

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ  
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTU SENSU” EM  
ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL DE MESTRADO

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO PRINCÍPIO ATIVO  
SULFAMETOXAZOL EM REATOR DE LEITO FIXO COM RECIRCULAÇÃO  
CONTÍNUA UTILIZANDO RADIAÇÃO ARTIFICIAL**

PABLO RICARDO PICETI PRETTO

TOLEDO – PR

2017

PABLO RICARDO PICETI PRETTO

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO PRINCÍPIO ATIVO  
SULFAMETOXAZOL EM REATOR DE LEITO FIXO COM RECIRCULAÇÃO  
CONTÍNUA UTILIZANDO RADIAÇÃO ARTIFICIAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, em cumprimento parcial aos requisitos necessários a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em monitoramento e controle ambiental.

Orientador: Prof. Dra. Soraya Moreno Palácio

Co-orientador: Dr Élvio Antonio de Campos

TOLEDO – PR

2017

Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca Universitária  
UNIOESTE/Campus de Toledo.  
Bibliotecária: Marilene de Fátima Donadel - CRB – 9/924

P942d Pretto, Pablo Ricardo Piceti  
Degradação fotocatalítica do princípio ativo sulfametoxazol em reator de leito fixo com recirculação contínua utilizando radiação artificial / Pablo Ricardo Piceti Pretto. -- Toledo, PR : [s. n.], 2017. xiii, 86 f. : il. (algumas color.), figs., tabs.

Orientadora: Profa. Dra. Soraya Moreno Palácio  
Coorientador: Prof. Dr. Elvio Antonio de Campos  
Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Campus de Toledo. Centro de Engenharias e Ciências Exatas.

1. Engenharia química – Dissertações 2. Antibióticos 3. Águas residuais - Aspectos ambientais 4. Indústria farmacêutica – Eliminação de resíduos 5. Fotocatálise 6. Dióxido de titânio 7. Catalisadores I. Palácio, Soraya Moreno, orient. II. Campos, Elvio Antonio de, coorient. III. T

CDD 20. ed. 660.2995

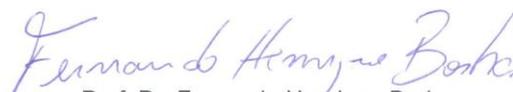
UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ  
CENTRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por Pablo Ricardo Pretto a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 13 de março de 2017

COMISSÃO JULGADORA

  
Profª. Drª. Soraya Moreno Palácio  
Orientadora

  
Profª Drª. Márcia Teresinha Veit  
Membro

  
Prof. Dr. Fernando Henrique Borba  
Membro

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus orientadores Prof. Dra. Soraya Moreno Palácio e Prof. Dr. Élvio Antonio de Campos pelos conhecimentos compartilhados, incentivo, colaboração e ajuda prestada em todos os momentos.

Aos meus pais pelo amor incondicional, pelo apoio e pela ajuda em todos os momentos.

A minha namorada, Patricia Fernanda Ferrari, pelo amor, compreensão, apoio e por sempre acreditar na minha capacidade.

A toda minha família pelo apoio e por sempre acreditar no meu trabalho.

A minha colega de mestrado, Claudia Pazini pela ajuda nas análises laboratoriais e coletas.

Aos meus amigos: Ana, Aline, Carol, Enderson, Frederico e Mateus por dividirem tantos momentos comigo e sempre incentivarem.

A CAPES pelo apoio financeiro.

A Prati-Donaduzzi pela parceria na pesquisa

E a todos que de maneira direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	VI
LISTA DE TABELAS .....	IX
RESUMO.....	X
ABSTRACT .....	XII
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	4
2.1 Objetivo Geral.....	4
2.1.1 Objetivos específicos .....	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
3.1 Recursos hídricos e microcontaminantes emergentes .....	5
3.2 Fármacos .....	6
3.2.1 Sulfametoxazol.....	8
3.3 Efeitos toxicológicos dos microcontaminantes emergentes .....	10
3.4 Processos de tratamento de efluentes contendo microcontaminantes.....	13
3.5 Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	14
3.5.1 Sistemas de Processos oxidativos avançados.....	15
3.5.2 Fotocatálise heterogênea .....	18
3.5.3 Dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> ). .....	19
3.5.3.1 Cinética do sistema fotocatalítico (TiO <sub>2</sub> ). .....	21
3.6 TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	22
3.7 Imobilização do TiO <sub>2</sub> .....	23
3.8 Métodos de imobilização e meios suportes.....	24
4 MATERIAIS E MÉTODOS .....	27
4.1 Reagentes e padrões .....	27
4.2 Preparação do suporte e imobilização do catalisador .....	27
4.2.1 Preparação do suporte.....	27
4.2.2 Imobilização do catalisador método A.....	28
4.2.3 Imobilização do catalisador método B.....	29
4.3 Caracterização do fotocatalisador imobilizado .....	29
4.3.1 Fluorescência de raio-X por reflexão total.....	29
4.3.2 Difratomia de Raios X (DRX) .....	30
4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	30

4.3.4	Área superficial .....	31
4.4	Potencial de carga zero (pH <sub>PCZ</sub> ) .....	31
4.5	Carbono orgânico total (COD).....	31
4.6	Reator e câmara de irradiação .....	32
4.6.1	Reator fotocatalítico .....	32
4.6.2	Câmara de irradiação.....	33
4.7	Testes catalíticos em diferentes tratamentos .....	34
4.8	Monitoramento da concentração de sulfametoxazol .....	35
4.8.1	Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).....	36
4.8.2	Cinética da degradação do processo fotocatalítico.....	37
4.8.3	Análise da toxicidade da SMX com a bactéria <i>Vibrio fischeri</i> .....	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	39
5.1	Caracterização da Solução de SMX.....	39
5.2	Caracterização do Catalisador .....	40
5.2.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	40
5.2.2	Fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF) .....	44
5.2.3	Difratometria de Raios X (DRX), método A. ....	44
5.2.4	Difratometria de Raios X (DRX) - método B.....	47
5.2.5	Área superficial .....	48
5.2.6	Potencial de carga zero (pH <sub>PCZ</sub> ).....	49
5.3	Testes catalíticos do fármaco sulfametoxazol .....	51
5.3.1	Testes catalíticos preliminares .....	51
5.3.2	Teste catalítico na presença de irradiação, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e TiO <sub>2</sub> , avaliado por espectrofotômetro UV-Visível. ....	53
5.3.3	Teste catalítico na presença de irradiação, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e TiO <sub>2</sub> , avaliado por cromatografia líquida de alta eficiência com detector UV-vis (CLAE). ....	59
5.3.4	Cinética do sistema fotocatalítico.....	60
5.3.5	Toxicidade do SMX sobre a bactéria <i>Vibrio fischeri</i> . ....	62
5.3.6	Carbono orgânico total .....	64
6	CONCLUSÕES.....	65
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	66
	APÊNDICE A.....	73
	APÊNDICE B.....	74

APÊNDICE C .....	85
APÊNDICE D.....	84

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Caminho dos Fármacos no meio ambiente.....	7
Figura 3.2. Estrutura química do sulfametoxazol .....	8
Figura 3.3 Diagrama de especiação da SMX em função do pH da solução. ....	10
Figura 3.4 Estruturas cristalinas que o TiO <sub>2</sub> pode apresentar.....	20
Figura 3.5 Fotoativação do catalisador (Adaptado de SURI <i>et al.</i> , 1993).....	21
Figura 4.1 Modelo condensador de Graham tipo serpentina sem juntas de 500 mm de comprimento.....	32
Figura 4.2 Ilustração do sistema experimental de fotodegradação do SMX com recirculação contínua sob radiação artificial: 1 reservatório; 2 bomba peristáltica; 3 reator tubular; 4 lâmpadas de mercúrio; 5 Leito fixo do reator; 6 sistema de ventilação; 7 sistema de recirculação de água para refrigeração.....	33
Figura 5.1 Espectro da solução SMX 20 mg L <sup>-1</sup> obtido em EAM UV-vis. ....	39
Figura 5.2 Cromatograma da solução SMX 20 mg L <sup>-1</sup> obtido por CLAE. ....	40
Figura 5.3 (a-d), apresenta as micrografias obtidas pela técnica de MEV com focalização em (a) 1000 vezes e (b) 2000 (c) 10000 vezes e (d) 5000 vezes para a suporte de (vidro moído) de 300 µm. ....	41
Figura 5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do fotocatalisador (vidro moído+TiO <sub>2</sub> ) método A, com ampliação de (a) 100 vezes (b) 1000 vezes (c) 2000 vezes (d) 5000 vezes. ....	42
Figura 5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do fotocatalisador (vidro moído+TiO <sub>2</sub> sintetizado) método B, com ampliação de (a) 1000 vezes (b) 2000 vezes (c) 5000 vezes (d) 10000 vezes.....	43
Figura 5.6 (a-d) Difratoogramas obtidos por DRX. (a) vidro moído (300 µm) sem impregnação de TiO <sub>2</sub> (b) catalisadorTiO <sub>2</sub> (c) fotocatalisador obtido pelo método A para granulometria de 300µm (d) fotocatalisador obtido pelo método A para granulometria de 600µm. ....	45
Figura 5.7 (A-B) Análises de DRX, (a) fotocatalisador pelo método A para granulometria de 300µm após ensaios fotocatalíticos (b) fotocatalisador pelo método A para granulometria de 600µm após ensaios fotocatalíticos. ....	46
Figura 5.8 (a-d) Análises de DRX, (a) fotocatalisador (vidro moído+TiO <sub>2</sub> ) pelo método B para granulometria de 300 um (b) fotocatalisador (vidro moído+TiO <sub>2</sub> ) pelo método B para granulometria de 600 um (c) meio suporte (vidro moído) sem	

impregnação de TiO <sub>2</sub> para granulometria de 300 µm (d) suporte (vidro moído) sem impregnação de TiO <sub>2</sub> para granulometria de 600 µm.....	47
Figura 5.9 (a-d) Análises de DRX, (a) fotocatalisador (vidro moído+TiO <sub>2</sub> ) pelo método B para granulometria de 300 µm após ensaios fotocatalíticos (b) fotocatalisador (vidro moído+TiO <sub>2</sub> ) pelo método B para granulometria de 600 µm após ensaios fotocatalíticos. ....	48
Figura 5.10 Gráfico para determinação do pH <sub>PCZ</sub> do fotocatalisador (vidro moído+TiO <sub>2</sub> ) para método A.....	49
Figura 5.11 Gráfico para determinação do pH <sub>PCZ</sub> do fotocatalisador (vidro moído+TiO <sub>2</sub> ) para método B.....	50
Figura 5.12(a-d) Testes preliminares de fotodegradação de uma solução aquosa de sulfametoxazol 20 mg L <sup>-1</sup> , sob pH 4 em temperatura de 30°C, sob (a) ausência de irradiação, ausência de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e TiO <sub>2</sub> , (b) (agente oxidante H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), ausência de irradiação e TiO <sub>2</sub> , (c) (fotólise) ausência de TiO <sub>2</sub> e de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , (d)(fotólise + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), ausência de TiO <sub>2</sub> .....	52
Figura 5.13 Degradação fotocatalítica com fotocatalisador TiO <sub>2</sub> suportado em (vidro moído 600µm) em solução (Co= 20 mg L <sup>-1</sup> ) de SMX em pH 4, na temperatura de 30°C : (A) na ausente de irradiação artificial H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . (b) Com irradiação artificial e agente oxidante H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (C= 266 mg L <sup>-1</sup> ).....	53
Figura 5.14 Degradação fotocatalítica com fotocatalisador TiO <sub>2</sub> suportado em (vidro moído 300 um) em solução (Co= 20 mg L <sup>-1</sup> ) de SMX em pH 4, na temperatura de 30°C: (A) na ausente de irradiação artificial H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . (b) Com irradiação artificial e agente oxidante H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (C= 266 mg L <sup>-1</sup> ).....	54
Figura 5.15 Degradação fotocatalítica com fotocatalisador TiO <sub>2</sub> suportado em (vidro moído 600 um) em solução (Co= 20 mg L <sup>-1</sup> ) de SMX em pH 4, na temperatura de 30°C: (B) na ausente de irradiação artificial H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . (b) Com irradiação artificial e agente oxidante H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (C= 266 mg L <sup>-1</sup> ).....	56
Figura 5.16 Degradação fotocatalítica com fotocatalisador TiO <sub>2</sub> suportado em (vidro moído 300 um) em solução (Co= 20 mg L <sup>-1</sup> ) de SMX em pH 4, na temperatura de 30°C: (A) na ausente de irradiação artificial H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . (b) Com irradiação artificial e agente oxidante H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (C= 266 mg L <sup>-1</sup> ).....	57
Figura 5.17 Degradação fotocatalítica com fotocatalisador TiO <sub>2</sub> suportado, método A e B, em solução (Co= 20 mg L <sup>-1</sup> ) de SMX em pH 4, na temperatura de 30°C. 59	

Figura 5.18 Degradação fotocatalítica utilizando os fotocatalisador obtidos pelo método A impregnados em vidro moído, em solução ( $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ) de SMX em pH 4, na temperatura de $30^\circ\text{C}$ .....	58
Figura 5.19 Degradação fotocatalítica utilizando os fotocatalisador obtidos pelo método B impregnados em vidro moído, em solução ( $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ) de SMX em pH 4, na temperatura de $30^\circ\text{C}$ .....	60

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Concentrações de sulfametoxazol (SMX) detectadas em ambientes aquáticos em diferentes países, segundo literatura. ....	7
Tabela 3.2 Parâmetros físico-químicos do antibiótico sulfametoxazol (DIAS, 2015). ....	9
Tabela 3.3 Sistemas de processos oxidativos avançados. ....	16
Tabela 4.1 Resumo das condições usadas nos testes fotocatalíticos.....	35
Tabela 5.1 Área superficiais dos meios suportes na situação controle (antes da imobilização) e após a imobilização de TiO <sub>2</sub> .....	49
Tabela 5.2 Eficiência dos resultados da fotodegradação para o fotocatalisador do método (A), para as granulometrias de 600 e 300 µm. ....	55
Tabela 5.3 Eficiência dos resultados da fotodegradação para o fotocatalisador do método (B), para as granulometrias de 600 e 300 µm. ....	58
Tabela 5.4 Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo-primeira ordem para fotocatalise do SMX. ....	62
Tabela 5.5 Parâmetros de toxicidade da <i>Vibrio fischeri</i> para as amostras bruta e tratadas de SMX.....	62

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO PRINCÍPIO ATIVO  
SULFAMETOXAZOL EM REATOR DE LEITO FIXO COM RECIRCULAÇÃO  
CONTÍNUA UTILIZANDO RADIAÇÃO ARTIFICIAL**

**AUTOR: PABLO RICARDO PICETI PRETTO**

**ORIENTADORA: DR<sup>a</sup> SORAYA MORENO PALÁCIO**

**CO-ORIENTADOR: Dr. ÉLVIO ANTONIO DE CAMPOS**

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual do Oeste do Paraná; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85903-000 – Toledo – PR, Brasil.

**RESUMO**

A ocorrência de microcontaminantes, tais como produtos farmacêuticos encontrados no meio ambiente despertam preocupações devido ao impacto ambiental derivado da poluição gerada pelas atividades antrópicas. Diante disso, o objetivo deste foi avaliar a eficiência do sistema fotocatalítico na remoção do princípio ativo sulfametoxazol, utilizando o catalisador dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) imobilizado em vidro moído, de duas granulometrias diferentes. A impregnação do catalisador foi realizado pelo método direto de recobrimento de TiO<sub>2</sub> e pelo método solvotérmico de produção de TiO<sub>2</sub>. Os materiais obtidos foram caracterizados por fluorescência de raio X com reflexão total, difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia por energia dispersiva (EDS), termogravimetria (TG) e fisissorção de nitrogênio. Considerando os resultados foi possível visualizar a presença de TiO<sub>2</sub> fixado nos suportes de vidro moído, num teor de TiO<sub>2</sub> 2,5% em massa. As análises de (DRX), permitiram verificar que a fase cristalina anatase está presente nos catalisadores dos obtidos pelos dois métodos utilizados. Observou-se que o método direto proporcionou-se a

melhor fixação do catalisador no suporte. Os ensaios fotocatalíticos indicaram remoção de SMX foi de 97% pelo uso de catalisador obtido pelo método direto e de 71% com o catalisador obtido pelo método solvotérmico após 360 minutos de reação. A análise de cinética da recirculação fotocatalítica indicou que o modelo pseudo-primeira ordem melhor se ajustou aos dados experimentais, com constante de degradação de 0,008 e 0,004 min<sup>-1</sup> para método direto e solvotérmico respectivamente. A eficiência do sistema reduziu em função da repetibilidade dos ensaios de fotodegradação, devido a perda do catalisador por erosão para o meio da solução aquosa de SMX. Provavelmente essa diferença na eficiência dos métodos de impregnação, seja pela diferença na proporção da fase cristalina anatase presente para cada método de impregnação no suporte. Os ensaios toxicológicos indicaram que as amostras tratadas apresentaram maior toxicidade que a amostra bruta, provavelmente pelo fato de ocorrer uma mineralização parcial da SMX e a produção de produtos intermediários.

**Palavras chave:** Dióxido de titânio, sulfametoxazol, remoção de microcontaminantes, fotodegradação.

# **PHOTOCATALYTIC DEGRADATION EVALUATION OF SULFAMETHOXAZOLE IN A CONTINUOUS FLOW REACTOR USING ARTIFICIAL RADIATION**

**AUTHOR: PABLO RICARDO PICETI PRETTO**

**ADVISOR: DR.<sup>a</sup> SORAYA MORENO PALÁCIO**

**CO-ADVISOR: Dr. ÉLVIO ANTONIO DE CAMPOS**

Masters Dissertation, Postgraduate Chemical Engineering Program, State University of West Paraná; Toledo – PR, Brazil.

## **ABSTRACT**

The microcontaminants occurrence, such as pharmaceuticals found in the environment, causes concern about the environmental impact of the pollution from anthropic activities. Thus, this work aimed the evaluation of the photocatalytic system efficiency in removing the sulfamethoxazole active principle, using the titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) catalyst impregnated in grinded glass with two different particle sizes. The catalyst impregnation was performed by two methods: A overlay and B solvothermal. The obtained materials were characterized by total reflection X ray fluorescence (TXRF), X ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive spectroscopy (EDS), thermogravimetry (TG) and nitrogen physisorption. Considering the results, the TiO<sub>2</sub> was verified in the grinded glass carrier, achieving a 2.5% immobilization proportion. The DRX analysis evidenced the presence of the anatase crystalline phase in the catalyst of used methods. Method A achieved the best catalyst fixation on the carrier. The photocatalytic assays indicated a SMX removal of 97% for method A and 71% for method B after 360 minutes of reaction. The kinetic analysis indicated the pseudo first order model as the one that best fit the experimental data with degradation constants of 0.008 and 0.004 min<sup>-1</sup> for the SMX methods A and B, respectively. The

system efficiency is reduced as a function of the photodegradation assays reproducibility due to the catalyst loss by erosion to the SMX aqueous phase. The difference on the efficiency between methods A and B is probably due to the different proportion of anatase crystalline phase that is present in each support impregnation method. According to the toxicological essays, the treated samples presented higher toxicity when compared to the raw one, which possibly occurred because of a partial mineralization of the SMX and the production of intermediate compounds.

**Keywords:** titanium dioxide, sulfamethoxazole, removal of microcontaminantes, photodegradation.

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente a poluição ambiental é um grande problema discutido pela sociedade e há uma grande demanda de estudos correlacionados principalmente com a água, que está sujeita a contaminação decorrente dos resíduos descartados diariamente.

A poluição dos corpos hídricos gera problemas de abastecimento de água potável em nível global e, diante desta problemática, é necessário alternativas para o tratamento dos efluentes, descarte adequado ou o reuso, pois os poluentes orgânicos recalcitrantes dificilmente são eliminados pelos tratamentos convencionais de efluentes (IRAWATY *et al.*, 2014). Para resolver esse problema, novos processos de tratamento que possibilitem um baixo nível de contaminantes são cada vez mais necessários.

Nos últimos anos vem crescendo a investigação de micropoluentes emergentes, como os fármacos ou chamados resíduos farmacêuticos, devido ao crescente consumo em todo mundo. Os efeitos que a ingestão de água contendo resíduos de fármacos podem causar à saúde humana, ainda não estão completamente elucidados, no entanto, é possível afirmar que podem manifestar resistência em bactérias patogênicas, genotoxicidade, e distúrbios endócrinos (SAJJAD, 2014).

Os processos usados para o tratamento de efluentes industriais são normalmente os biológicos, porém a maioria dos fármacos apresentam-se resistentes à degradação biológica devido à complexidade de suas estruturas químicas, que inibem o metabolismo de certos microrganismos (GUPTA *et al.*, 2011). Além disso, os processos de tratamentos convencionais, como os biológicos, não atuam na eliminação completa dos contaminantes, e assim, os efluentes não chegam a atingir o grau de pureza requerido na legislação ambiental (GUPTA *et al.*, 2011; CRUZ *et al.*, 2010; IRAWATY *et al.*, 2014; GMUREK *et al.*, 2015). Nessa perspectiva, alguns processos alternativos apresentam-se promissores no meio científico e industrial, para o tratamento de resíduos farmacêuticos, dentre os quais se destacam os processos oxidativos avançados (POAs).

Para o tratamento dos fármacos, dentre os processos oxidativos avançados, destaca-se a fotocatalise heterogênea, que vem sendo vastamente utilizada devido a vários fatores, dentre eles a alta eficiência, atividade bacteriana de alguns semicondutores, operação simples e de baixo custo de implantação, elevada cinética de reação (DLUGOSZ *et al.*, 2015). Essa tecnologia consiste no uso de fotocatalisadores, como o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), na forma de pequenas partículas em solução ativadas pela radiação ultravioleta (UV) (CARBONARO *et al.*, 2013).

O dióxido de titânio está próximo de ser um catalisador ideal para essas aplicações e demonstra várias vantagens para esse sistema, pois não é tóxico, tem baixo custo, é abundante e fácil obtenção e resiste a processos fotocorrosivos (GUPTA *et al.*, 2011; IRAWATY *et al.*, 2014). No processo de fotocatalise o TiO<sub>2</sub> promove a transferência de um elétron da banda de valência para a banda de condução na região UV-A ( $\lambda=200-400$  nm), gerando radicais (\*OH) com alta reatividade, podendo assim, promover a degradação de vários poluentes de maneira rápida e não seletiva (SALAEH *et al.*, 2016). Para aumentar a eficiência desse processo pode ser feita a combinação com outros reagentes oxidantes como O<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, estes cada vez mais utilizados em sistemas de tratamentos, pois quando utilizados em conjunto com agentes catalíticos podem aumentar a geração dos radicais hidroxil (CHONG *et al.*, 2010).

Apesar da elevada eficiência do semicondutor TiO<sub>2</sub> na degradação de poluentes, quando usado em suspensão, sua aplicação é limitada devido à dificuldade de separação, recuperação e reuso, tornando o processo demorado e dispendioso. Diante disso, a imobilização do catalisador em diferentes matrizes pode se apresentar como uma alternativa viável para a aplicação deste processo de tratamento de efluentes (SALAEH *et al.*, 2016; IRAWATY *et al.*, 2014; KHAN *et al.*, 2015).

Desta forma, para ter uma melhor ação e recuperação do fotocatalisador, o objetivo deste trabalho é degradar a molécula de sulfametoxazol com o processo fotocatalítico usando o TiO<sub>2</sub> imobilizado em um suporte de vidro moído em reator tubular de leito fixo com recirculação contínua de alimentação da solução aquosa do fármaco sulfametoxazol, buscando a eliminação de etapas de separação do catalisador disperso no efluente, e ainda, estudar sua aplicação no processo de

fotodegradação do princípio ativo sulfametoxazol utilizado na indústria farmacêutica.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Avaliar a degradação e a eficiência do sistema catalítico confeccionado em um reator de leito fixo utilizando o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) impregnado em vidro moído em diferentes granulometrias, na remoção do princípio ativo sulfametoxazol.

#### **2.1.1 Objetivos específicos**

- Imobilizar o  $\text{TiO}_2$  comercial em vidro moído utilizando a técnica de recobrimento (suspensão aquosa de  $\text{TiO}_2$ );
- Caracterizar o fotocatalisador ( $\text{TiO}_2$  comercial + vidro);
- Avaliar a eficiência do fotocatalisador ( $\text{TiO}_2$  comercial + vidro) na degradação do princípio ativo sulfametoxazol;
- Sintetizar o  $\text{TiO}_2$  na superfície do vidro moído à partir do precursor tetraisopropóxido de titânio;
- Caracterizar o fotocatalisador ( $\text{TiO}_2$  sintetizado+ vidro);
- Avaliar a eficiência do fotocatalisador ( $\text{TiO}_2$  sintetizado + vidro) na degradação do princípio ativo sulfametoxazol;
- Comparar as eficiências entre os dois fotocatalisadores;
- Cinética fotocatalítica;
- Verificação da toxicidade e carbono orgânico total

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Recursos hídricos e microcontaminantes emergentes

Atualmente observa-se grande expansão do uso de produtos químicos, devido ao crescimento econômico e a evolução tecnológica para atender novas demandas.

Dentre estes produtos destacam-se os medicamentos, os produtos de higiene e limpeza, os pesticidas, os solventes químicos, entre outros. O uso desses produtos é de grande importância, mas seu uso excessivo está provocando sua incorporação ao meio ambiente, por vários caminhos. O descarte desses produtos muitas vezes ocorre de forma inadequada, sem o devido tratamento, ou quando tratado, a tecnologia empregada não é totalmente eficiente.

Dessa forma é possível encontrar esses microcontaminantes nos recursos hídricos e estes estão ocasionando problemas, pois muitos corpos da água são utilizados para abastecimento humano.

Os resíduos considerados como microcontaminantes emergentes, definidos como químicos naturais ou sintéticos, normalmente não são investigados e nem controlados, mas têm potencial de causar danos ecológicos aos ecossistemas e humana e animal (DIAS, 2014).

A preocupação está voltada para microcontaminantes emergentes do grupo dos fármacos, os quais são eliminados pelos usuários de forma inalterada ou na forma de metabólitos. Pois, são encontrados em pequenas concentrações, ( $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $\text{ng L}^{-1}$ ), em vários estudos, são biologicamente ativos, ocasionando sério risco tanto para ecossistema quanto para a saúde humana (MELO *et al.*, 2009).

Nas últimas décadas os estudos e pesquisas sobre esses microcontaminantes visam fornecer informações sobre os mecanismos, como esses compostos se comportam e atuam no meio ambiente e quais os principais problemas que têm causado se não forem removidos de maneira adequada (BILA e DEZZOTTI, 2007).

## 3.2 Fármacos

São compostos naturais ou sintéticos utilizados para fins terapêuticos em humanos ou animais.

Representam mais de 4000 moléculas em 10.000 especialidades diferentes, são classificados com seu propósito, como antipiréticos, analgésicos, reguladores lipídicos, antibióticos, anti-inflamatórios, antidepressivos, antiepiléticos, agentes quimioterápicos, contraceptivos e os reguladores endócrinos (BASTOS, 2012).

Em média, 95% dos ingredientes ativos administrados em humanos e animais podem ser integralmente eliminados sem sofrer qualquer metabolização no trato digestivo. Além disso, quando a molécula é em grande parte metabolizada, alguns dos produtos de degradação excretados podem permanecer bioativos (MELO *et al.*, 2009).

Esses compostos, geralmente encontrados em águas superficiais podem apresentar efeitos ecotoxicológicos no meio ambiente, pois o consumo mesmo em concentrações terapêuticas, representa uma ameaça até para os organismos não alvos, pois são expostos às substâncias ativas liberadas no ambiente (DIAS, 2014).

O destino desses compostos está sendo elucidado por estudos (Bastos, 2012; Borges *et al.*, 2016) e um exemplo de como esses compostos estão no meio ambiente é seu uso pela medicina humana, de maneira que quando não são absorvidos completamente pelos usuários, seu destino final é esgotos sem o tratamento adequado. Outra forma é pela medicina veterinária através dos dejetos dos animais, onde todos esses tipos de resíduos chegam às águas superficiais e subterrâneas como mostra o fluxograma na Figura 3.1.

Diferentes classes de fármacos são encontradas em efluentes domésticos, águas superficiais ou no solo, sendo uma das principais as sulfonamidas (SANTOS *et al.*, 2010), cujo princípio ativo que se destaca o sulfametoxazol. Esses compostos foram encontrados em várias matrizes em diferentes países no estudo de Souza (2015), como apresentado na Tabela 3.1.

