichomonas vaginalis*. Sua estrutura química, bem como suas características físico-químicas, estão representadas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Propriedades físico-químicas do MNZ (Shemer *et al.*, 2006).

Características	Antibiótico MNZ
Estrutura molecular	
Fórmula molecular	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
Massa molecular (g mol <sup>-1</sup> )	171,2
Solubilidade em água (g L <sup>-1</sup> )	9,5
pK <sub>a</sub>	2,55

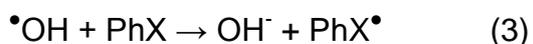
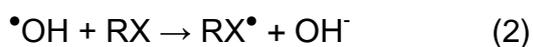
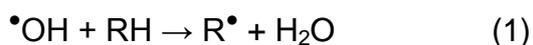
Este composto apresenta baixa biodegradabilidade e solubilidade em água (Shemer *et al.*, 2006) favorecendo seu acúmulo nos ambientes aquáticos. Estudos relatam efeitos mutagênicos deste antibiótico em bactérias, nas quais provocam alterações ao nível do DNA (Çava & Ergene-Gözükara, 2005), podendo exercer efeitos genotóxicos e carcinogênicos em outros organismos, tornando fundamental sua completa remoção dos efluentes aquáticos.

Neste sentido, métodos de tratamento mais eficientes, que visem diminuir a quantidade de antibióticos descartada diariamente no ambiente, minimizando o impacto causado, precisam ser avaliados.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido uma alternativa ou complemento aos processos convencionais de tratamento de efluentes, uma vez que os radicais hidroxila gerados possuem elevada reatividade e uma menor seletividade para remoção de poluentes recalcitrantes/refratários, mostrando-se bastante eficazes no processo de descontaminação ambiental (Dantas *et al.*, 2010). Outra vantagem é a eficiência na degradação das moléculas, que são destruídas ao invés de serem removidas para outra fase (Andreozzi *et al.*, 1999). Estes radicais são produzidos a partir de agentes oxidantes como o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), combinados ou não com catalisadores metálicos ou semicondutores e irradiação UV.

Com a utilização destes processos, espera-se que os compostos orgânicos sejam oxidados a espécies intermediárias menos tóxicas e mais biodegradáveis, ou até mineralizados a CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e sais inócuos (Dantas *et al.*, 2010).

Os contaminantes orgânicos (representados por RH, RX e PhX) podem ser oxidados pelo radical hidroxila de acordo com três mecanismos: abstração de hidrogênio, transferência eletrônica e adição eletrofílica, conforme as Equações 1-3, respectivamente:



A fotólise é a dissociação de substâncias químicas por efeito da luz natural ou artificial. A maioria dos compostos farmacêuticos apresenta em sua estrutura anéis aromáticos, heteroátomos ou grupos funcionais que os permitem absorver a radiação UV, originando compostos em estados eletrônicos excitados que são suscetíveis à transformação química. (Prados-Joya *et al.*, 2011).

Existem dois tipos de processos que podem ser empregados: a fotólise direta ou a indireta. No primeiro caso, os compostos orgânicos absorvem a radiação UV e sofrem auto decomposição ou reagem com os constituintes da matriz aquosa (Trovó *et al.*, 2009).

A fotólise indireta envolve a fotodegradação dos compostos através de agentes oxidantes, como o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Giokas & Vlessidis, 2007). Sob irradiação UV ocorre a quebra homolítica das moléculas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, produzindo radicais hidroxila (Equação 4). Geralmente são utilizadas lâmpadas de vapor de mercúrio de média ou baixa pressão, que emitem em comprimento de onda de 254 nm.



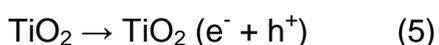
O processo apresenta baixa eficiência no tratamento de efluentes com alta absorvância abaixo de 300 nm, devido à absorção máxima do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 220 nm. Além disso, é dependente do pH, uma vez que em meio alcalino a dissociação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é favorecida formando o íon HO<sub>2</sub><sup>•</sup>, que apresenta maior absorvância molar. No entanto, a elevação excessiva do pH prejudica o processo, devido ao sequestro

de radicais hidroxila por íons carbonato e bicarbonato. A ação competitiva desses íons constitui a principal interferência nos processos oxidativos baseados na produção de radicais  $\cdot\text{OH}$ . Em altas concentrações de peróxido de hidrogênio, podem ocorrer reações que consomem radicais  $\cdot\text{OH}$ , afetando negativamente o processo de degradação. Considerando-se a baixa concentração de fármacos encontrados em águas e efluentes de ETE, a aplicação da fotólise de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para sua degradação pode ser efetiva sem a necessidade de utilização de altas concentrações do oxidante (Melo *et al.*, 2009).

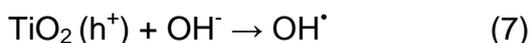
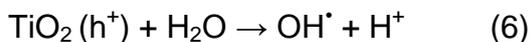
O pH do efluente é um dos parâmetros mais importantes para o sucesso do tratamento, principalmente devido a fatores relacionados à química do peróxido de hidrogênio. Quando a solução de substrato com oxidante está na faixa de pH entre 11 e 12, a taxa de decomposição do peróxido em  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{O}_2$  é máxima. Para Andreozzi (2003) e Cisneros (2002), isto pode ser atribuído à formação do ânion  $\text{HO}_2^-$  que apresenta maior coeficiente de absorção molar ( $240 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  em 254 nm) do que o próprio peróxido ( $18,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  no mesmo comprimento de onda). Além disso, o pH do efluente controla o equilíbrio entre carbonato, bicarbonato e ácido carbônico. Este equilíbrio é importante para a eficiência do tratamento, pois os íons carbonatos e bicarbonatos são sequestradores de radicais hidroxila. A diminuição do pH para uma faixa de 4 a 6, desloca o equilíbrio para a formação de ácido carbônico e a consequente redução da concentração de carbonatos e bicarbonatos.

Em relação ao MNZ, estudos utilizando o processo de fotólise direta e de fotólise com a utilização do  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram realizados. Shemer e colaboradores (2006), estudaram a fotodegradação do MNZ e apenas 6% do antibiótico foi degradado. No entanto, quando combinaram o processo com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , obtiveram taxas de degradação superiores a 67%.

A degradação fotocatalítica é obtida mediante um fotocatalisador, no caso um semicondutor, e envolve a fotoexcitação dessas partículas pela radiação UV, fazendo com que um elétron da banda de valência (BV) seja transferido para a banda de condução (BC), originando vacâncias ( $\text{h}^+$ ) na banda de valência e elétrons na banda de condução (Melo *et al.*, 2009).



Caso esse processo ocorra em meio aquoso, o buraco produzido na superfície do TiO<sub>2</sub> reage com água (Bergamini *et al.*, 2009) ou íons hidroxila (Zielinska *et al.*, 2001) produzindo o radical <sup>•</sup>OH, altamente reativo.



Esse radical possui a capacidade de reagir com água e íons hidroxila para formação de radical hidroxila, peróxido de hidrogênio e outras espécies reativas. O radical <sup>•</sup>OH e as outras substâncias formadas apresentam alto poder oxidante, e em contato com moléculas orgânicas podem levar à sua oxidação e, idealmente, sua mineralização (Moreira *et al.*, 2005; Fujishima *et al.*, 2008).

O TiO<sub>2</sub> e o ZnO são fotocatalisadores empregados com sucesso na remoção de contaminantes aquáticos (Sauer, 2002).

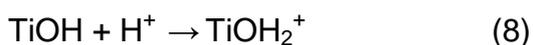
O TiO<sub>2</sub> é amplamente utilizado devido ao custo relativamente baixo, à baixa solubilidade em água, à fotoestabilidade, à estabilidade química em ampla faixa de pH, à não toxicidade, à possibilidade de inativação sobre superfícies sólidas e a ativação pela luz solar, o que diminui consideravelmente os custos do processo (Nogueira *et al.*, 1997).

O dióxido de titânio pode ser encontrado em três formas cristalinas: anátase, rutilo e brookita. As formas rutilo e anátase, foram intensivamente estudados para aplicação em fotocatalise, mas a anátase é a forma mais investigada (Berger *et al.*, 1993). A estrutura da anátase é a forma cristalina com melhores propriedades fotocatalíticas, entre outras razões, pela alta capacidade de fotoabsorver o oxigênio molecular e suas formas ionizadas e pela sua baixa recombinação elétron-lacuna (Texeira & Jardim, 2004). Propriedades eletrônicas tais como o “*band gap*” têm um papel importante para a fotocatalise heterogênea. A fase anátase do TiO<sub>2</sub> possui o maior “*band gap*” (3,2 eV) comparado com se comparada com as outras duas fases, rutilo (3,0 eV) e brookite (Shon *et al.*, 2008).

O mecanismo de funcionamento do TiO<sub>2</sub> como fotocatalisador baseia-se na geração do par elétron-lacuna positiva, através da absorção de energia. Sob irradiação, elétrons da banda de valência recebem energia suficiente para transpor a lacuna de energia do TiO<sub>2</sub> e podem, desta forma, ser transferidos para a banda de

condução. As lacunas positivas são fortes agentes oxidantes e são responsáveis pela mineralização de vários compostos orgânicos (Silva *et al.*, 2010).

Segundo Hasnat e colaboradores (2007), o TiO<sub>2</sub> possui ponto de carga zero em pH 6,3. Isto significa que, sob condições ácidas ou alcalinas, a superfície de óxido de titânio pode ser protonada ou desprotonada respectivamente, de acordo com as equações 8 e 9 (Khataee *et al.*, 2009).



Assim, a superfície do catalisador é positivamente carregada quando o pH for inferior a 6,3. Portanto, o pH afeta a eficiência da reação fotocatalítica devido a possíveis interações eletrostáticas entre o fotocatalisador e o substrato na solução. Além disso, em pH básico, devido à grande concentração de íons hidroxila, pode ocorrer uma maior formação de radicais hidroxila, responsáveis pela degradação do poluente.

O TiO<sub>2</sub> pode ser utilizado em suspensão no meio líquido, apresentando a vantagem de estar presente em toda a solução. Desta forma, há um melhor aproveitamento dos fótons emitidos pela fonte luminosa e produzindo melhor atividade de reação (Texeira & Jardim, 2004).

Embora o ZnO tenha apresentado boa capacidade de degradação de poluentes ambientais, poucos trabalhos relatam o seu uso na degradação fotocatalítica de fármacos.

O semicondutor ZnO vem sendo estudado nos últimos anos por apresentar a mesma energia de “*band gap*” que o TiO<sub>2</sub>, bem como a mesma capacidade fotocatalítica (Li & Haneda, 2003). Apresenta algumas características que tornam vantajosa sua utilização: grande disponibilidade, baixo custo e natureza não tóxica.

