PAULA CRISTINA FRAUSTO

Degradação Fotocatalítica de Sulfadiazina em Reator Irradiado por LEDs UVA: Comparação dos Materiais TiO₂ e TiO₂/SBA-15 (30%)

São Paulo 2019

PAULA CRISTINA FRAUSTO

Degradação Fotocatalítica de Sulfadiazina em Reator Irradiado por LEDs UVA: Comparação dos Materiais TiO₂ e TiO₂/SBA-15 (30%)

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências

São Paulo 2019

PAULA CRISTINA FRAUSTO

Degradação Fotocatalítica de Sulfadiazina em Reator Irradiado por LEDs UVA: Comparação dos Materiais TiO₂ e TiO₂/SBA-15 (30%)

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências

Área de concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira

São Paulo 2019 Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e responsabilidade única do a	e corrigido em relação à versão original, sob autor e com a anuência de seu orientador.
São Paulo, de	de
Assinatura do autor:	
Assinatura do orientador:	

Catalogação-na-publicação

Frausto, Paula Cristina

Degradação Fotocatalítica de Sulfadiazina em Reator Irradiado por LEDs UVA: Comparação dos Materiais TiO2 e TiO2/SBA-15 (30%) / P. C. Frausto -versão corr. -- São Paulo, 2019. 103 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Processos Oxidativos Avançados 2. Fotocatálise heterogênea 3. Sulfadiazina 4. Fármacos 5. Antibióticos I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

A todos que fizeram parte desta jornada.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela sua infinita bondade e amor, que permite que tenhamos inúmeras chances de errar, aprender, se arrepender e assim evoluir.

Aos meus pais Sônia e Oswaldo e ao meu marido Valmir Júnior, por toda compreensão e apoio durante esta jornada.

Ao professor Dr. Antonio Carlos, pela orientação concedida, apoiando e incentivando o tema desde o início.

A professora Dra. Solange Sakata, por me ajudar a entrar no universo acadêmico.

A amiga Bruna Castanheira, por toda ajuda concedida na síntese e caracterização do material SBA-15.

Aos amigos de laboratório Arlen e Bruno, por toda ajuda, compartilhando seus conhecimentos e experiências relacionados a minha pesquisa e aos demais colegas de laboratório, sempre me incentivando a seguir em frente.

À Universidade Federal do ABC, por ceder seus laboratórios para síntese e caracterização dos materiais empregados neste trabalho.

RESUMO

A presença de antibióticos no meio ambiente pode comprometer a qualidade da água e interferir na biodiversidade e no equilíbrio de ecossistemas aquáticos, a exemplo da seleção de bactérias resistentes a esses medicamentos. As sulfonamidas são um dos grupos de antibióticos mais utilizados em todo mundo e geralmente não são removidas de forma satisfatória em plantas de tratamento de efluentes, contaminando águas superficiais e subterrâneas. Os processos oxidativos avançados (POA) compreendem um conjunto de tecnologias que têm se mostrado viáveis para o tratamento de efluentes industriais contendo compostos recalcitrantes e não facilmente removidos por tratamentos convencionais. Entre os POA, a fotocatálise heterogênea é um dos processos mais estudados, particularmente quanto ao desenvolvimento de novos materiais, a exemplo da sílica mesoporosa SBA-15 decorada com partículas de TiO₂. Com esse objetivo, neste trabalho comparou-se a degradação da sulfonamida sulfadiazina (SDZ), utilizando como catalisadores os materiais TiO₂ P25 ou TiO₂/SBA-15 30% em suspensão aquosa, em um reator irradiado por LEDs UVA. Os resultados experimentais indicaram maior degradação da SDZ em 60 minutos (66,8%) para 7,5 mW cm⁻² e [SDZ]₀ = 5 mg L⁻¹, empregando-se TiO₂ P25. Para o material TiO₂/SBA-15 30%, a melhor degradação da SDZ (40,7%) foi obtida para 12,5 mW cm⁻² e $[SDZ]_0 = 5 \text{ mg L}^-$ ¹. Por outro lado, para algumas condições de operação (7,5 mW cm⁻²/[SDZ]₀ = 20 mg L⁻¹; 15 mW cm⁻²/[SDZ]₀ = 12,5 mg L⁻¹; e 7,5 mW cm⁻²/[SDZ]₀ = 5 mg L⁻¹), obteve-se maior remoção porcentual de carbono orgânico total (TOC) para o catalisador TiO₂/SBA-15 30%, o que corresponde a maior mineralização do contaminante e de seus subprodutos. A análise estatística dos dados experimentais mostrou que, para os dois materiais, sistemas mais diluídos e irradiâncias mais elevadas apresentam melhor resultado quanto à degradação do antibiótico sulfadiazina.

Palavras-Chave: Processos oxidativos avançados, Fotocatalise heterogênea, Sulfadiazina, Fármacos, Antibióticos.

ABSTRACT

The presence of antibiotics in the environment can impact water quality and biodiversity, affecting the equilibrium of aquatic ecosystems, resulting in the selection of bacteria resistant to these drugs, for example. Sulfonamides are one of the most commonly used antibiotic groups worldwide and are not usually satisfactorily removed in wastewater treatment plants, contaminating surface and groundwater. Advanced oxidation processes (AOPs) comprise a set of technologies which have proven viable for the treatment of industrial effluents containing recalcitrant compounds, which are not easily removed by conventional treatments. Among the AOPs, heterogeneous photocatalysis is one of the most studied processes, particularly regarding the development of new materials, such as mesoporous silica SBA-15 decorated with TiO₂ particles. In this work, the degradation of the sulfonamide sulfadiazine (SDZ) was studied using TiO₂ P25 or TiO₂/SBA-15 30% as catalysts, in a slurry reactor irradiated by UVA LEDs. The experimental results indicated higher SDZ degradation after 60 minutes of irradiation (66.8%) for 7.5 mW cm⁻² and $[SDZ]_0 = 5 \text{ mg } L^{-1}$, using TiO₂ P25. For the 30% TiO₂/SBA-15 material, the best SDZ degradation (40.7%) was achieved for 12.5 mW cm⁻² and $[SDZ]_0 = 5 \text{ mg } L^{-1}$. On the other hand, for some operating conditions (7.5 mW cm⁻ 2 /[SDZ]₀ = 20 mg L⁻¹; 15 mW cm⁻²/[SDZ]₀ = 12.5 mg L⁻¹; and 7.5 mW cm⁻²/[SDZ]₀ = 5 mg L⁻¹ ¹), higher total organic carbon removal was achieved for the 30% TiO₂/SBA-15 catalyst, which corresponds to higher contaminant and by-products mineralization. Statistical analysis of the experimental data showed that, for both materials, more diluted systems and higher irradiances correspond to the best conditions for the degradation of the antibiotic sulfadiazine.

Keywords: Advanced oxidation processes, Heterogeneous photocatalysis, Sulfadiazine, Pharmaceutical compounds, Antibiotics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Rotas de entrada de antibióticos no meio ambiente
Figura 2 – Estrutura molecular genérica de uma sulfonamida, com destaque para o grupo que caracteriza o antibiótico sulfadiazina (SDZ)
Figura 3 – Equilíbrio ácido-base da sulfadiazina (SDZ)32
Figura 4 – Mecanismo simplificado para a fotoativação de um semicondutor39
Figura 5 – Representação esquemática das estruturas cristalinas: rutilo, anatase e brookita41
Figura 6 – Mecanismo de síntese da SBA-1545
Figura 7 – Diagrama simplificado do equipamento usado nos experimentos. (1) reator fotocatalítico; (2) fonte de LEDs UVA; (3) vaso de mistura; (4) agitador magnético e (5) bomba peristáltica
Figura 8 – Projeto de experimentos baseados no planejamento fatorial 2 ² , empregado no estudo da fotólise da sulfadiazina (SDZ)
Figura 9 – Projeto de experimentos baseados na matriz Doehlert, empregado no estudo da degradação fotocatalítica da sulfadiazina (SDZ) com os materiais TiO ₂ P25 e TiO ₂ /SBA-15.
Figura 10 – Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para (A) SBA-15 e (B) TiO ₂ /SBA-15 30%53
Figura 11 – Distribuição de tamanhos de poros para (A) SBA-15 e (B) TiO ₂ /SBA-15 30%. Os resultados foram obtidos pela análise de BJH54
Figura 12 – Diagrama da estrutura das sílicas mesoporosas, no qual $d_{(100)}$ é a distância interplanar no plano (100), wt é a espessura de parede da sílica e a_0 é o parâmetro mesoporoso
Figura 13 – Padrão de DRX do material TiO ₂ /SBA-15 30%55
Figura 14 – Espectro de FTIR das amostras de SBA-15 e TiO ₂ /SBA-15 30%56
Figura 15 – Espectros de refletância UV difusa dos materiais SBA-15 e TiO ₂ /SBA-15 (30%).
Figura 16 – Comparação entre os espectros de emissão dos LEDs UVA e de absorção da sulfadiazina a 20 mg L ⁻¹
Figura 17 – Resultados dos ensaios de fotólise da sulfadiazina (SDZ) em solução aquosa a diferentes concentrações iniciais e irradiâncias UVA. (A) 7,5 mW cm ⁻² e 20 mg L ⁻¹ ; (B) 12,5 mW cm ⁻² e 20 mg L ⁻¹ ; (C) 7,5 mW cm ⁻² e 5 mg L ⁻¹ ; (D) 12,5 mW cm ⁻² e 5 mg L ⁻¹ . Valores de [SDZ] ₀ médios reais de $(5,2 \pm 0,1)$ e $(20,0 \pm 0,7)$ mg L ⁻¹

Figura 19 – Resultados dos ensaios de irradiação de SDZ na presença de SBA-15 pura. (A) 7,5 mW cm⁻² e 20 mg L⁻¹; (B) 12,5 mW cm⁻² e 20 mg L⁻¹; (C) 7,5 mW cm⁻² e 5 mg L⁻¹ e (D) 12,5 mW cm⁻² e 5 mg L⁻¹. Valores de [SDZ]₀ médios reais de $(5,2 \pm 0,1)$ e $(20,0 \pm 0,7)$ mg L⁻¹. Concentração de SBA-15 = 1,17 g L⁻¹.....60

Figura 20 – Resultados dos experimentos de degradação fotocatalítica de SDZ com TiO₂ P25 (0,5 g L⁻¹) conforme o projeto experimental Doehlert. Condições: Exp. 1 (7,5 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 20 mg L⁻¹); Exp. 2 (12,5 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 20 mg L⁻¹); Exp. 3 (15 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 12,5 mg L⁻¹); Exp. 4 (12,5 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 5 mg L⁻¹); Exp. 5 (7,5 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 5 mg L⁻¹); Exp. 6 (5 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 12,5 mg L⁻¹) e Exp. 7 (10 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 12,5 mg L⁻¹). Valores de [SDZ]₀ médios reais de (4,8 ± 0,3), (12,2 ± 0,9) e (19,8 ± 0,5) mg L⁻¹.

Figura 21 – Resultados do estudo cinético da degradação fotocatalítica de SDZ com TiO₂ P25 (0,5 g L⁻¹), segundo modelo de pseudo primeira-ordem. Exp. 1 (7,5 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 20 mg L⁻¹); Exp. 2 (12,5 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 20 mg L⁻¹); Exp. 3 (15 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 12,5 mg L⁻¹); Exp. 4 (12,5 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 5 mg L⁻¹); Exp. 5 (7,5 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 5 mg L⁻¹); Exp. 6 (5 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 12,5 mg L⁻¹) e Exp. 7 (10 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 12,5 mg L⁻¹). Valores de [SDZ]₀ médios reais de (4,8 ± 0,3), (12,2 ± 0,9) e (19,8 ± 0,5) mg L⁻¹.

Figura 22 – Comparação dos Exps. 1 (7,5 mW cm⁻²; $[SDZ]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$) e 2 (12,5 mW cm⁻²; $[SDZ]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$). $[SDZ]_0$ médio real = (19,8 ± 0,5) mg L⁻¹. Concentração de TiO₂ = 0,5 g L⁻¹.

Figura 29 – Diagrama de Pareto para a resposta Y_2 (% de remoção de TOC ao final de 60 minutos por meio de fotocatálise heterogênea com TiO₂ P25). X_1 : variável codificada correspondente à irradiância; X_2 : variável codificada correspondente a [SDZ]₀......70

Figura 33 – Resultados dos experimentos de degradação fotocatalítica de SDZ com TiO₂/SBA-15 (30%) conforme o projeto experimental Doehlert. Condições: Exp. 1 (7,5 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 20 mg L⁻¹); Exp. 2 (12,5 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 20 mg L⁻¹); Exp. 3 (15 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 12,5 mg L⁻¹); Exp. 4 (12,5 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 5 mg L⁻¹); Exp. 5 (7,5 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 5 mg L⁻¹); Exp. 6 (5 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 12,5 mg L⁻¹) e Exp. 7 (10 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 12,5 mg L⁻¹). Valores de [SDZ]₀ médios reais de (4,6 ± 0,2), (12,5 ± 0,2) e (19,9 ± 0,2) mg L⁻¹. Concentração de TiO₂/SBA-15 (30%) = 1,67 g L⁻¹.