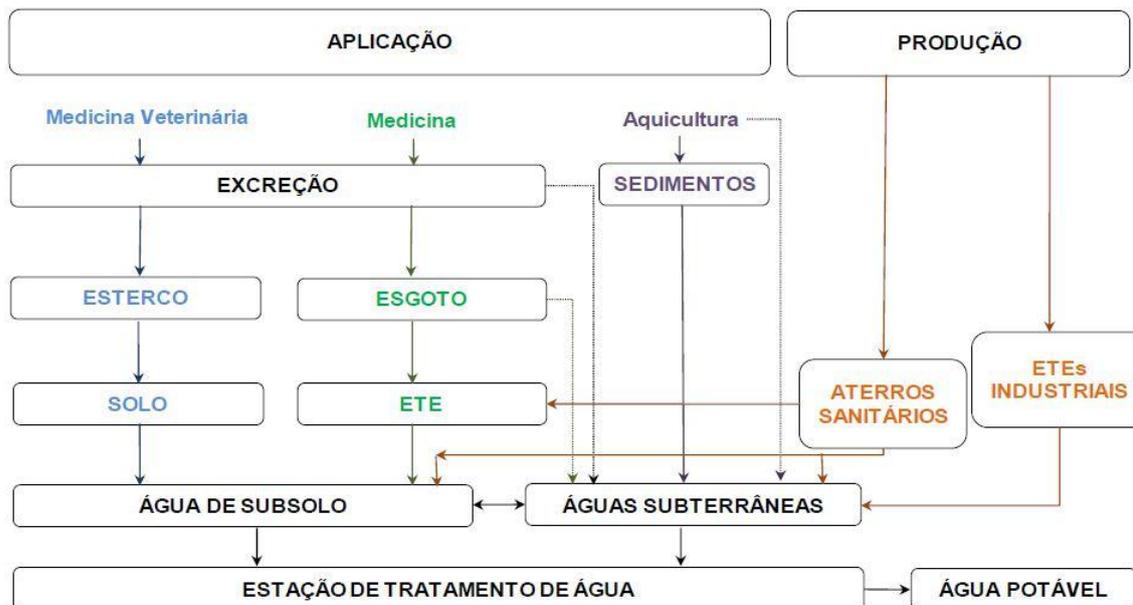


Figura 3.1 Caminho dos Fármacos no meio ambiente.  
 Fonte: (Adaptados de Basto, 2012).

Tabela 3.1 Concentrações de sulfametoxazol (SMX) detectadas em ambientes aquáticos em diferentes países, segundo literatura.

CONCENTRAÇÃO de SMX ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	MATRIZ/PAÍS
0,08	Água superficial/França
0,09	Água superficial/Grécia
0,01	Água superficial/Itália
0,02	Água superficial/Suécia
0,049	Água superficial/Canadá
0,58	Esgoto bruto/Espanha
0,25	Efluente ETE/Espanha
0,4	Efluente ETE/Alemanha
0,41	Água subterrânea/ Alemanha
0,05	Água superficial/EUA
0,16	Esgoto bruto/Suécia
0,12	Efluente ETE/Suécia
0,33	Efluente ETE/França
0,84	Efluente ETE/Grécia
2,47	Efluente ETE/Itália
0,35	Esgoto bruto/Finlândia

Fonte: (Adaptado de SOUZA, 2015).

### 3.2.1 Sulfametoxazol

É um antibiótico bacteriostático, da classe das sulfonamidas. As sulfonamidas foram os primeiros agentes antimicrobianos eficazes na prevenção e cura das infecções em seres humanos. Este composto apresenta estrutura análoga à do ácido para-aminobenzóico (PABA) e atua nas bactérias competindo com o PABA em sínteses de ácido dihidrofólico, inibindo a enzima bacteriana dihidropteroato sintetase, diminuindo com isso a disponibilidade de folatos reduzidos, que são essenciais à síntese de ácidos nucleicos, que por sua vez, são fundamentais para a formação de DNA e RNA (LE-MINH *et al.*, 2010). Esse antibiótico é utilizado em medicina humana para o tratamento de bronquite e infecções urinárias (DIAS, 2014). Sua estrutura química é apresentada na Figura 3.2 e suas propriedades físico-químicas estão apresentadas na Tabela 3.2.

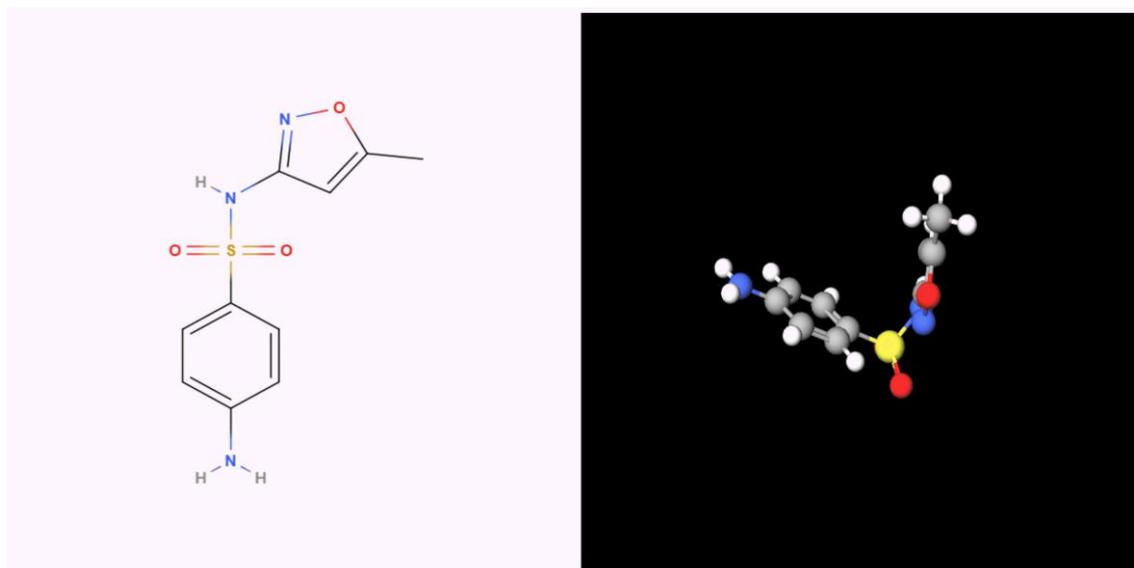


Figura 3.2. Estrutura química do sulfametoxazol  
Fonte: MOLVIEW, 2017.

Tabela 3.2 Parâmetros físico-químicos do antibiótico sulfametoxazol (DIAS, 2015).

Parâmetros	Sulfametoxazol
Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )	253,30
pKa	1,85 - 5,60
Log k <sub>ow</sub>	0,89
Pressão de vapor (mm Hg)	1,3 x 10 <sup>-7</sup>

O SMX é uma molécula cuja protonação ocorre no grupo amina e a ionização através do grupo sulfonamida. A pH = 1,0, SMX está carregada positivamente, H<sub>2</sub>SMX<sup>+</sup>, que representa 87,6% de todas as espécies de SMX. Quando aumenta-se o pH para 4,0 a maioria de SMX (96,9%) é uma molécula neutra (HSMX), devido a perda de um próton no grupo amina. Para valores de pH superior a 7,0 SMX está sob a forma aniônica SMX<sup>-</sup>, e corresponde a 96,2% como está apresentado na Figura 3.3 (LIN *et al.*, 1997).

O SMX é utilizado em associação com a trimetoprima (TMP), juntos agem sinergicamente, bloqueando duas enzimas que catalisam estágios sucessivos na biossíntese do ácido folínico nos micro-organismos, sendo frequentemente eficaz contra germes que são resistentes a um deles isoladamente. Bactrim®, Assepium®, Qiftrim®, Bacris®, Trimexazol®, Infectrim® são exemplos de fármacos que apresentam como princípio ativo esses compostos comercialmente que apresentam como princípio ativo esses compostos.

Alguns autores (BORGES *et al.*, 2016; DIAS, 2015; BASTOS, 2012;) mostraram que esse antibiótico é encontrado em águas superficiais e efluentes de estações de tratamento em concentrações de ng L<sup>-1</sup> e µg L<sup>-1</sup>. Heberer (2002) citou a ocorrência de sulfametoxazol em concentração até 410 ng L<sup>-1</sup> em amostras de águas subterrâneas em Baden-Württemberg, na Alemanha.

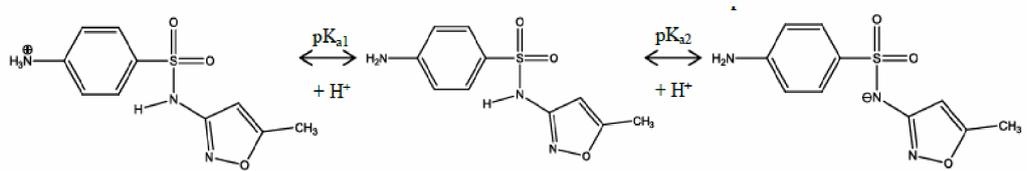
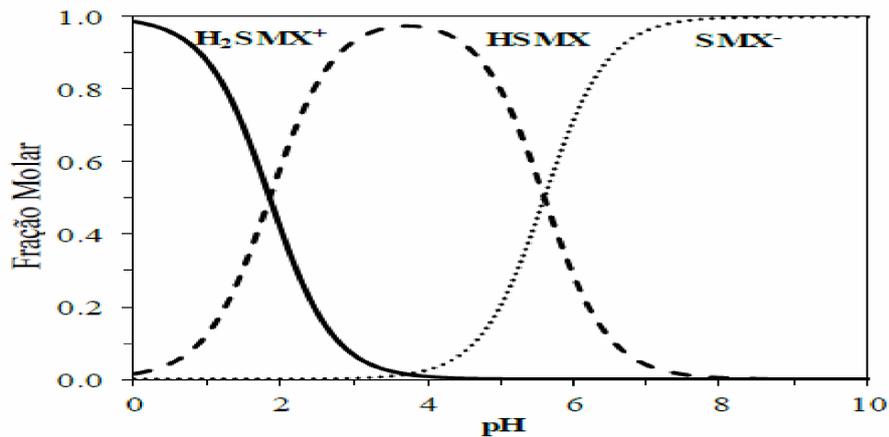


Figura 3.3 Diagrama de especiação da SMX em função do pH da solução.  
 Fonte: Adaptado (DIAS, 2014)

Locatelli *et al*, (2011) identificaram em estudo, concentrações médias de SMX no Rio Atibaia, região de Campinas em São Paulo faixas na ordem  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ . Outros estudos determinaram concentrações em estações de tratamento de efluente (ETE) que variaram de  $0,01$  a  $2 \mu\text{g L}^{-1}$  e águas superficiais entre  $0,03$  e  $0,48 \mu\text{g L}^{-1}$  (NASUHOGLU *et al* 2011).

### 3.3 Efeitos toxicológicos dos microcontaminantes emergentes

Os efeitos de toxicidade para os microrganismos costumam ser observados para concentrações acima de  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ . No entanto, os bioensaios para os testes de toxicidade avaliam efeitos agudos conhecidos por causar efeitos irreversíveis aos genes dos microrganismos em exposição aos microcontaminantes em baixas concentrações. Porém como as condições de exposição dos microrganismos são

de forma contínua, os efeitos crônicos são mais prováveis, e assim, escassamente são avaliados, pois, necessitam de um longo período para constatação da sua toxicidade (MELO *et al.*, 2009).

Um ponto pertinente neste assunto é saber se existe um nível elevado desses microcontaminantes no meio ambiente, que possam causar efeitos adversos para os seres vivos. Portanto, essa questão faz com que sejam desenvolvidos estudos de impacto ambiental com várias substâncias presentes no meio ambiente.

O teste com a bactéria luminescente *Vibrio fischeri* é um dos mais utilizados para determinar a toxicidade aguda de amostras líquidas. Nesse ensaio é avaliado a emissão de luz, em condições padronizadas, antes e após a exposição da bactéria em várias concentrações da amostra, em um tempo determinado, sendo a redução da luz avaliada entre a primeira e a segunda medição proporcional à toxicidade da amostra testada. Utilizam-se as concentrações efetivas do agente tóxico que causam 50% da redução na quantidade de luz (CE<sub>50</sub>) emitida pelo microrganismo-teste, após sua exposição a esse agente durante um tempo determinado, de acordo com a norma da CETESB L.5.277 (2001).

Estudos sobre o fármaco SMX o definem como sendo de largo espectro de ação contra várias bactérias, É utilizado no tratamento de doenças humanas e veterinárias. Entretanto, o SMX possui características de baixa biodegradabilidade e efeitos tóxicos contra bactérias ambientais (JOHANSSON *et al.*, 2014). Vários estudos já foram realizados (CAI *et al.*, 2016; PLEITER *et al.*, 2013; LIGUORO *et al.*, 2012), avaliando processos não convencionais para o tratamento deste tipo de composto SMX presente em efluentes hospitalares, ETE's e ecossistemas aquáticos.

Em meios em que o sulfametoxazol apresenta-se em concentrações residuais para serem tratadas, nem sempre a sua remoção é eficiente. Vários estudos buscam alternativas e possibilidades viáveis para sua remoção, porém são poucos os mecanismos conhecidos e eficientes (LÓPEZ *et al.*, 2011; KIM & KAN *et al.* 2016.; GARCÍA *et al.*, 2011).

Pesquisas apontam que as concentrações de SMX encontradas em águas superficiais, ETE's e efluentes são preocupantes, pois são quantidades pertinentes para causar efeito tóxico em diversos microrganismos. A constante pertinência do

SMX é vista de forma preocupante, devido à persistência química, microbiana e sua toxicologia. Embora o SMX seja encontrado em baixas concentrações nos efluentes, quando destinados ao meio ambiente sem um eficaz tratamento, sua presença terá sérios efeitos prejudiciais nos ecossistemas aquáticos, assim promovendo problemas para à saúde humana e ecológica (GMUREK *et al.*, 2015).

Quando administrado em seres humanos, cerca do 30-50% da SMX é excretado e não metabolizado pela urina, e 15-25% pelas fezes (DIAS, 2015). O SMX é lançado para o meio ambiente por meios de esgoto, descartes de ETE, lixiviados de aterro, descartes de indústrias farmacêuticas, atividades pecuárias, lodo de esgotos, esterco, entre outras (BASTOS, 2012).

Os impactos ambientais causados por antibióticos como o SMX estão relacionados à sua capacidade de inibir processos ecológicos essenciais realizados por microrganismo, por exemplo, regeneração de nutrientes, ciclo de carbono e nutrientes e degradação de poluentes (DIAS, 2015). No estudo de Johansson *et al.*, (2014), que estudaram a toxicidade de algas e bactérias utilizando o SMX, se apresentaram tóxicas, tendo concentração de inibição de crescimento em 50%  $CE_{50} = 1\text{mg L}^{-1}$ , e tóxicas para as algas com concentração de inibição de crescimento em 50%,  $1\text{ mg L}^{-1} < CE_{50} < 10\text{ mg L}^{-1}$ .

Trovó *et al.* (2009), avaliaram a toxicidade do SMX sobre a inibição de bioluminescência da bactérias *Vibrio fischeri*, na concentração de  $50\text{ mg L}^{-1}$ , onde foi inferior a 50%, Para os bioensaios da *Daphnia magna*, produziu de 85% na mortalidade dos daphnios após 48 horas de exposição.

Quando aplicado os processos oxidativos avançados para a degradação dos fármacos, alguns subprodutos podem ser gerados, os compostos resultantes podem apresentar toxicidade superior ou inferior ao fármaco de origem ou manter sua atividade funcional. Assim é importante realizar testes toxicológicos para avaliar a toxicidade final.

### 3.4 Processos de tratamento de efluentes contendo microcontaminantes

Os microcontaminantes emergentes apresentam diferentes características em relação à quantidade, formulação, concentração e biodegradabilidade. No caso dos fármacos, estes compostos apresentam baixa biodegradabilidade.

A remoção desses microcontaminantes em sistemas de tratamento de efluente no Brasil é pouco aplicada, porém este tipo de contaminante vem sendo estudado por vários autores (BASTOS, 2012; DIAS, 2014; BORGES *et al.*, 2016).

No tratamento desses compostos geralmente são utilizados os processos químicos convencionais, que são realizados por reações com oxidantes fortes como peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), dióxido de cloro (ClO<sub>2</sub>) entre outros. Contudo esses sistemas de tratamento podem não realizar a mineralização completa desses contaminantes, ocasionando a formação de vários subprodutos que podem ter potencial toxicológico maior que o composto inicial (MELO *et al.*, 2009).

Considerando o potencial toxicológico desses compostos em relação à contaminação de ecossistemas, águas para abastecimento público, entre outros impactos ambientais, os estudos nessa área tem ganhado espaço mundialmente com o objetivo de identificar e quantificar esses compostos indesejáveis, com meta de minimizar e desenvolver tecnologias eficientes e viáveis para esse tipo de microcontaminantes (LÓPEZ *et al.*, 2011).

A remoção dos microcontaminantes emergentes, como os fármacos em efluentes ou nos recursos hídricos estão sendo estudados por processos oxidativos avançados (BORGES *et al.*, 2016; CAI & HU, 2016; CHONG *et al.*, 2010; CRUZ *et al.*, 2010; DIAS, 2015), adsorção (BASTOS, 2012), membranas (MICHAEL *et al.*, 2013; RIQUELME-BREAZEL *et al.*, 2013), ozonização (ROSAL *et al.*, 2010). Dentre os processos de tratamento citados, os que têm se destacado são os POAs, os quais possuem grande poder de mineralização desse tipo de poluente.

Miralles-Cuevas *et al.* (2014) avaliaram a remoção de carbamazepina, Flumequina, ibuprofeno, ofloxacina, e sulfametoxazol em concentrações superiores a 1000 ng L<sup>-1</sup>, pelo processo de Fenton combinado com nanofiltração em escala piloto, e obtiveram 90% de remoção de microcontaminantes.

Em estudo realizado por Cruz *et al.* (2010), para a degradação do composto SMX por processo fotocatalítico usando dióxido de titânio em suspensão foi possível mineralizar o fármaco até concentrações de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  em condições ótimas de operação (pH=4 e  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$ ), chegando a eficiência de tratamento de 80%, após 120 minutos de reação.

Roos (2013) estudou a degradação do antibiótico SMX, utilizando uma placa de Zn metálico recoberta com ZnO, e obteve para o tempo de reação de 120 minutos, uma remoção de 95%, sob radiação artificial em pH 4. No entanto, ao final do processo a concentração de zinco na amostra degradada estava acima da permitida pelos órgãos ambientais, sendo necessário a utilização de um pós-tratamento para a remoção do zinco, ou a utilização de solução de sulfametoxazol com pH mais próximo da neutralidade para evitar a dissolução do metal do catalisador.

### **3.5 Processos Oxidativos Avançados (POAs)**

Os processos oxidativos avançados (POA) estão sendo aplicados em vários estudos para a degradação de compostos orgânicos presentes na água, solo e efluentes industriais e domésticos. Essas tecnologias estão sendo estudadas pelo fato de ter dificuldades na eliminação de compostos recalcitrantes, principalmente quando se encontram em baixas concentrações. Por esse motivo, os processos oxidativos avançados são considerados promissores para o tratamento desses poluentes em matrizes aquosas.

A principal característica desses processos é a formação de radicais hidroxilas ( $\text{HO}^\bullet$ ), e sua grande vantagem é que podem levar à mineralização dos poluentes em substâncias de menor impacto ambiental.

### 3.5.1 Sistemas de processos oxidativos avançados.

Os processos oxidativos avançados (POA) são definidos em processos físico-químicos capazes de alterar profundamente as estruturas químicas dos poluentes ao de usar diferentes sistemas de reação, e se baseiam basicamente na geração de radicais hidroxilas ( $\text{HO}^\bullet$ ) (TEIXEIRA & JARDIM, 2004). Além disso, os radicais hidroperoxila ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) e radicais superóxido ( $\text{O}_2^\bullet$ ) também são formados, porém, apresentam poder de oxidação menor que o radical  $\text{HO}^\bullet$  (PERIN, 2010).

Esses processos atuam através de oxidação química, e modificam as estruturas e propriedades químicas das substâncias orgânicas, onde essas sofrem rupturas, e são transformadas de compostos com uma alta massa molar em compostos de menor massa molar (SILVA, 2012).

Os POAs têm potencial para degradar inúmeros compostos orgânicos que podem estar na forma aquosa, gasosa ou ainda adsorvidos em uma matriz sólida, sendo considerados processos limpos e não seletivos. A geração do radical hidroxila pode ser processada de diversas maneiras, tais como: reações envolvendo oxidantes fortes: ozônio ( $\text{O}_3$ ) e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ); semicondutores: dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ); irradiação ultravioleta (UV) (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

São divididos em processos heterogêneos e homogêneos, no qual não há presença de catalisador na forma sólida, como apresenta a Tabela 3.3.

Os radicais  $\text{HO}^\bullet$  são espécies reativas, e atacam a maioria das moléculas orgânicas com constantes de reação, usualmente, da ordem de  $10^6$  -  $10^9$   $\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Possuem uma seletividade de ataque, que é uma característica boa para um oxidante em tratamento de efluentes e outras áreas ambientais (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

**Tabela 3.3** Sistemas de processos oxidativos avançados

<b>SISTEMAS HOMOGÊNEOS</b>	<b>COM IRRADIAÇÃO</b>
	O <sub>3</sub> /UV H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV
	FEIXE DE ELÉTRONS US H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /US UV/US (ULTRA SONICO)
	<b>SEM IRRADIAÇÃO</b>
	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup>
<b>SISTEMAS HETEROGÊNEOS</b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> (FENTON)
	<b>COM IRRADIAÇÃO</b>
	TiO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /UV TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV
	<b>SEM IRRADIAÇÃO</b>
	ELETRO-FENTON

Fonte: Adaptado (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

Esses radicais podem reagir com os contaminantes por vários mecanismos dependendo da estrutura química do composto a ser degradado: a) abstração de hidrogênio, b) adição eletrofílica (substâncias que tenham insaturações ou anéis aromáticos), c) transferência eletrônica e d) reações radical-radical (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

a) Abstração de hidrogênio

Compostos orgânicos são oxidados pelo radical hidroxila por meio da abstração de hidrogênio gerando radicais orgânicos, que através da adição de oxigênio molecular, os transformam em radicais peróxido (equações 3.1 e 3.2). Levando a degradação desses compostos em CO<sub>2</sub>, água e sais inorgânicos.



b) Adição eletrofílica

Os radicais orgânicos são formados pelo mecanismo de adição eletrofílica de radical hidroxila a compostos orgânicos que contêm ligações  $\pi$ . Geralmente ocorre com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos.

c) Transferência eletrônica

Quando reações de abstração de hidrogênio e adição eletrofílica são desfavorecidas, como no caso de hidrocarbonetos clorados (Equação 3.3), ocorre a reação de transferência de elétron.



d) Reação radical-radical

Algumas reações radicalares podem ocorrer durante a oxidação (Equações 3.4 e 3.5), porém, são indesejáveis uma vez que consomem o radical hidroxila, prejudicando a eficiência do processo de fotodegradação.



Esses processos são eficientes para um grande número de contaminantes na faixa de baixas concentrações, removendo contaminantes em níveis de traço ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) até faixas de gramas por litro ( $\text{g L}^{-1}$ ), com uma elevada cinética de reação e podem ser realizados em temperatura ambiente (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

A principal vantagem desse tipo de sistemas é que o poluente é mineralizado e não apenas transferido de fase, diferentes dos processos tradicionais de tratamento. Os POA podem ser aplicados com combinações aos processos, como pré e pós-tratamento, pois possuem um forte poder oxidante que acarreta em uma cinética de reação elevada. Se a quantidade de oxidante foi suficiente pode não haver formação de subprodutos, consumindo menos energia fazendo com que seja um processo mais barato (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Embora esses processos apresentem significativas vantagens, existem implicações em alguns casos, podendo não ser aplicados no tratamento de qualquer tipo de resíduo (SILVA, 2012). Existem condições que limitam o uso dos POA, dentre os quais é possível destacar:

- a) Os processos podem não estar em escala apropriada;
- b) Os custos podem ser elevados, principalmente devido ao consumo de energia;
- c) Em raros casos, quando há formação de subprodutos de reação, estes podem ser tóxicos.

### **3.5.2 Fotocatálise heterogênea**

O processo de fotocatálise heterogênea pode ser definido como um mecanismo que através da irradiação ultravioleta de um fotocatalisador, geralmente utilizados semicondutores, geram radical hidroxila, em comprimento de onda abaixo de 400nm.

Os catalisadores utilizados nos sistemas heterogêneos possuem duas regiões de energia: uma região de menor energia chamada de banda de valência (BV), onde os elétrons não possuem movimento livre e uma região de maior energia chamada de banda de condução (BC), nesta os elétrons possuem liberdade para se movimentarem, criando condutividade elétrica. Existe uma zona entre essas duas regiões, chamada de “band-gap” onde ocorre a transição dos elétrons de uma banda de menos energia para outra de maior energia, após ter tido um energia mínima necessária para excitar o elétron (TEIXEIRA & JARDIM, 2004). Segundo Teixeira & Jardins (2004), pode-se classificar esses catalisadores, quanto à condutividade elétrica:

- Condutores: possui níveis de energia contínuos, não há separação entre BV e BC;

— Semicondutores: existe uma descontinuidade de energia entre as bandas, mas que pode ser superada, em alguns casos, pelos elétrons, podendo apresentar corrente elétrica.

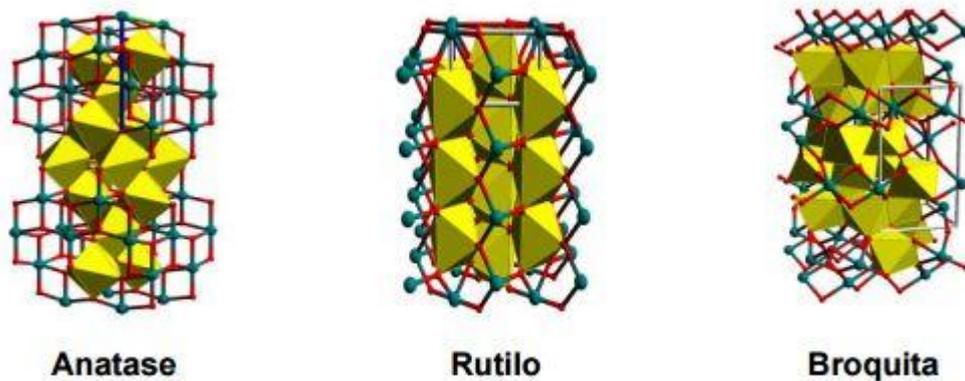
— Não condutores: possuem uma descontinuidade muito grande de energia entre as bandas e não há promoção eletrônica, portanto não há condução elétrica.

O sistema de fotocatalise heterogênea consiste do uso de um semicondutor que atua como fotocatalisador, onde moléculas de água adsorvidas na superfície reagem, produzindo radicais hidroxilas reativos. Que reagem com os elétrons das moléculas orgânicas para a lacuna fotoegerada formada na banda de valência (SILVA, 2012).

### **3.5.3 Dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>)**

O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) pode ser encontrado em estruturas cristalina em 3 diferentes formas: Anatase, com estrutura tetragonal; Rutilo com estrutura tetragonal e Broquita, com estrutura ortorrômbica (Figura 3.4). Dentre estas, a forma mais estável termodicamente é o Rutilo, que é obtido da conversão da Anatase, já a fase anatase é a forma com maior fotoatividade e possui melhores propriedades fotocatalíticas como alta capacidade de fotoabsorver o oxigênio molecular e baixa recombinação elétron-lacuna (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

O TiO<sub>2</sub> é um material de grande interesse da ciência nos últimos tempos, pela sua abundância, baixa toxicidade, boa estabilidade química em diferentes pH, boa fotosensibilidade e fotoestabilidade (TEIXEIRA & JARDIM, 2004). Sua principal aplicação é para produção de pigmentos. Atualmente diversos centros de pesquisas têm expressado interesse nesse material, buscando ampliar suas aplicações. (HASMATH *et al.*,2015).



**Figura 3.4** Propriedades que as estruturas do  $TiO_2$  apresetam em sua forma cristalina.  
(Fonte: Adaptado de BATISTA, 2010).

A foto-ativação do semicondutor dióxido de titânio ocorre de acordo com equação 3.6.



As cargas podem sofrer recombinação interna ou se deslocam para a superfície do catalisador. Na superfície, pode participar de reações de óxi-redução, com absorção de espécies como  $H_2O$ ,  $OH^-$ ,  $O_2$  e compostos orgânicos. Segundo Chong *et al.* (2010), todo o sistema de fotocatalise só é possível pela presença de oxigênio dissolvido e de moléculas de água, pois sem essas condições não é possível a presença de radicais  $HO^\bullet$ , ou seja, esses radicais não poderiam ser formados e com isso a degradação de compostos orgânicos em fase líquida não seria possível. A Figura 3.5 representa o mecanismo simplificado da fotoativação de um catalisador semicondutor.

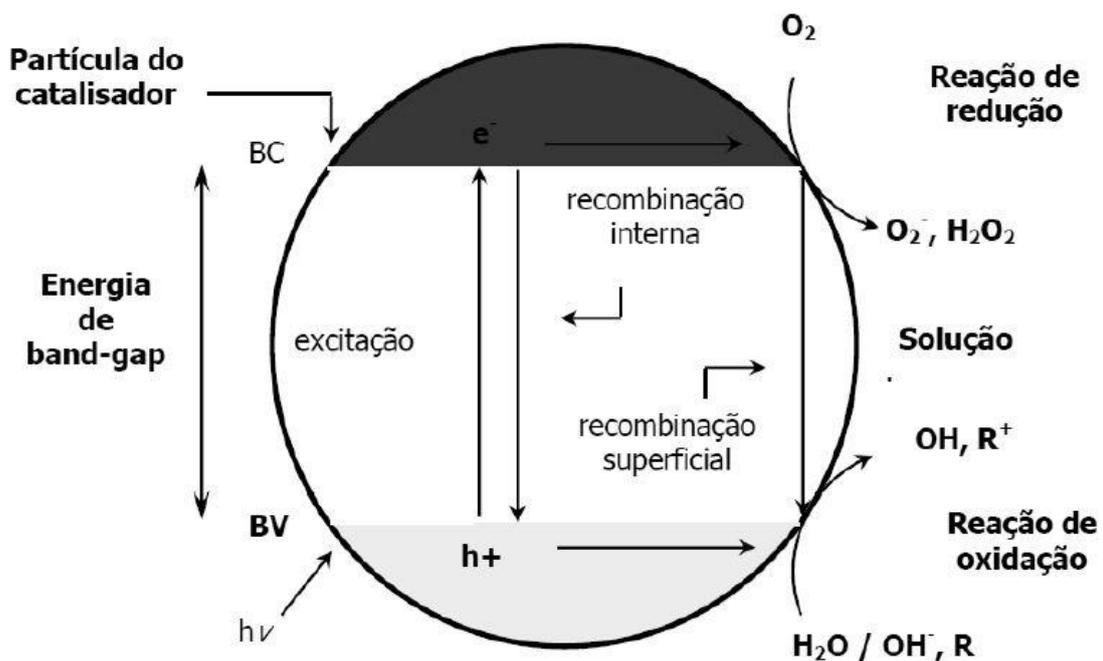


Figura 3.5 Fotoativação do catalisador (Adaptado de SURI *et al.*, 1993).