Segundo Richard e colaboradores (1997), ele foi utilizado no tratamento de efluentes com diferentes poluentes, resultando na completa degradação dos contaminantes. Sakthivel e colaboradores (1999), relatam a grande vantagem do ZnO é que este absorve mais o espectro solar do que o TiO<sub>2</sub>, o que faz com que seja considerado o fotocatalisador ideal para a utilização da energia solar (Shouqiang *et al.*, 2008).

Um dos problemas relacionados a este fotocatalisador é a fotocorrosão que geralmente ocorre ao ser iluminado pela radiação UV, o que resulta na queda da atividade fotocatalítica em solução aquosa (Dijken *et al.*, 1998).

A morfologia das partículas de ZnO é muito complexa e diversificada, dessa forma, Li & Haneda (2003) prepararam diferentes pós de ZnO, de forma a estudar a influência da cristalinidade, da área superficial e da forma da partícula na taxa de degradação fotocatalítica, usando como molécula teste o acetaldeído. O resultado obtido foi que a cristalinidade é o fator que mais influencia na atividade fotocatalítica do ZnO. A morfologia das nanoestruturas pode ser influenciada por vários parâmetros experimentais, tais como temperatura de reação, tamanho de grão, textura cristalográfica do Zn e velocidade de oxidação, que favorecem o crescimento na direção axial e a inibição nas direções restantes (Frade *et al.*, 2012).

A literatura reporta o ponto de carga zero para o ZnO em pH 9 (Sakthivel *et al.*, 2003).

Estudos de fotodegradação do antibiótico MNZ utilizando fotocatalisadores foram realizados por Farzadkia e colaboradores (2015), que obtiveram taxas de degradação satisfatórias do antibiótico MNZ utilizando o TiO<sub>2</sub> como fotocatalisador. A taxa de degradação obtida foi de 97,2%, após 60 minutos de irradiação, utilizando o TiO<sub>2</sub> na concentração de 0,5 g L<sup>-1</sup>. Os autores investigaram ainda, as concentrações de 1,5 e 3 g L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> e, em todas as concentrações houve a completa degradação do MNZ após 180 min de irradiação, no entanto, a cinética de reação foi mais rápida para a concentração de 0,5 g L<sup>-1</sup>.

Okhovat e colaboradores (2015), também estudaram o processo de fotocatalise empregando TiO<sub>2</sub>. Os autores avaliaram fatores como pH, intensidade da radiação UV, tempo de exposição à luz e concentração do catalisador. Verificou-se que as taxas de degradação aumentam em pH alcalino e em maiores intensidades de luz e tempo de exposição. A taxa de degradação obtida foi de 58,32% utilizando 3 g L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>.

Farzadkia e colaboradores (2014) estudaram o processo de fotocatalise empregando o catalisador ZnO. A taxa de degradação obtida foi de 96,55% utilizando a concentração de 1, 5g L<sup>-1</sup> do catalisador em pH alcalino.

A grande preocupação em relação aos efeitos dos antibióticos nos ecossistemas aquáticos tem despertado interesse por estudos dos impactos causados nesses ambientes. Análises ecotoxicológicas vêm sendo empregadas no

monitoramento de efluentes, para avaliar a qualidade dos mesmos e minimizar o impacto ambiental, além de verificar a eficiência dos processos de tratamento. Os ensaios ecotoxicológicos investigam os efeitos de poluentes químicos em organismos aquáticos e, conseqüentemente, no ambiente como um todo.

A toxicidade é definida como qualquer efeito adverso manifestado por organismos testes, o que pode incluir desde alterações genéticas, imobilidade, deformidades e até letalidade. Vale ressaltar que o uso de testes ecotoxicológicos na avaliação da qualidade de águas e efluentes foi recentemente regulamentado oficialmente, em âmbito federal, por meio da Resolução nº. 357 de 17 de março de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2005).

A toxicidade aguda corresponde a uma resposta severa e rápida dos organismos aquáticos a um estímulo, que se manifesta, em geral, num intervalo de 0 a 96 horas (Silva, 2002). A mortalidade é um dos indicadores utilizados para avaliar a resposta dos organismos à toxicidade aguda provocada por um composto ou um efluente. Deste modo, os testes de toxicidade aguda são ensaios de curta duração que proporcionam rápidas respostas na estimativa dos efeitos tóxicos letais de produtos químicos sobre organismos aquáticos. O seu principal objetivo é determinar as Concentrações Letais Médias ( $CL_{50}$ ) em curto tempo de exposição. A  $CL_{50}$  é definida e padronizada como a concentração do agente tóxico que causa 50% de mortalidade na população de organismos submetidos ao teste.

Quando se observa o efeito do agente tóxico sobre as funções vitais ou funcionais dos organismos teste, utiliza-se o índice de toxicidade Concentração Efetiva Média ( $CE_{50}$ ), que corresponde à concentração ou dose efetiva que causa efeito em 50% dos organismos testados (Silva, 2002). Os testes desta natureza disponibilizam informações básicas para avaliação de risco ecotoxicológico.

A *Artemia sp.* é um microcrustáceo empregado para monitoramento da remoção da carga tóxica de efluentes aquáticos. Ela pertence ao filo Arthropoda, classe Crustácea, subclasse Branquiopoda, ordem Anostraca, família Artemidae e Gênero *Artemia* (Leach, 1819). Possui distribuição cosmopolita e caráter extremamente eurialino (Veiga & Vital, 2002). Além disso, os organismos desse gênero atuam como elo trófico entre as comunidades planctônicas e as cadeias superiores.

Por se tratar de um microrganismo de fácil manutenção em condições de laboratório e de ampla distribuição, a *Artemia sp.* tem sido largamente utilizada em

testes de toxicidade. Estes testes consistem na exposição dos náuplios na fase II ou III durante 24 e/ou 48 horas a concentrações crescentes da amostra que se pretende testar com análise do número de organismos mortos ao final do período de exposição (Veiga & Vital, 2002; CETESB, 1987).

Neste sentido, este trabalho tem como objetivo estudar as metodologias fotolíticas e fotocatalíticas para remoção do antibiótico MNZ do ambiente, diminuindo o impacto causado nos ecossistemas aquáticos e o risco potencial de contaminação da água de abastecimento público.

## **PARTE EXPERIMENTAL**

### **1. Reagentes**

O Metronidazol foi adquirido junto a empresa Sigma-Aldrich com grau de pureza 99,9%. Para os ensaios de oxidação foi utilizada uma solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Anidrol) padronizado utilizando a técnica de titulação permanganométrica (Vogel, 1992). Para os ajustes de pH utilizou-se hidróxido de sódio (NaOH) (FMAIA) e ácido clorídrico (HCl) (Labsynth) ambos grau P.A.. Os ensaios de fotocatalise foram realizados utilizando-se TiO<sub>2</sub> obtido junto a Sigma-Aldrich (pureza de 99,9%) e o ZnO da empresa Labsynth (teor de 99%).

### **2. Métodos analíticos**

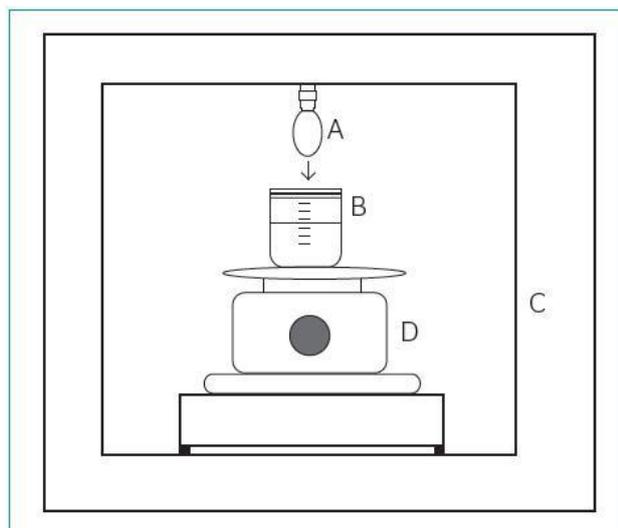
Foi utilizado um espectrofotômetro Shimadzu UV-1601PC para a obtenção dos espectros na região UV-Vis das amostras iniciais de MNZ (10 mg L<sup>-1</sup>), bem como das amostras submetidas aos processos de degradação. Os espectros de absorção foram obtidos em intervalos de 10 minutos na faixa de comprimento de onda entre 200 e 400 nm.

### **3. Reator fotoquímico**

Foi utilizado um foto-reator *lab-made* equipado com uma lâmpada de vapor de mercúrio (Hg) de alta pressão de 125 W de potência, que emite luz em todo o espectro UV-Vis, cujo bulbo externo foi removido para evitar o efeito de filtro da radiação ultravioleta (UV). A lâmpada de vapor de Hg foi instalada a uma distância de 11 cm da amostra. A Figura 2 apresenta um esquema do foto-reator utilizado para as irradiações, como descrito previamente na literatura.

#### 4. Preparo da amostra

A solução de MNZ foi preparada dissolvendo-se 0,1g do antibiótico em 100 mL de água destilada, obtendo-se uma solução estoque de concentração  $1,0 \text{ g L}^{-1}$ . A solução foi submetida a um banho ultrassônico durante 25 minutos, a fim de garantir a completa solubilização da amostra.



**Figura 2.** Esquema do foto-reator utilizado para as irradiações. A) Lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W; B) Béquer com a solução aquosa do fármaco; C) Parede interna do reator; D) Agitador magnético. (Schneider *et al.*, 2014)

Por meio da curva de calibração determinou-se a concentração da solução de MNZ a ser submetida aos processos de degradação a serem estudados. A solução de trabalho possui concentração equivalente a  $10 \text{ mg L}^{-1}$ .

Os ensaios foram realizados em 250 mL de solução aquosa contendo  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de MNZ, as quais foram irradiadas durante 60 minutos em foto-reator, e alíquotas de 3,0 mL coletadas em intervalos de 10 minutos para realização de leituras espectrais utilizadas para o acompanhamento da cinética de reação.

Foram feitas medidas de absorvância das amostras no tempo inicial ( $A_0$ ) e final (A) e relacionadas para a construção dos gráficos de  $\ln(A_0/A)$  vs tempo (minutos) empregando-se os valores de absorção localizado no comprimento de onda de 320 nm. Os gráficos foram traçados empregando-se o programa Microsoft Excel<sup>®</sup> e o tratamento estatístico foi realizado por meio do *software* estatístico Statistica<sup>®</sup>.