Figura 40 – Diagrama de Pareto para a resposta Y_1 (% de degradação da SDZ ao final de 60 minutos por meio de fotocatálise heterogênea com TiO₂/SBA-15 (30%)). X_1 : variável codificada correspondente à irradiância; X_2 : variável codificada correspondente a [SDZ]₀...81

Figura 41 – Superfície de resposta para resposta Y_1 (% de degradação da SDZ ao final de 60 minutos por meio de fotocatálise heterogênea com TiO₂/SBA-15 (30%)). X_1 : variável codificada correspondente à irradiância; X_2 : variável codificada correspondente a [SDZ]₀....82

Figura 42 – Diagrama de Pareto para a resposta Y_2 (% de remoção de TOC ao final de 60 minutos por meio de fotocatálise heterogênea com TiO₂/SBA-15 (30%)). X_1 : variável codificada correspondente à irradiância; X_2 : variável codificada correspondente a [SDZ]₀...83

Figura 43 – Superfície de resposta para resposta Y_2 (% de remoção de TOC ao final de 60 minutos por meio de fotocatálise heterogênea com TiO₂/SBA-15 (30%)). X_1 : variável codificada correspondente à irradiância; X_2 : variável codificada correspondente a [SDZ]₀....84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Compostos avaliados no estudo de classificação de risco. 23
Tabela 2 – Propriedades gerais das sulfonamidas
Tabela 3 – Propriedades da SDZ32
Tabela 4 – Locais onde sulfonamidas foram detectadas e suas concentrações
Tabela 5 – Sistemas típicos de processos oxidativos avançados35
Tabela 6 – Exemplos de trabalhos voltados ao estudo da remoção de sulfonamidas por meio de processos oxidativos avançados
Tabela 7 – Trabalhos que estudaram a degradação de sulfonamidas empregando diversos fotocatalisadores
Tabela 8 – Propriedades dos materiais sintetizados
Tabela 9 – Parâmetros obtidos nas análises de SAXS54
Tabela 10 – Resultados dos experimentos de degradação fotocatalítica de SDZ com TiO ₂ P25, conforme o projeto experimental Doehlert. A resposta k ' refere-se à velocidade específica aparente de degradação da SDZ, conforme modelo de pseudo primeira-ordem (cf. Figura 21).
Tabela 11 – Valores das variáveis independentes (fatores, $X_1 e X_2$) e dependentes (respostas, Y_1 , $Y_2 e Y_3$) para os experimentos do projeto Doehlert com TiO ₂ P2567
Tabela 12 – Análise de variância para a resposta Y_1 (% de degradação da SDZ ao final de 60 minutos por meio de fotocatálise heterogênea com TiO ₂ P25). X_1 : variável codificada correspondente à irradiância; X_2 : variável codificada correspondente a [SDZ] ₀
Tabela 13 – Análise de variância para a resposta Y_2 (% de remoção de TOC ao final de 60 minutos por meio de fotocatálise heterogênea com TiO ₂ P25). X_1 : variável codificada correspondente à irradiância; X_2 : variável codificada correspondente a [SDZ] ₀ 70
Tabela 14 – Análise de variância para a resposta Y_3 (velocidade específica aparente de degradação da SDZ, k' , com TiO ₂ P25). X_1 : variável codificada correspondente à irradiância; X_2 : variável codificada correspondente a [SDZ] ₀
Tabela 15 – Resultados dos experimentos de degradação fotocatalítica de SDZ com TiO ₂ /SBA-15 (30%), conforme o projeto experimental Doehlert. A resposta k' refere-se à velocidade específica aparente de degradação da SDZ, conforme modelo de pseudo primeira-ordem (cf. Figura 34)
Tabela 16 – Valores das variáveis independentes (fatores, $X_1 e X_2$) e dependentes (respostas, Y_1 , $Y_2 e Y_3$) para os experimentos do projeto Doehlert realizados com TiO ₂ /SBA-15 (30%)80

Tabela 17 – Análise de variância para a resposta Y_1 (% de degradação da SDZ ao final de 60 minutos por meio de fotocatálise heterogênea com TiO₂/SBA-15 (30%)). X_1 : variável codificada correspondente à irradiância; X_2 : variável codificada correspondente a [SDZ]₀...81

Tabela 18 – Análise de variância para a resposta Y_2 (% de remoção de TOC ao final de 60 minutos por meio de fotocatálise heterogênea com TiO₂/SBA-15 (30%)). X_1 : variável codificada correspondente à irradiância; X_2 : variável codificada correspondente a [SDZ]₀....83

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANOVA	Análise de variância
ARGs	Antibiotic resistance genes
BC	Banda de condução
BET	Brunauer, Emmet e Teller
ВЈН	Barrett, Joyner e Halenda
BV	Banda de valência
CECs	Contaminants of energing concern
DRX	Difração de raios-X
EC ₅₀	Concentração que afeta 50% da população-teste
ETE	Estação de tratamento de efluentes
FTIR	Espectroscopia de infravermelho
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
L-H	Langmuir Hinshelwood
MAR	Multiple antibiotic resistance
MIC	Minimum inhibitory concentration
POA	Processos oxidativos avançados
SAXS	Espalhamento de raios-X em baixo ângulo
SBA	Santa Barbara amorphous
SDZ	Sulfadiazina
TEOS	Tetraetilortosilicato
TOC	Total organic carbon
UV	Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

[SDZ] ₀	Concentração inicial de sulfadiazina			
a ₀	Parâmetro de arranjo hexagonal da estrutura mesoporosa			
d ₁₀₀	Distância do plano cristalino			
e	Elétron			
E _{p,0}	Irradiância			
h^+	Lacuna			
k'	Velocidade específica aparente de degradação da sulfadiazina			
K _{ow}	Coeficiente de partição octanol/água			
pK_a	Constante de equilíbrio ácido-base			
\mathbb{R}^2	Coeficiente de determinação			
S _{BET}	Área superficial específica			
θ	Ângulo de Bragg			
λ	Comprimento de onda			
λ _{aprox.}	Comprimento de onda aproximado			

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO1	9
2	OBJETIVOS	21
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1	CONTAMINANTES DE INTERESSE EMERGENTE	22
3.2	FARMÁCOS E MEIO AMBIENTE	24
3.2.1	Potencial ecotoxicológico	25
3.2.2	Antibióticos no meio ambiente e seus riscos2	27
3.3	SULFONAMIDAS E SULFADIAZINA	30
3.4	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	35
3.4.1	Fotocatálise heterogênea	\$8
3.5	SÍLICA MESOPOROSA SBA-15	5
4	MATERIAIS E MÉTODOS4	17
4.1	REAGENTES	17
4.2	EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL E PROCEDIMENTOS	17
4.2.1	Síntese da SBA-15 decorada com TiO ₂ 4	17
4.2.2	Fotólise e fotocatálise heterogênea4	8
4.3	ANÁLISES	9
4.3.1	Técnicas de caracterização da SBA-15 pura e decorada com TiO24	9
4.3.2	Cromatografia líquida de alta eficiência	50
4.3.3	Carbono Orgânico Total	50
4.4	PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS PARA ESTUDO DA DEGRADAÇÃO D	A
SULF	ADIAZINA	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS FOTOCATALÍTICOS	53
5.2	ENSAIOS DE CONTROLE	57
5.2.1	Fotólise direta	57
5.2.2	Ensaios de adsorção	58
5.2.3	Ensaios de fotocatálise com SBA-15 puro	60
5.3	ENSAIOS DE FOTOCÀTALISE HETEROGÊNEA COM TiO ₂ P25	51
5.3.1	Efeitos da irradiância e concentração inicial de SDZ	53
5.4	ANALISE ESTATISTICA DOS RESULTADOS DA DEGRADAÇÃO DA SDZ PO	R
MEIO	DA FOTOCATALISE HETEROGENEA COM TiO ₂ P25	57
5.4.1	Análise estatística para a resposta Y ₁ - % Degradação da SDZ	57
5.4.2	Análise estatística para a resposta Y_2 - % Remoção de TOC	19
5.4.3 dogra	Analise estatistica para a resposta $Y_3 - v$ elocidade especifica aparente de	71
5.5	ENSAIOS DE FOTOCÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO ₂ /SBA-15 (30%)	/3
5.5.1	Efeitos da irradiância e concentração inicial de SDZ	/6
5.6	ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS DA DEGRADAÇÃO DA SDZ PO	R
MEIO	DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO ₂ /SBA-15 (30%)	30
5.6.1	Análise estatística para a resposta Y1 - % Degradação da SDZ	30
5.6.2	Análise estatística para a resposta Y2 - % Remoção de TOC	32

5.6.3	Análise estatística para a resposta Y3 – Velocidade específica aparente de	
degra	dação da SDZ k' (min ⁻¹)	84
5.7	COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO DOS MATERIAIS UTILIZADOS	NOS
EXPE	RIMENTOS DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	86
6	CONCLUSÕES	90
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92
ANEX	XO A – Ficha técnica TiO ₂ P25 Evonik Degussa	100
ANEX	KO B – Espectro de emissão dos LEDs UVA	102

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a preocupação com a presença de contaminantes de interesse ou preocupação emergente (CECs, *contaminants of emerging concern*) no meio ambiente e seus possíveis impactos é crescente. Vários pesquisadores ao redor do mundo detectaram muitos desses poluentes em águas naturais e em afluentes e efluentes de estações de tratamento de águas residuais e de abastecimento público. Tais contaminantes englobam diversos compostos como cianotoxinas, retardantes de chama bromados, surfactantes, plastificantes, produtos de uso industrial, pesticidas, hormônios esteroides, compostos farmacêuticos e de cuidado pessoal etc. (GAFFNEY *et al.*, 2016).

Em particular, a presença de fármacos nos mananciais de abastecimento representa uma das problemáticas mundiais associadas ao comprometimento da qualidade da água destinada para consumo humano e aos prejuízos intrínsecos sobre os ambientes aquáticos impactados por estes compostos. Fármacos apresentam propriedades físico-químicas e biológicas específicas, são lipofílicos, bioacumulativos e têm baixa pressão de vapor, facilitando sua dispersão no meio ambiente e, por isto, têm sido detectados em diversas matrizes ambientais por meio de técnicas analíticas mais sensíveis (TORRES *et al.*, 2012).

Algumas classes de fármacos são mais preocupantes em relação aos seus resíduos, pois podem ocasionar destruição de células e mutações. Dentre esses fármacos encontram-se os antibióticos, que podem causar efeitos adversos por exposição crônica. De fato, a presença destes compostos em ambientes aquáticos pode afetar o equilíbrio dos ecossistemas, a exemplo da resistência bacteriana, que pode ser desenvolvida mesmo em baixas concentrações desses compostos (ARAUJO *et al.*, 2010).

As sulfonamidas são um grupo de antibióticos amplamente utilizados e, devido a suas propriedades, tais como o fato de serem moléculas anfóteras solúveis em água e possuírem baixa volatilidade, não são removidas satisfatoriamente por tecnologias convencionais de tratamento de efluentes. Como consequência, a maior parte das sulfonamidas contidas em efluentes domésticos e industriais é incorporada às correntes residuais, contaminando corpos d'água naturais, como rios, aquíferos e lagos. Embora sua concentração de sulfonamidas no meio ambiente esteja geralmente na faixa entre nanogramas e microgramas por litro, existe risco potencial ao meio ambiente e à saúde pública (BAI; YANG; WANG, 2016; BATISTA; PIRES; TEIXEIRA, 2014). Por outro lado, a ecotoxicidade desses compostos foi avaliada em algumas pesquisas e outras mostram vários locais onde as sulfonamidas já foram detectadas, bem como sua meia vida em águas superficiais expostas à luz solar, função das características

dessas matrizes(LASTRE-ACOSTA *et al.*, 2019). Observa-se então a necessidade de estudos na área de técnicas para a destruição desses compostos antes que contaminem o ambiente aquático, uma vez que oferecem elevado potencial de estimular a seleção de bactérias, tornando-as resistentes a toda essa classe de antibióticos, colocando em risco a biota aquática e a saúde pública. (KHETAN; COLLINS, 2007).

Os processos oxidativos avançados (POA) são técnicas indicadas para o tratamento de águas residuais que contêm compostos recalcitrantes e que não podem ser facilmente removidos por tratamentos convencionais (FERNÁNDEZ-CASTRO *et al.*, 2015). Por sua vez, a fotocatálise heterogênea, processo em que um material semicondutor é utilizado como catalisador, sendo irradiado para geração de espécies oxidantes, é um dos POA de maior importância dentro do contexto das novas alternativas para a degradação de poluentes (SHAYEGAN; LEE; HAGHIGHAT, 2018).

Com a proposta do uso da fotocatálise heterogênea está o compromisso de desenvolver novos materiais para serem utilizados como catalisadores como, por exemplo, as sílicas mesoporosas SBA-15 decoradas com partículas de TiO₂. Pesquisadores já utilizaram estes materiais para degradar outros poluentes, mas pouco se encontra na literatura a respeito de sua utilização para degradação de antibióticos como as sulfonamidas (CONCEIÇÃO *et al.*, 2017; MEHTA *et al.*, 2016). Novas fontes de luz também vêm sendo pesquisadas, sendo os LEDs UV-A uma alternativa interessante às lâmpadas UV fluorescentes de vapor de mercúrio. Eficiência energética, vida útil prolongada e menor geração de resíduos tóxicos quando descartados na natureza são características dos LEDS que podem contribuir para reduzir custos e melhorar os processos (DAVIDIDOU *et al.*, 2018). Sendo assim, a proposta deste trabalho consiste em estudar a degradação da sulfonamida sulfadiazina por meio de fotocatálise heterogênea utilizando SBA-15 decorada com partículas de dióxido de titânio como catalisador e LEDs UV-A como fonte de irradiação.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho consiste em comparar o desempenho de dois materiais fotocatalíticos, o semicondutor TiO₂ P25 (Evonik Degussa) e a sílica mesoporosa SBA-15 decorada com partículas de TiO₂, quanto à degradação do antibiótico sulfadiazina em meio aquoso, por meio de fotocatálise heterogênea, em um reator irradiado por LEDs UVA. Dentro deste objetivo também se pretende:

- ✓ Avaliar o desempenho dos materiais fotocatalíticos quanto à remoção do antibióticoalvo e à mineralização, avaliada a partir da remoção de carbono orgânico total;
- Avaliar o efeito das variáveis irradiância e concentração inicial da sulfadiazina quanto ao desempenho do processo fotocatalítico para os materiais estudados.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CONTAMINANTES DE INTERESSE EMERGENTE

Efluentes aquosos, mesmo tratados, apresentam elevado potencial poluente, pois os chamados *contaminantes de interesse ou preocupação emergente* em geral não são eficientemente removidos pelos tratamentos convencionais (DURIGAN; VAZ; PERALTA-ZAMORA, 2012; MACHADO *et al.*, 2016). Diversos compostos que figuram entre tais poluentes são utilizados para variados fins, como conservação de alimentos, cuidados pessoais e de higiene, saúde humana e animal, processos industriais, agroindústria etc. Nas últimas décadas, tem aumentado a preocupação com o efeito dos contaminantes de interesse emergente no meio ambiente devido ao seu eventual potencial tóxico, estrogênico ou mutagênico (LAPWORTH *et al.*, 2012).