Nos processos fotocatalíticos existem diversos semicondutores que vêm sendo usados, tais como  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $Fe_2O_3$  e  $Al_2O_3$ , mas o dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) que está ganhando mais destaque para esse sistema, pois é o fotocatalisador mais ativo de compostos orgânicos presentes em águas e efluentes.

Estudos atuais mostram que os semicondutores do  $TiO_2$  têm grande poder na degradação de compostos orgânicos, tornando o emprego desse material promissor para o tratamento de efluentes (NASUHOGLU *et al.*, 2011; KIM & KAN, 2016; GARCÍA *et al.*, 2011; CHIANG & DOONG, 2015).

### 3.5.3.1 Cinética do sistema fotocatalítico ( $TiO_2$ )

Na degradação fotocatalítica de contaminantes orgânicos o modelo cinético proposto por Langmuir-Hinshelwood para catálise heterogênea é o que melhor

representa o processo, pois este considera a adsorção de pelo menos um dos reagentes envolvidos nos sítios ativos do catalisador (HERRMANN, 1999).

Admitindo-se que a etapa superficial seja controladora da reação, o modelo de Langmuir-Hinshewood propõe que a taxa de reação depende da velocidade da reação (-rA), velocidade da reação superficial (K<sub>rs</sub>), da concentração do reagente (C<sub>A</sub>) e da constante de adsorção do reagente na superfície do catalisador (K), conforme equação 3.7.

$$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{K_{rs} K C_A}{1 + K C_A} \quad (3.7)$$

Integrando a equação (3.7) resulta na equação (3.8), onde C<sub>AO</sub> é concentração inicial e o produto das constantes de velocidade e de adsorção é representado por uma única constante K.

$$\ln\left(\frac{C_{AO}}{C_A}\right) = Kt \quad (3.8)$$

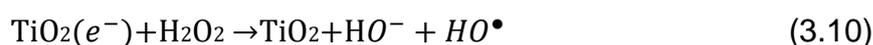
Sendo que C<sub>AO</sub> e C<sub>A</sub> correspondem às concentrações inicial e final dos microcontaminantes, respectivamente; K<sub>PA</sub> à constante de velocidade de pseudo primeira ordem e t ao tempo de tratamento. Além da constante cinética, calculou-se o tempo de meia vida (t<sub>1/2</sub>) pela equação (3.9), para o microcontaminante. Este parâmetro expressa o tempo necessário para que a concentração da espécie considerada diminua à metade do seu valor inicial.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K} \quad (3.9)$$

### 3.6 TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

A associação do TiO<sub>2</sub> com peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) tem sido estudada na tentativa de melhorar a eficiência e desempenho da atividade catalítica e a

estabilidade de catalisadores heterogêneos. A participação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na reação também atua como receptor de elétrons e sua adição ao processo é mais vantajosa que o borbulhamento de oxigênio, pois evita o arraste de compostos voláteis, tornando o processo mais eficiente pela geração de radicais hidroxila adicionais (SILVA, 2012) (Equação 3.7).



Estudos utilizam o fotocatalisador TiO<sub>2</sub> em suspensão (XEKOUKOULOTAKIS *et al.*, 2011; NASUHOGLU *et al.*, 2011). O fotocatalisador em suspensões apresenta vantagem em relação à área superficial, entretanto, tem uma grande desvantagem que é a sua separação e recuperação no final do processo, uma vez que o fotocatalisador possui forma comercial de um pó fino, sendo difícil sua recuperação no efluente final (CRUZ *et al.*, 2010).

### 3.7 Imobilização do TiO<sub>2</sub>

Para solucionar a desvantagem de perda de catalisador dentro do reator, o fotocatalisador pode ser usado de maneira suportada em um material, imobilizando-o. Essa configuração de imobilizar o fotocatalisador está sendo bastante estudada com diferentes materiais como: carvão ativado (KIM *et al.*, 2010; CARABINEIRO *et al.*, 2012), placas de alumínio (ROOS, 2013), zeólitas (BORGES *et al.*, 2016), quartzo (BORGES *et al.*, 2016), esferas de sílica (MIRANDA-GARCÍA *et al.*, 2014) materiais cerâmicos (BASTOS, 2012). Para a imobilização do fotocatalisador nos meios suportes existem diversas técnicas, sendo as mais utilizadas as de ligação térmica e métodos de recobrimento (GARCÍA *et al.*, 2011).

Xavier *et al.* (2005) em estudo de fotodegradação de hidrocarbonetos, impregnaram o fotocatalisador dióxido de titânio em placas de sílica e obtiveram alta eficiência na degradação fotocatalítica dos hidrocarbonetos.

García e colaboradores (2011) estudaram a degradação de 15 contaminantes emergentes (acetaminofeno, antipirina, atrazina, carbamazepina, diclofenaco, flumequina, hidroxibifenilo, ibuprofeno, cetorolac, ofloxacina, progesterona, sulfametoxazol e triclosan) em escala piloto utilizando o dióxido de titânio imobilizado em esferas de vidro, acompanhando sua mineralização por HPLC e medição do Carbono orgânico total. A degradação dos composto foi de 85% com 120 minutos de irradiação UV, demonstrando que essa tecnologia é uma boa alternativa para tratamento de água contaminada com microcontaminantes.

### **3.8 Métodos de imobilização e meios suportes**

Uma das hipóteses para resolver o problema da perda de catalisador dentro do reator é a utilização do fotocatalisador sob a forma imobilizada. Através dessa alternativa, nos últimos anos, diversos materiais estão sendo estudados e utilizados como suportes para essa finalidade: carvão ativado, quartzo, material cerâmico, zeólitas, vidros entre outros (BORGES *et al.*, 2016). Existem várias técnicas para imobilizar o fotocatalisador sobre o suporte, mas os métodos mais utilizados são os de ligação térmica e métodos de recobrimento (MIRANDA-GARCÍA *et al.*, 2014).

A imobilização pode ter influência diretamente na sua efetividade, através de alguns fatores como porosidade do meio suporte, rugosidade da superfície, concentração da suspensão entre outros, sendo a rugosidade e a características da suspensão os pontos mais relevantes (BORGES *et al.*, 2016).

O método de ligação térmica consiste na utilização de TiO<sub>2</sub> comercial em que imobiliza o fotocatalisador no suporte por impregnação úmido seguido de calcinação. Esse mesmo procedimento é utilizado para tinta branca utilizada na construção civil, na qual contém um porcentagem de TiO<sub>2</sub> na sua (fase) composição e por isso se acrescenta fotocatalisador (anatase) afim de se obter eficiência em sua remoção, ou seja dopagem da tinta (TANABE, 2006).

No método de recobrimento, a imobilização do TiO<sub>2</sub> é realizada através da impregnação do suporte com o sol formado através da hidrólise do precursor de Ti (alcóóxido de titânio) que forma uma resina de titânio sobre o meio suporte. A

calcinação da resina resulta na formação de  $\text{TiO}_2$  sobre a superfície do material recoberto (DROGUETT, 1983).

Entretanto, esta imobilização em diversos materiais suporte, tendem a sofrerem uma erosão do catalisador, sendo necessário buscar alternativas que reduzam essas dificuldades no sistema que emprega o  $\text{TiO}_2$  imobilizado. A alternativa é o estudo de diferentes materiais e métodos para essa imobilização.

Desse modo, a imobilização do  $\text{TiO}_2$ , promove um número maior dos sítios ativos, onde o acceptor de elétrons são adsorvidos e participam da reação (SALEIRO *et al.*, 2010).

### **3.8.1 Vidro**

Os primeiros estudos científicos em vidros foram realizados por Michael Faraday, em 1830, o qual definiu vidro como um material formado pelo resfriamento do estado líquido normal, o qual exhibe mudanças contínuas em qualquer temperatura, tornando-se mais ou menos rígido através de um progressivo aumento da viscosidade acompanhado da redução da temperatura do fundido (ALVEZ, 2001).

Esse material utilizado em diferentes atividades quando se torna resíduo, é um material que causa impactos ambientais se disposto de forma inadequada. A correta destinação seria para reciclagem ou reutilização. Geralmente esse material se apresenta em estruturas amorfas em pequenos tamanhos ou também são encontrados na forma de embalagens (KOLLER, 2007).

O vidro pode ser definido como material inorgânico fundido que atinge, por resfriamento uma condição rígida sem presença de cristalização. Podem ser produzidos de diferentes formas, mas a maioria continua sendo pela fusão dos precursores a altas temperaturas. A maioria dos vidros é à base de sílica, mas para serem produzidos de apenas sílica esse processo precisa de temperaturas superiores a 2000 °C. Para reduzir essa temperatura são utilizados alguns metais alcalinos chamados de fundentes (SOUZA, 2015). A produção para vidros

comerciais necessita de formatos específicos, podendo essa modelagem ser feita por sopro, prensagem, fundição e estiramento/flutuação.

Segundo o CONAMA (2007) o vidro é classificado como resíduo reciclável para outras destinações, ele deve ser reutilizado, reciclado ou ter sua forma de disposição ambientalmente correta, para uma reciclagem futura.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Reagentes e padrões

Para o preparo das soluções padrão foi utilizado o princípio ativo sulfametoxazol da marca Sigma-Aldrich com pureza de 99%. Este antibiótico foi solubilizado em água destilada. O pH das soluções aquosas de sulfametoxazol foram ajustados utilizando NaOH ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ).

Para os experimentos fotocatalíticos, denominado como método A recobrimento, foi utilizado como catalisador o  $\text{TiO}_2$  comercial na forma anatase (KA100 da marca COTIOX).

Para o método B sintetizado, foram usados na síntese do catalisador os seguintes reagentes: Tetra isopropóxido de titânio (*Titanium(IV) isopropoxide, Sigma– Aldrich*) (97%) e Álcool etílico absoluto 99,5% (*BIOTEC*).

Para aumentar a formação de radicais no meio foi utilizado nos testes de fotodegradação em suspensão o peróxido de hidrogênio da marca (Dinâmica, 50%) com grau analítico.

### 4.2 Preparação do suporte e imobilização do catalisador

#### 4.2.1 Preparação do suporte

O material para a preparação do suporte utilizado para o catalisador foi o vidro sílico-sodo-cálcico, substância rígida, amorfa e inorgânica, transparente e quebradiça, fabricada por meio da fusão a altas temperaturas, seguida de rápida solidificação, de uma mistura de silícios e carbonatos. Esse material é um resíduo das empresas de vidraçarias e sua utilização seria uma maneira de aproveitar um

material que existe em abundância e utilizá-lo de forma ambientalmente sustentável.

Para o preparo do suporte foi realizada a moagem do vidro no equipamento moinho de bolas fabricado pela empresa BR INOX LTDA. No moinho, foram adicionados 50 gramas de vidro em jarro de porcelana, usando um tempo de moagem de 30 minutos. O vidro moído foi separado em peneiras de metal de 48 e 28 mesh obtendo as granulometrias de 300 e 600  $\mu\text{m}$ . Esse procedimento foi repetido várias vezes até obter uma quantidade de 500 gramas de cada granulometria desejada para o estudo. O vidro moído foi lavado com solução de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup>, permanecendo nesta solução por 1 hora, em seguida foi separado por decantação e lavado com água destilada até obter um pH neutro na água de lavagem e seco em estufa por 4 horas a 120 °C.

O vidro seco foi tratado com uma solução composta de ácido clorídrico e peróxido de hidrogênio (HCl 2 mol L<sup>-1</sup>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5%), na qual foi mantido em contato por 1 hora, e depois separado por decantação e lavado com água destilada até pH neutro.

#### **4.2.2 Imobilização do catalisador pelo método A.**

Para a imobilização do catalisador TiO<sub>2</sub> no vidro moído, foi adaptado a metodologia de (HE *et al.*, 2016), foram pesados 5 g do TiO<sub>2</sub> e adicionados em 500 mL de água destilada, em um béquer de 600 mL, e sonicados pela lavadora ultrassônica (marca Eco-sonics) em banho de ultrassom por 30 minutos. A solução foi transferida para um recipiente contendo 500 gramas de vidro moído, de forma que todo o vidro fosse coberto pela solução de dióxido de titânio. O vidro ficou em contato com esta solução por 1 hora em temperatura ambiente, e foi levado para uma estufa de secagem onde permaneceu 1 hora na temperatura de 110 °C, essa manipulação foi repetida em triplicata. O vidro contendo o TiO<sub>2</sub> foi calcinado em uma temperatura de 500 °C por 4 horas.

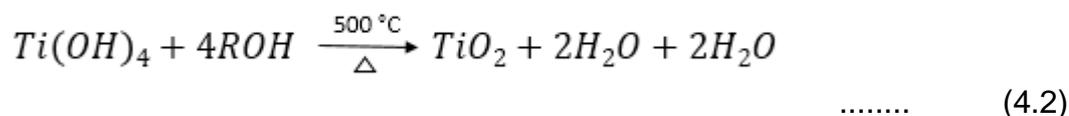
### 4.2.3 Imobilização do catalisador pelo método B.

Pela estequiometria, foi calculada a concentração do precursor a ser utilizado para a obtenção de 10 g de TiO<sub>2</sub>, com base na reação de hidrólise representada pela Equação 4.1.



O método solvotérmico adaptado de (BORGES *et al.*,2016) foi utilizado para obtenção do TiO<sub>2</sub>, através de um reator operado em sistema batelada, composto de um balão de reação de 500 mL adaptado em um sistema de refluxo aquecido por meio de banho de areia e chapa de aquecimento (marca Marconi, modelo MA05L™), com auxílio de um sistema de recirculação de água. No balão de reação, foram adicionados 50 mL de tetraisopropóxido de titânio, 50g de vidro moído e 150 mL de álcool etílico 99,5% e mantido em refluxo por 24 horas, a 100°C.

O resultante da reação foi separado por decantação, filtrado a vácuo e deixado em repouso em um recipiente de vidro por 48 h e levado à estufa para secar por 4 h a 100°C. Após a secagem foi calcinado a 500°C por 4 horas em atmosfera de ar (forno da marca EDG – Equipamentos, modelo EDG3P-S™). Esta etapa está representada na Equação 4.2.



## 4.3 Caracterização do fotocatalisador imobilizado

### 4.3.1 Fluorescência de raios X por reflexão total

Para a determinação da composição elementar dos fotocatalisadores imobilizados metodo A (TiO<sub>2</sub> comercial+ vidro) e metodo B (TiO<sub>2</sub> sintetizado+ vidro)

foi utilizada a técnica de fluorescência de raios X por reflexão total (*TXRF* sigla do inglês Total X-ray fluorescence spectroscopy) utilizando um espectrômetro de TXRF (Bruker, modelo S2 PICOFOX™), seguindo a metodologia descrita por ESPINOZA-QUIÑONES *et al.* (2015).

#### **4.3.2 Difratometria de raios X (DRX)**

A difratometria de raios X foi utilizada para caracterizar as estruturas cristalinas e amorfas do dióxido de titânio imobilizado pelos dois métodos ( A e B), em um difratômetro de raio X (Bruker, modelo D2 PHASER). As amostras (TiO<sub>2</sub> + vidro) foram trituradas com auxílio de um almofariz de ágata e passadas em peneiras com malha de 270 mesh, obtendo partículas com 53 µm de diâmetro e submetidas a varreduras no ângulo 2-θ entre 5-90° com incremento de 0,02° com tempo de leitura de 0,2 segundos em cada passo.

#### **4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura TESCAN VEGA3. As amostras (TiO<sub>2</sub> + vidro) foram espalhadas em um porta amostra sobre uma fita de carbono dupla face e então secas e metalizadas com uma fina camada de ouro. As micrografias foram obtidas para o catalisador imobilizado pelo método A e B em diversos aumentos em módulo SE. Com a finalidade de observar se o suporte vidro moído foi recoberto com o catalisador TiO<sub>2</sub>.

#### **4.3.4 Área superficial específica**

A obtenção da área superficial específica do fotocatalisador imobilizado para o método A e B, foi obtida pelo método de fisissorção de N<sub>2</sub> na temperatura do nitrogênio líquido em ebulição e calculada pelo modelo BET (Brumauer-Emmett-Teller). Com auxílio do equipamento Quantachorme modelo Nova1000e. As amostras foram secas em estufa por 24 horas a 110°C. Em seguida secas no próprio aparelho com vácuo por 3 horas na temperatura de 300°C e analisadas posteriormente.

#### **4.4 Potencial de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>)**

A avaliação do ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>) do vidro impregnado com TiO<sub>2</sub> pelos métodos A e B foram determinado utilizando o metodologia utilizada por PARK & REGALBUTO (1995). O método consistiu em colocar 50 mL de soluções aquosas de NaCl 0,01 mol L<sup>-1</sup>, preparadas sob diferentes valores de pH inicial, em contato com 100 mg do vidro moído impregnado com TiO<sub>2</sub>. As soluções foram preparadas na faixa de pH 2 a 10, as quais foram ajustadas utilizando-se soluções de NaOH 0,01 mol L<sup>-1</sup> e HCl 0,01 mol L<sup>-1</sup>, com o auxílio de um pHmetro. Após 48 horas de contato das soluções com o vidro moído impregnado com TiO<sub>2</sub> foram medidos os valores do pH de equilíbrio das amostras. Os experimentos foram realizados em triplicata, em temperatura ambiente. O gráfico foi construído pela variação de pH final *versus* pH inicial, e o valor do (pH<sub>PCZ</sub>) é determinado quando a variação do pH é igual a zero.

#### **4.5 Carbono orgânico total (COT).**

O teor de carbono orgânico total (COT) indica o grau de degradação de uma amostra pela determinação do teor do carbono orgânico na mesma. A redução dos

valores de COT é um indicativo dos compostos orgânicos, e esta redução é usada como parâmetro da eficiência do processo de tratamento. As amostras avaliadas foram previamente filtradas utilizando membrana de celulose (0,45  $\mu\text{m}$ ). Foram realizadas pelo analisador de carbono orgânico por espectrometria NDIR (infravermelho não dispersivo) equipado com um mostrador TOC-L (Shimadzu, modelo TOC-L).

## 4.6 Reator e câmara de irradiação

### 4.6.1 Reator fotocatalítico

O reator utilizado foi uma coluna de vidro borossilicato (modelo condensador de Graham tipo serpentina sem juntas de 500 mm de comprimento), mostrado na Figura 4.1, a qual foi instalada verticalmente no centro da câmara de irradiação. Esse reator foi equipado com um sistema de refrigeração por água (QUIMIS® modelo Banho ultra termostático) para garantir o maior controle da temperatura.

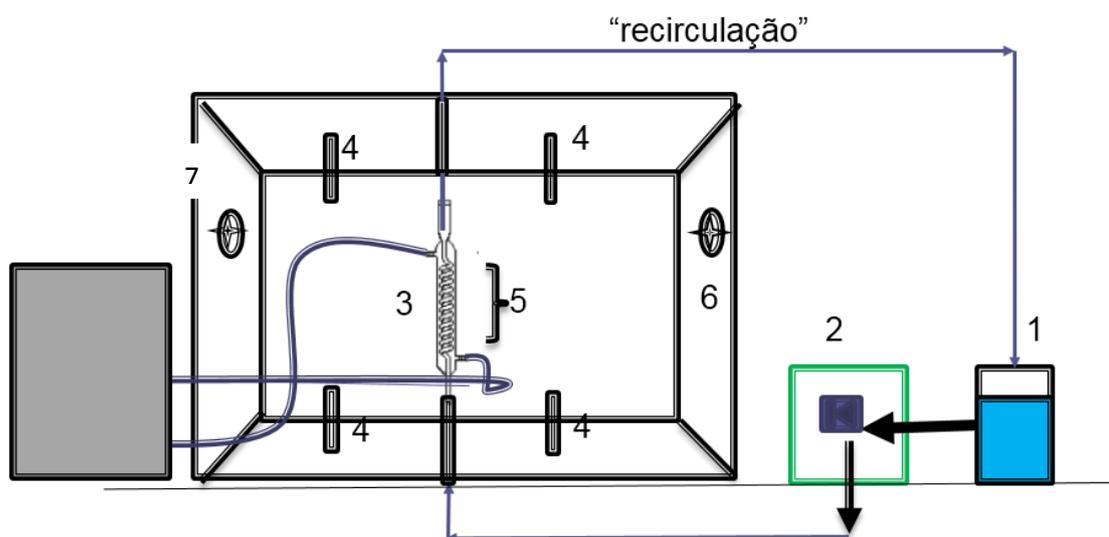


**Figura 4.1** Modelo condensador de Graham tipo serpentina sem juntas de 500 mm de comprimento usado como reator.

O preenchimento da coluna com o fotocatalisador foi realizado com o posicionamento da coluna em sentido vertical, fixando um pequeno volume de fibra de vidro na parte inferior e interior da coluna, para manter a sustentação do meio fixo. Em seguida foram feitas adições de pequenas quantidades de fotocatalisador na parte superior para formação do leito fixo.

#### 4.6.2 Câmara de irradiação

O reator foi montado no interior de uma caixa de madeira com dimensões de 80 cm de altura X 80 cm de comprimento e X 80 cm profundidade, revestida com placas de alumínio com finalidade de maximizar a irradiação por reflexão (Figura 4.2). A radiação foi aplicada por 4 lâmpadas de vapor de mercúrio de 250 W sem o bulbo externo, fixas nas paredes internas superior e inferior da caixa equidistante uma lâmpada da outra e 20 cm do reator. Ventiladores e exaustores na parte lateral da caixa para diminuir a influência da temperatura. A radiação artificial fornecida para o reator foi determinada com auxílio do equipamento radiômetro marca Apogee, modelo UM-200.



**Figura 4.2** Ilustração do sistema experimental de fotodegradação do SMX com recirculação contínua sob radiação artificial: 1 reservatório; 2 bomba peristáltica; 3 reator tubular; 4 lâmpadas de mercúrio; 5 Leito fixo do reator; 6 sistema de ventilação; 7 sistema de recirculação de água para refrigeração.

#### 4.7 Testes catalíticos em diferentes tratamentos

Os testes fotocatalíticos foram realizados com uma solução aquosa de 20 mg L<sup>-1</sup> de SMX, em pH 4, seguindo a metodologia descrita em ROOS, (2013). Foram utilizados 600 mL da solução de SMX, e manteve-se esta solução em recirculação (fluxo ascendente) no reator em uma vazão de 9 mL min<sup>-1</sup> com auxílio de uma bomba peristáltica (modelo Watson Marlon SCI). A solução foi recirculada durante 300 minutos no sistema de leito fixo. Alíquotas de SMX foram coletadas no reservatório em diferentes tempos de reação.

Os testes preliminares foram realizados, usando as duas granulometrias do vidro moído. Nos testes fotocatalíticos foram utilizados os catalisadores suportados pelo método A e B, observa-se que o sistema experimental apresenta duas fases, (A) e (B). Na fase (A), a solução aquosa do SMX foi recirculada pelo sistema por 120 minutos sem irradiação, para minimizar os efeitos fenomenológicos observados nos testes preliminares anteriores. Na fase (B), a solução aquosa do SMX foi recirculada por 420 minutos e foi avaliada a sua degradação em função do tempo, sob irradiação artificial e presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. (Adicionado na solução no início da fase) as condições usadas nos testes estão resumidas na Tabela 4.1.

Para os testes com presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, este foi adicionado na quantidade estequiométrica necessária para mineralizar completamente a solução do antibiótico contendo 20 mg L<sup>-1</sup>, conforme equação 4.1.



**Tabela 4.1 Resumo das condições experimentais usadas nos testes fotocatalíticos.**

Granulometria do vidro moído	Testes	Tratamento		
		RA	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
300µm	1ª preliminar	A	A	A
	2ª preliminar	X	A	A
	3ª preliminar	A	X	A
	4ª preliminar	X	X	A
	5ª método A	X	X	X
	6ª método B	X	X	X
600µm	1ª preliminar	A	A	A
	2ª preliminar	X	A	A
	3ª preliminar	A	X	A
	4ª preliminar	X	X	A
	5ª método A	X	X	X
	6ª método B	X	X	X

X: presença; A: ausência; RA: radiação artificial

#### **4.8 Monitoramento da concentração de sulfametoxazol (SMX)**

O monitoramento da degradação do SMX foi avaliado pelo decaimento das absorbâncias, medidas no comprimento de onda de máxima absorção em espectrofotômetro UV-Visível (Perkin Elmer-Lambda-35) e por cromatografia líquida de alta eficiência com detector UV-vis CLAE. Alíquotas de SMX foram coletadas no reservatório do sistema de recirculação em tempos de 15; 30; 60; 90; 120; 180; 240; 300; 360 e 420 minutos. Operado o espectrofotômetro na faixa de 200 a 800 nm, utilizando-se uma solução de concentração de 20 mg L<sup>-1</sup> em pH 4. Para a determinação das concentrações de SMX nas amostras tratadas foi

construída uma curva de calibração variando as concentrações do antibiótico entre 0,5 e 25 mg L<sup>-1</sup> (Apêndice A), sendo as absorvâncias medidas no comprimento de onda de máxima absorção (267 nm).

#### 4.8.1 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

Inicialmente construiu-se uma curva de calibração a partir de uma série de diluições da solução aquosa de SMX, considerando-se diversas concentrações entre 1 e 25 mg L<sup>-1</sup> (Apêndice A). A resposta cromatográfica ou curva de calibração da CLAE é, geralmente, linear com a concentração do composto em estudo.

As amostras de soluções de SMX tratadas foram microfiltradas em membrana de acetato de celulose (0,22 µm), separando-se qualquer precipitado da fase aquosa. Verificou-se pelo *software* livre *Mol View* que as dimensões da molécula de SMX estão na ordem de nanômetros (nm), o que permite a passagem da molécula pelos poros do microfiltro utilizado, impossibilitando assim que o composto em interesse ficasse retido na etapa de filtração. Determinou-se a concentração do fármaco SMX em amostras tratadas 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-18 (Agilent, 4,6 x 250 mm) com granulometria de 5 µm como fase estacionária. Como fase móvel utilizou-se uma solução contendo 1% de trietilamina (com pH previamente ajustado com ácido fosfórico para 5,0) e 23% de acetonitrila, e 76% de água mili Q ultra pura com fluxo de 1,6 mL min<sup>-1</sup>. O volume de injeção das amostras foi de 20 µL com tempo de corrida de 10 min, sendo a SMX identificada em ≈ 7,0 minutos de tempo de corrida. A pressão do sistema se manteve estável em 161 Kgf, a temperatura ambiente. O comprimento de onda utilizado para a identificação e quantificação da SMX no detector UV-vis (SPD-20A) foi 267 nm.

#### 4.8.2 Cinética da degradação do processo fotocatalítico.

A partir das equações (3.7) e (3.8) apresentada no item (3.5.3.1), obtém-se a equação (4.2).

$$Ca = Cao * e^{-Kt} \quad (4.2)$$

Utilizando a equação 4.2, se ajustou a cinética do sistema fotocatalítico para os ensaios experimentais realizados. Adaptando-se de DLUGOSZ *et al.*(2015) foi possível calcular o tempo de meia vida de acordo com a equação (3.9) apresentada no item (3.5.3.1).

#### 4.8.3 Análise da toxicidade da SMX com a bactéria *Vibrio fischeri*.

A toxicidade da SMX foi avaliada pela técnica da bactéria *Vibrio fischeri*. As análises foram realizadas em parceria com a empresa Biotecnal, seguindo a norma da ABNT NBR 15411-3 (ABNT, 2012), referente à determinação do efeito inibitório agudo das amostras sobre a emissão de luz pela bactéria marinha *Vibrio fischeri*.

Nos ensaios de toxicidade aguda com a bactéria marinha *Vibrio fischeri*, os organismos-teste foram expostos durante 30 minutos em contato com o antibiótico. As análises de toxicidade tem como sua base o efeito gama (T), razão entre o decréscimo na quantidade de luz emitida pelo organismo teste, após sua exposição a um agente tóxico durante um determinado período (Lt), e a quantidade de luz emitida pelo organismo antes da sua exposição (Lo).

Os resultados foram obtidos na forma de dois parâmetros: o fator de toxicidade (FT), que é o menor nível de diluição da amostra na qual a média do efeito inibitório (E<sub>t</sub>) é menor que 20%; e as concentrações de efeito que causam 20% (CE<sub>20</sub>) de efeito inibitório na luminescência da bactéria *Vibrio fischeri*.

As concentrações de efeito foram calculadas utilizando análise de regressão linear pelo método estatístico com mínimos quadrados, utilizando as E quações 4.3 e 4.4, onde o valor gama (razão entre a quantidade de luz perdida e a luz remanescente) é avaliaddo para cada nível de diluição.

$$\Gamma_t = \frac{E_t}{100 - E_t} \quad (4.3)$$

$$\log c_t = b \log \Gamma_t + \log a \quad (4.4)$$

Onde:

- $\Gamma_t$  é o valor de gama da suspensão teste após o período de exposição;
- $c_t$  é a concentração percentual da amostra em cada diluição, sendo igual a  $CE_{20}$  quando  $\Gamma_t = 0,25$ , e igual a  $CE_{50}$  quando  $\Gamma_t = 1,00$ ;
- $b$  é o valor da inclinação da reta;
- $\log a$  é o valor da intercessão da reta.