#### 4.1. Fotólise utilizando luz UV, influência do pH

Foram realizados os ensaios de fotodegradação empregando-se luz UV em pH 4, 7 e 10, ajustados com soluções 0,01 mol L<sup>-1</sup> de HCl e 0,01 mol L<sup>-1</sup> de NaOH.

#### 4.2. Fotólise utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e luz UV, influência do pH

Os ensaios de fotodegradação utilizando o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram realizados em pH 4, 7 e 10 e avaliadas as concentrações de 600 mg L<sup>-1</sup> e 1000 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, com base em estudos preliminares.

#### 4.3. Fotocatálise utilizando TiO<sub>2</sub> e luz UV, ausência ou presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e influência do pH

Para os estudos de fotocatalise utilizando o catalisador TiO<sub>2</sub>, avaliaram-se os perfis de degradação em pH 4, 7 e 10 e a presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Foram preparadas soluções aquosas de MNZ (10 mg L<sup>-1</sup>) contendo TiO<sub>2</sub> nas concentrações de 50 e 100 mg L<sup>-1</sup>. O pH foi ajustado para os valores desejados e a mistura foi mantida ao abrigo da luz, com agitação constante, durante 30 minutos até que o equilíbrio de adsorção fosse atingido. Adicionou-se a quantidade necessária de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e, em seguida, a amostra foi submetida a irradiação UV, coletando-se alíquotas da solução irradiada em intervalos de 10 minutos. Para realização das leituras espectrais a amostra foi filtrada em filtros-seringa com poros de 0,22 μm (Chromafil PVDF-20/15 MS), sendo transferida em seguida para um cubeta de quartzo com duas faces polidas de caminho óptico de 1,0 cm.

#### Planejamento experimental 2<sup>3</sup>

Para os experimentos de fotocatalise utilizando TiO<sub>2</sub>, foi realizado um planejamento experimental 2<sup>3</sup>, com triplicata no ponto central, a fim de avaliar os efeitos das variáveis pH, concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e concentração do catalisador na degradação do MNZ. Os níveis das variáveis do processo estão representados na Tabela 2.

Os 11 experimentos do planejamento foram realizados de maneira aleatória. As três variáveis de processo variaram entre si nos dois níveis (-1 e +1) de concentração dos reagentes e do pH inicial, sendo realizada uma triplicata no ponto central, com objetivo de calcular o erro experimental e aumentar o grau de liberdade do modelo, conforme apresentado pela Tabela 3.

**Tabela 2.** Níveis das variáveis (TiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e pH) utilizadas no planejamento experimental.

Variável	Níveis		
	-1	0	1
TiO <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	50	75	100
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	600	800	1000
pH	4,0	7,0	10,0

A variável resposta em todos os experimentos foi o percentual de redução da banda centrada em 320 nm, calculado utilizando a Equação 10.

$$\% \text{ redução da absorvância} = [1 - (\text{Abs}_{\text{final}}/\text{Abs}_{\text{inicial}})] \times 100 \quad (10)$$

Os resultados dos experimentos obtidos no planejamento experimental foram avaliados por meio do software estatístico *Statistica*<sup>®</sup>, para dois níveis de variação, sendo realizadas análises dos efeitos, interações, superfície de resposta e análise de variância (ANOVA).

**Tabela 3.** Níveis das variáveis de concentração dos reagentes (TiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e pH

Experimentos	Variáveis Experimentais		
	pH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
P1	1	1	1
P2	-1	1	1
P3	1	-1	1
P4	-1	-1	1
P5	1	1	-1
P6	-1	1	-1
P7	1	-1	-1
P8	-1	-1	-1
P9	0	0	0
P10	0	0	0
P11	0	0	0

#### 4.4. Fotocatálise utilizando ZnO e luz UV, ausência ou presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e influência do pH

Para o estudo do catalisador ZnO, utilizou-se a mesma metodologia utilizada para os ensaios com o TiO<sub>2</sub>. O perfil de degradação também foi avaliado em pH 4, 7 e 10, nas concentrações de 50 e 100 mg L<sup>-1</sup> e em presença de diferentes concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### Planejamento experimental 2<sup>3</sup>

Um planejamento experimental 2<sup>3</sup>, com triplicata do ponto central, também foi realizado, a fim de avaliar os efeitos das variáveis pH, concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e concentração do catalisador na degradação do MNZ. Os níveis das variáveis do processo estão representados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Níveis das variáveis (ZnO, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e pH) utilizadas no planejamento experimental.

Variável	Níveis		
	-1	0	1
ZnO (mg L <sup>-1</sup> )	50	75	100
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	600	800	1000
pH	4,0	7,0	10,0

Os experimentos do planejamento, bem como as análises estatísticas, foram realizadas de acordo com a metodologia descrita para o catalisador TiO<sub>2</sub>.

### 5. Avaliação da toxicidade utilizando *Artemia salina*

A metodologia utilizada para os ensaios de toxicidade utilizando *Artemia salina* foi baseada em Meyer e colaboradores (1982), em Nascimento e colaboradores (1999) e nas normas da CETESB-SP (1991).

#### 5.1. Incubação

Em um recipiente retangular de 13,0 x 8,0 x 7,0 cm, com uma divisória contendo furos de aproximadamente 0,5 cm de diâmetro, foram adicionados 1000 mL de solução de sal marinho sintético (Tropic Marin). O recipiente foi iluminado em

uma das laterais por uma lâmpada fluorescente. Em um dos lados desse recipiente, adicionou-se cerca de 50 mg de cistos de *A. salina*, tomando-se o cuidado para que os mesmos não ultrapassassem a divisória. A parte do sistema contendo os cistos de *A. salina* foi coberto com papel alumínio, para que os organismos, ao nascerem, fossem atraídos pela luz do outro lado do sistema, forçando-os a atravessar a divisória. Tal procedimento visa uma homogeneização das condições físicas dos organismos-teste. A incubação foi feita por um período de 48 horas.

### 5.2. Exposição

Após o período de incubação, os organismos-testes (náuplios de *A. salina*) foram expostos a uma solução aquosa de MNZ na concentração de 10 mg L<sup>-1</sup> sem tratamento, denominada controle positivo, e outra solução de MNZ obtida após o tratamento que apresentou as melhores taxas de degradação do antibiótico, portanto, uma solução aquosa de MNZ de 10 mg L<sup>-1</sup> na presença de 100 mg L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> e 1000 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em pH 10, por 48 horas, utilizando-se tubos de ensaio, cada um contendo 10 náuplios de *A. salina*, previamente selecionados. Os testes foram feitos em duplicata. Os testes para o controle negativo, utilizando apenas água destilada, também foram realizados em duplicata, utilizando-se água destilada.

### 5.3. Contagem

Após 48 horas de exposição, foi feita a contagem de náuplios vivos e mortos, sendo considerados vivos todos aqueles que apresentassem qualquer tipo de movimento quando observados próximos a uma fonte luminosa.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 1. Fotólise utilizando luz UV, influência do pH

Por meio da curva de calibração determinou-se a concentração da solução de MNZ a ser utilizada nos ensaios de degradação, equivalente a 10 mg L<sup>-1</sup>, visto que nesta concentração a absorbância aproximou-se de 1,0. A curva de calibração apresentou bom ajuste linear no intervalo estudado ( $R^2 = 0,996$ ). Verificou-se que a solução aquosa de MNZ possui máxima absorbância no comprimento de onda de 320 nm.

Para avaliar a influência do pH no processo de degradação do antibiótico MNZ, foram preparadas soluções aquosas do fármaco, na concentração de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , com pH ajustado em 4, 7 e 10. Após 60 minutos de irradiação foi calculado, conforme a Equação 10, o percentual de redução da intensidade da banda centrada em 320 nm.

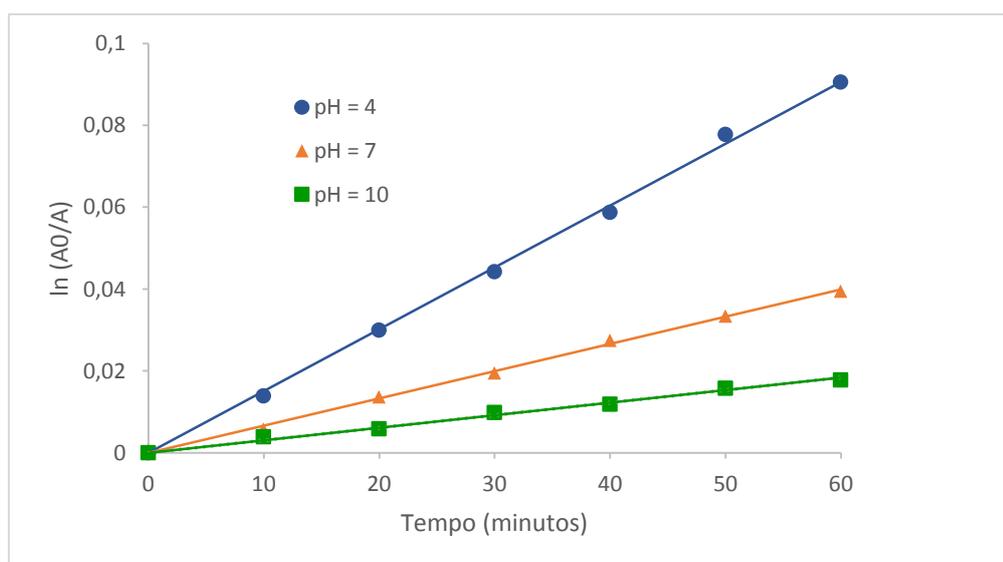
No processo de fotodegradação, acompanharam-se os espectros de absorção em intervalos de 10 minutos. Todos os ensaios apresentam comportamento espectrofotométrico semelhante, diferindo-se apenas pelos valores de percentual de redução da absorbância. Foram obtidos, ao final de 60 minutos de irradiação, os valores de redução de 8,66%, 3,87% e 1,77% para valores de pH 4, 7 e 10, respectivamente.

Para obter a cinética da reação os dados experimentais de degradação do MNZ foram ajustados usando o modelo de pseudoprimeira ordem, representado pela Equação 11.

$$-\ln(A/A_0) = k t \quad (11)$$

Na Figura 3 estão representados os gráficos de  $\ln(A_0/A)$  em função do tempo para os três experimentos.

**Figura 3.** Ajustes lineares dos pontos do gráfico de  $\ln(A_0/A)$  vs tempo (min) para as amostras com diferentes valores de pH



É possível verificar que o ensaio em pH 4 é o que apresenta maior valor de  $k$ , com  $k = 1,5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , o que significa que o MNZ é degradado mais rapidamente

neste pH do que nos demais. Observando os valores dos coeficientes de correlação ( $R^2$ ), representados no Tabela 5, é possível afirmar que as relações lineares entre  $\ln(A_0/A)$  versus o tempo seguem uma cinética de pseudoprimeira ordem até 60 minutos de reação.