Estes contaminantes não necessitam ser persistentes para causar efeitos negativos, devido a sua entrada contínua no meio ambiente, por meio de descartes industriais ou de produtos comerciais lançados diretamente nos corpos hídricos ou na rede de esgoto. Também podem ser descartados no solo e sedimentos, o que leva à contaminação de mananciais superficiais por escoamento e aquíferos por infiltração (SILVA; COLLINS, 2011).

Como se pode observar, o termo "emergente" utilizado se refere à preocupação que estas substâncias têm trazido em relação aos impactos reais e potenciais que trazem à saúde humana e ao meio ambiente (MARTY; MOREIRA; SIM, 2011). Os contaminantes de interesse emergente incluem várias classes de compostos como pesticidas, fármacos, cosméticos, nanopartículas, esteroides, surfactantes, plastificantes, conservantes de alimentos, além de muitas outras substâncias (HESPANHOL, 2015; LAPWORTH *et al.*, 2012).

Johnson *et al.* (2017) apresentam um levantamento de vários contaminantes de interesse emergente (Tabela 1). A seleção de produtos químicos para representar cada grupo foi influenciada pelo grau de preocupação expressado na literatura científica e em certa medida pela prevalência em água. O objetivo da pesquisa bibliográfica sobre cada composto foi obter uma impressão geral dos efeitos destes poluentes em uma variedade de organismos aquáticos e, portanto, proporcionar uma reflexão justa sobre o perigo que representam.

Pesticidas	Outros poluentes orgânicos persistentes	Fármacos	Surfactantes e similares	Nanoparticulas
Bentazona	Benzopireno	Aspirina	Álcoois etoxilados sulfonados	Nano prata
Beta-Hexaclorociclohexano	Diclorobenzeno	Atenolol	Alquilsulfatos	Nano óxido de zinco
Carbofurano	Fluoranteno	Carbamazepina	Benzotriazol	
Clorpirifós	Hexaclorobutadieno	Diclofenaco	Bisfenol A	
Diazinon	Bifenilos policlorados (PCB)	Etinilestradiol	DEHP	
Diclorodifenildicloroetileno (DDE)	Sulfonato de perfluorooctano (PFOS)	Fluoxetina	Nonilfenol	
Glifosato	Triclorobenzeno	Ibuprofeno	Octilfenol	
Lenacil	Triclorometano	Metoprolol	Sucralose	
Lindano		Naproxeno	Triclosano	
Linuron		Ofloxacina		
Malation		Paracetamol		
MCPA		Propranolol		
Metaldeído		Sulfametoxazol		
Metolacloro				
Metomil				
Pendimetalina				
Permetrina				
Pirimicarbe				
Simazina				
Terbutilazina				
Tributilestina				

Tabela 1 – Compostos avaliados no estudo de classificação de risco.

Na Austrália, Estados Unidos e Europa já existe a preocupação de identificar, regulamentar e estabelecer ações para minimizar a poluição por esses contaminantes emergentes (MACHADO *et al.*, 2016). No Brasil, a legislação vigente compreende a portaria do Ministério da Saúde n°2914/11(padrões de potabilidade da água), a resolução Conama 357/05 (padrões de classificação de corpos de água) e a resolução Conama 430/11(lançamento de efluentes). Estas, porém, não apresentam valores limites sobre resíduos de fármacos, mas sobre parâmetros físico-químicos, metais, solventes, agrotóxicos, pesticidas e contaminantes microbiológicos. Assim sendo, existe a preocupação quanto à não remoção ou remoção parcial destes compostos no tratamento de efluentes e de águas naturais para o abastecimento humano, bem como o impacto que podem causar à biota aquática (BOGER *et al.*, 2015).

3.2 FARMÁCOS E MEIO AMBIENTE

Fármaco é uma nomenclatura genérica para compostos utilizados na medicina humana e veterinária. Os efluentes municipais possuem uma vasta quantidade de compostos orgânicos persistentes derivados das diversas atividades humanas, entre os quais são encontrados os produtos farmacêuticos, usados em grandes quantidades em todo o mundo (ARAUJO *et al.*, 2010). Na década de 1970, a presença de fármacos em ambientes aquáticos começou a ser observada. Desde então, diversos estudos têm revelado a presença de resíduos farmacêuticos em águas e efluentes em várias partes do mundo (KYZAS; KOSTOGLOU, 2014). Tais compostos não têm limites ambientais estabelecidos e pouco se conhece sobre sua transformação quando em ambientes aquáticos naturais e os possíveis efeitos sinérgicos que podem ocorrer nesses ambientes (GAFFNEY *et al.*, 2016)

Os medicamentos são necessários para tratar grande parte dos problemas de saúde e, com a manifestação de novas doenças, é crescente o desenvolvimento de novos fármacos. Estima-se que aproximadamente 3000 substâncias diferentes são usadas como ingrediente farmacêutico, e apenas algumas destas substâncias têm sido investigadas em estudos de impacto ambiental. O uso em larga escala de produtos farmacêuticos aumentou nos últimos anos e consequentemente a presença e concentração de fármacos no meio ambiente também aumentaram (RODRIGUEZ-NARVAEZ *et al.*, 2017).

Uma vez no meio ambiente, estes compostos podem comprometer a qualidade da água, interferindo na biodiversidade e no equilíbrio de ecossistemas aquáticos (TORRES *et al.*, 2012). Alguns desses efeitos podem ser observados mesmo em concentrações na ordem de ng L⁻¹. Uma das razões da falta de dados é que a regulamentação de medicamentos é feita normalmente por

agências de saúde, que não levam em consideração questões ambientais, uma vez que, os fármacos não eram vistos como substâncias potencialmente tóxicas ao meio ambiente (ARAUJO *et al.*, 2010). Águas superficiais e subterrâneas contaminadas por fármacos estão começando a ser reconhecidas como um problema ambiental em muitos países. Muitos fármacos mostram-se persistentes em corpos hídricos e têm causado efeitos adversos em organismos aquáticos. Naturalmente são levantadas questões sobre os impactos negativos na saúde humana (KHETAN; COLLINS, 2007).

Estima-se que entre as principais classes de fármacos, as que impactam o meio ambiente de forma expressiva são os antibióticos, hormônios e antidepressivos. Entre os impactos ambientais mais preocupantes está a genotoxicidade, que pode ser definida como a capacidade que algumas substâncias químicas apresentam de promover alterações genéticas em organismos a elas expostos (GAFFNEY *et al.*, 2016; GIL; MATHIAS, 2005).

Os estudos dos efeitos de fármacos no meio ambiente são importantes, pois, diferentemente da maioria dos contaminantes de interesse emergente, tais compostos foram desenvolvidos para atuarem de uma maneira específica no corpo humano e em concentrações muito baixas. A exposição crônica a fármacos pode gerar sérios efeitos na saúde humana, entre os quais lesões celulares, desregulação endócrina, infertilidade, alteração comportamental, resistência a antibióticos e alteração da pressão arterial (GAFFNEY *et al.*, 2016).

3.2.1 Potencial ecotoxicológico

Embora os fármacos sejam detectados no ambiente em baixas concentrações (ng L⁻¹ a μ g L⁻¹), este cenário suscita grande preocupação, uma vez que os fármacos são compostos biologicamente ativos que podem desenvolver efeitos adversos em organismos aquáticos que possuam receptores enzimáticos compatíveis (BOUND; VOULVOULIS, 2004; FENT; WESTON; CAMINADA, 2006).

Reis Filho *et al.* (2006) observaram que os estrogênios sintéticos compõem a classe de fármacos mais vastamente debatidos na literatura com relação a efeitos adversos em vários organismos. Eles são considerados como desreguladores endócrinos e se caracterizam por afetar adversamente o desenvolvimento e reprodução de organismos aquáticos, também já foram relacionados ao desenvolvimento de vários tipos de cânceres em humanos.

Cleuvers (2003) realizou bioensaios de toxicidade aguda para dez medicamentos de diversas classes – antilipídicos, antiepiléticos, β -bloqueadores, analgésicos, anti-inflamatórios,

anti-hipertensivos e antidiabéticos – com *Daphnia magna*, que em 48 h perdeu sua mobilidade; para as algas *Desmodesmus subscapicatus* e *Lemna minor* houve inibição do crescimento após três e sete dias, respectivamente. O autor obteve ainda valores de EC_{50} (concentração da substância que afeta 50% da população-teste). Para a maior parte dos fármacos, os valores de EC_{50} variaram entre 10 e 100 mg L⁻¹ (toxicidade moderada). O β -bloqueador propranolol mostrou-se tóxico (1 mg L⁻¹ < EC_{50} < 10 mg L⁻¹) nos testes realizados com *D. magna* (EC_{50} = 7,5 mg L⁻¹) e *D. subscapicatus* (EC_{50} = 5,8 mg L⁻¹), enquanto o anti-inflamatório diclofenaco mostrou-se tóxico para *L. minor* (EC_{50} = 7,5 mg L⁻¹). Richardson e Bowron (1985) mostraram que o regulador de lipídeos genfibrozila e seu metabólito ácido clofíbrico são altamente tóxicos para bactérias ($EC_{50} < 1$ mg L⁻¹). No entanto, para outras classes taxonômicas, os efeitos foram bastante heterogêneos, dependendo da espécie estudada e da idade dos organismos.

Em um estudo de toxicidade (inibição do crescimento) realizado em algas, o antibiótico amoxicilina mostrou-se altamente tóxico para cianofíceas *Synechococcus leopolensis* (EC₅₀ = 0,002 mg L⁻¹), mas não apresentou toxicidade para clorofiláceas *Pseudokirkneriella subcapitata* e *Closterium ehrenbergii* (EC₅₀ > 100 mg L⁻¹) (MELO *et al.*, 2009).

Ocorrências de toxicidade costumam ser observadas apenas em concentrações acima de 1 μ g L⁻¹, mas é importante salientar que os bioensaios de toxicidade focam efeitos agudos, quando na realidade os organismos aquáticos são expostos a baixas concentrações de forma contínua e, deste modo, efeitos crônicos são mais prováveis (FENT; WESTON; CAMINADA, 2006). Estes últimos são escassos, pois necessitam de um longo período de ensaio e avaliação para constatação da toxicidade crônica. Não obstante, algumas respostas podem ser associadas a efeitos crônicos como a produção da proteína vitelogenina (MELO *et al.*, 2009). Observou-se que concentrações a partir de 200 ng L⁻¹ de 17 β -estradiol (estrogênio endógeno) e 100 ng L⁻¹ de 17 α -etinilestradiol (estrogênio sintético) induziram a síntese da proteína vitelogenina em peixes machos da espécie *Cyprinodon variegatus*. Esta proteína é regulada por estrogênios e, assim, é comumente encontrada em fêmeas (FOLMAR *et al.*, 2000).

A principal preocupação ecotoxicológica com estas substâncias decorre de sua evidente capacidade de afetar a reprodução das espécies e intervir no desenvolvimento saudável da prole. Desse modo, o estágio do desenvolvimento em que a exposição ocorre é particularmente importante já que, em espécies aquáticas em que a fase embrio-larval é crítica, danos permanentes podem ser provocados em vários órgãos e sistemas (REIS FILHO; ARAÚJO; VIEIRA, 2006)

Pesquisas apontam que peixes jovens da espécie *Rutilus rutilus* foram expostos a concentrações gradativas de efluente de estações de tratamento (ETE) por 150 dias contendo estrogênios sintéticos, além de outros perturbadores endócrinos. Os resultados revelaram que a exposição induziu à feminização de peixes machos. Subsequentemente, os peixes foram gradualmente expostos a águas naturais por mais 150 dias, resultando na redução de vitelogenina no plasma, contudo, não se observou alteração no sistema sexual feminizado dos peixes, indicando que o desenvolvimento da anomalia no sistema reprodutivo não foi revertida (MELO *et al.*, 2009).

Peixes da espécie *Pimephales promelas* expostos a 17 α -etinilestradiol, em concentrações entre 0,1 e 1 ng L⁻¹, sintetizaram vitelogenina após três semanas de exposição. Em outra pesquisa com a mesma espécie de peixe, este estrogênio sintético, à concentração de 4 ng L⁻¹, inibiu o desenvolvimento do tecido testicular após 172 dias de exposição, além de impedir o desenvolvimento de características sexuais secundárias normais (MELO *et al.*, 2009).

Não menos importantes são as considerações de que os organismos aquáticos são expostos a diversos compostos simultaneamente, podendo acarretar efeitos aditivos, sinérgicos ou mesmo antagônicos entre os fármacos ou outras substâncias presentes no ambiente (BOUND; VOULVOULIS, 2004; CLEUVERS, 2003).