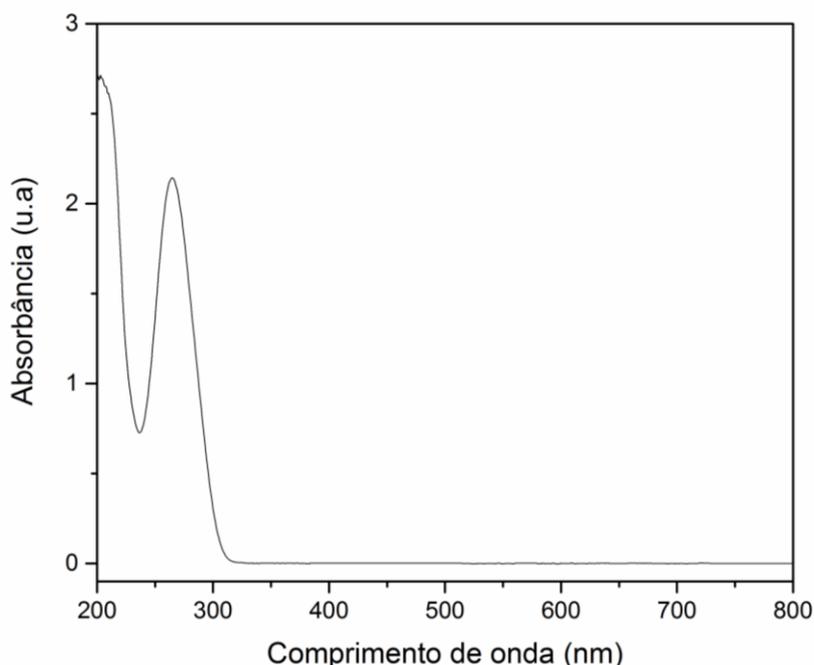
Os cálculos foram realizados pelo software Easydata (Umwelt), fornecido junto com os equipamentos utilizados no procedimento.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

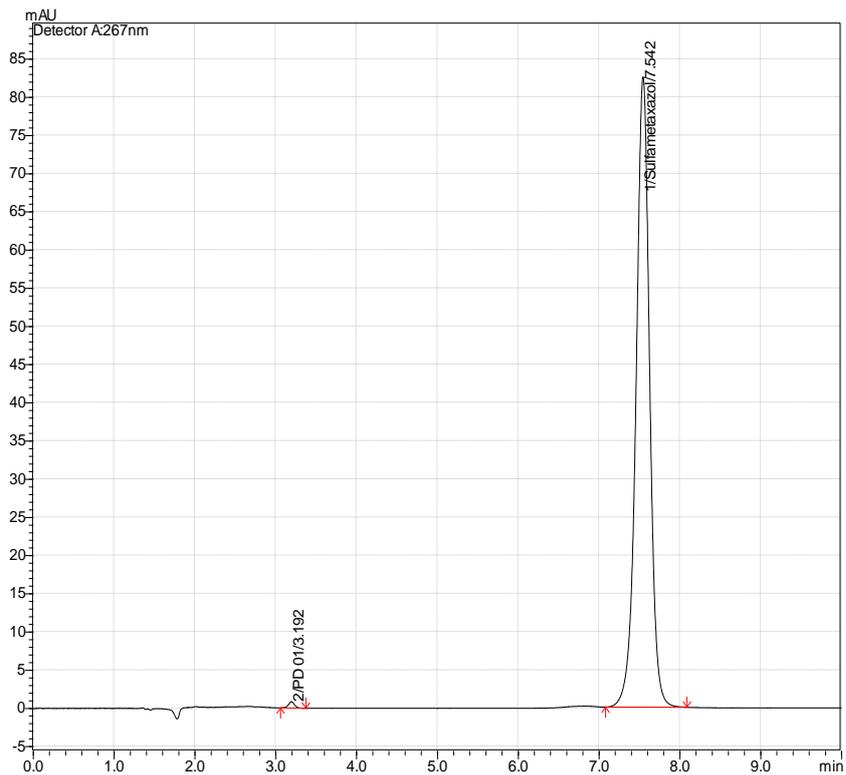
### 5.1 Caracterização da Solução de SMX

A análise de Espectroscopia de absorção molecular na região de UV-visível da solução aquosa foi realizada para obtenção do espectro da SMX, na identificação de seu comprimento de onda de máxima absorção. Como apresentado na Figura 5.1, o espectro da SMX apresentou banda de máxima absorção em 267 nm, com absorbância total inicial de 2,0 u.a.

A análise por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) com detector UV-vis da solução aquosa foi realizada visando há identificação do tempo de retenção da SMX, durante o tempo de corrida pré-determinado na metodologia aplicada, assim como, na quantificação da área total do pico da SMX integrado pelo detector UV-vis. Como apresentado na Figura 5.2, o tempo de retenção obtido foi em 6 minutos para o método B e 7 minutos para o método A, onde se identificou o pico de SMX. Pela integração dessa área do pico e utilizando a equação da curva de calibração (Apêndice A) determinou-se a concentração de 20 mg L<sup>-1</sup> de SMX.



**Figura 5.1** Espectro da solução de SMX 20 mg L<sup>-1</sup> obtido em espectro de absorção molecular UV-vis.

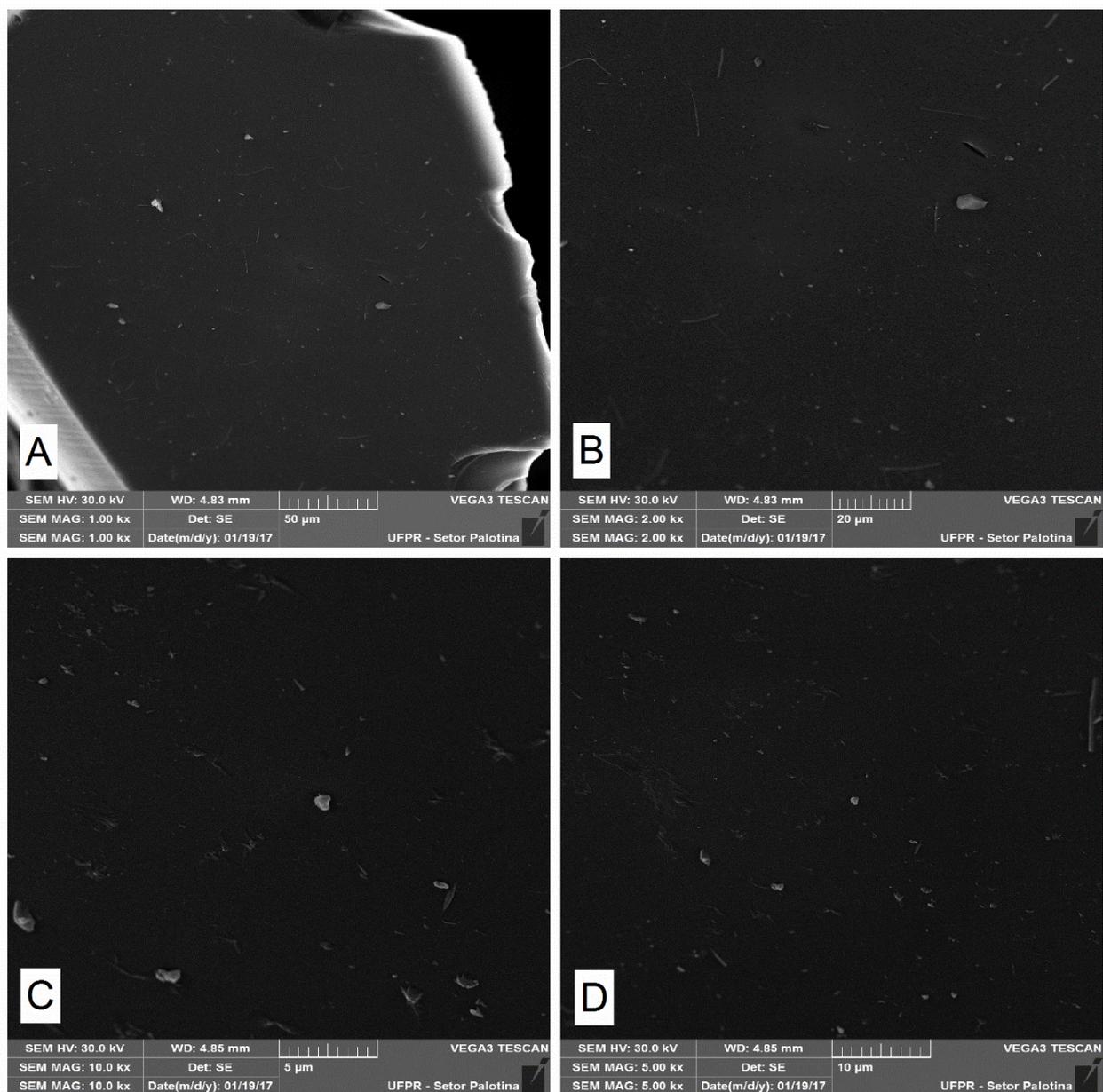


**Figura 5.2** Cromatograma da solução de SMX 20 mg L<sup>-1</sup> obtido por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.

## 5.2 Caracterização do Catalisador

### 5.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

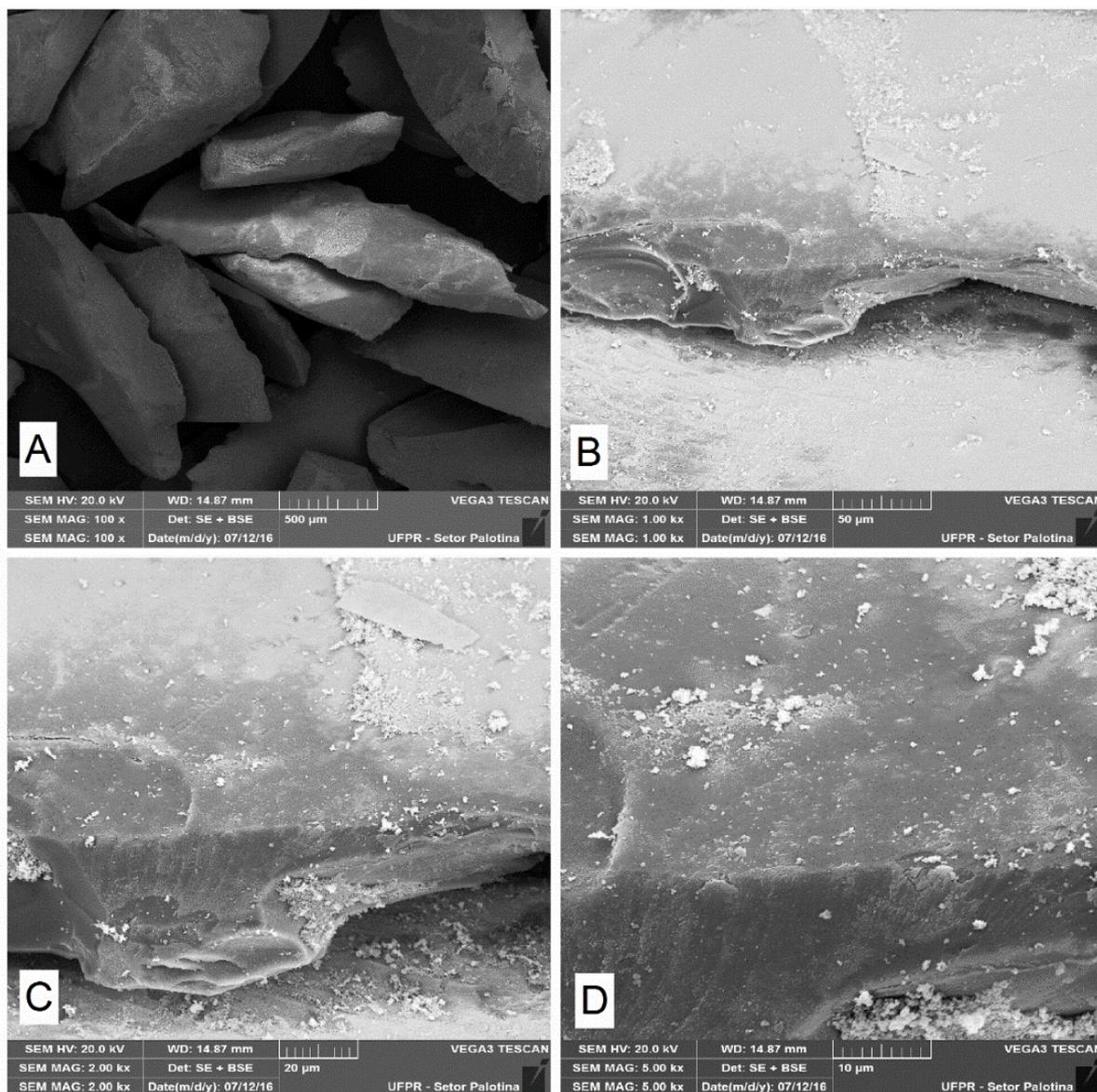
Foram realizadas análises por microscopia eletrônica varredura (MEV) para os materiais do meios suportes (vidro moído) apresentadas na Figura 5.3



**Figura 5.3** (a-d), Micrografias obtidas pela técnica de MEV com focalização em (a) 1000 vezes e (b) 2000 (c) 10000 vezes e (d) 5000 vezes para o suporte vidro moído de 300 µm.

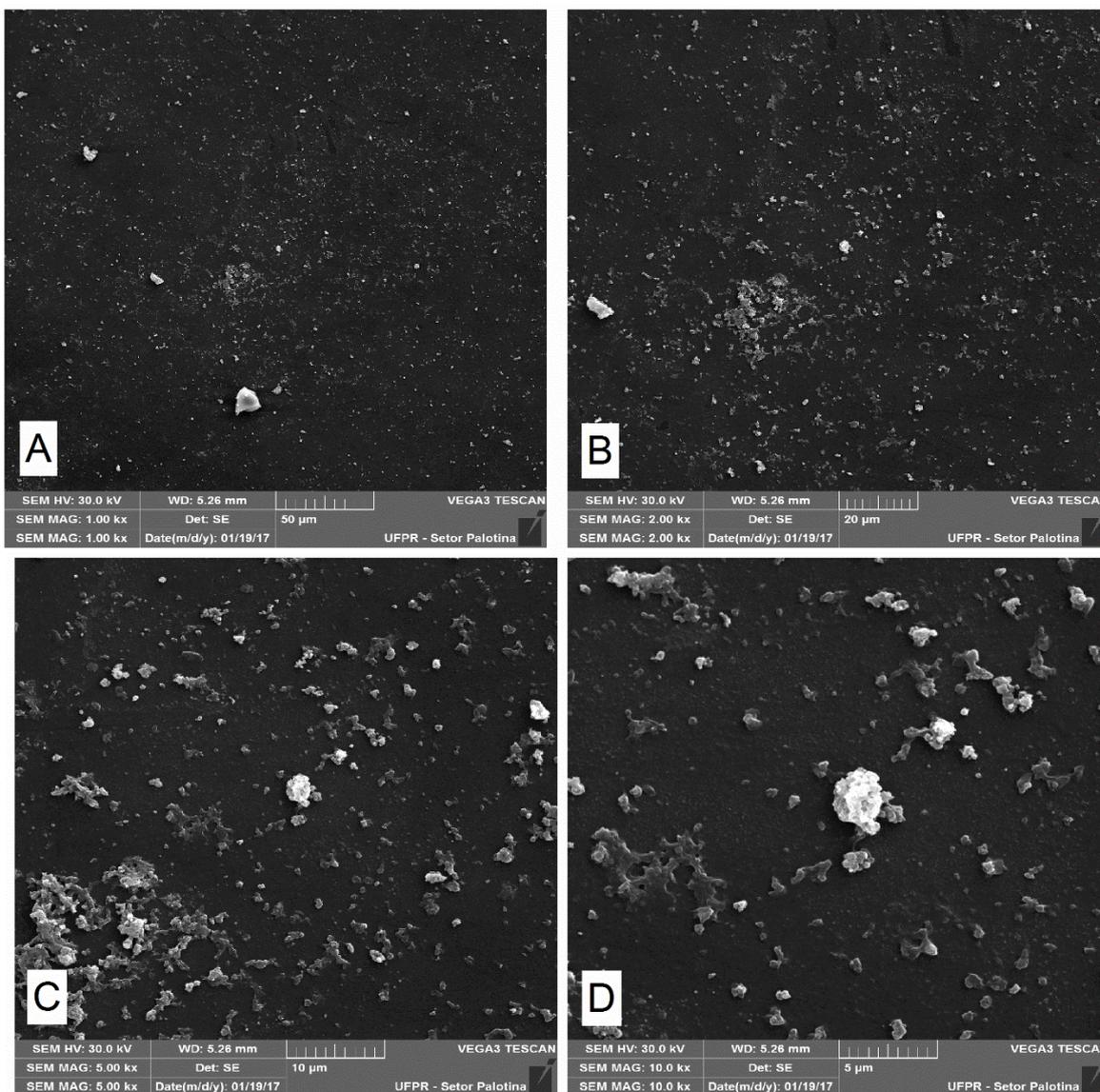
A Figura 5.3 apresenta o vidro moído, (meio suporte) sem a impregnação do catalisador  $\text{TiO}_2$ , através das diferentes ampliações em 1000 vezes fig.5.3(a), 2000 fig.5.3(b), 5000 fig.5.3(d) e 10000 fig.5.3(c). Em sua composição o vidro moído não apresenta  $\text{TiO}_2$ . Observa-se que o material não é poroso, possui superfície lisa, características não favoráveis para a fixação do catalisador.

Na Figura 5.4 a imobilização por meio da suspensão de  $\text{TiO}_2$  (método A) resulta em um recobrimento do vidro moído, em que o  $\text{TiO}_2$  apresenta-se bem disperso sobre a superfície, sem estar sinterizado, o que resultaria na formação de grânulos maiores. A análise química confirmou a presença de  $\text{TiO}_2$  sobre o material imobilizado pelo método A. Logo,  $\text{TiO}_2$  é proveniente do recobrimento, pois que a análise química (Figura 5.3), indica que não houve presença referentes ao  $\text{TiO}_2$  no suporte de vidro moído.



**Figura 5.4** Imagens otidas por Micrografias Eletrônica de Varredura (MEV) do fotocatalisador (vidro moído+ $\text{TiO}_2$ ) método A, com ampliação de (a) 100 vezes (b) 1000 vezes (c) 2000 vezes (d) 5000 vezes.

Na Figura 5.5, a imobilização pelo método B proporcionou um recobrimento heterogêneo do suporte (vidro moído) em que o  $\text{TiO}_2$  se apresenta distribuído de maneira não uniforme, uma vez que ele se agrupa em grandes aglomerados sobre o suporte. Logo, observa-se, a imobilização do  $\text{TiO}_2$  pela síntese do mesmo diretamente sobre a superfície do meio suporte.



**Figura 5.5** Imagens obtidas por Micrografia Eletrônica de Varredura (MEV) do fotocatalisador (vidro moído+ $\text{TiO}_2$  sintetizado) método B, com ampliação de (a) 1000 vezes (b) 2000 vezes (c) 5000 vezes (d) 10000 vezes.

Os resultados obtidos pelo MEV mostraram-se próximos quanto à utilização de um ou outro método de imobilização, pois nos dois casos houve presença do

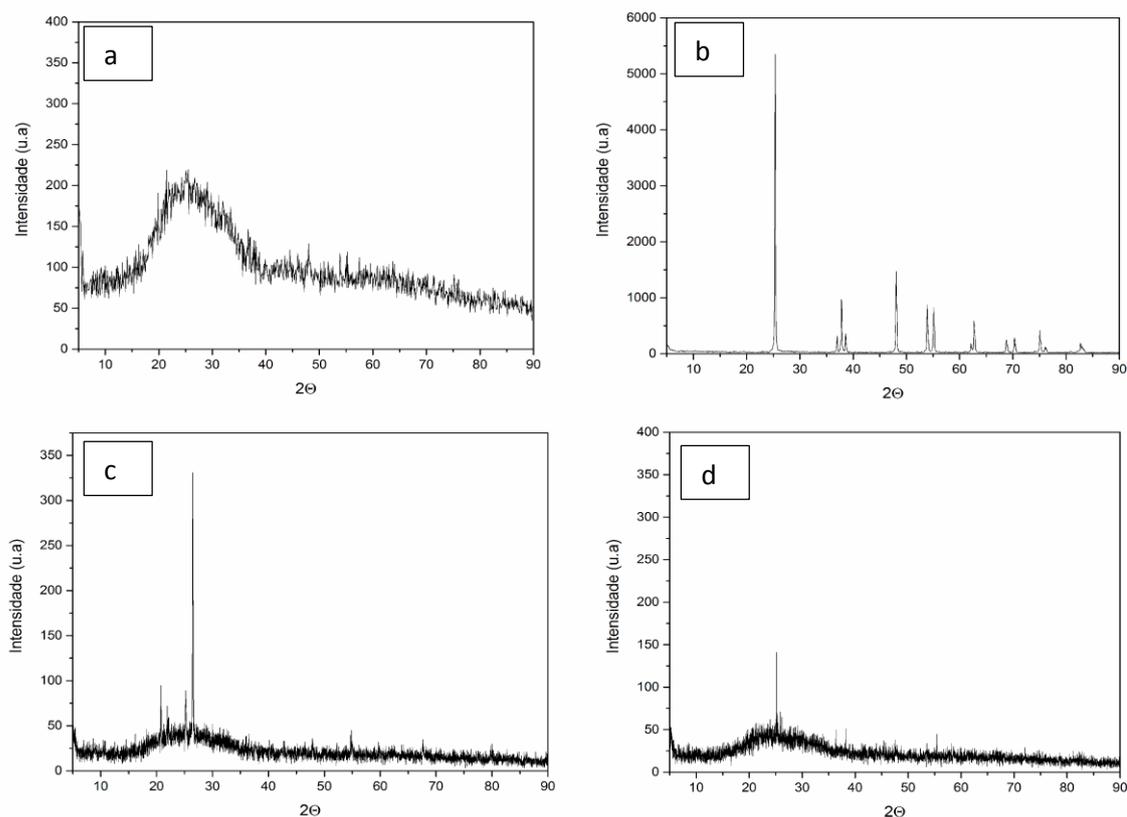
TiO<sub>2</sub> na superfície do material suporte. Para a determinação do melhor método de imobilização, realizaram-se ensaios de fotodegradação utilizando os suportes impregnados das duas formas apresentadas (item 4.2.2 e 4.2.3), de forma a verificar a resistência do mesmo às condições de ensaio, conforme posteriormente discutido item 5.2.3.

### **5.2.2 Fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF)**

Os resultados obtidos pela técnica de TXRF, permitiram quantificar a porcentagem de TiO<sub>2</sub> impregnada por kg de vidro moído. Para o método A na granulometria de 600 µm obteve-se uma porcentagem de impregnação de 0,66% e para granulometria de 300 µm a porcentagem de impregnação foi de 2,5%. Na metodologia de impregnação do método B as duas granulometrias de interesse tiveram uma porcentagem de 2,5% de impregnação. Borges *et al* (2016) em estudo com diferentes suportes como carvão, zeólitas e cerâmicas atingiu valores próximo a 2% de impregnação de TiO<sub>2</sub>. Apesar da massa imobilizada de TiO<sub>2</sub> ser pequena, poderá haver a fotodegradação do microcontaminante SMX desde que essa se encontre distribuída pelo material suporte, como foi demonstrado pelas imagens por MEV item 5.2.1.

### **5.2.3 Difratomia de Raios X (DRX), método A.**

Com o objetivo de identificar a presença da fase cristalina anatase, foram realizadas análises de DRX do TiO<sub>2</sub> e dos suportes tratados com dióxido de titânio. Os difratogramas de raios X podem ser observados na Figura 5.6 (a-d).



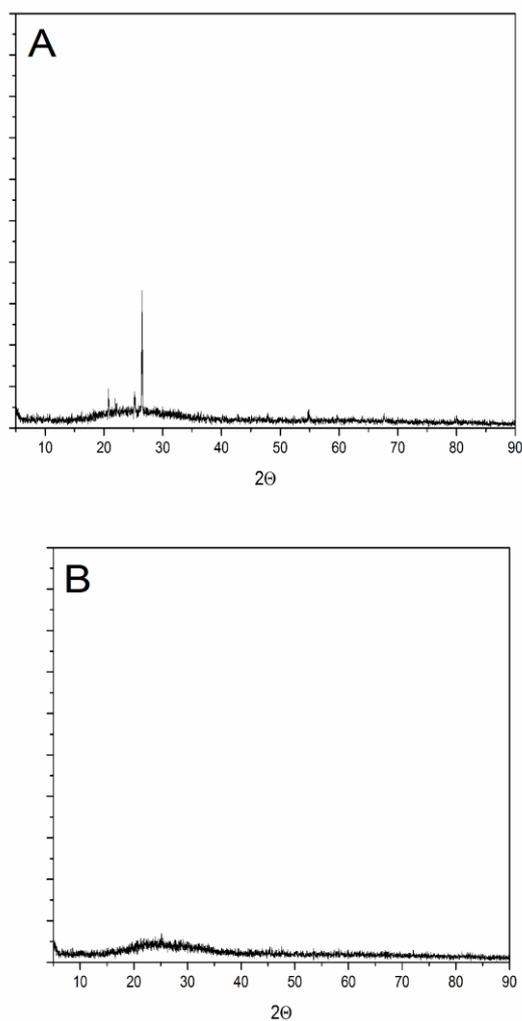
**Figura 5.6** (a-d) Difratogramas obtidos por DRX. (a) vidro moído (300  $\mu\text{m}$ ) sem impregnação de  $\text{TiO}_2$  (b) catalisador  $\text{TiO}_2$  (c) fotocatalisador obtido pelo método A para granulometria de 300 $\mu\text{m}$  (d) fotocatalisador obtido pelo método A para granulometria de 600 $\mu\text{m}$ .

Na Figura 5.6(a) observa-se no difratograma do vidro moído que não houve picos de alta intensidade, que se refere a material cristalino, apenas há um halo de difração em  $2\theta$  de 15 a 35°, que representa material amorfo (FAGAN *et al.*, 2016).

Os difratograma do  $\text{TiO}_2$  (Figura 5.6 B) apresenta picos bem acentuados em  $2\theta = 25^\circ, 36^\circ, 38^\circ, 48^\circ, 53^\circ, 55^\circ, 62^\circ, 68^\circ, 70^\circ$  e  $75^\circ$ , correspondentes à fase cristalina da anatase (FAGAN *et al.*, 2016). Nos difratogramas do fotocatalisador (vidro moído+ $\text{TiO}_2$ ) para o método A, (Figura 5.6 c-d) observan-se pico de alta intensidade em  $2\theta = 25^\circ$ , correspondente à fase cristalina da anatase (Kin *et al.*, 2010; Fagan *et al.*, 2016; Borges *et al.*, 2016). Logo, pode-se concluir que os fotocatalisadores (vidro moído+ $\text{TiO}_2$ ) apresentam a fase fotoativa anatase em ambas as granulometrias avaliadas.

Após os ensaios fotocatalíticos foram realizadas análises de DRX, (Figura 5.7) com o objetivo de verificar se a fase fotoativa anatase do  $\text{TiO}_2$  permanecia no

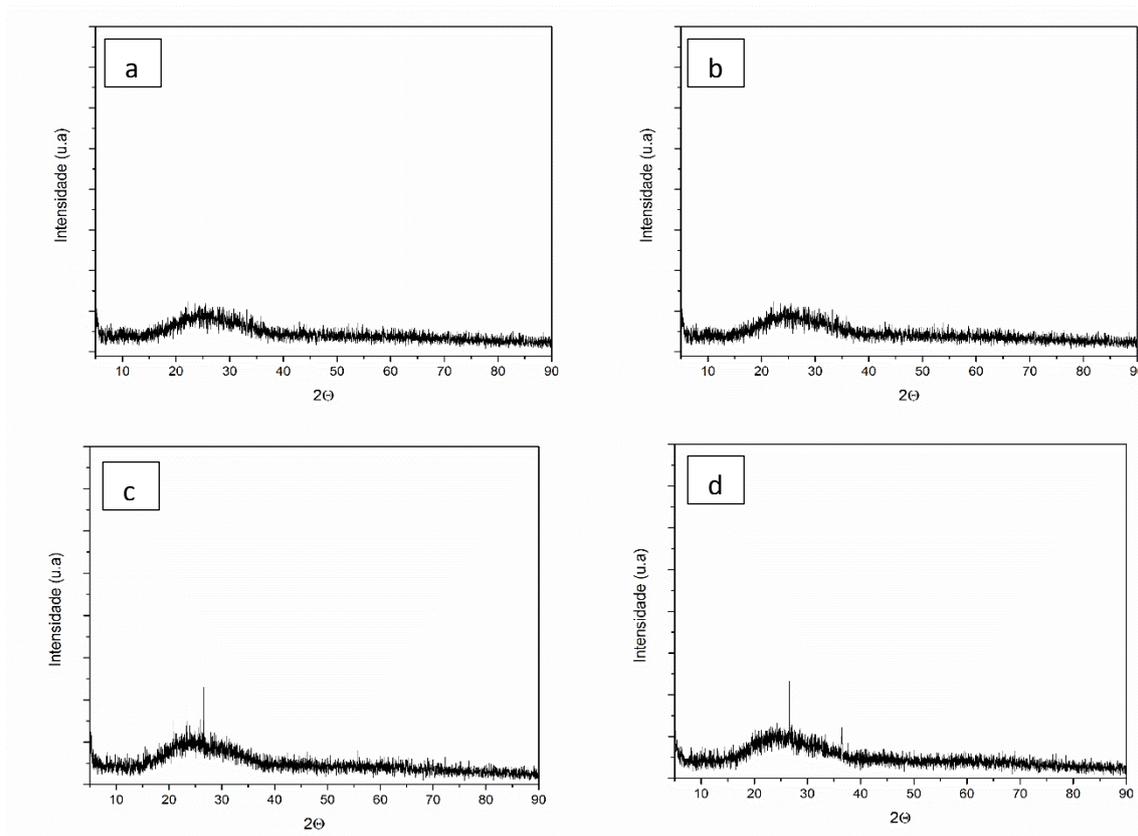
fotocatalisador (vidro moído+TiO<sub>2</sub>). Na Figura 5.7 (A-B), os difratogramas obtidos após os ensaios de fotodegradação, quando comparados com a Figura 5.6 (c-d), apresentam uma redução da intensidade dos picos. Logo, essa redução é explicada pelo processo de erosibilidade citado por BORGES *et al.*(2016), definido como a perda do catalisador do meio suporte por erosão para a solução aquosa.