Shemer e colaboradores (2006), obtiveram uma porcentagem de remoção de 12% em pH 6,0. Esta diferença pode estar relacionada ao tipo de reator empregado, onde a superfície e a profundidade da solução a ser degradada eram muito menores do que as utilizadas no desenvolvimento desse trabalho, o que permite uma maior incidência de luz UV e, conseqüentemente, um maior percentual de degradação do fármaco.

**Tabela 5.** Valores de percentual de redução da banda, constantes cinéticas e  $R^2$  para os experimentos de fotólise utilizando luz UV e a influência do pH, após 60 minutos de irradiação.

pH	Redução da absorbância (%)	k ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
pH 4	8,66	$1,5 \times 10^{-3}$	0,998
pH 7	3,87	$6,69 \times 10^{-4}$	0,998
pH 10	1,77	$2,97 \times 10^{-4}$	0,992

Em relação a influência do pH na fotodegradação utilizando luz UV, Prados-Joya e colaboradores (2011), avaliaram a influência do pH no processo de fotodegradação de compostos nitroimidazólicos. Segundo estes autores, o pH da solução provoca variações no coeficiente de absorção molar e na constante de velocidade da reação. No entanto, estas mudanças dependem do  $pK_a$  do fármaco. Para o MNZ, os autores verificaram um aumento na fotodegradação em pH menor que 4, o mesmo comportamento foi observado neste trabalho.

## **2. Fotólise utilizando $H_2O_2$ e luz UV, influência do pH**

A influência da adição de  $H_2O_2$  ao processo de fotodegradação foi avaliada em soluções aquosas de MNZ com pH previamente ajustados em 4, 7 e 10.

A Tabela 6 apresenta os valores do percentual de redução da absorbância nas diferentes condições experimentais estudadas. Foram avaliadas as

concentrações de 600 e 1000 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, em pH 4, 7 e 10, bem como os valores obtidos nos experimentos de fotodegradação sem adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Para a determinação das constantes cinéticas (*k*) das reações, foram traçados os gráficos de ln(A<sub>0</sub>/A) em função do tempo para todos os experimentos realizados, acompanhando-se o comportamento da banda centrada em 320 nm, o que permitiu a obtenção dos valores de R<sup>2</sup>.

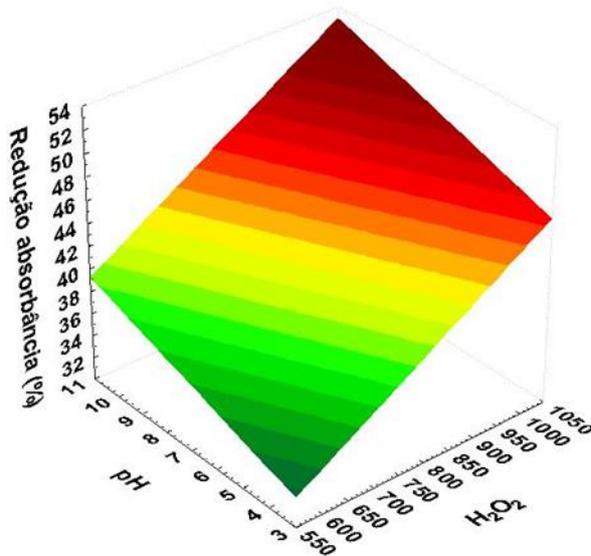
**Tabela 6.** Valores de percentual de redução da absorvância, constantes cinéticas e R<sup>2</sup> para os experimentos de fotólise utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e luz UV e a influência do pH, após 60 minutos de irradiação.

	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )	Redução da absorvância (%)	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
pH 4	0	8,66	1,5x10 <sup>-3</sup>	0,998
	600	36	7,43x10 <sup>-3</sup>	0,998
	1000	45	9,79x10 <sup>-3</sup>	0,998
pH 7	0	3,87	6,69x10 <sup>-4</sup>	0,998
	600	37	7,63x10 <sup>-3</sup>	0,998
	1000	48	1,10x10 <sup>-2</sup>	0,998
pH 10	0	1,67	2,97x10 <sup>-4</sup>	0,992
	600	39	8,37x10 <sup>-3</sup>	0,990
	1000	52	1,23x10 <sup>-2</sup>	0,990

Comparando-se os processos de fotodegradação em presença ou ausência de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, verifica-se que no pH 10 a cinética de degradação do processo utilizando o catalisador ( $k = 1,23 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ) é muito superior ao processo de fotodegradação na ausência do catalisador ( $k = 2,97 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ). Shemer e colaboradores (2006), também verificaram um aumento na degradação do MNZ quando o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi adicionado ao processo. Isto ocorre em virtude do elevado rendimento quântico do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para se decompor e gerar radicais hidroxila (HO<sup>•</sup>) altamente reativos, quando expostos a radiação UV (Sánchez-Polo *et al.*, 2012).

A Figura 4 apresenta os efeitos das variáveis pH e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na análise estatística do planejamento experimental 2<sup>3</sup>. Observa-se um maior percentual de redução da absorvância em pH 10 e na maior concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> estudada (1000 mg L<sup>-1</sup>).

Segundo Melo e colaboradores (2009), em meio alcalino a dissociação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  é favorecida. Para Andreozzi (2003) e Cisneros (2002), isso se deve à formação do ânion  $\text{HO}_2^-$ , que apresenta maior coeficiente de absorvidade molar do que o próprio peróxido de hidrogênio.

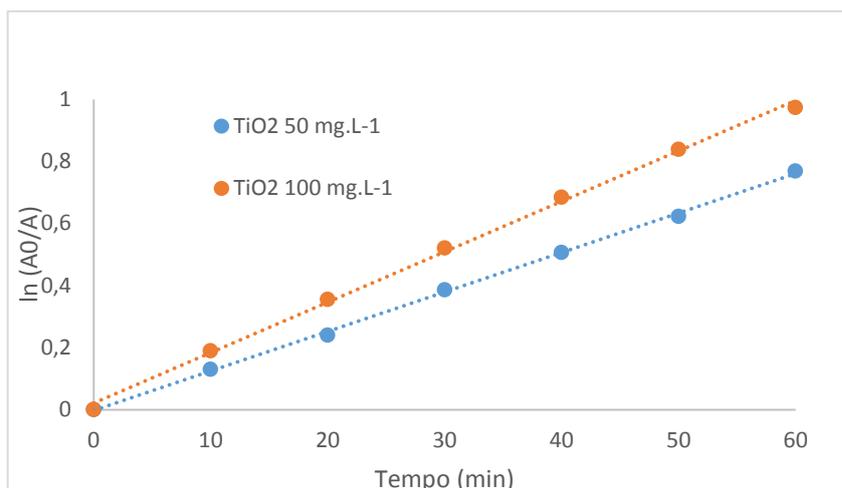


**Figura 4.** Superfície de resposta de percentagem de redução da absorbância para as variáveis pH e concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$

### 3. Fotocatálise utilizando $\text{TiO}_2$ e luz UV

#### 3.1. Efeito da concentração de $\text{TiO}_2$

O efeito da concentração de  $\text{TiO}_2$  sobre a degradação do MNZ na concentração de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , foi avaliada em pH 10. Na Figura 5 estão representados os gráficos de  $\ln(A_0/A)$  em função do tempo para as concentrações de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  e  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 5.** Ajustes lineares de  $\ln(A_0/A)$  vs tempo para duas concentrações de  $\text{TiO}_2$  em pH 10.

É possível verificar na Tabela 7 que o  $\text{TiO}_2$  na concentração de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  apresenta um maior valor de  $k$ , com  $k = 1,62 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , o que significa que o MNZ é degradado mais rapidamente nesta concentração do catalisador. Observando os valores de porcentagem de redução da absorvância para as concentrações avaliadas, 50 e  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , verifica-se uma maior eficiência de degradação, 62,23%, após 60 minutos de exposição à luz UV, quando a concentração de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  foi utilizada.

**Tabela 7.** Valores de porcentagem de redução da absorvância após 60 minutos de irradiação,  $k$  e  $R^2$ , para o catalisador  $\text{TiO}_2$ .

$[\text{TiO}_2]$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Redução da absorvância (%)	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
50	53,63	$1,27 \times 10^{-2}$	0,999
100	62,23	$1,62 \times 10^{-2}$	0,998

Okhovat e colaboradores (2015), analisaram o efeito da concentração de  $500 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $1500 \text{ mg L}^{-1}$  e  $3000 \text{ mg L}^{-1}$  do catalisador e obtiveram uma melhor taxa de degradação, em torno de 80%, após 60 minutos de exposição à luz UV, para a menor concentração de catalisador avaliada.

Farzadkia e colaboradores (2015), também avaliaram a eficiência de degradação do  $\text{TiO}_2$  nas concentrações  $500 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $1500 \text{ mg L}^{-1}$  e  $3000 \text{ mg L}^{-1}$  e obtiveram resultados semelhantes, ou seja, observaram uma melhor eficiência na degradação quando a concentração  $500 \text{ mg L}^{-1}$  foi empregada.

Segundo estes autores, o aumento na concentração do  $\text{TiO}_2$  reduz a porcentagem de degradação, devido ao aumento da turbidez da solução e, conseqüentemente, a redução do poder de penetração da luz UV.

### *3.2. Efeito do pH*

Para avaliar o efeito do pH na degradação fotocatalítica do MNZ, utilizou-se uma concentração fixa do catalisador,  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , variando-se o pH da solução de MNZ para valores de 4, 7 e 10. A maior eficiência de degradação foi obtida em pH 7. Isso pode ser explicado devido à variação das cargas elétricas sobre a superfície do MNZ, bem como sobre a superfície do  $\text{TiO}_2$  em diferentes valores de pH.

Farzadkia e colaboradores (2015), obtiveram resultados semelhantes ao avaliar o efeito do pH. Segundo estes autores, o ponto de carga zero do  $\text{TiO}_2$  é 6,52 e valor do  $\text{pK}_a$  do MNZ é 2,55. Portanto, em pH ácido, tanto o  $\text{TiO}_2$  quanto o MNZ estão positivamente carregados, causando efeito negativo para a adsorção do MNZ sobre a superfície do  $\text{TiO}_2$ . Em pH neutro no entanto, não ocorrem forças de repulsão entre o  $\text{TiO}_2$  e o MNZ, favorecendo a adsorção do fármaco ao catalisador, aumentando a eficiência na remoção do MNZ da solução. Em pH básico, ambos,  $\text{TiO}_2$  e MNZ, estão negativamente carregados, dificultando a adsorção do MNZ sobre a superfície do catalisador.