3.2.2 Antibióticos no meio ambiente e seus riscos

Os antibióticos são formulados para apresentar efeito fisiológico nos seres humanos e nos animais, mantendo sua estrutura química por tempo suficiente para exercer sua ação terapêutica. Foram descobertos originalmente como substâncias produzidas naturalmente por bactérias e fungos a fim de inibir processos vitais de outros microrganismos (GUIMARÃES; MOMESSO; PUPO, 2010). Com o passar dos anos a definição foi ampliada para incluir os antibióticos sintéticos e os semissintéticos, estes últimos desenvolvidos por meio de modificação química do produto natural (KÜMMERER, 2009a).

Os compostos naturais e semissintéticos englobam a maior parte dos antibióticos em uso clínico e podem ser classificados em β -lactâmicos (penicilinas, cefalosporinas, carbapeninas, oxapeninas e monobactamas), tetraciclinas, aminoglicosídeos, macrolídeos, peptídicos cíclicos (glicopeptídeos, lipodepsipeptídeos), estreptograminas, entre outros (lincosamidas, cloranfenicol, rifamicina). Os antibióticos de origem sintética são classificados em sulfonamidas, fluoroquinolonas e oxazolidinonas (GUIMARÃES; MOMESSO; PUPO, 2010).

Os antibióticos correspondem ao maior conjunto de fármacos utilizados na medicina humana e veterinária. São empregados como promotores de crescimento ou para função terapêutica e normalmente detectados em afluentes e efluentes de plantas de tratamento de esgotos municipais, em concentrações da ordem de ng L⁻¹ e μ g L⁻¹ (BILA; DEZOTTI, 2003).

É necessária uma avaliação criteriosa dos efeitos dos antibióticos no meio ambiente aquático. Uma vez conhecidos tais efeitos, é necessário estabelecer os limites de concentrações para o descarte seguro de efluentes domésticos tratados em corpos receptores. O monitoramento da eficácia de remoção desses fármacos pelos processos convencionais de tratamento de efluentes domésticos é de grande importância, pois são necessárias adaptações, ou mesmo implantar outros processos de tratamento que complementem a remoção adequada desses fármacos (CARVALHO; MASCOLI JUNIOR; AMÉRICO-PINHEIRO, 2016).

No Brasil, a regulamentação legal relativa a antibióticos presentes em águas naturais e potável requer um compromisso maior entre os pesquisadores e autoridades reguladoras. Aproximadamente 31% dos municípios brasileiros liberam esgoto não tratado em rios, lagos ou lagoas, e essas mesmas fontes de água são usadas por pessoas para vários propósitos, entre os quais irrigação e fornecimento de água potável para população. Esta é uma situação preocupante, pois a ineficiência do saneamento compromete a saúde da população e causa danos ao ambiente, especialmente a águas subterrâneas e de abastecimento (MACHADO *et al.*, 2016).

Os antibióticos não são totalmente metabolizados pelos humanos e animais. Após o consumo, os antibióticos para uso humano ou seus metabólitos são excretados na rede de coleta de esgoto (quando existente), chegando às estações de tratamento (ETE), também quando existente. A fração não metabolizada é excretada como um composto eventualmente ainda ativo. Para a maior parte dos compostos, aproximadamente 70% da quantidade consumida são excretados inalterados. Não sendo totalmente eliminados em ETE, passam pelo sistema de esgoto e podem acabar no meio ambiente e reservatórios de água. Quantidades residuais podem atingir águas superficiais, águas subterrâneas ou sedimentos (KÜMMERER, 2009a). A Figura 1 mostra de que maneiras os antibióticos podem atingir os reservatórios de água.



Figura 1 – Rotas de entrada de antibióticos no meio ambiente.

Fonte: Adaptado de ARAUJO et al. (2010) e GOEL (2015).

Atualmente, a maior preocupação com a ocorrência de antibióticos no meio ambiente é a exposição indevida de organismos não visados a esses compostos, o que pode gerar uma série de impactos potenciais. Por exemplo, o uso extensivo de antibióticos e agentes antimicrobianos pode resultar no desenvolvimento de genes de resistência antimicrobiana e bactérias resistentes a antibióticos, o que reduz o potencial terapêutico contra patógenos de bactérias humanas e animais (TRAN; GIN, 2017). O uso generalizado de antibióticos está gerando uma variedade de bactérias resistentes, que desafiam seriamente a capacidade de tratar infecções bacterianas. Primeiramente acreditava-se que as bactérias resistentes eram selecionadas naturalmente nas altas concentrações de antibióticos utilizados terapeuticamente; atualmente, começou-se a entender melhor a importância da indução de resistência mesmo em concentrações baixas desses fármacos. Assim, antibióticos em concentrações centenas de vezes menores que a concentração inibitória mínima (MIC - minimum inhibitory concentration) podem favorecer a seleção de bactérias resistentes. Esses fatos adicionam outra dimensão ao desenvolvimento da resistência e sugerem que as baixas concentrações de antibióticos encontradas em águas residuais, solos e vários ambientes aquáticos são importantes para a indução e a manutenção da resistência em populações bacterianas (GULLBERG et al., 2011; SANDEGREN, 2014).

É possível detectar, junto a concentrações residuais de antibióticos, bactérias de resistência múltipla a antibióticos (MAR – *multiple antibiotic-resistant*) ou com genes resistentes

a antibióticos (ARGs – *antibiotic-resistance genes*) em efluentes, mesmos tratados. Quando águas residuais são lançadas sem tratamento ou tratadas parcialmente, níveis residuais significativos de antibióticos são esperados, uma vez que o tratamento convencional não visa à remoção de tais compostos. A existência de bactérias contendo ARGs tem sido identificada em várias amostras ambientais provenientes de locais diversos, como estações de tratamento de efluentes, águas superficiais, águas subterrâneas e, ocasionalmente, água potável (GOEL, 2015).

Três fatores podem colaborar para o desenvolvimento e disseminação de microrganismos resistentes: mutação em genes comuns que estendem seu espectro de resistência; transferência de genes de resistência entre diversos microrganismos; e processos de seleção natural (GIL; MATHIAS, 2005). A resistência é herdada por organismos da mesma espécie por meio da divisão celular, que é conhecida como resistência primária, enquanto a resistência secundária é desenvolvida durante o contato de microrganismos com um antibiótico. A resistência mediada por plasma é desenvolvida entre microrganismos e, nesses casos, o material genético extra cromossômico é transferido entre diferentes espécies bacterianas por conjugação (GOTHWAL; SHASHIDHAR, 2015).

3.3 SULFONAMIDAS E SULFADIAZINA

As sulfonamidas são um dos grupos de antibióticos mais utilizados em todo o mundo. A denominação *sulfonamida* é usada para referir-se aos compostos derivados da molécula *p*-aminobenzeno-sulfonamida (sulfanilamida), antibióticos sintéticos, bacteriostáticos, de amplo espectro, com atividade contra uma grande variedade de organismos Gram-positivos e Gram-negativos (BIOŠIĆ; MITREVSKI; BABIĆ, 2017; SARMAH; MEYER; BOXALL, 2006; VICENTE; PÉREZ-TRALLERO, 2010). As sulfonamidas prepararam o caminho para a revolução dos antibióticos na medicina. Têm sido intensamente fabricadas desde meados dos anos 1940. Atualmente, há diferentes derivados de sulfonamidas em uso clínico, ainda que tenha sido identificado o desenvolvimento de resistência bacteriana (AVISAR; LESTER; RONEN, 2009). Como se pode observar na Figura 2, as sulfonamidas são substâncias compostas por moléculas anfóteras que exibem dois importantes grupos funcionais ionizáveis: uma amina (–NH₂) e uma amida (–NH–R) (REGITANO; LEAL, 2010). As sulfonamidas apresentam também diversas características importantes como massas molares bastante variáveis, baixa volatilidade, baixa pressão de vapor (Tabela 2).





Fonte: Adaptado de BATISTA; PIRES; TEIXEIRA, (2014).

Propriedades	Valores
Massa molar (g mol ⁻¹)	172,2 a 300,3
p <i>K</i> a	2 a 10,6
Solubilidade em água (mg L ⁻¹)	7,5 a 1500
$\log K_{\rm ow}$ (forma neutra)	-0,1 a 1,7
Constante de Henry (Pa m ³ mol ⁻¹)	$1,3 \times 10^{-12} \text{ a } 1,8 \times 10^{-8}$

Tabela 2 – Propriedades gerais das sulfonamidas.

Fonte: Adaptado de REGITANO; LEAL (2010).

Os grupos funcionais presentes nas sulfonamidas fazem com que os valores de pKa desses compostos possam variar; o valor de pKa,₁ é associado ao grupo amino, enquanto os diferentes grupos –R do grupo amida têm influência determinante no valor de pKa,₂. Geralmente, a amida associada ao grupo contendo enxofre é desprotonada a pH > 5,5-7. Em meio ácido, abaixo do valor do pKa,₁, grande parte das moléculas está ionizada por protonação do grupo amina ligada ao anel aromático. Sendo assim, a maioria das moléculas das sulfonamidas está carregada positivamente em meios ácidos e ligeiramente ácidos (pH entre 2,5 e 6) e carregada negativamente em meios alcalinos (SÁGI *et al.*, 2015). A sulfadiazina (SDZ), composto derivado das sulfonamidas e estudado neste trabalho, apresenta os equilíbrios ácido-base identificados na Figura 3.

Figura 3 – Equilíbrio ácido-base da sulfadiazina (SDZ).



Fonte: LASTRE-ACOSTA (2016).

A Tabela 3 apresenta algumas propriedades físico-químicas da SDZ.

Propriedades	Valores
Fórmula molecular	$C_{10}H_{10}N_4O_2S$
Massa molar (g mol ⁻¹)	250,3
nK	2,14
$p \kappa_a$	6,34
Solubilidade em água (mg L ⁻¹)	77
$\log K_{\rm ow}$ (forma neutra)	0,58
Constante de Henry (Pa m ³ mol ⁻¹)	$1,6 imes 10^{-8}$

Tabela 3 – Propriedades da SDZ.

Fonte: BATISTA; PIRES; TEIXEIRA (2014) e BORIANI (2013).

As sulfonamidas geralmente não são removidas de forma satisfatória em plantas de tratamento de águas residuais, atingindo águas superficiais e subterrâneas em baixas concentrações (BATISTA; PIRES; TEIXEIRA, 2014). Embora suas concentrações estejam geralmente na faixa entre ng L⁻¹ e μ g L⁻¹, elas podem trazer riscos para o ambiente aquático e para a saúde pública (BAI; YANG; WANG, 2016). A ecotoxicidade desses compostos foi avaliada com microalgas e verificou-se que as sulfonoamidas apresentam alguma atividade inibitória do crescimento nas algas verdes *Selenastrum capricornutum* e *Chlorella Vulgaris* com

 EC_{50} de sulfametoxazol, sulfadiazina e sulfadimetoxina iguais a 1,5, 2,2 e 2,3 mg L⁻¹, respectivamente (KHETAN; COLLINS, 2007). A Tabela 3 apresenta locais onde sulfonamidas já foram detectadas e suas concentrações. Pode-se observar então a necessidade de estudos quanto a técnicas para a remoção desses compostos em águas residuais para evitar que cheguem ao ambiente aquático.