**Figura 5.7** (A-B) Difratogramas de DRX: (a) fotocatalisador pelo método A para granulometria de 300 $\mu\text{m}$  após ensaios fotocatalíticos (b) fotocatalisador pelo método A para granulometria de 600 $\mu\text{m}$  após ensaios fotocatalíticos.

## 5.2.4 Difractometria de Raios X (DRX): método B

Para identificar a presença da fase cristalina anatase nos fotocatalisadores do método B foram realizadas análises de DRX dos suportes após a síntese do  $\text{TiO}_2$ . Os difratogramas de raio X podem ser observados na Figura 5.8(a-d).

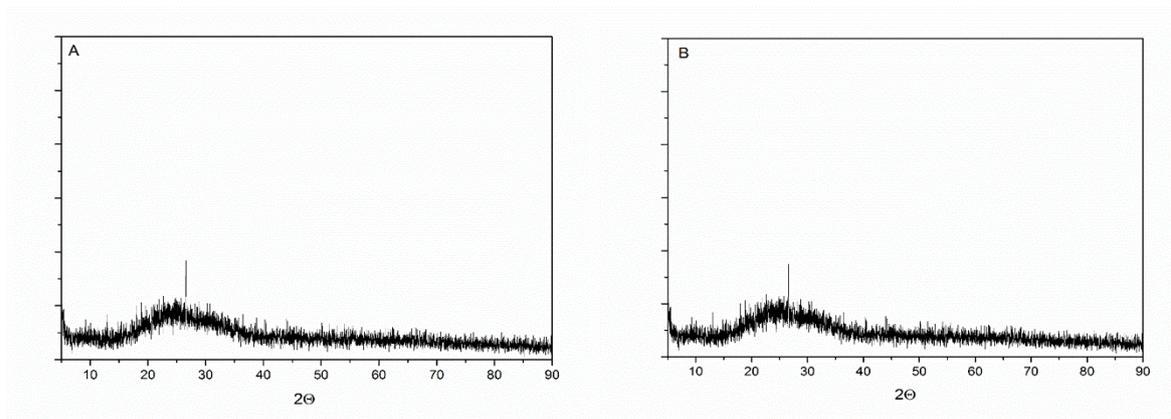


**Figura 5.8** (a-d) (a) meio suporte (vidro moído) sem impregnação de  $\text{TiO}_2$  para granulometria de 300  $\mu\text{m}$  (b) suporte (vidro moído) sem impregnação de  $\text{TiO}_2$  para granulometria de 600  $\mu\text{m}$  (c) fotocatalisador (vidro moído+ $\text{TiO}_2$ ) pelo método B para granulometria de 300  $\mu\text{m}$  (d) fotocatalisador (vidro moído+ $\text{TiO}_2$ ) pelo método B para granulometria de 600  $\mu\text{m}$ .

Na Figura 5.8(a-d) observa-se os difratogramas do suporte de vidro moído sem impregnação de  $\text{TiO}_2$ , não sendo possível visualizar pico de alta intensidade que se refere ao material cristalino, apresenta apenas um halo de difração como citado na Figura 5.6 (a).

Nos difratogramas do fotocatalisador (vidro moído + sintetizado  $\text{TiO}_2$ ) obtido no método B, picos de alta intensidade são observados em  $2\theta = 25^\circ$ , correspondente à fase cristalina da anatase (Figura 5.8 (c-d) para as duas granulometrias do vidro moído).

Ao final dos ensaios fotocatalíticos utilizando o fotocatalisadores obtidos pelo método B foram feitas análises de DRX, para verificar se a fase fotoativa anatase do  $\text{TiO}_2$  permanecia no fotocatalisador (vidro moído+ $\text{TiO}_2$  sintetizado) (Figura 5.9 A-B).



**Figura 5.9** (a-d) Difratomogramas de DRX: (a) fotocatalisador (vidro moído+ $\text{TiO}_2$ ) pelo método B para granulometria de 300  $\mu\text{m}$  após ensaios fotocatalíticos (b) fotocatalisador (vidro moído+ $\text{TiO}_2$ ) pelo método B para granulometria de 600  $\mu\text{m}$  após ensaios fotocatalíticos.

Observou-se que após os ensaios de fotodegradação os picos que representam a fase anatase do catalisador  $\text{TiO}_2$ , estão ausentes nos difratogramas (Figura 5.9 (A-B) mostrando que houve a perda de catalisador  $\text{TiO}_2$  por erosão (BORGES *et al.*, 2016) da mesma forma como ocorreu no método A.

### 5.2.5 Área superficial específica

Os resultados da área superficial específica (Tabela 5.1) do catalisador utilizado indicam que o fotocatalisador possui baixa área superficial ( $4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), comparado com outros materiais como carvão e zeólitas (BORGES *et al.*, 2016). Isto fortalece a hipótese de que a degradação do poluente nos ensaios experimentais ocorreu pelos radicais hidroxilas livres gerados e não pela sua adsorção no suporte (vidro moído).

Tabela 5.1 Área superficial específica dos meios suportes na situação controle (antes da imobilização) e após a imobilização de TiO<sub>2</sub>

Área superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Sem impregnação de	Com impregnação de
	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
Vidro (600 μm )	3,09	4,11
Vidro (300 μm )	6,41	4,21

Observou-se que o vidro moído na granulometria de 300 μm tem uma área superficial maior que a granulometria de 600 μm antes da imobilização de TiO<sub>2</sub>. Nota-se que após a imobilização do TiO<sub>2</sub> as áreas superficiais específica, nas duas granulometrias estudadas apresentaram valores próximos, semelhança provavelmente pelo processo de imobilização do TiO<sub>2</sub> no suporte de vidro moído.

### 5.2.6 Potencial de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>)

As Figura 5.10 e Figura 5.11 apresentam os gráficos de variação do pH ( $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{inicial}} - \text{pH}_{\text{final}}$ ) em função do pH inicial para o vidro moído impregnado com TiO<sub>2</sub> para a granulometria de 300 μm para os métodos A e B, respectivamente.

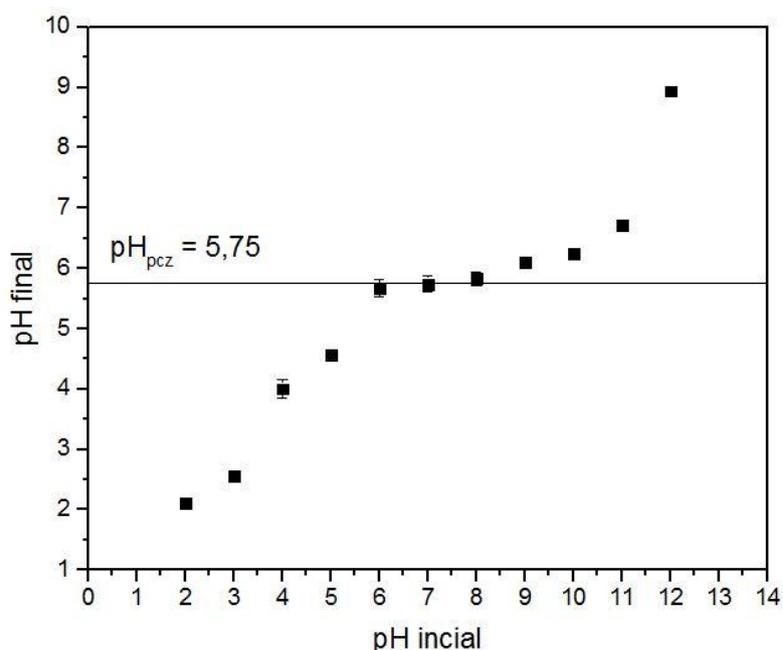
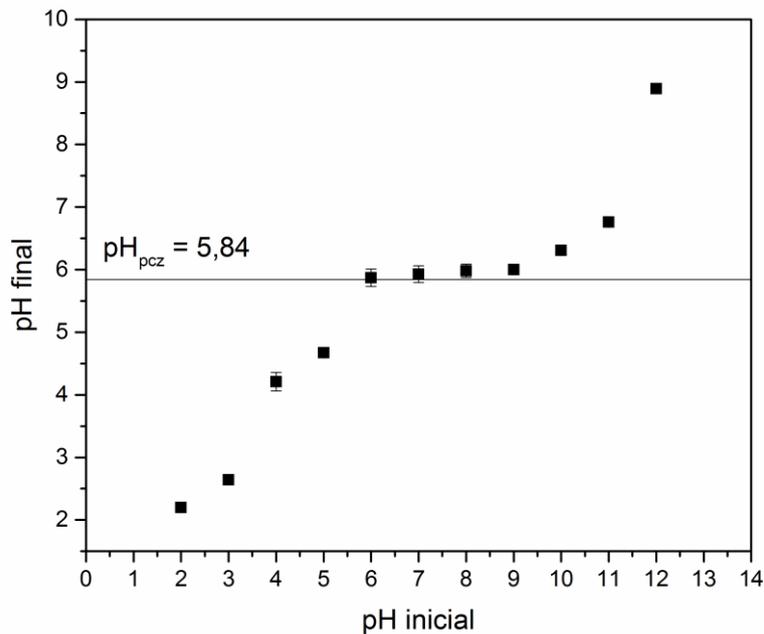


Figura 5.10 Determinação do pH<sub>PCZ</sub> do fotocatalisador (vidro moído+TiO<sub>2</sub>) para o método A.



**Figura 5.11** Determinação do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do fotocatalisador (vidro moído+ $\text{TiO}_2$ ) para método o B.

Os valores do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  encontrado para o vidro moído impregnados de  $\text{TiO}_2$  para o método A foi de 5,75 e para o método B de 5,84. Desta forma em valores de pH maiores que 5,75 e 5,84 o (vidro moído+ $\text{TiO}_2$ ) catalisador tem carga superficial negativa, e abaixo tem carga superficial positiva AL-DEGS *et al.*(2000). Assim o catalisador tem maior afinidade por moléculas ácidas em valores de pH menores que o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , o que seria uma força motriz para a aproximação de moléculas poluentes ácidos, tais como SMX (ver diagrama de especiação Figura 3.3), junto à superfície do catalisador onde são gerados os radicais hidroxila, favorecendo o processo de degradação.

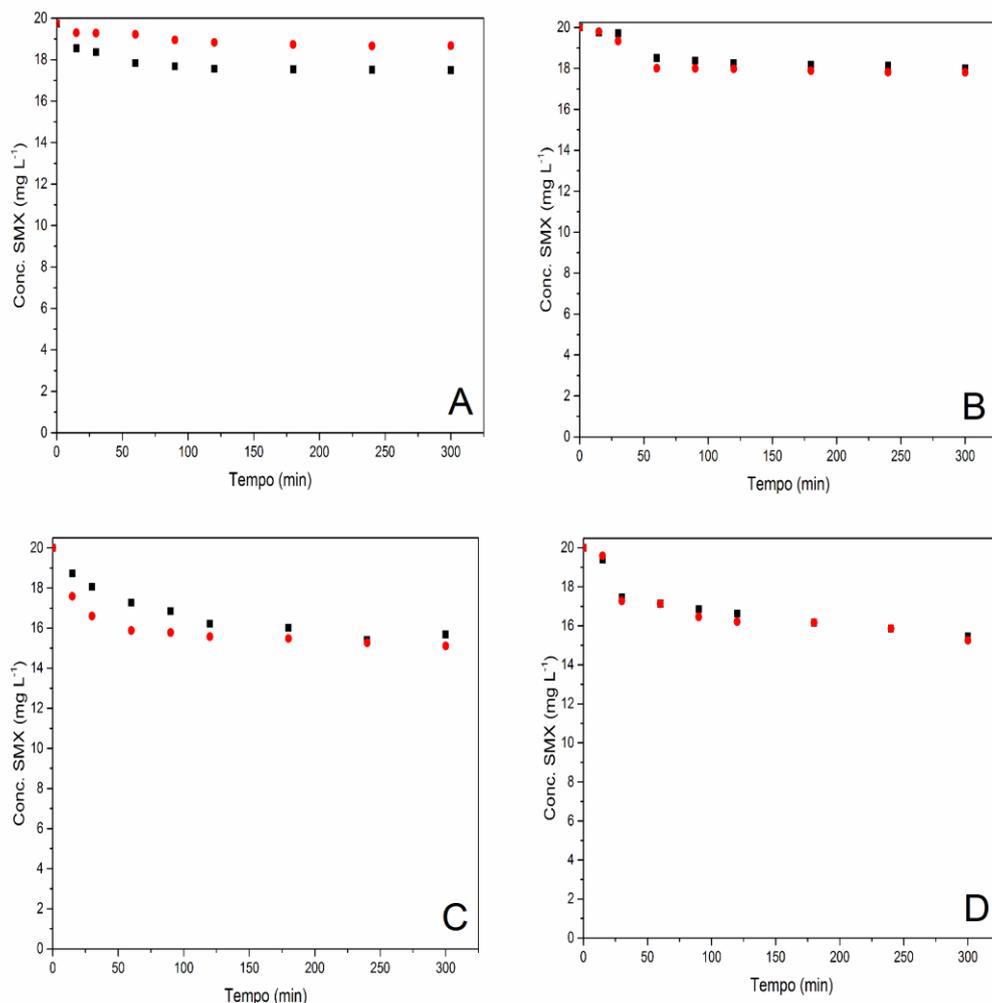
### 5.3 Testes catalíticos do fármaco sulfametoxazol

#### 5.3.1 Testes catalíticos preliminares sem o catalisador

A Figura 5.12 (A-D) apresenta os resultados dos testes de fotodegradação de uma solução aquosa de sulfametoxazol de 20 mg L<sup>-1</sup>, pH 4, na temperatura de 30°C, (A) ausência de irradiação e de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (B) ausência de irradiação, (C) ausência H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (d) presença de radiação e de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Na Figura 5.12(A) é apresentado o resultado do ensaio de degradação da SMX obtidos por UV-vis, na ausência de irradiação e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Pode-se observar que ocorre uma remoção do SMX da solução, de aproximadamente 12%. Essa remoção, acredita-se que seja devido a adsorção do contaminante no fotocatalisador (vidro moído+TiO<sub>2</sub>), pois a solução aquosa em pH de 4, de acordo com o diagrama de especiação (ver Figura 3.3), apresenta cargas superficiais neutras ou negativas para a molécula de SMX e para o fotocatalisador (vidro moído+TiO<sub>2</sub>) apresenta carga superficial positiva, tornando dessa maneira, o sistema favorável para a adsorção através da atração eletrostática.

A Figura 5.12(B) apresenta o resultado do ensaio de degradação do SMX nas condições de ausência de irradiação. Para esse ensaio foi utilizado apenas a presença do agente oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na concentração de 266 mg L<sup>-1</sup>. Observa-se que ocorre uma remoção da SMX da solução, de aproximadamente 14%, a qual ocorre por meio do agente oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> devido há formação de radicais hidroxila, e parte pelo processo de adsorção citado anteriormente.



**Figura 5.12(a-d)** Testes preliminares de fotodegradação de uma solução aquosa de sulfametoxazol ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ), em pH 4 na temperatura de  $30^\circ\text{C}$ , (a) ausência de irradiação, ausência de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , (b) (agente oxidante  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), ausência de irradiação, (c) (fotólise) ausência de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , (d) (fotólise +  $\text{H}_2\text{O}_2$ )

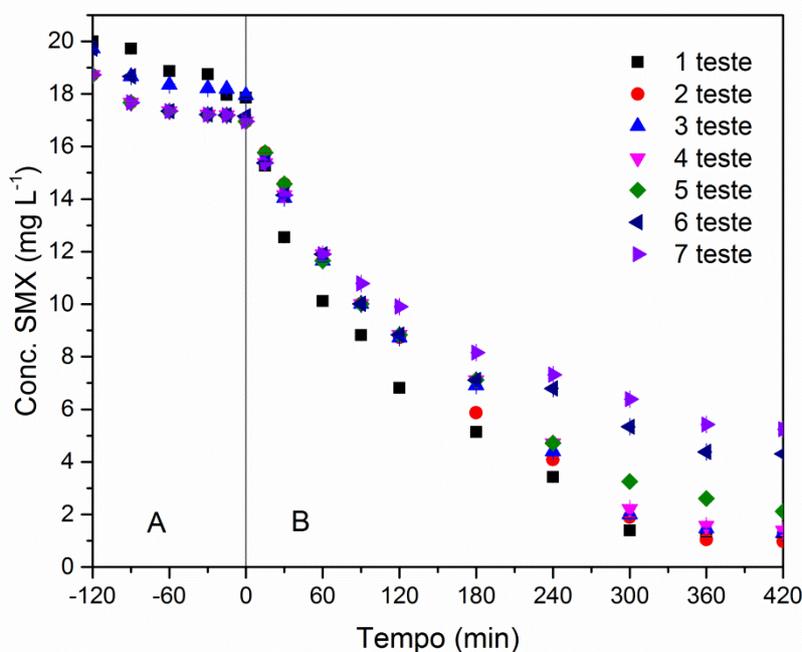
No ensaio de degradação (Figura 5.12 C) sob fotólise (apenas irradiação artificial), ou seja, na ausência do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , atingiu-se uma remoção da SMX da solução, de aproximadamente 15%, mostrando que a molécula do SMX sofre uma pequena degradação, concordando com a literatura. MERG et al. (2010) no estudo da degradação fotocatalítica da SMX, sem a presença de catalisador obtiveram remoção por fotólise até 20%.

Dessa forma, a fotólise direta não foi capaz de degradar consideravelmente as moléculas do SMX no período de exposição à irradiação artificial. Em estudos citado por DIAS (2015), em que avaliaram a degradação da SMX por fotólise, degradações menores de 10% foram obtidos por diversos pesquisadores.

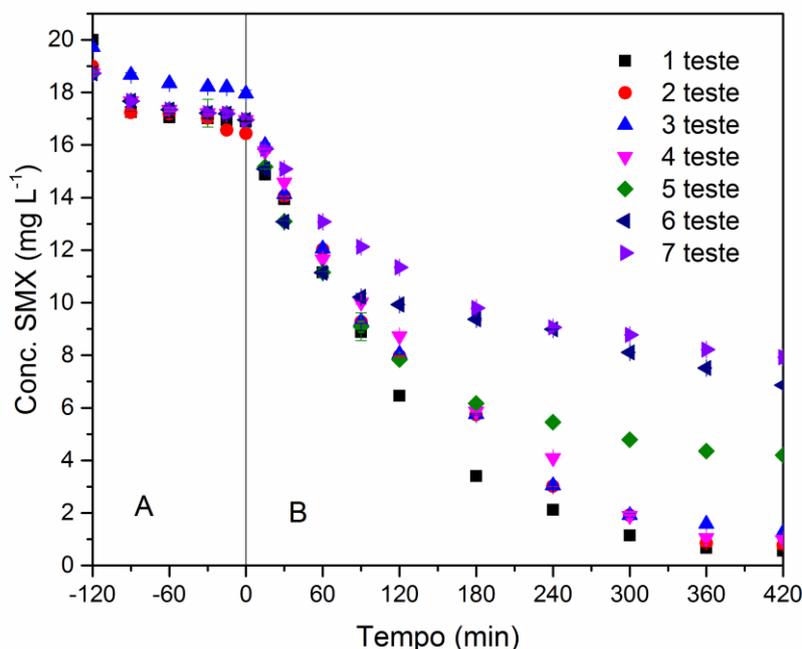
Na Figura 5.12(D) apresenta o resultado do ensaio de degradação do SMX, nas condições presença de irradiação e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na concentração de 266 mg L<sup>-1</sup>. Pode-se observar que ocorre uma remoção do SMX da solução, de aproximadamente 16% associada ao agente oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que atua como receptor de elétrons, tornando o processo mais eficiente na formação de radicais hidroxila devido a exposição à radiação ultravioleta (SILVA, 2012).

### 5.3.2 Teste catalítico na presença de irradiação, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>, avaliado por espectrofotometria UV-Visível.

As Figuras 5.13 e 5.14 apresentam os resultados de degradação dos ensaios fotocatalíticos, utilizando o fotocatalisador preparados pelo método A usando as duas granulometrias de 300 µm e 600 µm. Foram realizados 7 ensaios de degradação para cada granulometria, com a utilização do mesmo fotocatalisador, para avaliar se o mesmo mantém sua eficiência ou se ela é reduzida em função dos ciclos de repetições.



**Figura 5.13** Degradação fotocatalítica com fotocatalisador TiO<sub>2</sub> suportado em (vidro moído 600 µm) em solução (C<sub>0</sub>= 20 mg L<sup>-1</sup>) de SMX em pH 4, na temperatura de 30°C : (A) ausência de irradiação artificial e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. (b) Com irradiação artificial e agente oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (C= 266 mg L<sup>-1</sup>).



**Figura 5.14** Degradação fotocatalítica com fotocatalisador TiO<sub>2</sub> suportado em (vidro moído de 300 μm) em solução (Co= 20 mg L<sup>-1</sup>) de SMX em pH 4, na temperatura de 30°C: (A) ausência de irradiação artificial e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. (b) Com irradiação artificial e agente oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (C= 266 mg L<sup>-1</sup>).

Nas figuras 5.13 e 5.14 apresentam-se os teste fotocatalíticos realizados com a presença do catalisador impregnado pelo método A, foram realizados 7 ensaios para cada granulometria de 300 μm e 600 μm. Pode-se observar que para as duas granulometrias estudadas ocorreram uma perda da eficiência em função da repetibilidade dos testes fotocatalíticos, provavelmente pela perda do fotoatalisador do meio suporte para o meio da solução, assim reduzindo a proporção de catalisador no suporte e diminuindo a remoção de SMX em cada repetição fotocatalítica.

Na Tabela 5.2 apresentam-se os resultados da eficiência dos ensaios de degradação fotocatalítica, realizados para o fotocatalisador obtido pelo método (A), para as duas granulometrias do suporte (600 e 300 μm) em 300 minutos de fotodegradação.

O monitoramento da remoção do microcontaminante foi avaliado pela redução da absorbância do comprimento de onda fixo da SMX, ao analisar os espectros de absorbância em cada tempo de análise. A exatidão das leituras pode

ser influenciada pela formação de subprodutos que absorvem no mesmo comprimento de onda do microcontaminante, o que influencia na exatidão da análise da eficiência de remoção pelo processo fotocatalítico. Segundo Borges *et al.* (2016) e Dlugosz *et al.* (2015) o processo de degradação do SMX em sistemas fotocatalíticos resulta na formação de subprodutos, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

Tabela 5.2 Eficiência de remoção na fotodegradação para o fotocatalisador do método (A), para as granulometrias de 600 e 300 µm.

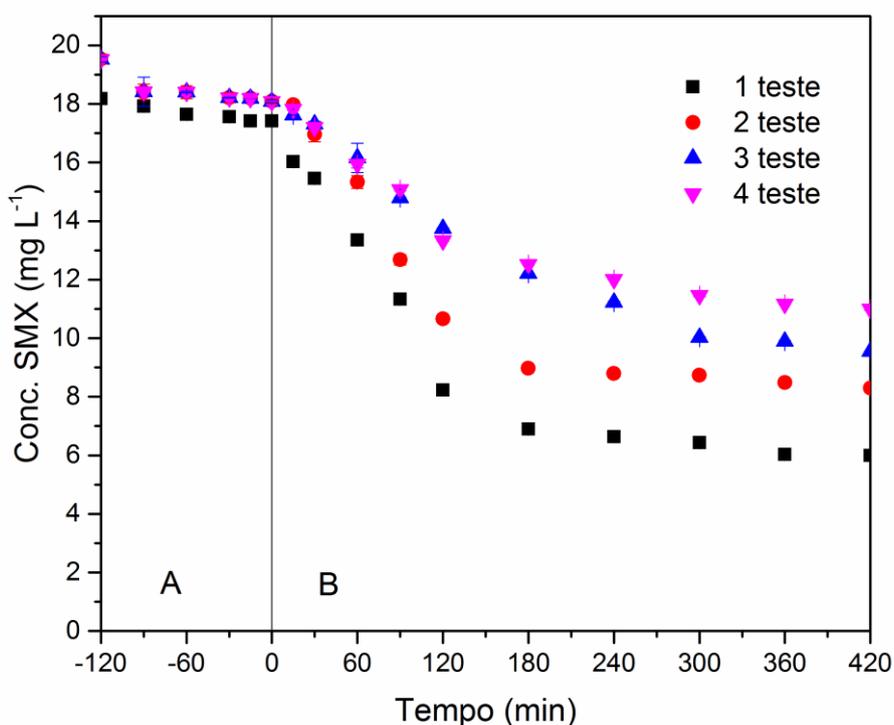
Ensaio	Granulometria (µm)	Eficiência (%)
1°	600	94
2°		94
3°		93
4°		93
5°		89
6°		78
7°		73
1°	300	97
2°		96
3°		95
4°		90
5°		86
6°		65
7°		63

Na Tabela 5.2 os valores da eficiência reduzem para cada repetição do ensaio de degradação do SMX para o método A nas granulometrias de 600 e 300 µm. Os melhores resultados são observados para a menor granulometria com valores de 97% de degradação no primeiro ensaio. Para a granulometria de 600 µm obtém-se 94% em sua maior eficiência. Provavelmente, a diferença de eficiência entre os métodos de impregnação de TiO<sub>2</sub> nos suportes de vidro moído é devido à proporção de TiO<sub>2</sub> que foi impregnado no suporte de vidro moído (item 5.2.2).

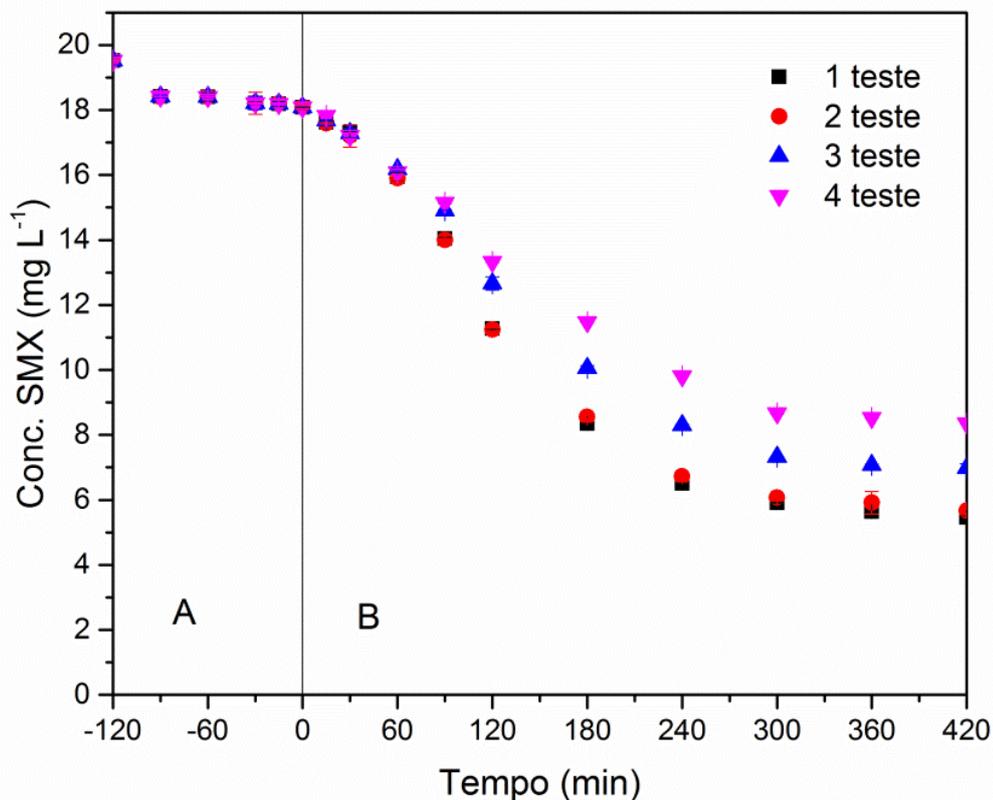
A redução da eficiência de degradação do SMX em função da repetibilidade dos ensaios fotocatalíticos se deve à perda de catalisador para o meio da solução.

Borges *et al.* (2016) observou esse comportamento quando avaliou três diferentes suportes e definiu esse fenômeno como erosibilidade. García *et al.* (2011) utilizando  $\text{TiO}_2$  suportado em esferas de vidro na degradação de fármacos observou uma redução da eficiência após 5 ciclos utilizando o mesmo catalisador suportado, relacionando essa redução a perda de catalisador para o seio da solução.

Nas Figuras 5.15 e 5.16 estão apresentados os resultados de degradação da SMX nos ensaios fotocatalíticos utilizando o método B, semelhantemente as etapas A e B descritas anteriormente para o método A. Quatro ensaios de degradação foram realizados para avaliar se o mesmo mantém sua eficiência ou se ela é reduzida em função dos ciclos de repetições.