## ***4. Fotocatálise utilizando $\text{TiO}_2$ e luz UV, em presença de $\text{H}_2\text{O}_2$ e a influência do pH***

O processo fotocatalítico empregando o catalisador  $\text{TiO}_2$  também foi avaliado na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Os resultados obtidos no planejamento experimental  $2^3$ , realizado a fim de avaliar os efeitos das variáveis pH, concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e concentração do  $\text{TiO}_2$  na degradação do MNZ, são apresentados na Tabela 8.

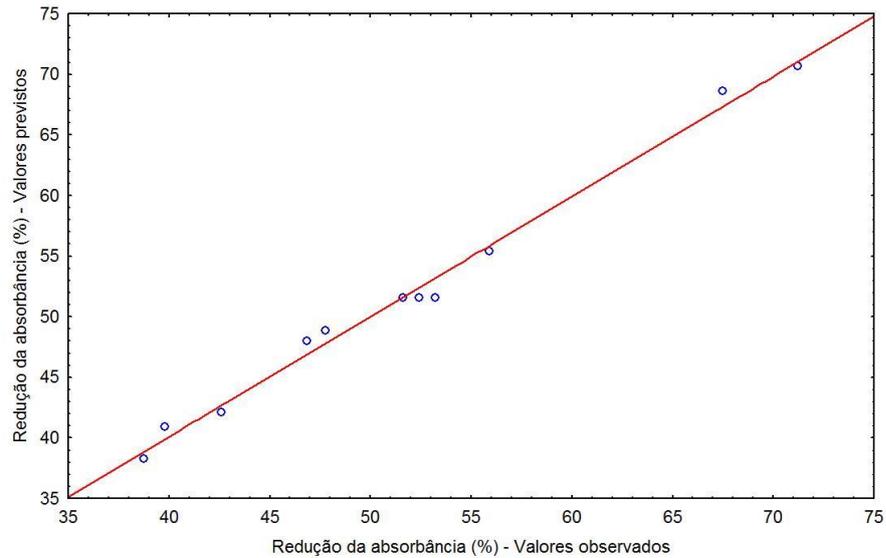
Para analisar a eficiência desse processo de fotodegradação, avaliou-se a porcentagem de redução da absorbância. Os resultados obtidos apresentaram variações de 38,76% a 71,2%.

A maior taxa de fotodegradação foi de 71,2%, obtida nos maiores níveis das variáveis avaliadas: pH 10, concentração de  $\text{TiO}_2$  100  $\text{mg L}^{-1}$  e concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 1000  $\text{mg L}^{-1}$ .

**Tabela 8.** Matriz de planejamento fatorial  $2^3$  com resultado de percentagem de redução da absorvância em função do pH da solução, concentração de peróxido de hidrogênio e concentração de dióxido de titânio.

Experimento	pH	$\text{H}_2\text{O}_2$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$\text{TiO}_2$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Redução absorvância (%)
P1	-1	-1	-1	39,78
P2	-1	-1	1	42,60
P3	-1	1	-1	55,89
P4	-1	1	1	47,75
P5	1	-1	-1	38,76
P6	1	-1	1	67,50
P7	1	1	-1	46,86
P8	1	1	1	71,20
P9	0	0	0	51,63
P10	0	0	0	53,20
P11	0	0	0	52,41

Os valores previstos pelo modelo apresentaram boa correlação entre os valores previstos em função dos valores observados para a redução absorvância, conforme apresentados pela Figura 6.



**Figura 6.** Valores previstos para o processo de fotodegradação em função dos valores observados para a redução da absorbância

As respostas experimentais baseadas nos valores de redução da absorbância obtidas no planejamento experimental permitiram o desenvolvimento de um modelo estatístico, com ajuste linear, além do cálculo dos efeitos das interações entre os coeficientes associados às variáveis utilizadas no processo de degradação, conforme apresentados na Tabela 9.

Observando os dados expressos na Tabela 9 conclui-se que, ao nível de significância de 5%, os parâmetros pH,  $H_2O_2$ ,  $TiO_2$ , assim como as interações entre os parâmetros pH/ $TiO_2$  e  $H_2O_2$ / $TiO_2$  são significativas para o processo, de modo que com um aumento no valor de pH e na concentração de  $H_2O_2$ , observa-se uma maior eficiência de degradação, assim como, o pH alcalino e a maior concentração do catalisador  $TiO_2$  aumentam a eficiência do processo.

O valor de  $R^2$  de 0,97838 indica que cerca de 97% da variabilidade na resposta pode ser explicada por meio do modelo calculado.

O ajuste do modelo, considerando apenas os parâmetros significativos do processo, resulta na Equação 12.

(12)

$$\% \text{ Red. abs.} = 51,598 + 4,787 \cdot \text{pH} + 4,132 \cdot [H_2O_2] + 5,970 \cdot [TiO_2] + 7,300 \cdot \text{pH} \cdot [TiO_2] - 1,920 \cdot [H_2O_2] \cdot [TiO_2]$$

**Tabela 9.** Efeitos e coeficientes das variáveis principais e das interações do processo de fotodegradação com irradiação artificial para redução da absorvância.

Variáveis e interações	Efeito da Variável	Coeficiente do modelo	Erro padrão do coeficiente	$t_{\text{exp}}$ (4)	$p$ -valor
Intercepto	<b>51,598</b>	<b>51,598</b>	<b>0,461</b>	<b>111,916</b>	<b>0,000</b>
pH	<b>9,575</b>	<b>4,787</b>	<b>0,540</b>	<b>8,855</b>	<b>0,000</b>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<b>8,265</b>	<b>4,132</b>	<b>0,540</b>	<b>7,644</b>	<b>0,001</b>
TiO <sub>2</sub>	<b>11,940</b>	<b>5,970</b>	<b>0,540</b>	<b>11,042</b>	<b>0,000</b>
pH/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-2,365	-1,182	0,540	-2,187	0,093
pH/TiO <sub>2</sub>	<b>14,600</b>	<b>7,300</b>	<b>0,540</b>	<b>13,503</b>	<b>0,000</b>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	<b>-3,840</b>	<b>-1,920</b>	<b>0,540</b>	<b>-3,551</b>	<b>0,023</b>

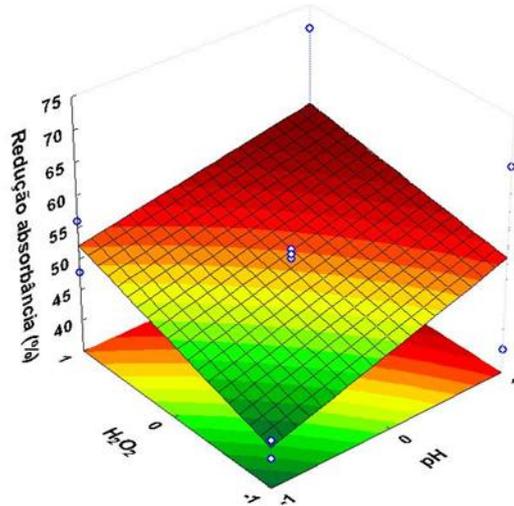
$$R^2 = 0,97838$$

O efeito das variáveis significativas e suas interações são verificados aplicando a análise de variância, como apresentado na Tabela 10. Nas condições propostas o  $F_{\text{Cal}}$  (76,426) para o modelo é maior que o  $F_{\text{Tab}}$  (6; 4; 0,05 = 6,16), portanto, o modelo é válido para o nível de significância de 5%.

**Tabela 10.** Análise de variância do modelo previsto para o processo de fotodegradação na redução da absorvância.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática	F	$p$ -valor
pH	<b>183,361</b>	<b>1</b>	<b>183,361</b>	<b>78,421</b>	<b>0,000</b>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<b>136,620</b>	<b>1</b>	<b>136,620</b>	<b>58,430</b>	<b>0,001</b>
TiO <sub>2</sub>	<b>285,127</b>	<b>1</b>	<b>285,127</b>	<b>121,945</b>	<b>0,000</b>
pH/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11,186	1	11,186	4,784	0,093
pH/TiO <sub>2</sub>	<b>426,320</b>	<b>1</b>	<b>426,320</b>	<b>182,331</b>	<b>0,000</b>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	<b>29,491</b>	<b>1</b>	<b>29,491</b>	<b>12,613</b>	<b>0,023</b>
Erro Padrão	9,353	4	2,338		
Total	1081,459	10			

Os resultados experimentais obtidos no planejamento e a análise dos parâmetros operacionais do reator de fotodegradação podem ser melhores visualizados no gráfico da superfície de resposta.



**Figura 7.** Superfície de resposta mantendo-se fixa no ponto central ( $75 \text{ mg L}^{-1}$ ) a variável  $\text{TiO}_2$

Na Figura 7, foi analisado o efeito das variáveis significativas (pH e  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) do processo, mantendo-se a terceira variável ( $\text{TiO}_2$ ) fixa no ponto central estabelecido no planejamento. Observa-se que em pH 10 obtém-se uma melhor eficiência do processo de fotodegradação, assim como, quando utiliza-se a concentração de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## 5. Fotocatálise utilizando ZnO e luz UV, influência do pH

### 5.1. Efeito da concentração de ZnO

O efeito da concentração do catalisador ZnO sobre a degradação do antibiótico MNZ, foi avaliada em pH 10. Na Tabela 11 estão representados os valores de percentagem de redução da absorvância para as concentrações de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  e  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de ZnO. Verifica-se uma maior eficiência de degradação, 48,92%, após 60 minutos de exposição à luz UV, quando a concentração de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  do catalisador foi utilizada. O valor de  $k$ , com  $k = 1,14 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , significa que o MNZ é degradado mais rapidamente nesta concentração de catalisador.