Sulfonoamida	Concentrações	Matriz	Localidade	Referência
Sulfadiazina	18,81 ng L ⁻¹	Águas superficiais	Rio Liangshui/China	(GUO et al., 2017)
	3,0 a 20,0 μg L ⁻¹	Águas superficiais	Rio Sava/Croácia	(BIELEN et al., 2017)
	536,94 ng L ⁻¹	Águas superficiais	Rio Liangshui/China	(GUO et al., 2017)
Sulfadimetovina	90 a 150 ng L ⁻¹	Águas superficiais	LocalidadeRefsuperficiaisRio Liangshui/China(GUsuperficiaisRio Sava/Croácia(BIIsuperficiaisRio Liangshui/China(GUsuperficiaisIsrael(AVsuperficiaisIsrael(AVsuperficiaisRio Atibaia/Brasil(LOsuperficiaisRio Sava/Croácia(BIIntos e soloEspanha(MZe de ETEFrança(MEe de ETEItália(MEe de ETESuécia(MEe de ETESuécia(MEe de ETECanadá(MEe de ETEAlemanha(MEe de ETEAlemanha(MEe de ETEEspanha(MEe de ETEEspanha(MEe de ETEEspanha(MEe de ETEEspanha(MEe de ETEEspanha(MEsubterrâneasAlemanha(MEsuperficiaisEUA(MEe de ETEEspanha(MEsuperficiaisEUA(MEsuperficiaisEUA(MEentos e soloEspanha(MEentos e soloEspanha <td>(AVISAR; LESTER; RONEN, 2009)</td>	(AVISAR; LESTER; RONEN, 2009)
Sunadimetoxina	37 ng L ⁻¹	Águas subterrâneas	Israel	(AVISAR; LESTER; RONEN, 2009)
	0,78 a 1,8 ng L ⁻¹	Águas superficiais	Rio Atibaia/Brasil	(LOCATELLI; SODRÉ; JARDIM, 2011)
Sulfametazina	6,7 a 231,0 μg L ⁻¹	Águas superficiais	Rio Sava/Croácia	(BIELEN et al., 2017)
	0,54 a 1,15 ng g ⁻¹	entraçõesMatrizLocalidang L ⁻¹ Águas superficiaisRio Liang20,0 μ g L ⁻¹ Águas superficiaisRio Sava4 ng L ⁻¹ Águas superficiaisRio Liang150 ng L ⁻¹ Águas superficiaisIsraelL ⁻¹ Águas superficiaisIsraelL ⁻¹ Águas superficiaisRio Atiba231,0 μ g L ⁻¹ Águas superficiaisRio Savaa 1,15 ng g ⁻¹ Águas superficiaisRio Savaa 1,15 ng g ⁻¹ Sedimentos e soloEspanhaag L ⁻¹ Efluente de ETEFrançaag L ⁻¹ Efluente de ETEItáliaag L ⁻¹ Efluente de ETESuéciaag L ⁻¹ Efluente de ETEAlemanhag L ⁻¹ Efluente de ETEAlemanhag L ⁻¹ Efluente de ETEAlemanhag L ⁻¹ Éfluente de ETEEspanhaag L ⁻¹ Águas subterrâneasAlemanhag L ⁻¹ Águas subterrâneasAlemanhag L ⁻¹ Águas superficiaisEUAag L ⁻¹ Águas superficiaisEUA	Espanha	(MAESO; FERNÁNDEZ; MARTÍN, 2017)
	0,08 μg L ⁻¹	Efluente de ETE	França	(MELO et al., 2009)
	0,09 μg L ⁻¹	Efluente de ETE	Grécia	(MELO et al., 2009)
	0,01 µg L ⁻¹	Efluente de ETE	Itália	(MELO et al., 2009)
	0,02 μg L ⁻¹	Águas superficiaisRio Liangshui/China $^{-1}$ Águas superficiaisRio Sava/CroáciaÁguas superficiaisRio Liangshui/ChinaÁguas superficiaisIsraelÁguas subterrâneasIsraelÁguas superficiaisRio Atibaia/Brasil L^{-1} Águas superficiaisRio Sava/Croáciag g^{-1} Sedimentos e soloEfluente de ETEFrançaEfluente de ETEGréciaEfluente de ETESuéciaEfluente de ETEAlemanhaÁguas subterrâneasAlemanhaÁguas superficiaisEUAg^{-1}Sedimentos e soloEspanhag^{-1}Sedimentos e soloEspanha	(MELO et al., 2009)	
	0,049 μg L ⁻¹	Efluente de ETE	Canadá	(MELO et al., 2009)
Sulfametoxazol	0,58 μg L ⁻¹	Esgoto bruto	Espanha	(MELO et al., 2009)
	0,40 μg L ⁻¹	Efluente de ETE	Alemanha	(MELO et al., 2009)
	0,41 μg L ⁻¹	Águas subterrâneas	Alemanha	(MELO et al., 2009)
	0,25 μg L ⁻¹	Efluente de ETE	Espanha	(MELO et al., 2009)
	0,05 μg L ⁻¹	Águas superficiais	EUA	(MELO et al., 2009)
	0,02 a 0,25 ng g ⁻¹	Sedimentos e solo	Espanha	(MAESO; FERNÁNDEZ; MARTÍN, 2017)
Sulfametoxipiridazina	0,26 a 0,37 ng g ⁻¹	Sedimentos e solo	Espanha	(MAESO; FERNÁNDEZ; MARTÍN, 2017)

 $Tabela\ 4-Locais\ onde\ sulfonamidas\ foram\ detectadas\ e\ suas\ concentrações.$

3.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

A detecção de fármacos em estações de tratamento de efluentes é retrato da baixa eficiência que os processos convencionais de tratamento têm de remover esses compostos, o que acaba levando à contaminação de águas superficiais (MELO *et al.*, 2009). Esta situação tem incentivado a busca de métodos mais eficientes, que sejam capazes de degradar e mineralizar fármacos residuais presentes em efluentes aquosos, ou seja, decompô-los a água e dióxido de carbono ou transformá-los em produtos que não apresentem riscos ao meio ambiente (COVINICH *et al.*, 2014). Os *processos oxidativos avançados* (POA) são processos que envolvem a geração de espécies oxidantes, principalmente radicais hidroxila (•OH), com capacidade de degradar compostos que normalmente não são oxidados por meios convencionais (HESPANHOL, 2015).

Essas tecnologias estão entre as mais promissoras para o tratamento de águas contendo contaminantes de interesse emergente, sendo uma alternativa ambientalmente interessante, geralmente não produzindo poluição secundária além de poderem ser operados a temperatura e pressão ambientes, com alta eficiência e em tempos relativamente curtos. Vários processos para geração de radicais •OH têm sido estudados; entre os mais comuns, estão os que utilizam ozônio, peróxido de hidrogênio, fotocatálise heterogênea e o reagente de Fenton (COLAÇO; PERALTA-ZAMORA; GOMES, 2014). A Tabela 5 apresenta os principais POA, classificando-os em homogêneos e heterogêneos, fotoquímicos e não fotoquímicos.

Sistemas homogêneos		Sistemas heterogêneos		
Com irradiação Sem irradiação		Com irradiação	Sem irradiação	
H ₂ O ₂ /UV				
Ultrassom (US)	H_2O_2/Fe^{2+} (Fenton)			
Feixe de elétrons	O ₃	TiO ₂ /O ₂ /UV		
H_2O_2/US	$O_{3}/H_{2}O_{2}$	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	Eletro-Fenton	
UV/US	O ₃ /OH ⁻	TiO ₂ /UV		
O ₃ /UV				
$H_2O_2/Fe^{3+}/UV$				

Tabela 5 – Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.

Fonte: Adaptado de COVINICH et al. (2014).

De acordo com Melo *et al.* (2009), o radical hidroxila pode reagir com contaminantes orgânicos por diferentes mecanismos, dependendo da estrutura do composto alvo. Hidrocarbonetos alifáticos são suscetíveis a reações de abstração de hidrogênio, produzindo radicais orgânicos que se ligam ao oxigênio molecular rapidamente e produzem radicais peroxil, que por sua vez, iniciam reações oxidativas em cadeia, podendo levar o substrato a CO₂, H₂O e sais orgânicos (mineralização), exemplificado pelas reações dadas pelas Equações 1 e 2:

$$RH + HO^{\bullet} \longrightarrow R^{\bullet} + H_2 O \tag{1}$$

$$R^{\bullet} + O_2 \longrightarrow RO_2^{\bullet} \longrightarrow produtos \tag{2}$$

Compostos orgânicos que possuem ligações π (insaturados e aromáticos) reagem preferencialmente por adição eletrofílica, formando radicais orgânicos (Equação 3):

No caso de hidrocarbonetos halogenados ou com alto grau de impedimento estérico, os mecanismos de reação citados acima são desfavorecidos e predomina a transferência eletrônica, exemplificada na Equação 4.

$$RX + HO^{\bullet} \longrightarrow RX^{\bullet+} + HO^{-} \tag{4}$$

Os radicais hidroxila são formados a partir de oxidantes como H₂O₂ ou O₃, sendo que a eficiência pode ser aumentada pela combinação com radiação ultravioleta (UV) ou visível e catalisadores (íons metálicos, semicondutores) (MELO *et al.*, 2009). Há várias pesquisas que mostram a eficiência dos POA para remover antibióticos como as sulfonamidas de matrizes aquosas. A Tabela 6 apresenta alguns trabalhos que utilizaram diversos processos para degradar sulfonamidas.
Sulfonamida	РОА	Concentração inicial do contaminante	Destaques	Referências
Sulfadiazina	Radiação gama/H ₂ O ₂ Radiação gama/Fenton	25 a 50 mg L ⁻¹	O processo de radiação gama/Fenton apresentou melhor resultado, levando à remoção total do antibiótico e elevada mineralização (74,1%)	(RIVAS-ORTIZ <i>et al.</i> , 2017)
Sulfadimetoxina Sulfametizol	UV/FeTiO ₃ UV/H ₂ O ₂ /FeTiO ³	10 mg L ⁻¹	A degradação total das sulfonamidas foi atingida em 30 minutos de reação. Observaram-se diferenças significativas em termos de mineralização. Assim, enquanto o processo fotocatalítico reduziu apenas 35% do TOC inicial após 120 minutos, atingiram-se 85% de mineralização na presença de H_2O_2	(GARCÍA-MUÑOZ et al., 2017)
Sulfadiazina Sulfamerazina Sulfametazina	Fotólise UV UV/H2O2 Foto-Fenton	0,1 e 0,025 nmol L ⁻¹	O processo foto-Fenton permitiu a degradação de 100% das sulfonamidas em solução aquosa	(BATISTA; PIRES; TEIXEIRA, 2014)
Sulfametoxazol	Eletro-Fenton	0,208 mmol L ⁻¹	Remoção completa de do antibiótico em 7 a 60 minutos, dependendo da corrente (60-400 mA)	(DIRANY <i>et al.</i> , 2011)
Sulfadiazina Sulfametizol Sulfametoxazol Sulfatiazol	Ozonização	1 mg L ⁻¹	Após 120 segundos de tratamento obtiveram-se porcentagens de remoção de 90, 95 e 99% para sulfatiazol, sulfadiazina, sulfametizol e sulfametoxazol, respectivamente, usando a maior concentração de ozônio testada (~3,2 mg L ⁻¹)	(GAROMA; UMAMAHESHWAR; MUMPER, 2010)

Tabela 6 – Exemplos de trabalhos voltados ao estudo da remoção de sulfonamidas por meio de processos oxidativos avançados.

Fica claro que os POA são tecnicamente aplicáveis para a remoção de compostos persistentes em efluentes industriais. O mérito desta tecnologia é melhorar a biodegradabilidade, reduzir a toxicidade, remover cor e eliminar compostos orgânicos, aumentando a possibilidade de águas residuais serem lançadas nos corpos receptores sem causar ou reduzindo danos ambientais. Devido às diferenças entre os efluentes dos vários processos e operações industriais, alguns processos oxidativos devem ser combinados para melhorar a eficiência da remoção, embora isso possa significar um aumento nos custos operacionais (COVINICH *et al.*, 2014).

3.4.1 Fotocatálise heterogênea

A fotocatálise heterogênea teve sua origem na década de 1970 quando pesquisas começaram a ser desenvolvidas objetivando-se a produção de combustíveis partindo de materiais mais baratos. No início dessa década, o trabalho de Fujishima e Honda (1972) apresentou a oxidação da água em uma suspensão de dióxido de titânio irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. A aplicação da fotocatálise para degradação de contaminantes foi estudada pela primeira vez em dois trabalhos de Pruden e Ollis (1983), nos quais foi demonstrada a total degradação de clorofórmio e tricloroetileno durante irradiação de dióxido de titânio em suspensão. A partir deste momento, a fotocatálise heterogênea atraiu grande interesse devido a sua aplicação ambiental (NOGUEIRA; JARDIM, 1998) e até os dias de hoje tem sido estudada para este fim.

O princípio da fotocatálise heterogênea está relacionado à ativação de um semicondutor por meio da irradiação UV-vis. Os semicondutores são utilizados em fotocatálise por oferecerem uma combinação favorável entre estrutura eletrônica, propriedades de absorção de fótons, características de transporte de cargas e duração dos estados excitados (MARQUES; STUMBO; CANELA, 2017). Um semicondutor é caracterizado possuir elétrons em bandas energéticas de valência (BV) e bandas de condução (BC), sendo a região entre elas chamada de *bandgap*. A absorção de fótons com energia superior à energia de *bandgap* resulta na excitação dos elétrons (e⁻) da BV à BC, gerando uma lacuna positiva (h⁺) na BV (Figura 4) (OPPENLÄNDER, 2003).



Fonte: Adaptado de NOGUEIRA; JARDIM, (1998).

De acordo com MELO *et al.* (2009) a irradiação do semicondutor gera um estado eletronicamente excitado no qual um elétron da BV passa para a BC gerando um par elétronlacuna, como apresentado na Equação 5. Utiliza-se aqui como exemplo o semicondutor TiO_2 que é um dos materiais mais utilizados em fotocatálise devido à sua fotoatividade, estabilidade e baixo custo quando comparado a outros semicondutores.

$$TiO_2 \xrightarrow{hv} TiO_2 \left(e^- + h^+\right) \tag{5}$$

O processo oxidativo direto acontece quando as lacunas fotogeradas na BV do semicondutor oxidam diretamente o composto orgânico, processo exemplificado na Equação 6 (FREIRE *et al.*, 2000).

$$TiO_2(h^+) + RX_{ad} \longrightarrow TiO_2 + RX_{ad}^{\bullet+}$$
(6)

Já o processo oxidativo indireto se dá quando as lacunas fotogeradas na BV reagem com moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, produzindo radicais hidroxila (Equação 7), que por sua vez oxidam o poluente orgânico adsorvido. Esta via indireta de oxidação dos contaminantes predomina sobre a via direta devido à alta concentração de moléculas de água adsorvidas na superfície do material semicondutor (FREIRE *et al.*, 2000; MELO *et al.*, 2009).

$$TiO_2(h^+) + H_2O_{ad} \longrightarrow TiO_2 + HO_{ad}^{\bullet} + H^+$$
(7)

O oxigênio dissolvido na água funciona como receptor de elétrons na BC, gerando ânions radicais superóxido (O_2^{-}), que podem dar origem a peróxido de hidrogênio (Equações 8 a 10), que também funciona como receptor de elétrons gerando e radicais hidroxila adicionais (Equação 11), reduzindo a recombinação dos pares elétron-lacuna (Equação 12) (MELO *et al.*, 2009).

$$TiO_2(e^-) + O_2 \longrightarrow TiO_2 + O_2^{\bullet-}$$
(8)

$$O_2^{\bullet-} + H_2 O \longrightarrow HO_2^{\bullet} + HO^- \tag{9}$$

$$2HO_2^{\bullet} \longrightarrow H_2O_2 + O_2 \tag{10}$$

$$TiO_2(e^-) + H_2O_2 \longrightarrow TiO_2 + HO^- + HO^{\bullet}$$
(11)

$$TiO_2(e^-) + TiO_2(h^+) \longrightarrow TiO_2 + calor$$
 (12)

Entre a diversidade de semicondutores existentes, há uma concordância geral da comunidade científica de que o dióxido de titânio apresenta vantagens em relação a outros materiais para a aplicação em fotocatálise heterogênea, devido a sua atividade, elevada estabilidade à irradiação, baixo custo e atoxicidade (OPPENLÄNDER, 2003). O TiO₂ pode apresentar-se em três fases cristalinas, anatase, rutilo e brookita, mostradas na Figura 5, sendo as duas primeiras mais recorrentes (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). A forma anatase é considerada a mais ativa em fotocatálise. Algumas características como a área superficial elevada, alta densidade de sítios ativos de adsorção, recombinação mais lenta dos pares elétron-lacuna e maior mobilidade dos elétrons contribuem para um melhor desempenho da anatase. O rutilo, com menor energia de *bandgap*, tem uma foto-resposta que se estende um pouco para a região da luz

visível, mas mostra altas taxas de recombinação das cargas, o que limita a eficiência de processos fotocatalíticos (CHENG *et al.*, 2014; FELTRIN *et al.*, 2014).