**Figura 5.15** Degradação fotocatalítica com fotocatalisador  $\text{TiO}_2$  suportado em (vidro moído  $600 \mu\text{m}$ ) em solução ( $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ) de SMX em pH 4, na temperatura de  $30^\circ\text{C}$ : (A) ausência de irradiação artificial e de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . (B) Com irradiação artificial e agente oxidante  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $C = 266 \text{ mg L}^{-1}$ ).



**Figura 5.16** Degradação fotocatalítica com fotocatalisador TiO<sub>2</sub> suportado em vidro moído 300 μm em solução (C<sub>0</sub>= 20 mg L<sup>-1</sup>) de SMX em pH 4, na temperatura de 30°C: (A) ausência de irradiação artificial e de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. (b) Com irradiação artificial e agente oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (C= 266 mg L<sup>-1</sup>).

Nas figuras 5.15 e 5.16 apresenta-se os resultados dos testes de fotodegradação da SMX utilizando-se o catalisador impregnado no vidro mopido pelo método B, observa-se que ocorre a perda de eficiência como foi mencionado para o método A devido a perda de catalisador por erosibilidade do meio suporte para o meio da solução.

Na Tabela 5.3 apresentam-se os resultados da eficiência para o fotocatalisador obtidos do método B, para as duas granulometrias do suporte (600 e 300 μm) em 300 minutos de fotodegradação.

Tabela 5.3 Eficiência da fotodegradação para o fotocatalisador obtido pelo método B para as granulometrias de 600 e 300  $\mu\text{m}$ .

Ensaio	Granulometria ( $\mu\text{m}$ )	Eficiência (%)
1°	600	66
2°		56
3°		50
4°		44
1°	300	71
2°		70
3°		64
4°		57

Observa-se que a granulometria de suporte que obteve a melhor eficiência de remoção foi a de 300  $\mu\text{m}$ , com remoções da SMX de 71% e para 600  $\mu\text{m}$  com remoção de 66% no primeiro ensaio em 300 minutos de fotodegradação. No método B também houve uma redução da eficiência provavelmente devido ao mesmo fenômeno de erosão do catalisador para o seio da solução, como verificado para o catalisador obtido pelo método A.

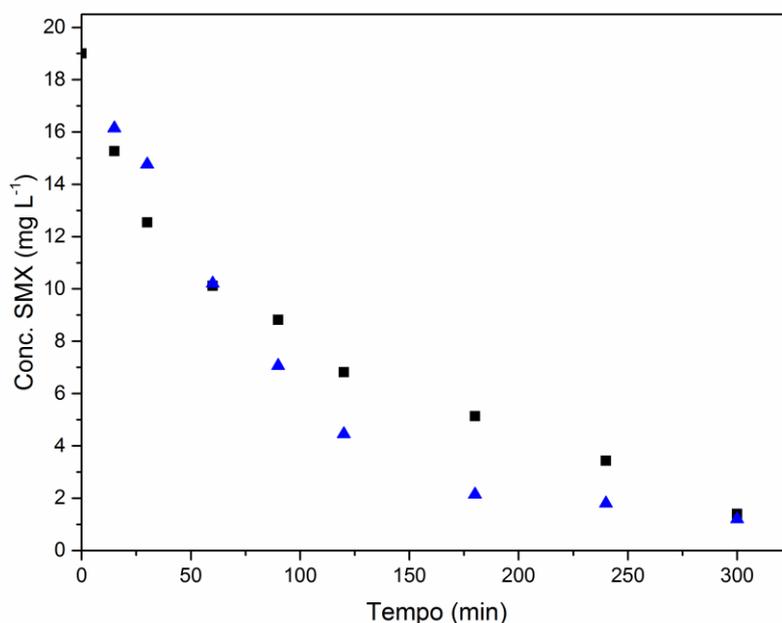
Com os resultados dos ensaios de degradação fotocatalítica pelos métodos de impregnação A e B, podemos concluir que o método A teve melhores resultados que o método com relação à remoção da SMX. B.

Essa diferença na eficiência de degradação do SMX, pode ser devido a fase fotoativa do catalisador  $\text{TiO}_2$ , pois, no método A o catalisador utilizado foi de origem comercial e se apresenta 70% na fase anatase. Para o método B, como foi realizado uma síntese para obter o  $\text{TiO}_2$ , essa fase ativa do catalisador pode não estar na mesma proporção que se encontra no método A. Com isso sua atividade catalítica pode ser inferior, e desse modo e ter resultados de degradação mais baixos. Borges *et al.* (2016) utilizaram três diferentes métodos de impregnação em meios suportes com o catalisador  $\text{TiO}_2$  comercial, sintetizado e dopado, e obtiveram seus melhores resultados fotocatalíticos com o catalisador comercial.

García *et al.* (2011) compararam o catalisador suportado sintetizado e em suspensão e afirmaram que ambos apresentam resultados de degradação semelhantes. Desta forma no final do processo o catalisador suportado apresenta uma vantagem, pois o catalisador em suspensão necessita de uma filtração para sua recuperação.

### 5.3.3 Teste catalítico na presença de irradiação, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> avaliado por cromatografia líquida de alta eficiência com detector UV-vis (CLAE)

Os resultados da degradação fotocatalítica do SMX em função do tempo de irradiação, para cada método utilizado, avaliado por CLAE são mostrados nas Figuras 5.17 e 5.18. O método A atingiu maior eficiência na degradação do SMX, em torno de 92% comparado ao o método B, com valores de 60% para o primeiro ensaio de fotodegradação utilizando as condições apresentadas no (item 5.3.1) em que condições? Granulometria? esse percentual é em qual tempo de reação?.



**Figura 5.17** Degradação fotocatalítica utilizando o fotocatalisador obtido pelo método A impregnado em vidro moído na granulometria de 300 µm, em solução (C<sub>0</sub>= 20 mg L<sup>-1</sup>) de SMX em pH 4, na temperatura de 30°C (▲ ensaio de fotodegradação monitorado pelo CLAE; ■ ensaio de fotodegradação monitorado pelo UV-vis).

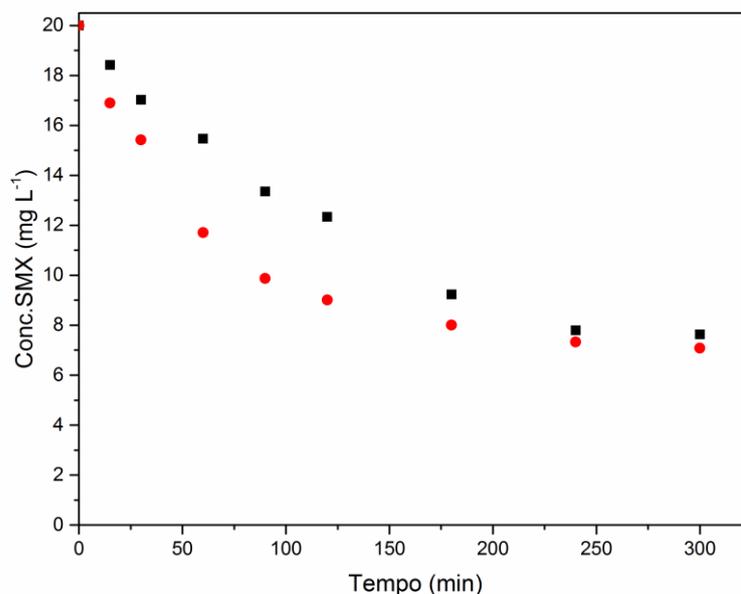


Figura 5.18 Degradação fotocatalítica utilizando o fotocatalisador obtido pelo método B impregnados em vidro moído, em solução ( $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ) de SMX em pH 4, na temperatura de  $30^\circ\text{C}$  (● ensaio de fotodegradação monitorado pelo CLAE; ■ ensaio de fotodegradação monitorado pelo UV-vis).

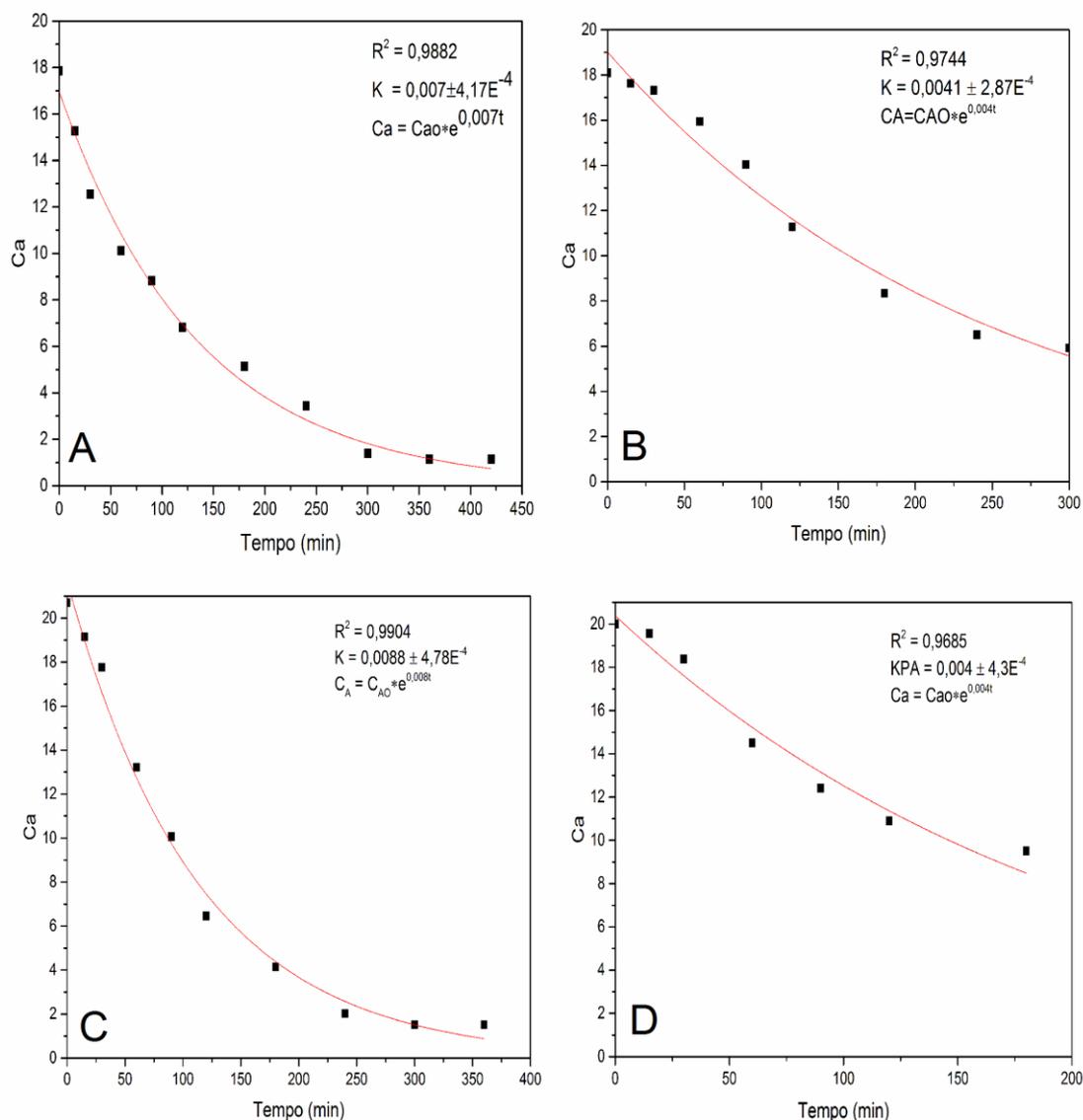
Os resultados da degradação da SMX obtidos por CLAE demonstram semelhança com os resultados obtidos por espectrofotometria UV-Visível (item 5.3.2).

Avaliando os resultados dos cromatogramas de degradação do SMX (Apêndice B), verifica-se que houve a formação de subprodutos e/ou intermediários da degradação fotocatalítica, pois, há o surgimento de picos formados em diferentes tempos de análise.

Dessa maneira, os resultados de degradação de SMX pelo método A obteve melhor desempenho na eficiência e melhor resistência à perda por erosão comparando com o método B (item 5.3.2).

#### 5.3.4 Cinética do sistema fotocatalítico

Na Figura 5.19 (A-D) são apresentadas as curvas cinéticas para o sistema de fotodegradação do SMX na região UV-visível e CLAE. Observa-se que a cinética seguiu o modelo de pseudo-primeira ordem para os métodos A e B.



**Figura 5.19** Cinética da degradação fotocatalítica da SMX em solução ( $C_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ) verificando sua remoção em duas técnicas analíticas diferentes por espectrofotômetro UV-vis e CLAE: (a) método A (300  $\mu\text{m}$  espectrofotômetro UV-vis), (b) método B (300  $\mu\text{m}$  espectrofotômetro UV-vis), (c) método A (600  $\mu\text{m}$  CLAE), (d) método B (600  $\mu\text{m}$  CLAE).

A constante cinética para o método A apresentou valor para K igual 0,008 ( $\text{min}^{-1}$ ) e para o método B de 0,004 ( $\text{min}^{-1}$ ). Dessa forma, verifica-se que a cinética para o método A foi mais favorável (mais rápida) que para o método B, bem como apresenta o melhor coeficiente de determinação ( $R^2$ ) com o valor de 0,99 (Tabela 5.4).

**Tabela 5.4** Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo-primeira ordem para fotocatalise do SMX

Fármaco	Método	Fotocatalisador	K (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	T <sub>1/2</sub> (min)
SMX	UV-vis	Método A	0,007	0,9882	99,02
	UV-vis	Método B	0,004	0,9744	173,29
	CLAE	Método A	0,008	0,9904	86,64
	CLAE	Método B	0,004	0,9685	173,29

Na Tabela 5.4 tem-se que quanto maior a constante de velocidade menor o tempo de meia vida. O método A acompanhado por CLAE apresentou menor tempo de meia vida (86 min<sup>-1</sup>). Os valores calculados para o tempo de meia vida para o método B apresentaram resultados semelhantes, mostrando que as técnicas analíticas utilizadas tiveram boa precisão (UV-vis e CLAE).

O tempo de meia vida é definido como sendo o tempo no qual a concentração decai para metade da concentração inicial, neste caso 10 mg L<sup>-1</sup>. Para o método A quando acompanhada a remoção da SMX por CLAE tempo de meia vida foi de 86,64 minutos e para o método B foi de 173,29 minutos, ou seja, este necessita de um maior tempo de reação para reduzir a concentração inicial de 20 mg L<sup>-1</sup> para 10 mg L<sup>-1</sup>.

### 5.3.5 Toxicidade do SMX sobre a bactéria *Vibrio fischeri*.

Na Tabela 5.5 são apresentados os valores obtidos para as amostras de toxicidade para *Vibrio fischeri*.

Tabela 5.5 Parâmetros de toxicidade da bactéria *Vibrio fischeri* para as amostras bruta e tratadas com o catalisador impregnado com TiO<sub>2</sub>

Amostra	Granulometria do suporte	Método	Tempo de tratamento (min)	CE <sub>20</sub> (%)	CE <sub>50</sub> (%)
SMX	-	Co-SMX	0	28,13	-
	300	Método A	300	12,44	85,83
	600	Método A	300	17,98	-
	300	Método B	300	10,13	-
	600	Método B	300	5,21	-

Nota: - dados não determinados pela análise, Co-concentração inicial.

A solução sem tratamento de SMX (20 mg L<sup>-1</sup>), apresentou valores de CE<sub>20</sub> de aproximadamente 28%, dessa forma 28% da amostra causa inibição da luminescência em 20% das bactérias. Para as amostras tratadas pelo método A o valor da CE<sub>20</sub> foi de aproximadamente 17 e 12%, para as granulometrias de 600 e 300 µm, isso significa que é necessário 12 e 17% da solução de SMX para que a amostra cause inibição da luminescência para 20% das bactérias. O método A apresentou a CE<sub>50</sub> com valor de 85%, ou seja, uma solução diluída contendo 85% desta solução é capaz de inibir 50% das bactérias.

Para o método B os valores de CE<sub>20</sub> foram aproximadamente 10 e 5 % para granulometrias de 600 e 300 µm, respectivamente. Esses resultados indicam que as amostras tratadas pelo método B apresentaram maior toxicidade em relação as amostras tratadas pelo método A. As amostras tratadas pelo método A apresentaram maior toxicidade que a amostra bruta.

Essa diferença de toxicidade entre as amostras tratadas provavelmente está relacionada com a eficiência de remoção da SMX pelos métodos de impregnação utilizados. Pelo método A obteve-se uma porcentagem de fotodegradação superior ao método B, ou seja, ao final do processo fotocatalítico as amostras do método B apresentavam as concentrações da SMX acima das obtidas no método A.

Para o método B é possível que não tenha havido uma mineralização completa da SMX, originando a formação de subprodutos intermediários que podem ser mais tóxicos que a SMX, ou ainda a maior toxicidade pode ser causada pela combinação dos intermediários com a SMX residual não degradada. Kin *et al.* (2017) no processo de degradação da SMX observaram a formação de vários subprodutos que são intermediários da quebra da molécula da SMX. Długosz, *et al.* (2015) avaliaram a formação de intermediários da SMX, e afirmaram que os subprodutos formados no processo de oxidação, é semelhante ao metabolismo comum de um organismo vivo, que oxidam toxinas em derivados mais hidrofílicos para diminuir sua retenção.

Nos resultados dos cromatogramas da degradação da SMX (Apêndice B) é possível verificar a formação de picos com diferentes intensidades em outros tempos de retenção. Estes picos indicam que não se obteve uma mineralização

completa da SMX, e sim parcial com a formação de intermediários. A avaliação dos intermediários não foi possível devido há limitações da técnica utilizada.

### **5.3.6 Carbono orgânico total**

As determinações de carbono orgânico total (COT) foram realizadas para a amostra sem tratamento da SMX ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ) e para a amostra tratada obtida pelo método A de impregnação. Os valores obtidos para a concentração de COT da amostra bruta foi de  $9 \text{ mg L}^{-1}$  e para a amostra tratada  $6 \text{ mg L}^{-1}$ . Os valores indicam que as taxas percentuais de redução de carbono foram baixas, com porcentagem máxima em torno de 30%. Isso pode ser evidência de que houve uma degradação parcial do composto estudado (SMX) com a formação de subprodutos.

Silva (2012) avaliando a degradação da SMX afirmou que a mineralização do carbono foi parcial e relatou que ocorre a presença de produtos intermediários. Borges *et al.*, (2016) também constataram a presença de subprodutos na degradação da SMX em sistema fotocatalítico.

## 6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados encontrados pode-se concluir que:

- Os métodos de impregnação de  $\text{TiO}_2$ , permitiram imobilizar superficialmente o catalisador no meio suporte, obtendo uma imobilização do catalisador de 0,6 a 2,5 g  $\text{TiO}_2$ /100 g suporte;
- Os resultados das análises de difratometria de raios X (DRX) permitiram identificar a presença da fase cristalina anatase nos fotocatalisadores, para ambos os métodos A e B, nas granulometrias de suporte (300 e 600  $\mu\text{m}$ ). Após os ensaios fotocatalíticos, as análises mostraram que a fase cristalina anatase presente no catalisador suportado não é mais visualizada nos difratogramas. Dessa forma, conclui-se que ocorreu a perda do mesmo;
- A degradação do método A foi superior ao método B, provavelmente devido à proporção da fase fotoativa do catalisador presente no meio suporte;
- A eficiência dos fotocatalisadores é reduzida em função das repetições dos ensaios fotocatalíticos, possivelmente devido à perda por erosão do suporte para seio da solução, provavelmente causada pela pressão do fluxo do sistema de recirculação e pela dificuldade de imobilizar o catalisador na superfície do suporte de vidro moído;
- A toxicidade para as amostras do método B foram mais tóxicas que as do método A, provavelmente decorrente dos subprodutos formados e suas combinações.
- A constante cinética para o método A foi mais favorável que para o método B.

Dessa forma o estudo comprova que o processo de fotocatalise utilizando o catalisador  $\text{TiO}_2$  suportado em vidro moído promove a mineralização parcial do fármaco Sulfametoxazol e que o vidro moído não se mostrou um bom suporte para o catalisador  $\text{TiO}_2$ .

O trabalho mostra que ainda existem vários fatores à serem melhorados e investigados para que a técnica de fotocatalise seja aplicada de modo a possibilitar melhores resultados para a degradação de compostos como os fármacos.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-DEGS, Y. S.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. Effect of carbono surfasse chemistry on the removal of reactive textile efluente. *Water Research*, v 34, p. 927-935, 2000.
- ALVEZ, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I O.; Vidros. Química na Escola. Cadernos Temáticos. 2001.
- ANVISA, Farmacopeia Brasileira, Agência Brasileira de Vigilância Sanitária, 5º Ed., v. 2, p. 817, Brasília-DF, Brasil, 2010b.
- BASTOS, R. V. Estudo da degradação do antibiótico sulfametoxazol em solução aquosa por fotólise. São Paulo: Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2012. Dissertação (Mestrado).
- BATISTA, P. S. Propriedades morfológicas e estruturais e rendimento quântico de geração de radicais hidroxila em amostras sintetizadas de dióxido de titânio. 2010. Tese (Química). Universidade Federal de Uberlândia.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. **Desreguladores Endócrinos no Meio Ambiente: Efeitos e Consequências.** *Química. Nova*, v. 30, n. 3, p. 651-666, fevereiro de 2007.
- BORGES, S. S.; XAVIER, L. P. S.; SILVA, A. C.; AQUINO, S. F. **Imobilização de dióxido de titânio em diferentes suportes para o emprego em fotocatalise heterogênea.** *Quim. Nova*, Vol. XY, No. 00, 1-9, 2016.
- BRAILE, P. M. & CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de Tratamento de Aguas**
- CAI, Q.; Hu, J.; **Decomposition of sulfamethoxazole and trimethoprim by continuous UVA/LED/TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Decomposition pathways, residualantibacterial activity and toxicity.** *Journal of Hazardous Materials* xxx xxx–xxx. 2016.
- CARABINEIRO, S. A. C.; THAVORN-AMORNSRI, T.; PEREIRA, M. F. R.; **Comparison Between Activated Carbon, Carbon Xerogel and Carbon Nanotubes for the Adsorption of the Antibiotic Ciprofloxacin,** *Catalysis Today*, v. 186, pp. 29-34.2012.
- CARBONARO, S.; SUGIHARARA, T. J. S. **Continuous-flow photocatalytic treatment of pharmaceutical micropollutants: Activity, inhibition, and**

**deactivation of TiO<sub>2</sub> photocatalysts in wastewater effluent.** *Applied Catalysis B: Environmental*. v.129 p.1–12. 2013.

CHIAN L.; DOOG, R. **Enhanced photocatalytic degradation of sulfamethoxazole by visible-light-sensitive TiO<sub>2</sub> with low Cu addition.** *Separation and Purification Technology*. V. 156 p.1003–1010. 2015.

CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; **Recent developments in Photocatalytic water treatment technology. A review.** *Water Research*, V. 44. P. 2997-3027. 2010.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 307, de 5 de julho de 2002.** Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res02/res30702.html>. Acesso em: ago. 2016.

CRUZ, L. H.; HENNING, F.G.; SANTOS, A. B., PERALTA-ZAMORA, P. **Degradação fotocatalítica de sulfametoxazol, trimetoprima e diclofenaco em solução aquosa.** *Química Nova*, v. 33, n. 6, p. 1270–1274, 2010.

DIAS, Isabelle do Nascimento; Degradação de Fluoreno, Sulfametoxazol e Trimetoprima por Fotocatálise, Foto-Fenton e Foto-Fenton por Complexo de Ferrioxalato Utilizando Radiação Solar Natural e Artificial e Artificial. Tese Doutorado, Rio Janeiro; 2015.

DIAS, R. V. A. Avaliação da ocorrência de microcontaminantes emergentes em sistemas de abastecimento de água e da atividade estrogênica do estinilestradiol. UFMG. p. 158. 2014.

DLUGOSZ, M.; ZMUDZKI, P.; KWIECIEN, A.; SZCZUBIALKA, K.; KRZEK, J.; NOWAKOWSKA, M. **Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous solution using a floating TiO<sub>2</sub>-expanded perlite photocatalyst.** *Journal of Hazardous Materials*. v.298. p 146–153. 2015.

DROGUETT, S. E. Elementos de catalises heterogênea. Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Santiago, Chile, 1983.

ESPINOZA-QUIÑONES, F.R; MÓDENES, A.N; DE PAULI, A.R.; PÁLACIO, S.M.; SILVA, F.G.; **Analysis of Trace Elements in Groundwater Using ICP-OES end TXRF Techiques end its Compliance with Brazilian Protection Standards.** *Water Air Soil Pollution*, V 226, p. 32, 2015.

- FAGAN, R.; SYNNOTT, D. W.; McCORMACK, D. E.; PILLAI, S.C.; **An effective method for the preparation of high temperature stable anatase TiO<sub>2</sub> photocatalysts.** *Applied Surface Science*. v 371. p 447–452. (2016).
- GARCÍA, M. N.; SUÁREZ, S.; SÁNCHEZ, B.; CORONADO, J. M.; MALATO, S.; MALDONADO, M. I. **Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using immobilized TiO<sub>2</sub> in a solar pilot plant.** *Applied Catalysis B: Environmental*. V.103 p. 294–301. 2011.
- GMUREK, M.; HORN, H.; MAJEWSKY, M. **Phototransformation of sulfamethoxazole under simulated sunlight: Transformation products and their antibacterial activity toward *Vibrio*.** *Science of the Total Environment* 538 (2015) 58–63.
- GUTPA, S. M.; MANOJ, T. **A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles.** *Chinese Science Bulletin*, 56, p. 1639-1657, 2011.
- HASMATH F, MEENAKSHI, S. **Photocatalytic aptitude of titanium dioxide impregnated chitosan beads for the reduction of Cr (VI)M.** *International Journal of Biological Macromolecules*. v. 72 p 1265–1271. 2015.
- HE, Y; SUTTON, N. B; RIJNAARTS, H. H; LANGENHOFF, A.M. **Degradation of pharmaceuticals in wastewater using immobilized TiO<sub>2</sub> photocatalysis under simulated solar irradiation.** *Applied Catalysis B: Environmental*. v.182 p.132–141. 2016.
- HEBERER, T. **Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review research data.** *Toxicology letters*, v. 131. N.1, p 5-17. 2002.
- 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.
- IRAWATY, W.; SOETAREDJO, F. E.; AYUCITRA, A. **Understanding the relationship between organic structure and mineralization rate of TiO<sub>2</sub>-mediated photocatalysis.** *Procedia Chemistry*, 9, p. 131-138, 2014.
- JOHANSSON, H. C.; JANMAR, L.; BACKHAUS, T. **Toxicity of ciprofloxacin and sulfamethoxazole to marine periphytic algae and bacteria.** *Aquatic Toxicology* 156 (2014) 248–258.

- KHAN, W. Z.; NAJEEB, I.; TUIYEBAYEVA, M.; MAKHTAYEVA, Z. **Refinery wastewater degradation with titanium dioxide, zinc oxide, and hydrogen peroxide in a photocatalytic reactor.** *Process Safety and Environmental Protection*. V.94. p. 479–486. 2015.
- KIM, J. R.; KAN, E.; **Heterogeneous photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in water using a biochar-supported TiO<sub>2</sub> photocatalyst.** *Journal of Environmental Management*. v.80 p 94e101.2016.
- KIM, S. H.; SHON, H. K.; NGO, H. H.; **Adsorption Characteristics of Antibiotics Trimethoprim on Powdered and Granular Activated Carbon,** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 16, pp. 344-349. 2010.
- KOLLER, D. R. P.; PILECCO, D. S.; GODOY, D. B.J.; FENSTERSEIFER, C. A. J.; BARROSO, L. B.; **AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE ARGAMASSAS PRODUZIDAS COM VIDRO MOÍDO.** *Disc. Scientia*. v. 8, n. 1, p. 17-23, 2007.
- LEGRINI, O.; OLIVEIROS, E.; BRAUN, A. M. **Photochemical processes for water treatment.** *Chem. Rev.*, v. 93, n.2, p.671-698. 1993.
- LE-MINH, N., KHAN, S., DREWES, J., *et al.* **Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes.** *Water Research*, v. 44, pp. 4295-4323. 2010.
- LIGUORO, M. de.; LEVA, V. D.; DONA, M. D.; MERLANTI, R.; CAPORALE, G.; RADAELLI, G.; **Sublethal effects of trimethoprim on four freshwater organisms.** *Ecotoxicology and Environmental Safety* 82 (2012) 114–121.
- LIN, C. E; CHANG, C. C; LIN, W. C. **Migration Behavior and Separation of Sulfonamides in Capillary Zone Electrophoresis: III. Citrate Buffer as a Background Electrolyte.** *Journal of Chromatography A*, v. 768, pp. 105-112.1997.
- LOCATELLI, M. A. F.; SODRÉ, F. F.; JARDIM, W. F. **Determination of antibiotics in Brazilian Surface water using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry.** *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. V 60. N, 3 p.385-393, 2011.
- LOPEZ A. *et al.* **Innovative and Integrated Technologies for the Treatment of Industrial Wastewater,** *IWA Publishing*, London/UK. p. 350. 2011.