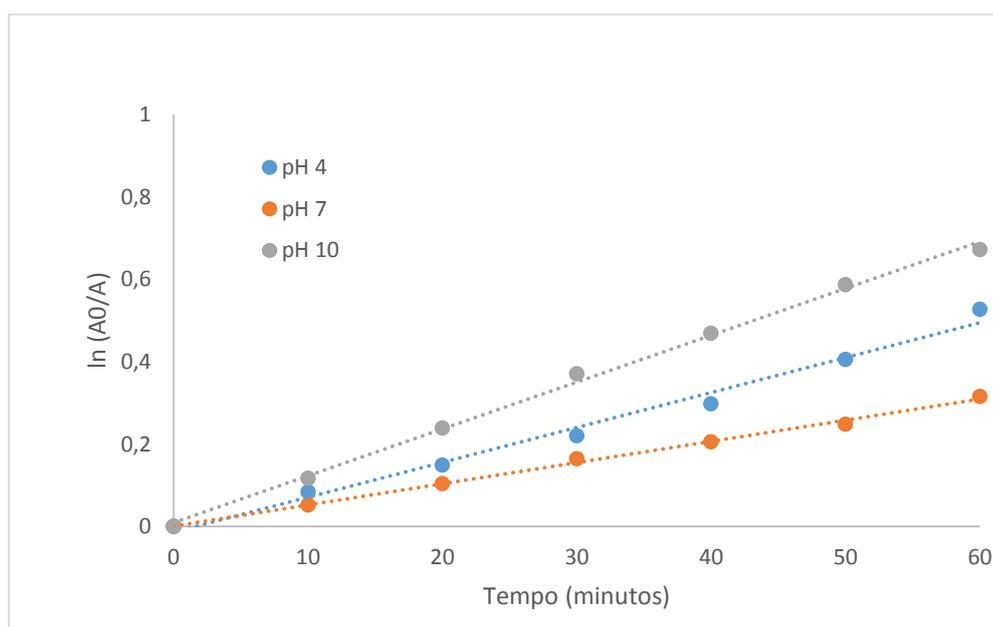
**Tabela 11.** Valores de percentual de redução da absorvância,  $k$  e  $R^2$ , para o catalisador ZnO, após 60 minutos de irradiação.

[ZnO] (mg L <sup>-1</sup> )	Redução da absorvância (%)	$k$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$
50	14,32	$2,58 \times 10^{-3}$	0,995
100	48,92	$1,14 \times 10^{-2}$	0,997

### 5.2. Efeito do pH

Para avaliar o efeito do pH na degradação fotocatalítica do MNZ, utilizou-se uma concentração fixa do catalisador, 100 mg L<sup>-1</sup>, variando-se o pH da solução de MNZ para valores de 4, 7 e 10. A Figura 8, mostra que a maior eficiência de degradação foi obtida em pH 10.

Mudanças no pH podem então influenciar a adsorção da molécula do MNZ na superfície do catalisador, que é uma etapa determinante para a ocorrência da reação de oxidação fotocatalítica. Bahnemann e colaboradores (1994), avaliaram as propriedades ácido-base da superfície dos óxidos metálicos e concluíram que estas podem ter implicações consideráveis sobre sua atividade fotocatalítica.



**Figura 8.** Ajustes lineares de  $\ln(A_0/A)$  vs tempo para diferentes valores de pH

Segundo Sakthivel e colaboradores (2003), o ponto de carga zero do ZnO é em pH 9, ou seja, a superfície do catalisador está positivamente carregada em meio ácido ( $\text{pH} < 9$ ) e negativamente carregada em condições básicas ( $\text{pH} > 9$ ).

O  $\text{pK}_a$  do MNZ é 2,55 (Shemer *et al.*, 2006), ou seja, ele é positivamente carregado em valores de pH abaixo do  $\text{pK}_a$  e carregado negativamente em valores de pH acima do  $\text{pK}_a$ . Assim, em pH 10 as condições favorecem a adsorção do MNZ na superfície do catalisador.

As taxas de degradação obtidas foram de 40,95%, 27,24% e 48,92% para as soluções com valores de pH ajustados em 4, 7 e 10, respectivamente. Farzadkia e colaboradores (2014), obtiveram resultados semelhantes ao avaliar o efeito do pH. Estes autores também obtiveram maior eficiência de degradação em pH alcalino.

## **6. Fotocatálise utilizando ZnO e luz UV, em presença de $\text{H}_2\text{O}_2$ e a influência do pH**

A influência da presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no processo fotocatalítico empregando o catalisador ZnO também foi avaliada. Os resultados obtidos no planejamento experimental  $2^3$ , realizado a fim de avaliar os efeitos das variáveis pH, concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e concentração do ZnO na degradação do MNZ, são apresentados na Tabela 12. Para analisar a eficiência desse processo de fotodegradação, avaliou-se a porcentagem de redução da absorbância. Os resultados obtidos apresentaram variações de 17,52% a 59,58%.

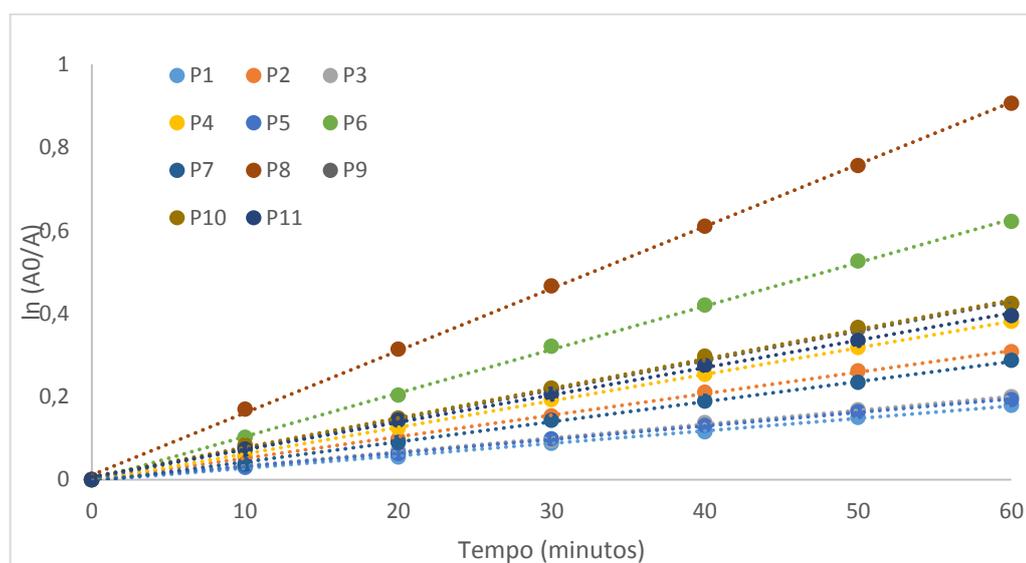
A maior taxa de fotodegradação foi de 59,58 %, obtidas nos maiores níveis das variáveis avaliadas: pH 10, concentração de ZnO  $100 \text{ mg L}^{-1}$  e concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ .

Para obter a cinética da reação os dados experimentais de degradação do MNZ foram ajustados usando o modelo de pseudoprimeira ordem, representado pela Equação 11.

**Tabela 12.** Matriz do planejamento fatorial  $2^3$  com resultado de percentagem de redução da absorbância, após 60 minutos de irradiação, em função do pH da solução, concentração de peróxido de hidrogênio e concentração de óxido de zinco.

Experimento	pH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	ZnO (mg L <sup>-1</sup> )	Redução absorbância (%)
P1	-1	-1	-1	16,36
P2	-1	-1	1	26,51
P3	-1	1	-1	18,09
P4	-1	1	1	31,65
P5	1	-1	-1	17,52
P6	1	-1	1	46,28
P7	1	1	-1	24,95
P8	1	1	1	59,58
P9	0	0	0	34,49
P10	0	0	0	34,57
P11	0	0	0	32,64

Na Figura 9 estão representados os gráficos de  $\ln(A_0/A)$  em função do tempo para todos os experimentos.



**Figura 9.** Ajustes lineares dos pontos do gráfico de  $\ln(A_0/A)$  vs tempo (minutos) para todos os 11 experimentos do planejamento fatorial  $2^3$  usando o catalisador ZnO e o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

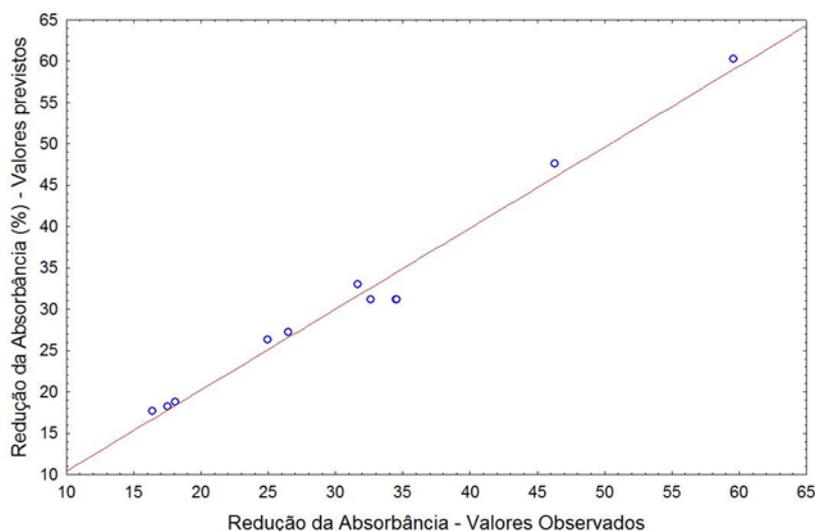
É possível verificar que o experimento P8, realizado em pH 10, utilizando 1000 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 100 mg L<sup>-1</sup> de ZnO é o que apresenta maior valor de  $k$ , com  $k = 1,5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , o que significa que o MNZ é degradado mais rapidamente nestas condições.

Observando os valores dos coeficientes de correlação ( $R^2$ ), representados na Tabela 13, é possível afirmar que as relações lineares entre  $\ln(A_0/A)$  versus o tempo seguem uma cinética de pseudoprimeira ordem até 60 minutos de reação.

**Tabela 13.** Valores de percentual de redução da absorvância, após 60 minutos de irradiação, constantes cinéticas e  $R^2$  para os experimentos de fotodegradação com diferentes concentrações de ZnO e em diferentes valores de pH.

Experimento	Redução da absorvância (%)	$k$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$
P1	16,36	$2,99 \times 10^{-3}$	0,998
P2	26,51	$5,18 \times 10^{-3}$	0,998
P3	18,09	$3,34 \times 10^{-3}$	0,998
P4	31,65	$6,38 \times 10^{-3}$	0,999
P5	17,52	$3,25 \times 10^{-3}$	0,999
P6	46,28	$1,05 \times 10^{-2}$	0,999
P7	24,95	$4,83 \times 10^{-3}$	0,998
P8	59,58	$1,50 \times 10^{-2}$	0,999
P9	34,49	$7,07 \times 10^{-3}$	0,999
P10	34,57	$7,09 \times 10^{-3}$	0,998
P11	32,64	$6,57 \times 10^{-3}$	0,998

O modelo estatístico gerado apresentou boa correlação entre os valores previstos pelo modelo em função dos valores observados para a redução absorvância, conforme apresentados pela Figura 10.