Figura 5 – Representação esquemática das estruturas cristalinas: rutilo, anatase e brookita.

Fonte: FELTRIN et al. (2014).

A combinação das fases anatase e rutilo geralmente é recomendada para aumentar a atividade fotocatalítica do TiO₂, sendo assim, o TiO₂ P25 (Evonik Degussa) é um catalisador altamente utilizado, sendo composto de 75% anatase e 25% rutilo (SHAYEGAN; LEE; HAGHIGHAT, 2018). Já foram realizadas algumas pesquisas utilizando o TiO₂ P25 para a degradação das sulfonamidas. TZENG et al. (2016) examinaram a cinética da fotodegradação de sulfametazina (SMT) na ausência e na presença de TiO₂, em diferentes pH. Embora a reação fotolítica tenha dominado a decomposição de SMT a pH 10, a decomposição fotocatalítica de SMT foi melhorada a pH 5,5, pois a adsorção de SMT na superfície do TiO₂ aumentou consideravelmente, promovendo maior decomposição de SMT. A degradação de SMT foi melhorada com o aumento da carga de TiO₂ e da concentração inicial de SMT. Com carga de TiO₂ de 0,5 g L⁻¹ e concentração inicial de SMT de 0,072 mmol L⁻¹, houve degradação maior que 70% em 2 h, porém os resultados das análises de carbono orgânico total (TOC) indicaram que a SMT não foi completamente mineralizada, identificando-se a presença de oito intermediários. FUKAHORI e FUJIWARA (2015) também estudaram a cinética de degradação da SMT, identificando sete intermediários e com isso foram sugeridas reações iniciais para a formação dos intermediários, quais sejam hidroxilação do anel fenílico e de pirimidina e a substituição direta do grupo sulfonamida com um grupo hidroxila.

A degradação fotocatalítica de três sulfonamidas (sulfaclopiridazina, sulfapiridina e sulfisoxazole) com TiO₂ em suspensão aquosa foi também investigada por YANG *et al.* (2010), chegando-se à conclusão de que a cinética de degradação desses três compostos segue o modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H), que pode ser simplificada para uma cinética de pseudo primeira-ordem para sistemas diluídos do substrato-alvo. Observou-se que a reação nos sítios superficiais do TiO₂ desempenhou um papel importante na degradação dos antibióticos e estudos mais aprofundados das espécies reativas indicaram que tanto as lacunas (h^+) quanto os radicais hidroxila (•OH) foram responsáveis pela degradação dos compostos. Quanto ao efeito da concentração inicial de sulfonamidas, as taxas de degradação diminuíram, com o aumento da concentração do substrato. Para todas as sulfonamidas examinadas, mais de 81% dos grupos constituídos por enxofre foram convertidos em SO4²⁻, enquanto o nitrogênio presente nas moléculas é convertido predominantemente em NH₄⁺ e alguns em NO3⁻. Notou-se que, para a sulfonamida sulfaclorpiridazina, apenas uma porcentagem muito pequena de NH₄⁺ foi produzida em comparação com os outros dois compostos.

Os trabalhos de ADAMEK; BARAN; SOBCZAK, (2015) e BARAN *et al.* (2009) compararam a fotodegradação de diversas sulfonamidas catalisada por TiO₂ P25 e com a adição de sais de ferro. Concluíram que a adição de sais de ferro ao meio com TiO₂ aumenta significativamente a atividade fotocatalítica, porém apenas em uma faixa de pH estreita, com eficiência maior em torno de pH 3. Entendeu-se também que as vias de degradação das sulfonamidas investigadas são provavelmente as mesmas, independente dos fotocatalisadores utilizados.

Algumas pesquisas apostaram na combinação do TiO₂ com outros tipos de materiais como fibra de carbono ativada, zeólita e ilmenita mineral para funcionarem como catalisadores na decomposição de sulfonamidas (NOMURA *et al.*, 2017; SONG *et al.*, 2017; YANG; LI; ZHU, 2017). O objetivo dessas combinações consistiu em melhorar a superfície de contato e adsorção do poluente no catalisador, o que promove a degradação do mesmo. Já outros pesquisadores vêm sintetizando novos catalisadores para degradar este tipo de poluente, visando trazer a fotocatálise para a faixa de absorção na região do visível (Tabela 7).

Sulfonamida	Concentração inicial do contaminante	Catalisador	Concentração inicial do catalisador	Principais resultados	Referência
Sulfametoxazol (SMX)	50 mg L ⁻¹	Hidrogel (p(HEA/NMMA)- CuS) (ácido N-metil maleico-NMMA e 2- hidroxietil acrilato- HEA)	2 g L ⁻¹	Os resultados experimentais indicaram que a adsorção se deu em monocamada de Langmuir e a cinética de degradação seguiu modelo de pseudo segunda-ordem. Além disso, o catalisador de hidrogel (p(HEA/ NMMA)- CuS) exibiu alta atividade fotocatalítica para a degradação de SMX sob luz visível. A decomposição de SMX foi provada pela identificação de produtos fotocatalíticos, tendo sido detectados oito intermediários primários de degradação. Além disso, o catalisador de hidrogel foi promissor para aplicação prática devido a sua boa estabilidade e regeneração	(YANG; LI; ZHU, 2017)
Sulfamonometoxina (SMM)	10 mg L ⁻¹	Zeólita/TiO ₂	200 mg L ⁻¹	Verificou-se que substâncias coexistentes na reação como intermediários têm efeitos inibitórios na decomposição fotocatalítica de SMM quando o TiO ₂ sozinho foi utilizado	(NOMURA <i>et al.</i> , 2017)
Sulfametoxazol Sulfisoxazol Sulfadiazina Sulfamerazina	10 mmol L ⁻¹	Nitreto de carbono grafítico (gC ₃ N ₄)	50 mg L ⁻¹	Demonstrou-se um método eficaz de fotodegradação com luz visível para a remoção das sulfonamidas com o gC_3N_4 como catalisador. Os comportamentos de degradação fotocatalítica foram sistematicamente investigados, descobriu-se que havia algumas vias comuns compartilhadas pelas diferentes sulfonamidas. A principal espécie reativa responsável pela fotodegradação foi identificada como $O_2^{\bullet-}$	(SONG et al., 2017)

Tabela 7 – Trabalhos que estudaram a degradação de sulfonamidas empregando diversos fotocatalisadores.

Sulfonamida	Concentração inicial do contaminante	Catalisador	Concentração inicial do catalisador	Principais resultados	Referência
Sulfadimetoxina Sulfamethizole	10 mg L ⁻¹	Ilmenita mineral (TiO ₃) Ilmenita mineral (TiO ₃)/H ₂ O ₂	450 mg L ⁻¹	A fotocatálise e o processo CWPO (<i>Catalytic Wet Peroxide Oxidation</i>) foram realizados para a degradação de duas sulfonamidas utilizando ilmenita como catalisador. Estes dois processos permitiram remoção completa das sulfonamida. No entanto, existem diferenças substanciais em termos de mineralização (remoção de TOC), 35% contra 85% com fotocatálise e tratamento com CWPO, respectivamente	(GARCÍA- MUÑOZ et al., 2017)
Sulfametoxazol Sulfapiridina Sulfadoxina Sulfadimetoxina Sulfamazina Sulfametoxipiridazina Sulfadiazina Sulfafurazol	20 mg L ⁻¹	TiO ₂ P25 TiO ₂ /fibra de carbono ativada (ACF)	0,2 g L ⁻¹ 0,5 g L ⁻¹	As sulfonamidas testadas demonstraram ser efetivamente degradadas nos processos de fotocatálise empregando TiO ₂ e TiO ₂ /ACF, e os grupos substituintes mostraram ter impacto importante na eficiência de degradação das mesmas	(HUANG <i>et</i> <i>al.</i> , 2015)

Tabela 7 (Cont.) – Trabalhos que estudaram a degradação de sulfonamidas empregando diversos fotocatalisadores.

3.5 SÍLICA MESOPOROSA SBA-15

Os materiais mesoporosos têm recebido destaque por apresentarem características bem específicas, como elevada área superficial, grande diâmetro médio de poros e estabilidade térmica e hidrotérmica considerável. Essas propriedades têm garantido a esses materiais a aplicação em catálise, adsorção, troca iônica, transporte de fármacos e fabricação de materiais funcionais avançados (FERNANDES *et al.*, 2016).

Dentre esses materiais, destaca-se a SBA-15 (Santa Barbara Amorphous 15), um material mesoporoso à base de sílica desenvolvido e sintetizado pela primeira vez por ZHAO *et al.* (1998) na Universidade da Califórnia (Santa Bárbara, EUA). A SBA-15 possui poros grandes e uniformes (3-15 nm), paredes de sílica amorfa espessa (3-6 nm) e áreas de superfície altas (700- $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (YANG *et al.*, 2006).

A sílica mesoporosa SBA-15 é sintetizada por meio do processo sol-gel, processo este já bem conhecido e descrito na literatura, que envolve a formação da rede inorgânica em uma solução contendo o polímero orgânico dissolvido com a utilização de agentes direcionadores, responsáveis pela disposição da estrutura inorgânica (ZOPPI; NUNES, 1997). Tais agentes podem ser surfactantes moleculares, como o copolímero tribloco Pluronic, além do tetraetilortosilicato (TEOS) como fonte de sílica, comumente utilizados na síntese de SBA-15. Em concentrações determinadas, os surfactantes organizam-se em micelas. Posteriormente à formação das micelas, reações de hidrólise e condensação dos precursores de sílica ocorrem sobre esses moldes, originando então a sílica mesoestruturada. A interação dos surfactantes (micelas) com a sílica é relativamente fraca e a remoção do surfactante pode ser realizada com certa facilidade por meio de tratamento térmico (calcinação), obtendo-se então a sílica mesoporosa (HOFFMANN *et al.*, 2006) como mostra a Figura 6.



Figura 6 – Mecanismo de síntese da SBA-15.

Fonte: Adaptado de HOFFMANN et al. (2006).

Dentro da proposta de novos materiais para fotocatálise heterogênea está a possibilidade de incorporar espécies de titânio a matrizes como a sílica mesoporosa, a fim de obter superfície fotoativa elevada e evitar problemas de aglomeração de partículas (CONCEIÇÃO *et al.*, 2017). Os métodos de síntese de compostos mistos titânio-sílica incluem o enxerto de titânio em suporte de sílica e a fabricação de compósitos titânio-sílica. O compósito titânio-sílica é sintetizado misturando-se homogeneamente os precursores adequados, nos quais os átomos de titânio são incorporados na estrutura da sílica durante a formação do próprio suporte de sílica. Em contrapartida, o enxerto de titânia é realizado em uma etapa pós-síntese pela qual um precursor de titânio é depositado na superfície da sílica utilizando-se também o método sol-gel (YANG *et al.*, 2006).

Encontram-se na literatura aplicações da SBA-15 decorada com dióxido de titânio para degradação de corantes como azul de metileno (YANG *et al.*, 2006), laranja II (JUNG *et al.*, 2008; LI; ZHAO, 2006) e alizarina (MEHTA *et al.*, 2016) ou degradando outros contaminantes como cianeto (LÓPEZ-MUÑOZ *et al.*, 2005), 4-clorofenol (QIAO *et al.*, 2009), amicarbazona (CONCEIÇÃO *et al.*, 2017) e isoproturom (SHARMA; KUMARI; SUBRAHMANYAM, 2008). Por outro lado, não foram encontrados estudos referentes à aplicação desses materiais para degradação de fármacos, principalmente antibióticos, justificando assim a proposta deste trabalho de estudar a degradação da SDZ utilizando um material SBA-15 decorado com partículas de TiO₂, comparando-se seu desempenho com o do TiO₂ P25 (Evonik Degussa).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 **REAGENTES**

Para a síntese de SBA-15 foi utilizado Pluronic 123 (Sigma-Aldrich) como surfactante, tetraetilortosilicato (TEOS, Merck) como precursor de sílica, solução de ácido clorídrico (2 mol L⁻¹) para hidrolisar e água ultrapura (Milli-Q) para lavagem do material. Após a síntese do material foi utilizado isopropanol (P.A, Sigma-Aldrich) e tetraisopropóxido de titânio (TTIP, Sigma-Aldrich) como precursor de titânio para decorar a SBA-15.