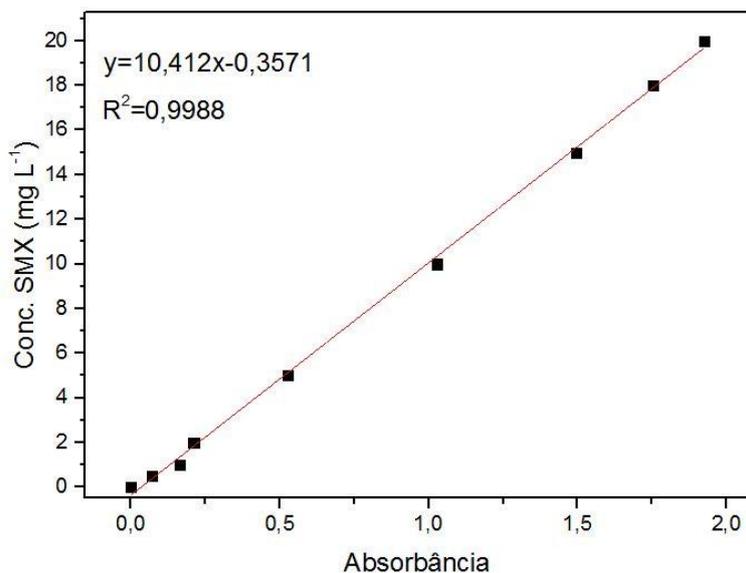
- MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; IVONETE, R. B.; NOGUEIRA, R. F. P.; **Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados.** *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 1, 188-197, 2009.
- MENDES, L. C. A. Avaliação da efetividade de remoção de cor de soluções corantes e efluentes têxteis pelo tratamento fotocatalítico de óxidos de ferro recobertos com dióxidos de titânio. Dissertação (Mestrado). Universidade de Ouro Preto. 2010.
- MERG, J. C. ROSSETT F; PENHA, F. G; PERGHER, S. B. C. **Incorporação de dióxido de titânio em zeólitas para emprego em fotocatalise heterogênea.** *Quim. Nova*, Vol. 33, No. 7, 1525-1528, 2010.
- MICHAEL, I.; RIZZO, L.; MCADELL, C. S.; **Urban Wastewater Treatment Plants as Hotspots for the Release of Antibiotics in the Environment: A Review.** *Water Research*, v. 47, pp. 957-995.2013.
- MIRALLES-CUEVAS, S.; AUDINO, F.; OLLER, I. **Pharmaceutical Removal from Natural Water by Nanofiltration Combined with Advanced Tertiary Treatments (Solar Photo-Fenton, Photo-Fenton-like Fe(III)-EDDS Complex and Ozonation).** *Separation and Purification Technology*. v. 122, p. 515-522. 2014.
- MOLVIEW. Disponível em : <<http://molview.org/?cid=5329>>. Acessado em: 24 fevereiro de 2017.
- NASUHOGLU, D.; YARGEAU, V.; BERK, D. **Photo-removal of sulfamethoxazole (SMX) by photolytic and photocatalytic processes in a batch reactor under UV-C radiation (254nm).** *Journal of Hazardous Materials*, V. 186, p. 67-75, 2011.
- NOGUEIRA, R. F. P; TROVÓ, A. G; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. **Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton.** *Química Nova*, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.
- PARK, J; REGALBUTO, J. R. **A simple, accurate determination of oxide PCZ and the strong buffering effect of oxide surface at incipient wetness.** *J. Colloid Interface Sci.*, v 175, n. 1, p. 239-252, 1995.
- PERIN, M., 2010, *Estudo da Fotodegradação de Pireno e Fenantreno*, Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil.

- PLEITER, M. G.; GONZALO, S.; PALOMARES, I. R.; *et al.* **Toxicity of five antibiotics and their mixtures towards photosynthetic aquatic organisms: Implications for environmental risk assessment.** *Water research* 47 (2013) 2050-2064.
- RIQUELME BREAZEAL, M. V.; NOVAK, J. T.; VIKESLAND, P. J.; **Effect of Wastewater Colloids on Membrane Removal of Antibiotic Resistance Genes.** *Water Research*, v. 47, pp. 130-140.2013.
- ROOS, A. A. Degradação fotocatalítica do princípio ativo sulfametoxazol utilizando como catalisadores o compósito de acetato de celulose/TiO<sub>2</sub> e zinco recoberto com ZnO. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual do Oeste do Paraná.
- ROSAL, R.; RODRÍGUEZ, A.; PERDIGÓN-MELÓN, J.; Á. **Occurrence of Emerging Pollutants in Urban Wastewater and Their Removal Through Biological Treatment Followed by Ozonation.** *Water Research*, v. 44, pp. 578-588.2010.
- SAJJAD, H.; Comparação entre diferentes Processos de Degradação do Antibiótico Sulfametoxazol. Tese Doutorado em Físico-Química, Instituto de Química de São Carlos/ Universidade de São Carlos, 2014.
- SALAEH, S.; PERISIC, D. J.; BIOSIC, M.; KUSIC, H.; BABIC, S.; STANGAR, U. L.; DIONYSIOU, D. D.; BOZIC, A. L. **Diclofenac removal by simulated solar assisted photocatalysis using TiO<sub>2</sub>-based zeolite catalyst; mechanisms, pathways and environmental aspects.** *Chemical Engineering Journal* v. 304 p. 289–302.2016.
- SALEIRO, G. T. *et al.* **Evaluation of the crystalline phases of supported.** v. 56, p. 162–167, 2010.
- SANTOS, L. H., ARAUJO, A. N., FACHINI, A., *et al.* **Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 175, pp. 45–95 2010.
- SIEVERS, N. V. Síntese e caracterização de filmes fotocatalíticos de TiO<sub>2</sub> e Ag/TiO<sub>2</sub> suportados em vidro. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

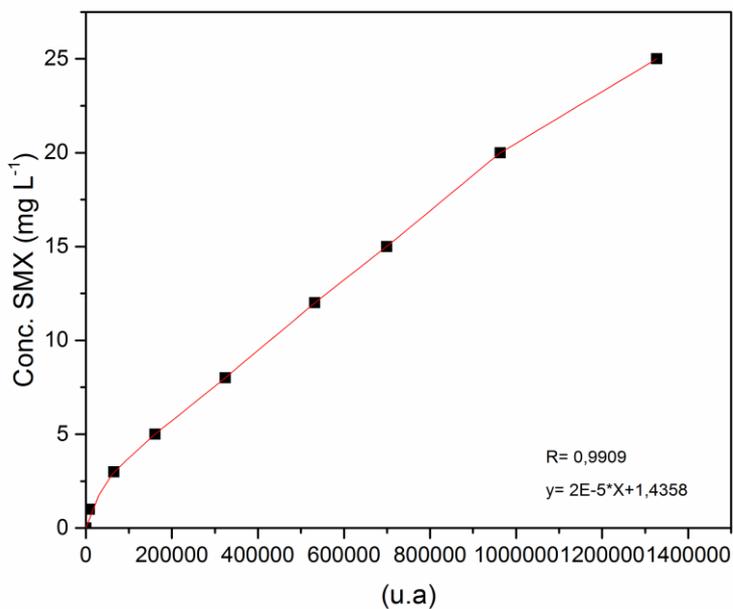
- SILVA, F. L. Estudo da degradação do trimetoprim e do sulfametoxazol utilizando peróxido de hidrogênio eletrogerado por eletrodos de difusão gasosa (EDG). 2012. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade de São Paulo.
- SILVA, J. R. Desenvolvimento de Metodologia para Eletrocoagulação de Ciprofloxacina por Agentes Oxidantes Gerados *in situ*. São Cristóvão, Universidade Federal de Sergipe, Dissertação Mestrado. 2012.
- SOUZA, J.P. Estudo da sinterização de vidros aluminossilicatos por calorimetria exploratória diferencial. 2015. Dissertação (mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear-Materiais). Universidade de São Paulo.
- SURI, R. P. S; LIU, J.; HAND, D.W.; **Heterogeneous Photocatalytic oxidation of hazardous organics contaminants in water.** *Water environmental research*. V. 65. p. 665-673. 1993.
- TANABE, E. Y. Óxidos do tipo Perovskitas para reações de decomposição direta de NO e redução de NO com CO. 2006.
- TEIXEIRA, C. P. DE B.; JARDIM, W. DE F. Processos Oxidativos Avançados Conceitos teóricos. Campinas: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), v. 3, p. 83. 2004.
- XAVIER, L. F. W.; MOREIRA, I. M. N. S.; HIGARASHI, M. M.; MOREIRA, J. C.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S. **Fotodegradação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em placas de sílica impregnadas com dióxido de titânio.** *Química Nova*. Vol. 28, n. 3. 409-413. 2005.
- XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; DROSOU, C.; Christina BREBOU, C.; CHATZISYMEON. E.; HAPESHI, E.; FATTA-KASSINOS, D.; MANTZAVINOS, D. **Kinetics of UV-A/TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation and mineralization of the antibiotic sulfamethoxazole in aqueous matrices.** *Catalysis Today*. v.161 p. 163–168. 2011.

## APÊNDICE A

Curva de calibração do sulfametoxazol por espectroscopia de absorção molecular na região de UV-visível.



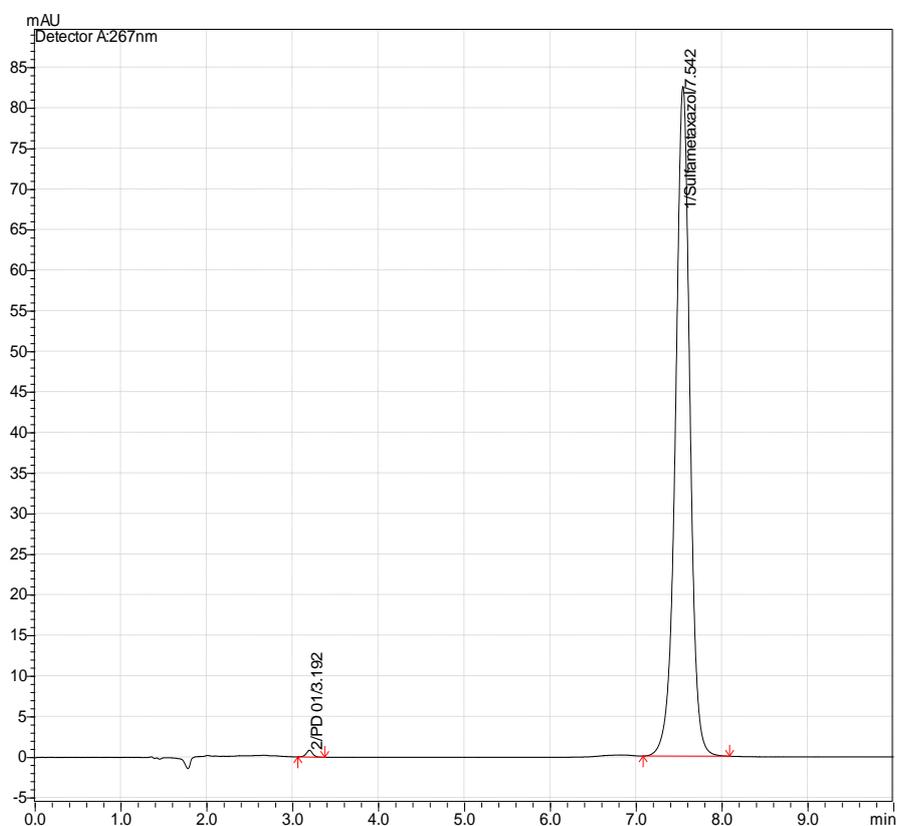
Curva de calibração do sulfametoxazol por cromatografia líquida de alta eficiência com detector UV-vis CLAE.



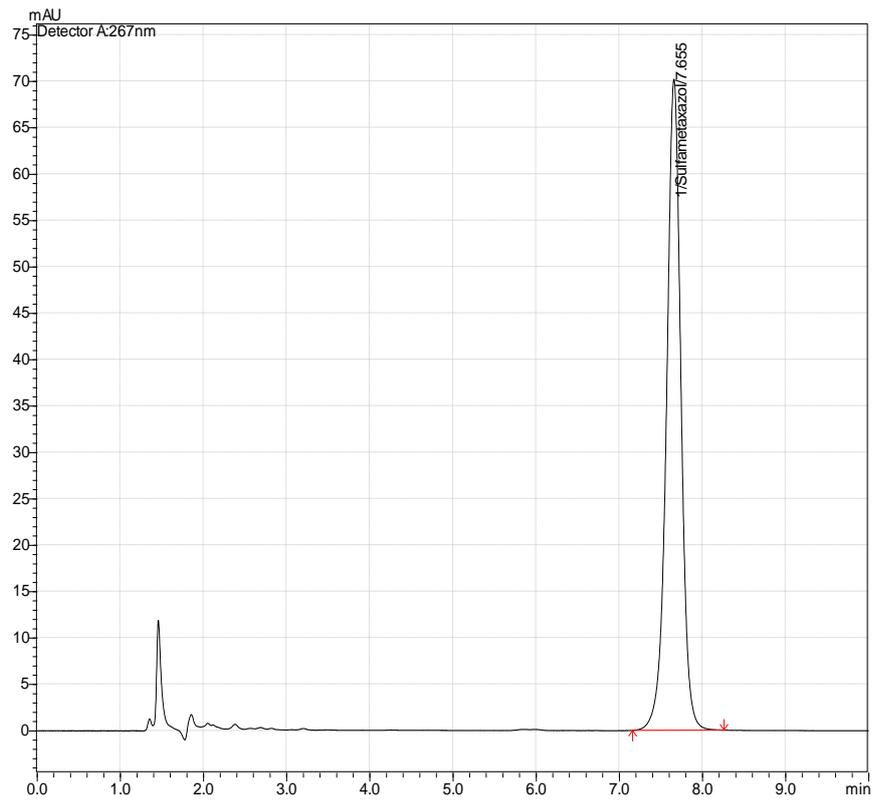
## APÊNDICE B

Cromatogramas de acompanhamento da fotodegradação do sulfametoxazol em função do tempo com suporte (vidro moído) recoberta pelo método A com o catalisador  $\text{TiO}_2$  para o processo de degradação fotocatalítica do sulfametoxazol, sob radiação artificial.

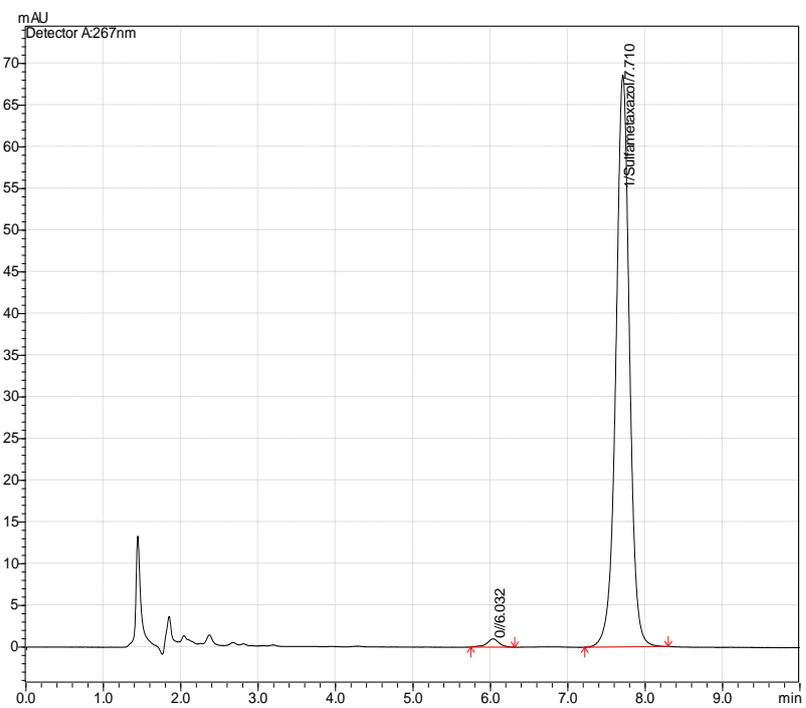
### CROMATOGRAMAS – MÉTODO A



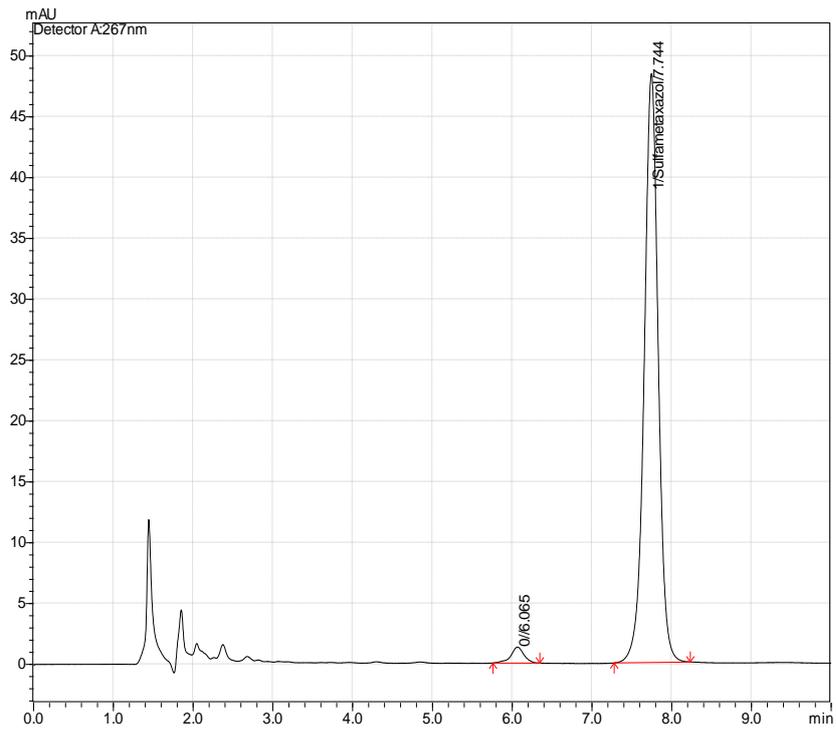
**Cromatograma 1:** Concentração inicial de sulfametoxazol (20 mg L<sup>-1</sup>).



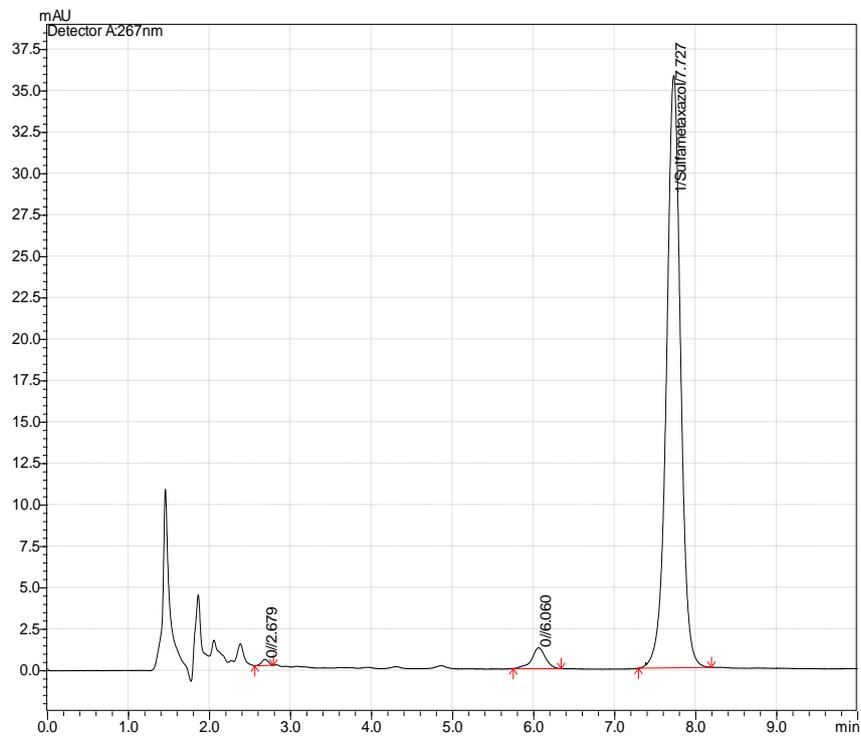
**Cromatograma 2:** Concentração de sulfametoxazol após 15 minutos de reação



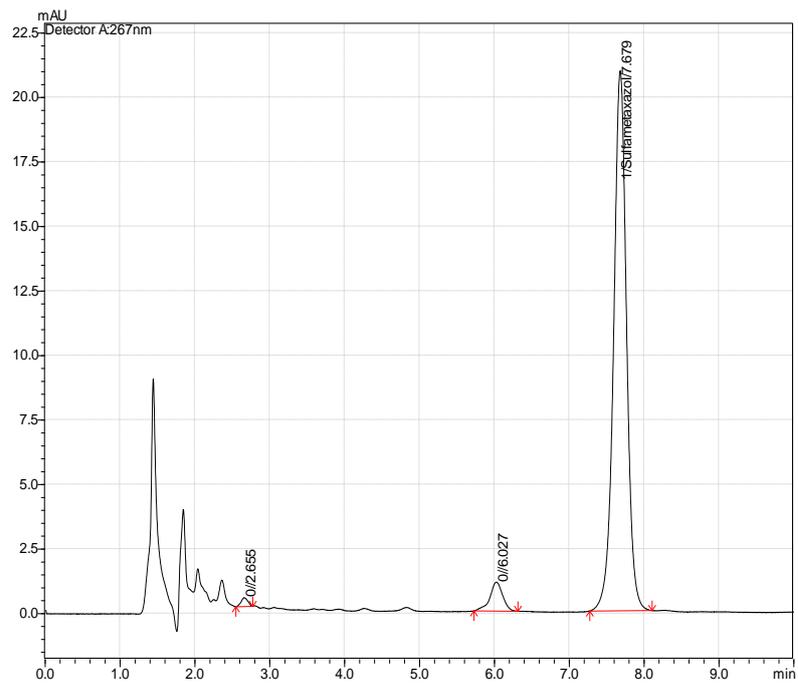
**Cromatograma 3:** Concentração de sulfametoxazol após 30 minutos de reação.



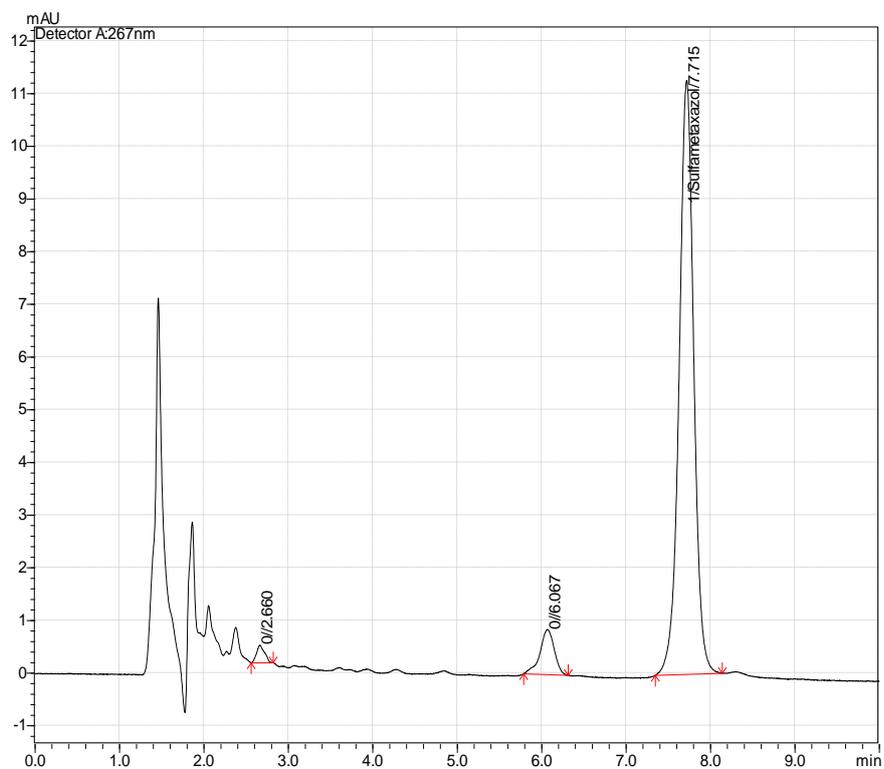
**Cromatograma 4:** Concentração de sulfametoxazol após 60 minutos de reação.



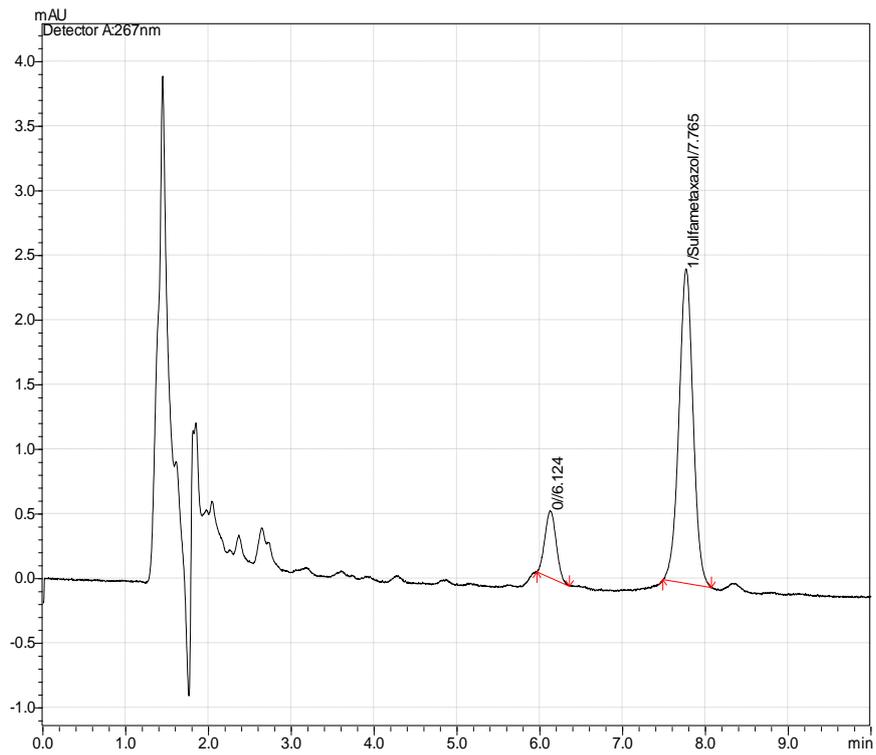
**Cromatograma 5:** Concentração de sulfametoxazol após 90 minutos de reação.



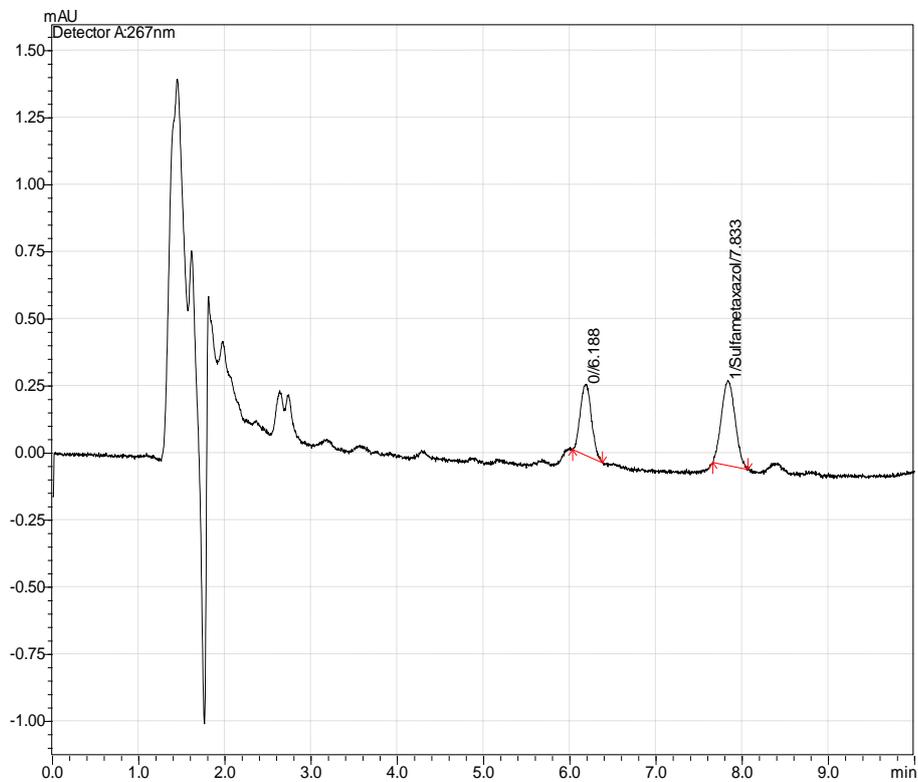
**Cromatograma 6:** Concentração de sulfametoxazol após 120 minutos de reação.



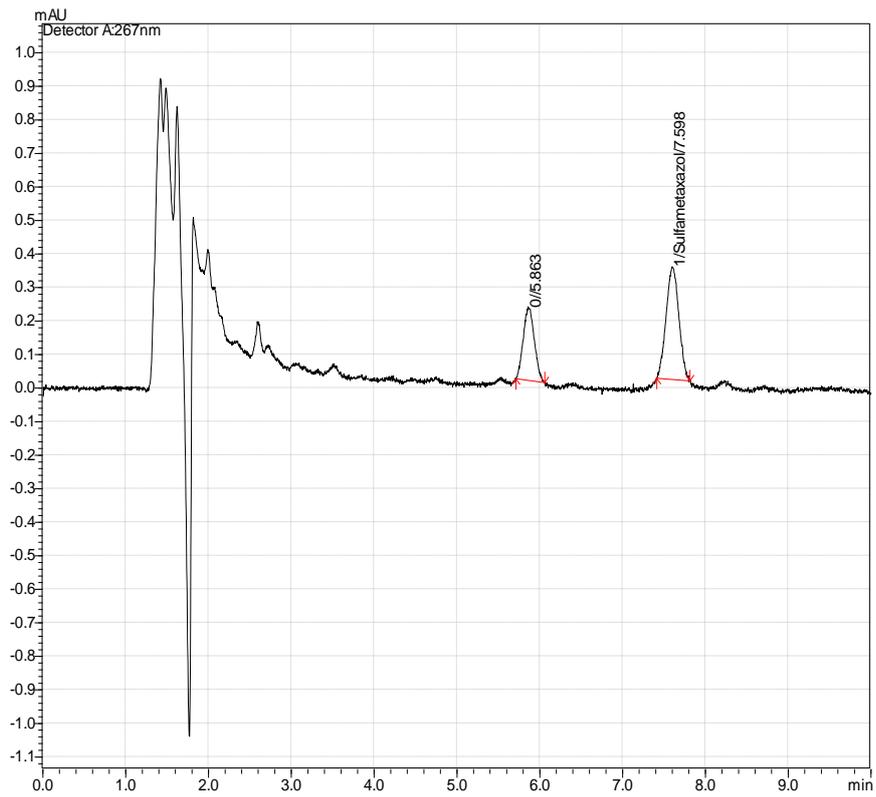
**Cromatograma 7:** Concentração de sulfametoxazol após 180 minutos de reação.