**Figura 10.** Valores previstos para o processo de fotodegradação com ZnO em função dos valores observados para a redução da absorbância

As respostas experimentais, baseadas nos valores de redução da absorbância obtidas no planejamento experimental, permitiram o desenvolvimento de um modelo estatístico, com ajuste linear, dos efeitos das interações entre os coeficientes associados às variáveis utilizados no processo de degradação, conforme apresentados na Tabela 14.

**Tabela 14.** Efeitos e coeficientes das variáveis principais e interações do processo de degradação para redução da absorbância.

Variáveis e interações	Efeito da Variável	Coefficiente do modelo	Erro padrão coeficiente	$t_{\text{exp}} (4)$	$p\text{-valor}$
Intercepto	<b>31,14909</b>	<b>31,14909</b>	<b>0,883652</b>	<b>35,25041</b>	<b>0,000004</b>
pH	<b>13,93000</b>	<b>6,96500</b>	<b>1,036174</b>	<b>6,72185</b>	<b>0,002551</b>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<b>6,90000</b>	<b>3,45000</b>	<b>1,036174</b>	<b>3,32956</b>	<b>0,029118</b>
ZnO	<b>21,77500</b>	<b>10,88750</b>	<b>1,036174</b>	<b>10,50741</b>	<b>0,000464</b>
pH/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3,46500	1,73250	1,036174	1,67202	0,169839
pH/ZnO	<b>9,92000</b>	<b>4,96000</b>	<b>1,036174</b>	<b>4,78684</b>	<b>0,008732</b>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /ZnO	2,32000	1,16000	1,036174	1,11950	0,325606

$$R^2 = 0,9494$$

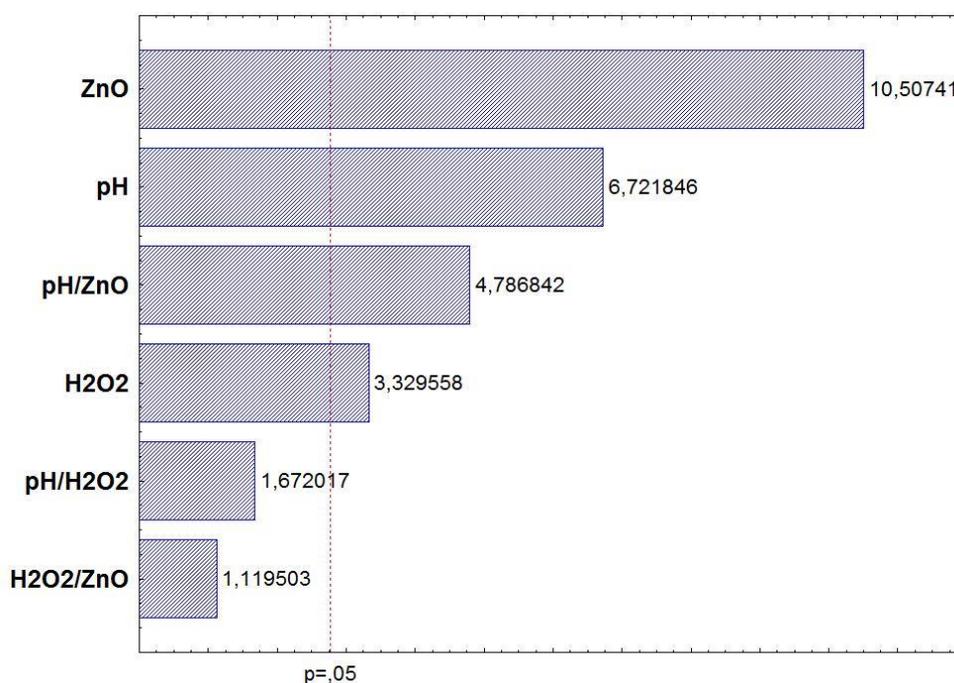
Observando a Tabela 14 conclui-se que, ao nível de significância de 95% ( $p$ -valor  $< 0,05$ ), os parâmetros pH,  $H_2O_2$ , ZnO, assim como a interação entre os parâmetros pH/ZnO são significativos para o processo.

O valor de  $R^2$  de 0,9494 indica que cerca de 95% da variabilidade na resposta pode ser explicada por meio do modelo calculado.

O ajuste do modelo, considerando apenas os parâmetros significativos do processo, resulta na Equação 13.

$$\% \text{ Red. abs.} = 31,14909 + 6,96500 \cdot \text{pH} + 3,45000 \cdot [H_2O_2] + 10,88750 \cdot [ZnO] + 4,96000 \cdot \text{pH} \cdot [ZnO] \quad (13)$$

Estes resultados estão expressos no gráfico de Pareto apresentado na Figura 11.



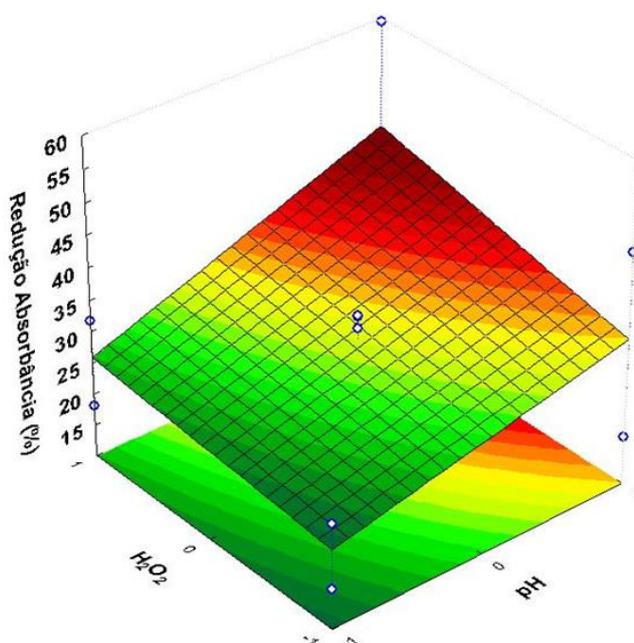
**Figura 11.** Gráfico de Pareto para o planejamento fatorial  $2^3$ , usando o catalisador ZnO e  $H_2O_2$

O efeito das variáveis significativas e suas interações são verificadas aplicando a ANOVA, como apresentado na Tabela 15.

**Tabela 15.** Análise de variância do modelo previsto para o processo de fotodegradação na redução da absorbância.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática	F	<i>p</i> -valor
pH	<b>388,090</b>	<b>1</b>	<b>388,0898</b>	<b>45,1832</b>	<b>0,002551</b>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<b>95,220</b>	<b>1</b>	<b>95,2200</b>	<b>11,0860</b>	<b>0,029118</b>
TiO <sub>2</sub>	<b>948,301</b>	<b>1</b>	<b>948,3012</b>	<b>110,4056</b>	<b>0,000464</b>
pH/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	24,012	1	24,0124	2,7956	0,169839
pH/TiO <sub>2</sub>	<b>196,813</b>	<b>1</b>	<b>196,8128</b>	<b>22,9139</b>	<b>0,008732</b>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	10,765	1	10,7648	1,2533	0,325606
Erro Padrão	34,357	4	8,5892		
Total	1697,558	10			

Nas condições propostas o  $F_{\text{Cal}}$  (32,273) é maior que o  $F_{\text{Tab}}$  (6; 4; 0,05 = 6,16), portanto, o modelo é válido para o nível de significância de 5%. Os resultados experimentais obtidos no planejamento e a análise dos parâmetros operacionais do reator de fotodegradação podem ser melhores visualizados no gráfico da superfície de resposta. Na Figura 12, foi analisada o efeito das variáveis significativas (pH e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) do processo, mantendo-se a terceira variável (ZnO) fixa no ponto central estabelecido no planejamento. Observa-se que em pH 10 obtém-se uma melhor eficiência do processo de fotodegradação, assim como, quando utiliza-se a concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



**Figura 12.** Superfície de resposta mantendo-se fixa no ponto central (75 mg L<sup>-1</sup>) a variável ZnO.

## 7. Comparação entre os processos de fotocatalise na degradação do MNZ

Na Tabela 16 são apresentados os resultados da percentagem de degradação do MNZ para os processos UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/ TiO<sub>2</sub>, UV/ZnO, UV/ TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/ZnO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, para fins de comparação de eficiência. Para isso, foram escolhidos os experimentos realizados em pH 10 e que utilizaram as concentrações de 1000 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 100 mg L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> ou 100 mg L<sup>-1</sup> de ZnO.

**Tabela 16.** Percentagem de redução da absorbância, após 60 minutos de irradiação, para o MNZ em pH 10

Processos	Redução da absorbância (%)
UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	52
UV/ TiO <sub>2</sub>	62,23
UV/ TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	71,2
UV/ZnO	48,92
UV/ZnO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	59,58

Observando os resultados apresentados na Tabela 17, é possível concluir que o catalisador  $\text{TiO}_2$  se mostrou mais eficaz na degradação do MNZ, visto que seu percentual de degradação (62,23%) é maior que o obtido para o  $\text{ZnO}$  (48,92%).

Resultados semelhantes foram obtidos por Farzadkia *et al.* (2014) e Farzadkia *et al.* (2015). Estes autores também verificaram que o  $\text{TiO}_2$  apresenta melhor eficiência na degradação do MNZ, quando comparado ao  $\text{ZnO}$ .

No entanto, os autores não avaliaram o efeito da adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  aos processos de fotocatalise empregando os catalisadores  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$ . Analisando os resultados obtidos neste trabalho, é possível verificar efeitos positivos na fotodegradação do MNZ quando o  $\text{H}_2\text{O}_2$  é utilizado. As taxas de degradação obtidas foram de 71,2 e 59,58%, para o  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{ZnO}$ , respectivamente.

### 8. Avaliação da toxicidade utilizando *Artemia salina*

Na Tabela 17 estão representados os resultados obtidos no ensaio de toxicidade realizados nas condições experimentais que apresentaram melhores taxas de degradação do MNZ, ou seja, pH 10, 1000  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 100  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$ . Como controle negativo foi utilizado água destilada e como controle positivo uma solução aquosa contendo MNZ na concentração de 10  $\text{mg L}^{-1}$  com pH ajustado previamente para 10.

**Tabela 17.** Percentagem de mortalidade nos ensaios ecotoxicológicos.

Ensaio ecotoxicológico	Mortalidade (%)
Controle negativo	0
Controle positivo	90
Tratamento	20

O percentual de mortalidade obtido no controle positivo foi de 90%, indicando que a solução de MNZ é letal para os organismos testados. Na solução do antibiótico submetida ao processo de fotodegradação, apenas 20% dos organismos-testes estavam mortos após 24 horas, indicando que o tratamento realizado diminui a toxicidade para *A. salina*.