As suspensões para os ensaios de fotólise e fotocatálise foram preparadas usando água deionizada, sulfadiazina (SDZ, 250 g mol⁻¹, Sigma-Aldrich > 99%) e TiO₂ P25 (Evonik Degussa) de área superficial específica 35-65 m² g⁻¹ (ANEXO A). O antibiótico foi utilizado como adquirido, sem qualquer pré-tratamento adicional. Nas análises de HPLC foram preparadas soluções de SDZ com água ultrapura (Milli-Q) para obtenção da curva de calibração. Para a fase móvel empregaram-se metanol e ácido acético glacial (100%), ambos de grau HPLC e adquiridos da Merck.

4.2 EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL E PROCEDIMENTOS

4.2.1 Síntese da SBA-15 decorada com TiO₂

Foi utilizado o método sol-gel. Para tanto, em um balão de fundo redondo de 500 mL, imerso em um banho de óleo de silicone a 35 °C, dissolveram-se 8,16 g de Pluronic 123 em 60 g de água Milli-Q. Posteriormente, adicionaram-se 138 mL de solução de HCl (2 mol L⁻¹) e 18,2 mL de TEOS, deixando-se em agitação a 35 °C por 24 horas. Na sequência, transferiu-se o material do balão para uma miniautoclave de teflon, deixando por 24 horas em uma estufa a 110 °C para que a cura do material fosse realizada. Após a cura, o material foi resfriado e filtrado a vácuo, lavando-o com 2 L de água Milli-Q. Em seguida, o material foi secado por 24 h em estufa a 80 °C. Finalmente, o material foi calcinado a 540 °C com rampa de aquecimento de 2 °C min⁻¹ sob fluxo de nitrogênio. Segundo esse procedimento, obtiveram-se 5,37 g de SBA-15.

Para a impregnação de partículas de dióxido de titânio na SBA-15 utilizou-se o percursor de TTIP diluído em água na proporção de 1/10 (v/v), sendo colocados 3,89 mL de TTIP em 38,9 mL de água. Foram separadas 3,5 g de SBA-15 e o método sol-gel utilizado foi o descrito por YANG *et al.* (2006). Deixaram-se os 3,5 g de SBA-15 em estufa a 150 °C por 3 horas para

remover moléculas de água adsorvidas. Posteriormente agitou-se o SBA-15 com 50 mL de isopropanol por 45 min e adicionou-se o TTIP previamente diluído, gota a gota. Deixou-se hidrolisar por 2 h. O material foi centrifugado e secado a 80 °C em estufa por 24 h. Finalmente o material foi calcinado a 700 °C com rampa de aquecimento de 2 °C min⁻¹. Segundo este procedimento obtiveram-se 4,8 g de material com teor de TiO₂ de aproximadamente 28%.

4.2.2 Fotólise e fotocatálise heterogênea

Os experimentos de fotólise e fotocatálise heterogênea foram realizados em um reator tubular de vidro borossilicato (1,5 cm de diâmetro interno; 12 cm de comprimento e 20 mL de volume interno). Uma extensão de 4 cm do reator foi irradiada resultando em um volume irradiado de aproximadamente 7 mL; o restante do reator bem como as mangueiras acopladas e o vaso de mistura foram encapados com papel alumínio para não permitir contato com a luz ambiente. Empregou-se uma fonte de LEDs UVA (ANEXO B) de potência nominal 100 W, conectada a uma fonte de alimentação ajustável (AFR-PS3003). A distância dos LEDs para o reator era de 5 ± 2 cm; a altura variava, pois juntamente com a fonte, servia como parâmetro para ajuste da irradiância aplicada. O esquema simplificado é apresentado na Figura 7.

Figura 7 – Diagrama simplificado do equipamento usado nos experimentos. (1) reator fotocatalítico; (2) fonte de LEDs UVA; (3) vaso de mistura; (4) agitador magnético e (5) bomba peristáltica.



Fonte: Próprio autor.

A irradiância na superfície externa do reator foi medida por um sensor UV (LAPIS Semiconductor, GYML8511) conectado a uma plataforma Arduino e previamente calibrado empregando um espectrorradiômetro (Luzchem Research, SPR-02). Em todos os experimentos, um volume total de 100 mL de líquido foi mantido circulando entre o reator e o frasco de recirculação (de volume 150 mL), à vazão constante de 30 mL min⁻¹, por meio de uma bomba peristáltica.

Os experimentos de fotólise foram iniciados em pH natural (aproximadamente 5,5) e não controlado ao longo do tempo, à temperatura ambiente ($25 \pm 1 \,^{\circ}$ C), com duração de uma hora. Os experimentos de fotocatálise foram realizados à mesma temperatura e também iniciados em pH natural e não controlado ao longo do tempo. Nesse caso, a fim de permitir a adsorção do antibiótico no fotocatalisador antes da irradiação, a suspensão aquosa contendo SDZ e TiO₂ (0,5 g L⁻¹) foi recirculada por 30 minutos no próprio reator. Por sua vez, a suspensão aquosa contendo SDZ e TiO₂/SiO₂ 30% (1,67 g L⁻¹) foi agitada por 3 horas em mesa de agitação; os tempos de 30 minutos e 3 horas foram determinados por experimentos prévios de adsorção. Após o tempo de adsorção em cada caso, a fonte de LEDs foi acionada e os experimentos fotocatalíticos tiveram duração de 60 minutos. Durante os experimentos foram retiradas amostras de 0,5 mL a cada 10 minutos para acompanhamento da concentração de SDZ por meio de análise HPLC. Foram também retiradas amostras de 10 mL no tempo inicial e final para determinação da concentração de carbono orgânico total. Todas as amostras foram previamente filtradas em membranas de 0,45 µm (Merck Millipore) e armazenadas em geladeira antes das análises.

4.3 ANÁLISES

4.3.1 Técnicas de caracterização da SBA-15 pura e decorada com TiO₂

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio foram determinadas em um equipamento *Quantachrome* (Modelo Nova 2200e) após a desgaseificação da amostra a 110 °C por aproximadamente 24 h. O diâmetro médio e o volume específico de poros foram calculados de acordo com o modelo BJH. A área superficial específica foi obtida usando a equação BET.

As análises de dispersão de raios-X em baixo ângulo (SAXS) foram realizadas em um equipamento NanoStar, sendo a fonte geradora utilizada a Xenocs com radiação CuK α (50 kV, 0,6 mA) ($\lambda = 1,54184$ Å) e varredura entre 2 $\theta = 0.3$ °.

Os padrões de difração de raios-X (XRD) foram obtidos em um equipamento STOE STADI P, com fonte de Cu de comprimento de onda $\lambda = 1,54060$ Å, modo transmissão e monocromador de germânio (111).

Os espectros de reflectância difusa UV-vis foram medidos em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2550 com dispositivo de esfera integradora. Para a análise, uma amostra a ser analisada de aproximadamente 0,1 g era diluída em 1,5 g de BaSO₄, este utilizado como referência para as leituras.

As análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em um espectrofotômetro Shimadzu modelo IRPrestige-2. As amostras foram previamente diluídas em KBr para em seguida se confeccionarem as pastilhas a serem analisadas. As pastilhas contendo apenas KBr foram utilizadas como referência.

4.3.2 Cromatografia líquida de alta eficiência

A degradação da SDZ foi monitorada por meio de um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) (Shimadzu, modelo LC20) equipado com uma coluna RP18 (modelo Superspher 100, dimensão 250 mm × 4,6 mm; 5 µm) e um detector de malha de diodos. A temperatura do forno foi ajustada em 40 °C e o volume de injeção da amostra foi de 100 µL; a detecção foi feita por absorção em 266 nm. O eluente foi uma mistura de ácido (A) ácido acético 1,0% (v/v) e (B) metanol, à razão de 20:80 e vazão de 1,00 mL min⁻¹; as análises foram conduzidas em modo isocrático (LASTRE-ACOSTA *et al.*, 2015). Nestas condições, o tempo de retenção da SDZ foi aproximadamente de 10 minutos e os limites de detecção e quantificação foram iguais a 0,044 mg L⁻¹ e 0,133 mg L⁻¹, respectivamente. A curva de calibração é apresentada no ANEXO C.

4.3.3 Carbono Orgânico Total

O carbono orgânico total (TOC) das amostras foi medido através dos equipamentos TOC-5000A (Shimadzu) e Vario TOC cube (Elementar Analysensysteme) O TOC foi determinado indiretamente pela diferença entre as concentrações de carbono total (TC) e de carbono inorgânico (IC) contidos em cada amostra.

4.4 PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS PARA ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DA SULFADIAZINA

Para os experimentos de fotólise direta foi utilizado um planejamento fatorial 2^2 , sendo as variáveis independentes: irradiância ($E_{P,0}$, mW cm⁻², variável codificada X_1) e concentração inicial de SDZ ([SDZ]₀, mg L⁻¹, variável codificada X_2) (Figura 8); esses experimentos foram realizados em triplicata, totalizando 12 ensaios.

Figura 8 – Projeto de experimentos baseados no planejamento fatorial 2^2 , empregado no estudo da fotólise da sulfadiazina (SDZ).



	$X_1 - I_1$	rradiância	$X_2 - [SDZ]_0$		
Exp.	Valores codificados	Valores experimentais (mW cm ⁻²)	Valores codificados	Valores experimentais nominais (mg L ⁻¹)	
1	-1	7,5	+1	20	
2	+1	12,5	+1	20	
3	+1	12,5	-1	5	
4	-1	7,5	-1	5	

Os experimentos de fotocatálise heterogênea, para os dois materiais estudados, foram realizados segundo um projeto de experimentos baseado na matriz Doehlert (FERREIRA *et al.*, 2002) para duas variáveis independentes: irradiância ($E_{P,0}$, mW cm⁻², variável codificada X_1) e concentração inicial de SDZ ([SDZ]₀, mg L⁻¹, variável codificada X_2) (Figura 9). Os experimentos foram realizados em triplicata, totalizando 21 ensaios.

Figura 9 – Projeto de experimentos baseados na matriz Doehlert, empregado no estudo da degradação fotocatalítica da sulfadiazina (SDZ) com os materiais TiO₂ P25 e TiO₂/SBA-15.



	$X_1 - I_1$	rradiância	X_2	- [SDZ] ₀
Exp.	Valores codificados	Valores experimentais (mW cm ⁻²)	Valores codificados	Valores nominais (mg L ⁻¹)
1	-0,5	7,5	0,866	20
2	0,5	12,5	0,866	20
3	1	15	0	12,5
4	0,5	12,5	-0,866	5
5	-0,5	7,5	-0,866	5
6	-1	5	0	12,5
7	0	10	0	12,5

Os valores de concentrações iniciais foram escolhidos conforme a capacidade de detecção dos equipamentos empregados nas análises de controle. Os valores da irradiância foram determinados de acordo com valores máximos e mínimos alcançados pela fonte de LEDs (0-17 mW cm⁻² aproximadamente), que dependem da fonte de potência variável e da distância do reator aos LEDs.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS FOTOCATALÍTICOS

Os valores de área superficial específica (S_{BET}), volume de poros, diâmetros médio de poros para SBA-15 e SBA-15 contendo 30% TiO₂, calcinados e não calcinados, são apresentados na Tabela 8. A Figura 10 apresenta as isotermas de adsorção-dessorção de N₂, típicas de materiais com poros razoavelmete grandes, característica de materiais mesoporosos como a SBA-15 (TEXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001). A Figura 11 apresenta a distribuição dos tamanhos de poro de acordo com os volumes adsorvidos para cada pressão. Pode-se observar aumento da área superficial específica, o volume de poros e o diâmetro de poros da SBA-15, após calcinação para remoção do surfactante. Por outro lado, os valores dessas propriedades são menores após calcinação do material impregnado com TiO₂.

	Sbet	Vporo (P/P ₀ = 0,97)	dporo
Amostra	$(m^2 g^{-1})$	(cm ³ g ⁻¹)	(nm)
SBA-15 não calcinado	150	0,33	8,9
SBA-15 calcinado	646	1,00	10,1
TiO ₂ /SBA-15 30% não calcinado	599	0,84	6,3
TiO ₂ /SBA-15 30% calcinado	493	0,74	5,8

Tabela 8 – Propriedades dos materiais sintetizados.

Figura 10 – Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ para (A) SBA-15 e (B) TiO₂/SBA-15 30%.



Figura 11 – Distribuição de tamanhos de poros para (A) SBA-15 e (B) $TiO_2/SBA-15$ 30%. Os resultados foram obtidos pela análise de BJH.



Os resultados das análises de espalhamento de raios–X a baixo ângulo (SAXS do inglês *small angle X-ray scattering*) são apresentados na Tabela 9, sendo os parâmetros (Figura 12) calculados de acordo com a Lei de *Bragg* (Castro *et al.*, 2007). Como se pode observar, a diferença mais significativa entre o material não calcinado e calcinado está na espessura da parede do poro (wt), o que está associado à remoção do surfactante que estava anteriormente no material.

Tabela 9 – Parâmetros obtidos nas análises de SAXS.

Amostra	20 ₁₀₀	d ₁₀₀ (nm)	a ₀ (nm)	wt (nm)
SBA-15 não calcinado	0,86	10,3	11,9	3,0
SBA-15 calcinado	0,90	9,8	11,3	1,2

Figura 12 – Diagrama da estrutura das sílicas mesoporosas, no qual $d_{(100)}$ é a distância interplanar no plano (100), wt é a espessura de parede da sílica e a_0 é o parâmetro mesoporoso.



Fonte: (CASTRO et al., 2007)

Os padrões de DRX para o material TiO₂/SBA-15 (30%) são apresentados na Figura 13. Os picos evidenciam que a anatase foi a única fase cristalina de TiO₂ formada nos materiais calcinados a 700 °C (SAHU *et al.*, 2009).



Figura 13 - Padrão de DRX do material TiO₂/SBA-15 30%.