**Cromatograma 8:** Concentração de sulfametoxazol após 240 minutos de reação.



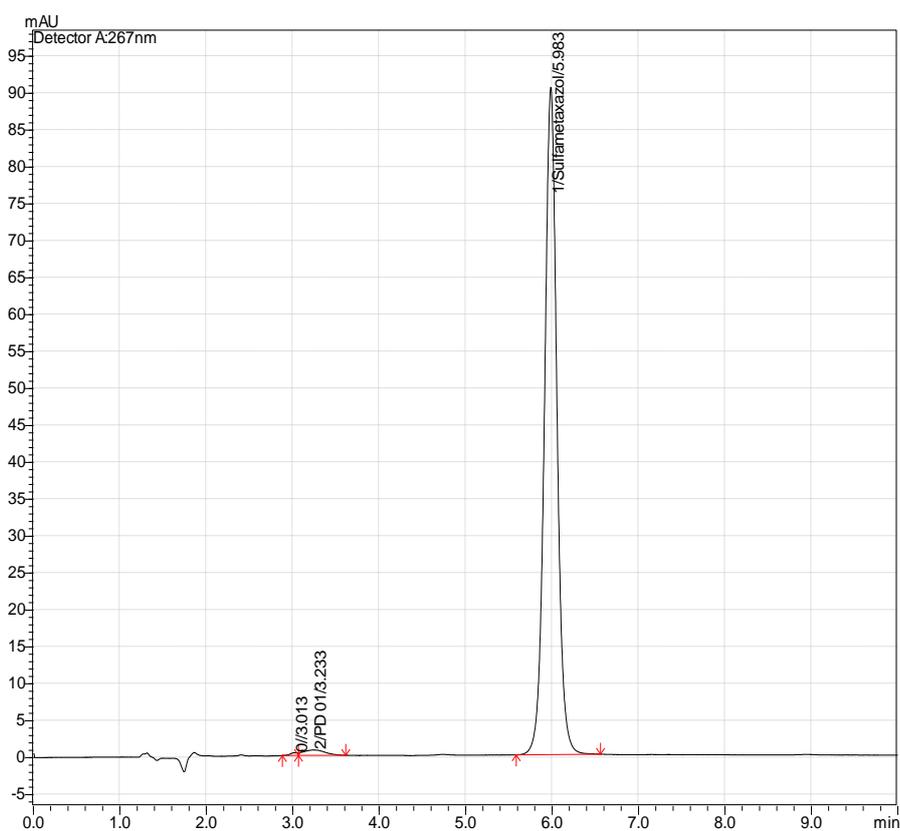
**Cromatograma 9:** Concentração de sulfametoxazol após 300 minutos de reação.



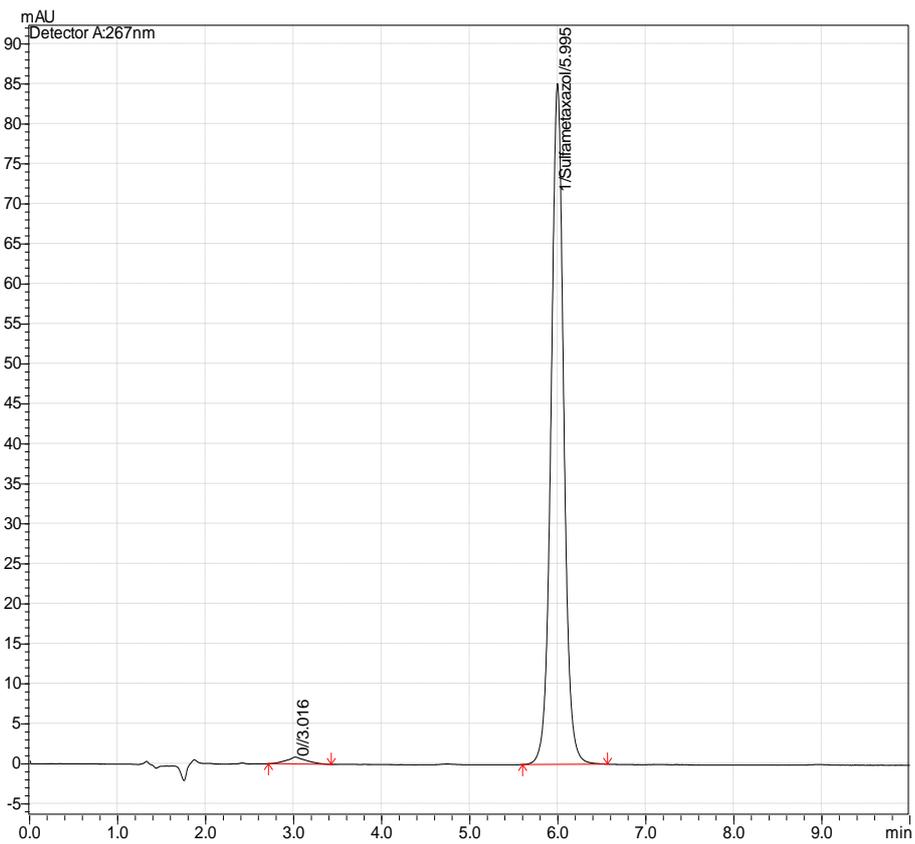
**Cromatograma 10:** Concentração de sulfametoxazol após 360 minutos de reação.

## CROMATOGRAMAS – MÉTODO B

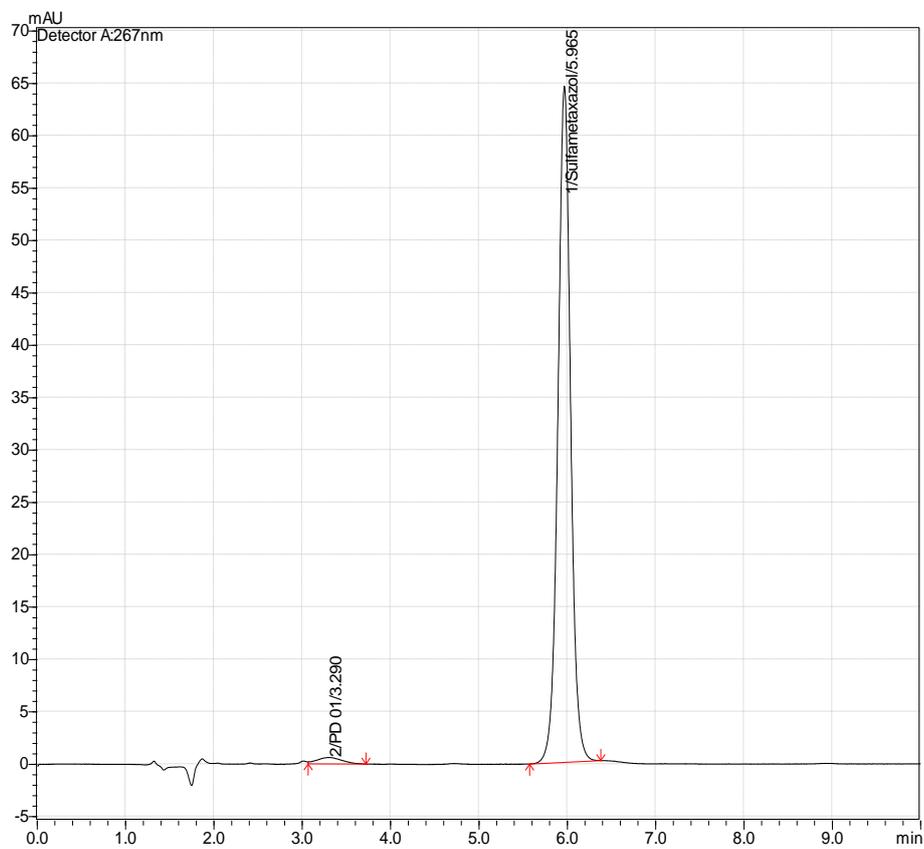
Cromatogramas de acompanhamento da fotodegradação do sulfametoxazol em função do tempo com suporte (vidro moído) recoberta pelo método com o catalisador  $\text{TiO}_2$  para o processo de degradação fotocatalítica do sulfametoxazol, sob radiação artificial.



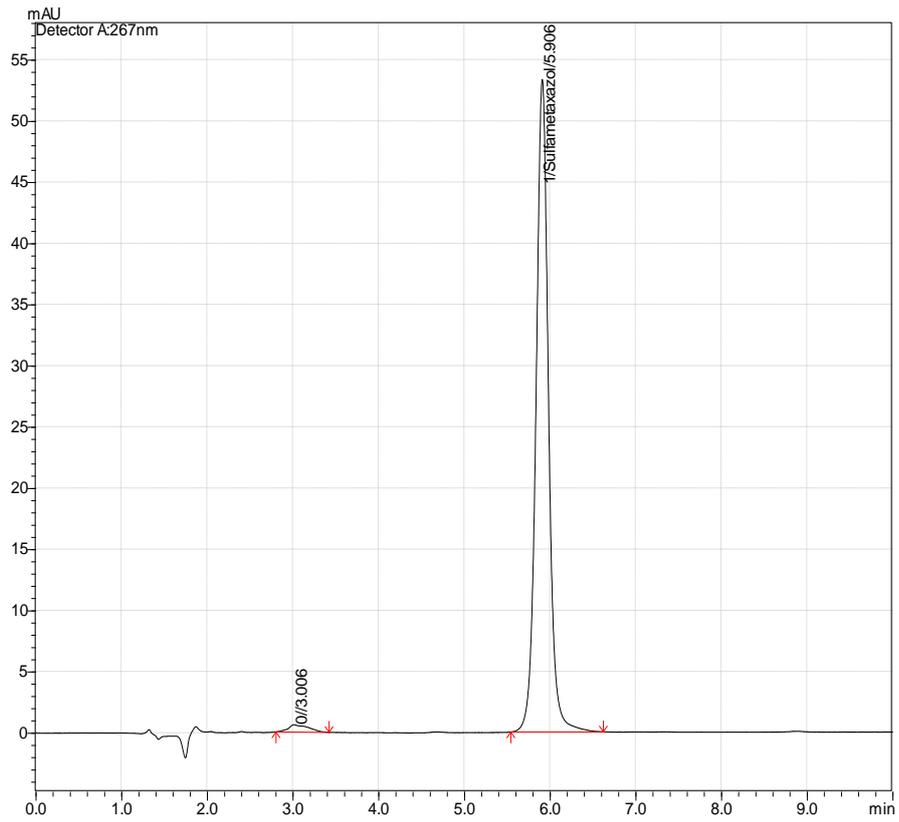
**Cromatograma 1B:** Concentração de sulfametoxazol após 15 minutos de reação.



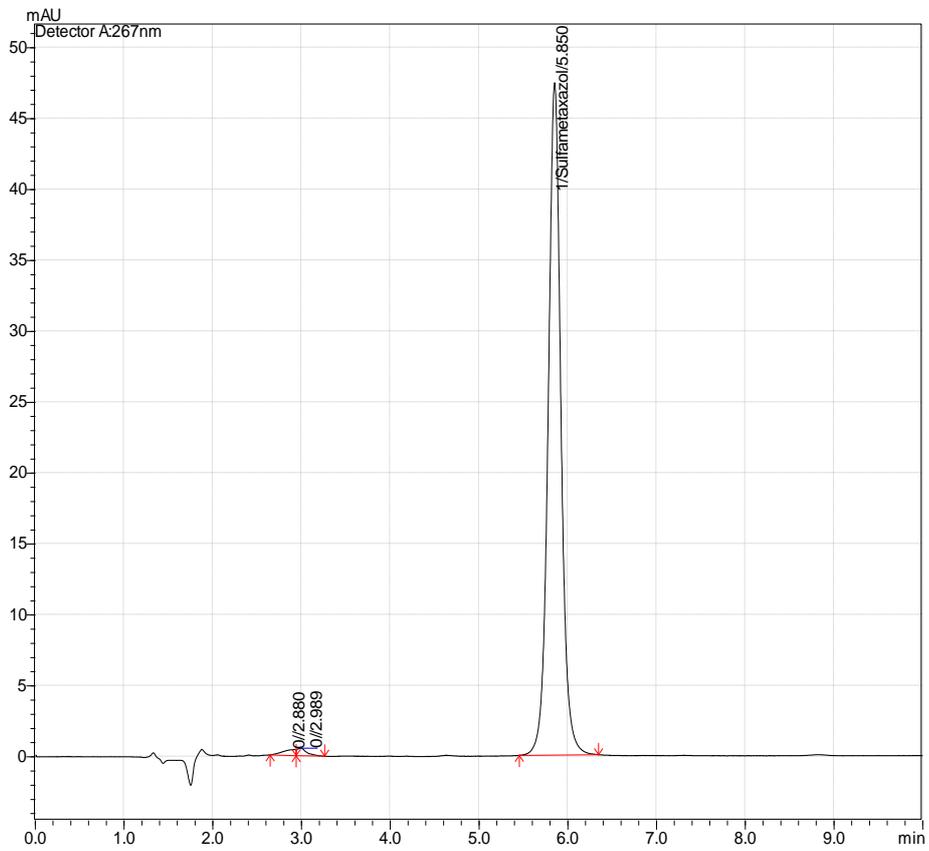
**Cromatograma 2B:** Concentração de sulfametoxazol após 30 minutos de reação.



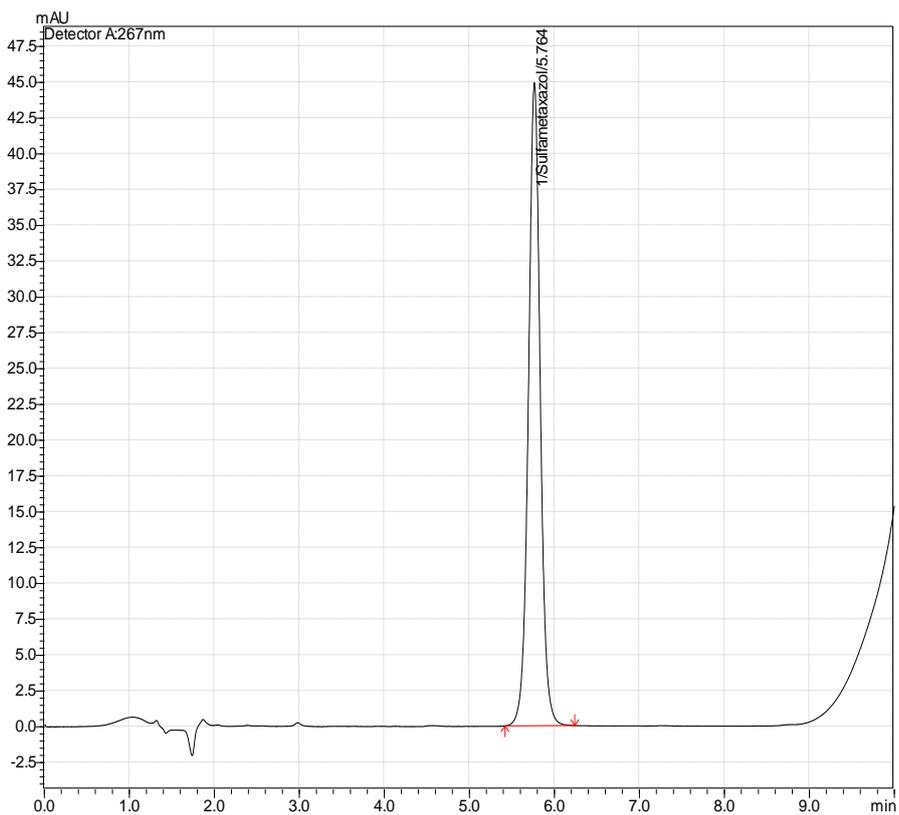
**Cromatograma 3B:** Concentração de sulfametoxazol após 60 minutos de reação.



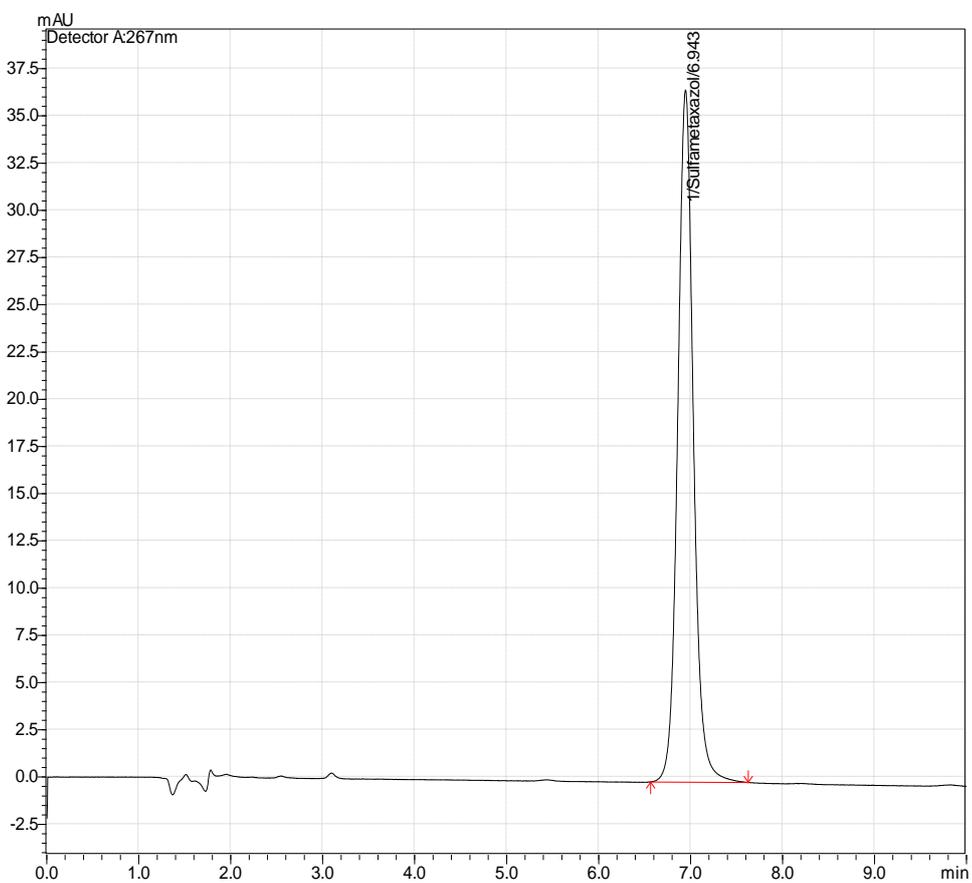
**Cromatograma 4B:** Concentração de sulfametoxazol após 90 minutos de reação.



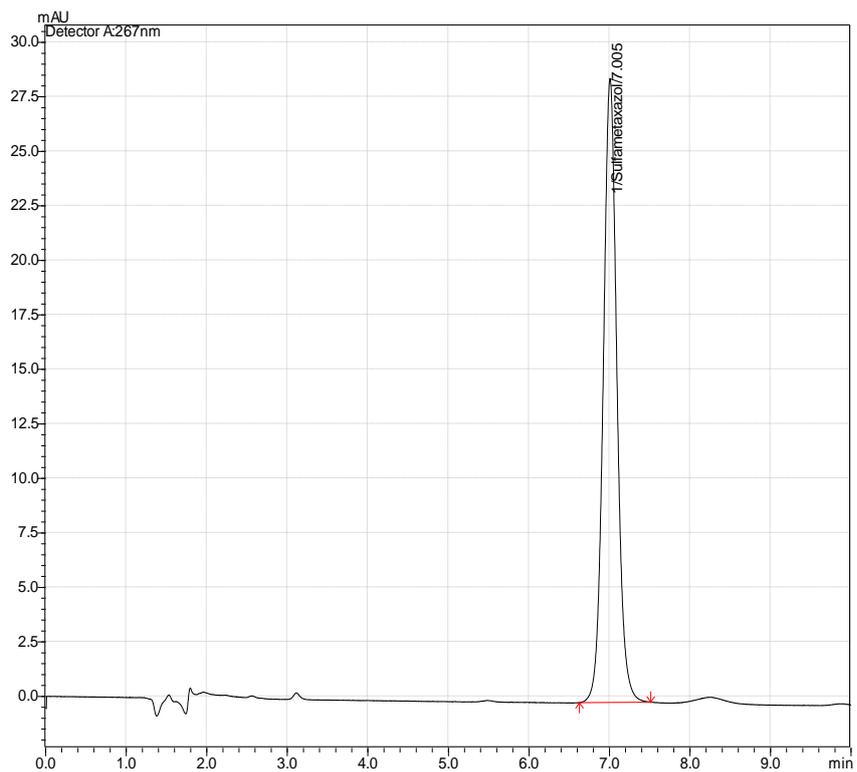
**Cromatograma 5B:** Concentração de sulfametoxazol após 120 minutos de reação.



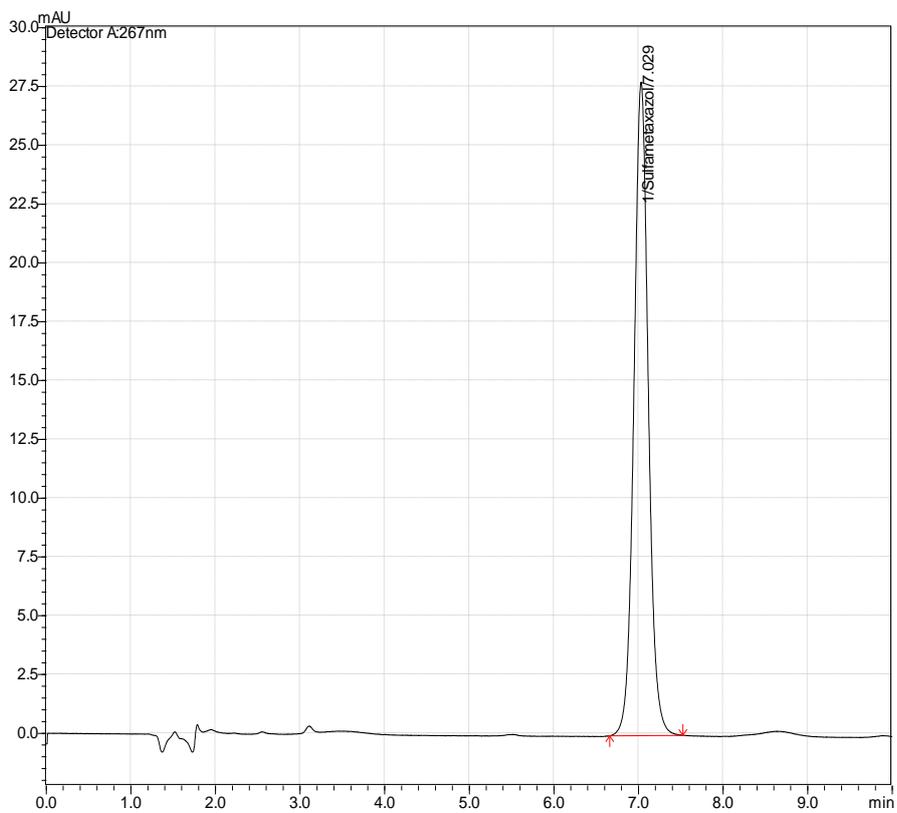
**Cromatograma 6B:** Concentração de sulfametoxazol após 180 minutos de reação.



**Cromatograma 7B:** Concentração de sulfametoxazol após 240 minutos de reação.



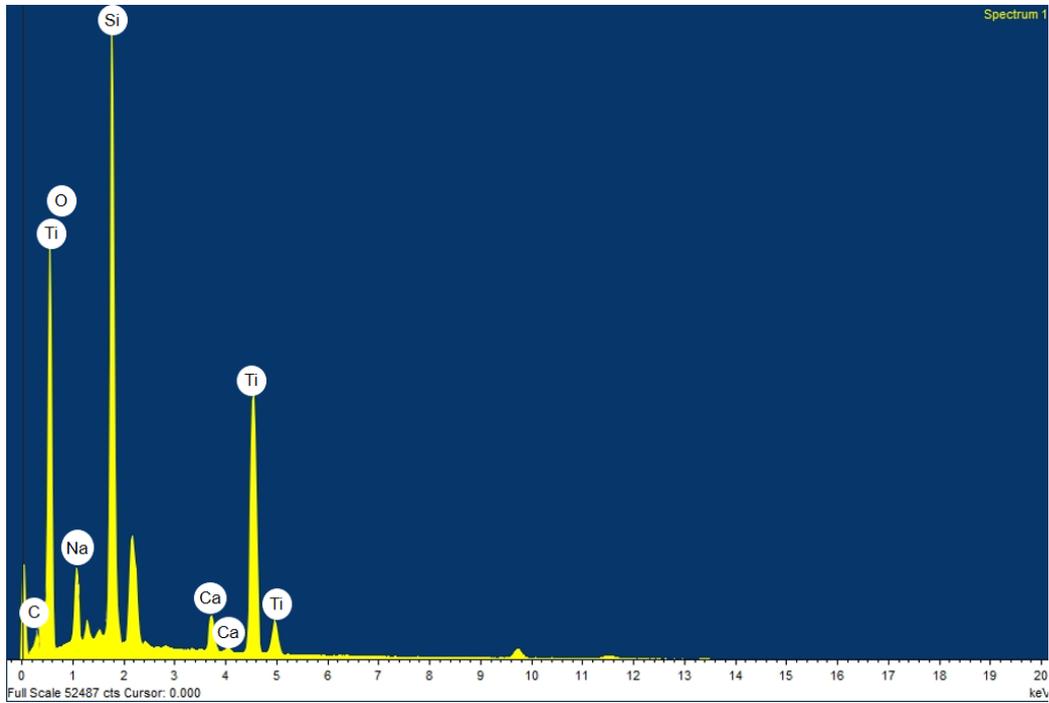
**Cromatograma 8B:** Concentração de sulfametoxazol após 300 minutos de reação.



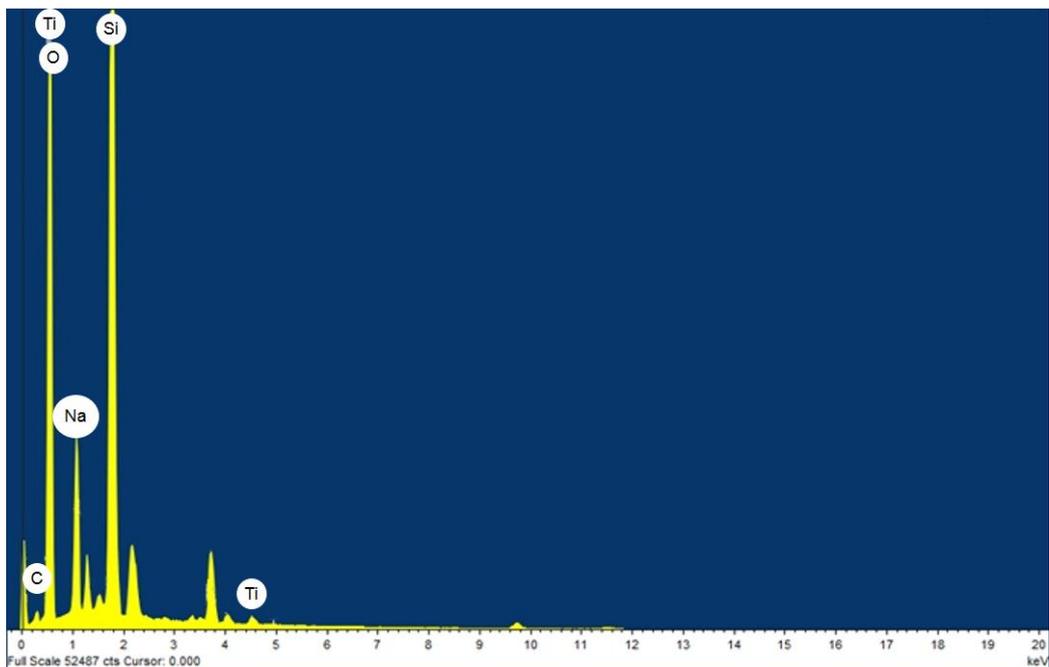
**Cromatograma 9B:** Concentração de sulfametoxazol após 300 minutos de reação.

## APÊNDICE C

Análise química qualitativa e semi-quantitativa do fotocatalisador obtidas por EDS.



FiguraE C1 Espectros EDS do suporte contendo o fotocatalisador (600 μm)



FiguraE C2 Espectros EDS do suporte contendo o fotocatalisador (300 μm)

## APÊNDICE D

Todo o resíduo gerado no estudo da degradação do sulfametoxazol foi tratado utilizando o catalisador  $\text{TiO}_2$  e sua disposição foi destinada ambientalmente correta.

Os reagentes para síntese de obtenção do  $\text{TiO}_2$  foram recuperados para reutilização futura.