## CONCLUSÃO

O processo de degradação do MNZ empregando luz UV em diferentes valores de pH, apresentou maior eficiência e velocidade de reação em pH 4. Quando se adicionou o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ao processo, a maior percentagem de degradação foi em pH 10, utilizando 1000 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, obtendo-se um valor de *k* equivalente a 1,23x10<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>, ajustado a uma cinética de pseudoprimeira ordem, muito superior àquele determinado para o processo empregando apenas a luz UV (*k* = 1,5 x 10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup>).

Nos ensaios de fotodegradação utilizando o catalisador TiO<sub>2</sub>, em presença ou ausência de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, em diferentes valores de pH, pôde-se verificar, por meio do planejamento experimental 2<sup>3</sup>, que os parâmetros pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, assim como a interação entre os parâmetros pH e TiO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> são significativos para o processo, de modo que com um aumento no valor de pH e na concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, observa-se uma maior eficiência de degradação, assim como, em pH alcalino e na maior concentração do catalisador TiO<sub>2</sub> obtém-se melhor eficiência do processo. As taxas de degradação obtidas quando não se utiliza o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ao processo de fotocatalise, são maiores em pH 10 e concentração de TiO<sub>2</sub> igual a 100 mg L<sup>-1</sup>, porém, a eficiência do processo é menor.

As respostas experimentais baseadas nos valores de redução da absorbância obtidas no planejamento experimental 2<sup>3</sup> utilizado para avaliar os parâmetros pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e ZnO, bem como suas interações, demonstraram que todas as variáveis são significativas para o processo, assim como a interação entre pH e ZnO, ou seja, a elevação do pH e da concentração de ZnO, aumentam a eficiência de degradação do MNZ.

No que se refere aos ensaios ecotoxicológicos, houve redução de 80% na toxicidade após o tratamento realizado em pH 10, utilizando 1000 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e o catalisador TiO<sub>2</sub> na concentração de 100 mg L<sup>-1</sup>.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES e a Fundação Araucária pelo auxílio financeiro concedido.

## REFERÊNCIAS

1. Andreozzi, R.; Raffaele, M.; Nicklas, P. *Chemosphere* **2003**, 50, 1319.
  2. Andreozzi, R.; Caprio, V.; Insola, A.; Martota, R. *Catalysis Today* **1999**, 53, 51.
  3. Bahnemann, D.; Cunningham, J.; Fox, M. A.; Pelizzetti, E.; Pichat, P.; Serpone, N. *Aquatic and Surface Photochemistry* **1994**.
  4. Bergamini, R. B. M.; Azevedo, E. B.; Araújo, L. R. R. *Chemical Engineering Journal* **2009**, 149, 215.
  5. Berger, H.; Tang, H.; Lévy, F. *Journal of Crystal Growth* **1993**, 130, 108.
  6. Bila, D. M.; Dezotti, M. *Química Nova* **2003**, 26, 523.
  7. Bound, J. P.; Katerina, K.; Iannilli, I. *Microchemical* **2005**, 79, 325.
  8. Boxall, A. B. A. *Embo Rep.* **2004**, 12, 1110.
  9. Çavas, T.; Ergene-Gözükara, S. *Aquatic Toxicology* **2005**, 74, 264.
  10. CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 1987, Água do Mar: teste de toxicidade aguda com Artemia. São Paulo, SP. L05.021/1987.
  11. Cisneros, R. L.; Espinoza, A. G.; Litter, M. I. *Chemosphere* **2002**, 48, 393.
  12. CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2005, Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Diário Oficial da União, Brasília, DF, Seção 1, p.58-63.
  13. Dantas, R. F.; Rossiter, O.; Teixeira, R. K. A.; Simoes, A. S. M.; Silva, V. L. *Chemical Engineering Journal* **2010**, 158, 143.
  14. Díaz-Cruz, M. S.; De Alda, M. J. L.; Barceló, D. *Trac-Trends Analysis Chemical* **2003**, 22, 340.
  15. Dijken, A. V.; Janssen, A. H.; Smitsmans, M. H. P. *Chemistry of Materials* **1998**, 10, 3513.
  16. Farzadkia, M.; Esrafil, A.; Mohammad Ali, B.; Shahamata, Y. D.; Okhovat, N. *Desalination and Water Treatment* **2014**, 52, 4947.
  17. Farzadkia, M.; Bazrafshan, A. E.; Yang, J.; Shirzad-Siboni, M. *Journal of Environmental Health Science & Engineering* **2015**, 13, 35.
  18. Frade, T.; Gomes, A.; Pereira, M. I. S.; Lopes, A.; Ciríaco, L. *Química Nova* **2012**, 35, 30.
- Akira Fujishima, Kazuya Nakata, Tsuyoshi Ochiai, A. Manivannan, and Donald A. Tryk
19. Fujishima, A.; Zhang, X.; Donald, A. T. *Surface Science Reports* **2008**, 63, 515.

20. Goikas, G. L.; Vlessidis, A. G. *Talanta* **2007**, 71, 288.
21. Halling-Sørensen, B.; Nors Nielsen, S.; Lanzky, P. F.; Ingerslev, F.; Holten Lützhøft, H. C.; Jørgensen, S. E. *Chemosphere* **1998**, 36, 357.
22. Hasnat, M. A.; Uddin, M. M.; Samedia, A. J. F.; Alama, S. S.; Hossain, S. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, 147, 471.
23. Kasprzyk-Hordern, B.; Dinsdale, R. M.; Gumy, A. J. *Water Research* **2008**, 43, 363.
24. Khataee, A. R.; Ponsb, M. N.; Zahraa, O. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 168, 451.
25. Kümmerer, K. *J. Environ.Manag.* **2009**, 90, 2354
26. Li, D.; Haneda, H. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2003**, 55, 171.
27. Lindeberg, R.; Jarnheimer, P.; Olsen, B.; Johansson, M.; Tysklind, M. *Chemosphere* **2004**, 57, 1479.
28. Melo, S. A. S.; Trovó, A. G.; Bautitz, I. R.; Nogueira, R. F. P. *Química Nova* **2009**, 32, 188.
29. Meyer, B. N.; Ferrigni, N. R.; Putnan, J. E.; Jacobsen, L. B.; Nichols, D. E.; Mcl. Aughlin, J. *Journal of Medical Plant Research* **1982**, 45, 31.
30. Moreira, J. C.; Higarashi, M. M.; Ferreira, L. F. V.; Oliveira, A. S.; Xavier, L. F. W.; Moreira I. M. N. S. *Quimica Nova* **2005**, 28, 409.
31. Nascimento, I. A.; Araújo, M. M. S. *Ecotoxicology and Enviromental Restoration* **1999**, 41.
32. Nogueira, R. F. P.; Alberici, R. M.; Jardim, W. F. *Ciência e Cultura*, **1997**, 49, 14.
33. Okhovat, N.; Hashemi, M.; Golpayegani, A. A. *J. Materials and Environmental Science* **2015**, 6, 792.
34. Prados-Joya, G.; Sánchez-Polo, M.; Rivera-Utrilla, J.; Ferro-garcía, M. *Water Research* **2011**, 45, 393.
35. Reis Filho, R. W.; Araújo, J. C.; Vieira, E. M. *Quím. Nova* **2006**, 29.
36. Richard, C.; Bosquet, F.; Pilichowski, J. F. *J Photochem Photobiol A* **1997**, 108.
37. Sakthivel, S.; Neppolian, B.; Palanichamy, M.; Arabindoo, B.; Murugesan, V. *Indian Journal of Chemical Technology* **1999**, 6, 161.
38. Sakthivel, S.; Neppolian, B.; Shankar, M. V.; Arabindoo, B.; Palanichamy, M.; Murugesan, V. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2003**, 77, 65.

39. Sánchez-Polo, M.; Rivera-Utrilla, J.; Prados-Joya, G.; Ocampo-Pérez, R. *J Chemical Technology Biotechnology* **2012**, *87*, 1202.
40. Sauer, T. Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2002.
41. Schneider, M. V.; Rosa, M. F.; Lobo, V. S.; Bariccatti, R. A. *Engenharia Sanitária Ambiental* **2014**, *19*, 61.
42. Shemer, H.; Kunukcu, Y. K.; Linden, K. G. *Chemosphere* **2006**, *63*, 269.
43. Shon, Y.; Lee, S.; Kim, D. Y.; Kang, T. W.; Yoon, C. S.; Kim, E. K.; Lee, J. J. *New Journal of Physics* **2008**.
44. Shouqiang, W.; Zhongcai, S.; Xudong, L.; Ying, L.; Linlin, C.; Yan, H. Photocatalytic degradation of methyl orange over ITO/CdS/ZnO interface composite films. School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110168, China, **2008**.
45. Silva, S. S.; Magalhães, F.; Sansiviero, M. T. C. *Química Nova* **2010**, *33*, 85.
46. Silva, A. C. Tratamento do Percolado de um Aterro Sanitário e Avaliação da Toxicidade do Efluente Bruto e Tratado. Dissertação de Mestrado em Eng<sup>a</sup> Civil, Univ. Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.
47. Sørensen, E.; Torfing, J. *Public Administration* **2009**, *87*, 234–258.
48. Teixeira, C. P. A. B.; Jardim, W. F.; Processos Oxidativos Avançados. Caderno Temático, Vol. 03. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Campinas, 2004.
49. Trovó, A.G.; Nogueira, R. F.P.; Aguera, A.; Fernandez-Alba, A.R.; Sirtori, C.; Malato, S. *Water Research*. **2009**, *43*, 3922.
50. Veiga, L. F.; Vital, N. **2002**, Teste de toxicidade aguda com o microcrustáceo *Artemia* sp. In: I. A. Nascimento, E. C. P. M., Sousa & M. Nipper (ed.), *Métodos em ecotoxicologia marinha. Aplicações no Brasil* **2002** Artes Gráficas e Indústria, São Paulo, p.111-122.
51. Veiga, L.F.; Vital, N.A.; Portela, M. R.; Oliveira, F.F. (1989). Avaliação de faixa de sensibilidade de *Artemia salina* ao Lauril Sulfato de Sódio. Rio de Janeiro. PETROBRÁS/CENPES/SUPESQ/DITER, 64p. il. (Projeto 04.05.27).
52. Vogel, A. I. *Análise Química Quantitativa*. 5th ed.; JC Editora: Rio de Janeiro, Brasil, 1992.

53. Zielinska, B.; Grzechulska, J.; Grzmi, B.; Morawski, A. W. *Applied Catalysis* **2001**, 35.