Os espectros de FTIR das amostras são apresentados na Figura 14. Para a amostra de TiO₂/SBA-15 (30%) tem sido relatado que a ligação Ti-OH apresenta bandas em torno de 1600 cm⁻¹. A vibração Ti-O–Ti apareceu na faixa de 460 cm⁻¹. O pico a 1087 cm⁻¹ corresponde à vibração de alongamento assimétrica de Si–O–Si e as bandas a 800 e 470 cm⁻¹ podem ser atribuídas aos modos de alongamento e deformação simétricos de Si–O–Si, respectivamente. Teoricamente, o pico IR observada em 968 cm⁻¹ pode ser atribuído à vibração de alongamento Si–OH. Para a sílica SBA-15 o pico de 968 cm⁻¹ é atribuído à vibração de alongamento Si–OH. Para amostras de TiO₂/SBA-15, este pico sugere a formação de ligações Ti–O–Si (YANG *et al.*, 2006).



Figura 14 – Espectro de FTIR das amostras de SBA-15 e TiO₂/SBA-15 30%.

Os espectros de reflectância difusa para amostras sintetizadas são apresentados na Figura 15. Como se pode observar, a absorção do material impregnado com partículas de TiO_2 é maior que a do material puro, o que possibilita assim o seu uso em fotocatálise na faixa do UVA.

Figura 15 – Espectros de refletância UV difusa dos materiais SBA-15 e TiO₂/SBA-15 (30%).



5.2 ENSAIOS DE CONTROLE

5.2.1 Fotólise direta

A Figura 16 compara os espectros de emissão dos LEDs UV e de absorção de uma solução aquosa de SDZ com 20 mg L⁻¹. Fica claro que os espectros não se sobrepõem, sugerindo que a fotólise do poluente não deve ocorrer apreciavelmente na faixa de comprimentos de onda de emissão da fonte radiante. De fato, como mostrado na Figura 17, a concentração de SDZ permanece virtualmente constante ao longo dos experimentos de fotólise, para diferentes concentrações iniciais e irradiâncias.

Figura 16 – Comparação entre os espectros de emissão dos LEDs UVA e de absorção da sulfadiazina a 20 mg L^{-1} .



Figura 17 – Resultados dos ensaios de fotólise da sulfadiazina (SDZ) em solução aquosa a diferentes concentrações iniciais e irradiâncias UVA. (A) 7,5 mW cm⁻² e 20 mg L⁻¹; (B) 12,5 mW cm⁻² e 20 mg L⁻¹; (C) 7,5 mW cm⁻² e 5 mg L⁻¹; (D) 12,5 mW cm⁻² e 5 mg L⁻¹. Valores de [SDZ]₀ médios reais de $(5,2 \pm 0,1)$ e $(20,0 \pm 0,7)$ mg L⁻¹.



Resultados similares foram obtidos por BARAN *et al.* (2009), irradiando soluções aquosas de sulfonamidas (incluindo a SDZ) a 0,1 mmol L⁻¹ com uma lâmpada UV (Philips TL-40 W, com $\lambda_{máx}$ de 366 nm) e irradiância 2,9 mW cm⁻², indicando que a fotólise da SDZ, mostrando que pode ser desconsiderada nessas condições.

5.2.2 Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção apresentados na Figura 18 mostram que, exceto para o caso da SBA-15 e $[SDZ]_0 = 5 \text{ mg } \text{L}^{-1}$, não houve adsorção apreciável do antibiótico na sílica. Por outro lado, para os ensaios realizados com TiO₂ P25 obtiveram-se resultados semelhantes aos de HUANG *et al.* (2015), que utilizaram $[SDZ]_0 = 20 \text{ mg } \text{L}^{-1}$ e 0,5 mg L^{-1} de TiO₂ P25. Os experimentos de adsorção foram realizados no escuro, de modo que a remoção do antibiótico por adsorção no TiO₂ P25 é mínima e pode ser descartada. Algo semelhante com o TiO₂ P25 acontece com o material TiO₂/SBA-15 30%.



5.2.3 Ensaios de fotocatálise com SBA-15 puro

Os resultados da Figura 19, correspondentes a experimentos de controle realizados para quatro condições diferentes, variando-se a irradiância e a concentração inicial de SDZ, apontam que o SBA-15 puro não apresenta efeito fotocatalítico. Conclusão similar foi obtida por CONCEIÇÃO *et al.* (2017), que estudaram a degradação do pesticida amicarbazona por fotocatálise heterogênea, na região UV e visível, com SBA-15 decorada com diferentes quantidades de TiO₂ (anatase).

Figura 19 – Resultados dos ensaios de irradiação de SDZ na presença de SBA-15 pura. (A) 7,5 mW cm⁻² e 20 mg L⁻¹; (B) 12,5 mW cm⁻² e 20 mg L⁻¹; (C) 7,5 mW cm⁻² e 5 mg L⁻¹ e (D) 12,5 mW cm⁻² e 5 mg L⁻¹. Valores de [SDZ]₀ médios reais de $(5,2 \pm 0,1)$ e $(20,0 \pm 0,7)$ mg L⁻¹. Concentração de SBA-15 = 1,17 g L⁻¹.



5.3 ENSAIOS DE FOTOCÁTALISE HETEROGÊNEA COM TiO₂ P25

Os resultados dos ensaios descritos na Seção 5.2 mostram que a fotólise direta da SDZ irradiada pela fonte de LEDs UVA empregada no trabalho pode ser desprezada. Por outro lado, como o limite de absorção do TiO₂ está na região 350-380 nm (DAVIDIDOU *et al.*, 2018), isto é, dentro da emissão máxima dos LEDs, pode ser esperado efeito fotocatalítico. Isto pode ser visto pela diminuição nas concentrações de SDZ observadas nos experimentos de fotocatálise, cujos resultados são apresentados na Tabela 10 e nas Figuras 20 e 21.

Tabela 10 – Resultados dos experimentos de degradação fotocatalítica de SDZ com TiO₂ P25, conforme o projeto experimental Doehlert. A resposta k' refere-se à velocidade específica aparente de degradação da SDZ, conforme modelo de pseudo primeira-ordem (cf. Figura 21).

Exp.	Irradiância (mW cm ⁻²)	[SDZ] ₀ (mg L ⁻¹)	Degradação da SDZ (%) após 60 minutos	k' (10 ⁻³ min ⁻¹)	Remoção TOC (%) após 60 minutos
1	7,5	20	$25{,}7\pm0{,}6$	$5,0 \pm 0,1$	$26,4 \pm 0,03$
2	12,5	20	$42,8\pm0,9$	$9,5 \pm 0,3$	$37,1 \pm 0,1$
3	15	12,5	$54,6 \pm 6,2$	$13,4 \pm 2,1$	$15,1 \pm 0,1$
4	12,5	5	$60,6\pm0,4$	$15,1 \pm 0,3$	$45,5 \pm 0,2$
5	7,5	5	$66,8\pm2,8$	$17,7 \pm 2,0$	$7,5 \pm 0,1$
6	5	12,5	$25{,}9\pm0{,}8$	$5,03 \pm 0,2$	$14,5 \pm 0,1$
7	10	12,5	$28,6 \pm 5,7$	$5,9 \pm 1,3$	$11,0 \pm 0,1$

Figura 20 – Resultados dos experimentos de degradação fotocatalítica de SDZ com TiO₂ P25 (0,5 g L⁻¹) conforme o projeto experimental Doehlert. Condições: Exp. 1 (7,5 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 20 mg L⁻¹); Exp. 2 (12,5 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 20 mg L⁻¹); Exp. 3 (15 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 12,5 mg L⁻¹); Exp. 4 (12,5 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 5 mg L⁻¹); Exp. 5 (7,5 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 5 mg L⁻¹); Exp. 6 (5 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 12,5 mg L⁻¹) e Exp. 7 (10 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 12,5 mg L⁻¹). Valores de [SDZ]₀ médios reais de (4,8 ± 0,3), (12,2 ± 0,9) e (19,8 ± 0,5) mg L⁻¹.



Figura 21 – Resultados do estudo cinético da degradação fotocatalítica de SDZ com TiO₂ P25 (0,5 g L⁻¹), segundo modelo de pseudo primeira-ordem. Exp. 1 (7,5 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 20 mg L⁻¹); Exp. 2 (12,5 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 20 mg L⁻¹); Exp. 3 (15 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 12,5 mg L⁻¹); Exp. 4 (12,5 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 5 mg L⁻¹); Exp. 5 (7,5 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 5 mg L⁻¹); Exp. 6 (5 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 12,5 mg L⁻¹) e Exp. 7 (10 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 12,5 mg L⁻¹). Valores de [SDZ]₀ médios reais de (4,8 ± 0,3), (12,2 ± 0,9) e (19,8 ± 0,5) mg L⁻¹.



Observa-se que em todos os experimentos a degradação da SDZ pode ser avaliada a partir do modelo de pseudo primeira-ordem. As velocidades específicas aparentes de degradação da SDZ (k') são apresentadas na Tabela 10. A Figura 20 e a Tabela 10 mostram que a melhor condição em relação à remoção de SDZ foi observada para o Exp. 5, com [SDZ]₀ nominal de 5 mg L⁻¹, irradiância de 7,5 mW cm⁻², resultando em $k^2 = 17,7 \times 10^{-3}$ min⁻¹ e alcançando remoção de 66% de SDZ em 60 minutos de irradiação. Estes resultados são melhores que os obtidos por BARAN; SOCHACKA; WARDAS (2006) que, utilizando 2,5 g L⁻¹ de TiO₂ P25 em suspensão e $[SDZ]_0 = 25 \text{ mg L}^{-1}$, alcançaram aproximadamente 50% de remoção de SDZ em 60 minutos. Isso pode ser explicado como resultado da menor concentração de catalisador empregada no presente trabalho, reduzindo assim a turbidez e o espalhamento da radiação UVA; outro fator pode ser a utilização de solução mais diluída. A Tabela 10 apresenta também a remoção de TOC obtida ao final de 60 min para as sete condições experimentais estudadas. A maior mineralização foi obtida no Exp. 4, no qual se obtiveram 45,5% de remoção de TOC ao final de 60 minutos. Por outro lado, como os valores de remoção % de SDZ e k' obtidos neste experimento foram muito próximos aos do Exp. 5, pode-se considerar as condições do Exp. 4 como aquelas que resultaram no melhor desempenho do processo fotocatalítico empregando TiO₂ P25, tanto no que se refere à remoção do antibiótico como a sua mineralização.

5.3.1 Efeitos da irradiância e concentração inicial de SDZ

Comparando os Exps. 1 e 2 (Figura 22) e 3, 6 e 7 (Figura 23), é possível notar que quanto maior a irradiância, maior a porcentagem de degradação da SDZ ao final de 60 minutos. Isso pode ser explicado pelo aumento da foto-geração de pares elétron-lacuna no catalisador. Essas espécies ativas contribuem para a oxidação da SDZ por oxidação direta nas lacunas e/ou por geração de oxidantes secundários, como radicais hidroxila e espécies reativas de oxigênio (tal como o ânion-radical superóxido, $O_2^{\bullet-}$). No caso dos Exps. 1 e 2, as remoções de SDZ ao final de 60 minutos foram iguais a 25,7 e 42,8%, respectivamente; os valores de *k*' foram iguais a 5×10^{-3} e $9,5 \times 10^{-3}$ min⁻¹, respectivamente. Nesse caso, as remoções de TOC ao final de 60 minutos foram iguais a 26,4 e 37,1%, respectivamente. Para os Exps. 3, 6 e 7, obtiveram-se valores de remoção de SDZ iguais a 54,6, 25,9 e 28,6%, respectivamente; valores de *k*' iguais a $13,4 \times 10^{-3}$, $5,03 \times 10^{-3}$ min⁻¹, respectivamente; e remoções de TOC iguais a 15,1 14,5 e 11,0%, respectivamente.

Figura 22 – Comparação dos Exps. 1 (7,5 mW cm⁻²; $[SDZ]_0 = 20$ mg L⁻¹) e 2 (12,5 mW cm⁻²; $[SDZ]_0 = 20$ mg L⁻¹). $[SDZ]_0$ médio real = (19,8 ± 0,5) mg L⁻¹. Concentração de TiO₂ = 0,5 g L⁻¹.





Vale ressaltar, no entanto, que esse efeito não foi observado para a solução mais diluída (Exps. 4 e 5, Figura 24). Nesse caso, o aumento da irradiância praticamente não teve impacto sobre a remoção de SDZ. Isso pode ser explicado pelo (i) aumento da taxa de recombinação das espécies oxidativas fotogeradas, por haver menor quantidade de poluente (agente redutor) no sistema, e (ii) possível efeito de "*scavenging*" (sequestro) de radicais hidroxila causado por intermediários do poluente formados durante a reação. Por outro lado, a Figura 24 indica que, considerado o erro experimental, os experimentos são praticamente equivalentes quanto à remoção da SDZ, enquanto o aumento da irradiância permitiu estender a mineralização desse contaminante.



Figura 24 – Comparação dos Exps. 4 (12,5 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 5 mg L⁻¹) e 5 (7,5 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 5 mg L⁻¹). [SDZ]₀ médio real = $(4,8 \pm 0,3)$ mg L⁻¹. Concentração de TiO₂ = 0,5 g L⁻¹.

A concentração inicial do poluente, além deste efeito combinado com a irradiância, também exerce influência por si só, o que pode ser observado comparando-se os resultados dos Exps. 2 e 4 (Figura 25) e 1 e 5 (Figura 26). Pode-se observar que quanto mais diluída a solução inicialmente, melhor o desempenho da degradação, independentemente da irradiância. Um sistema mais diluído deve contribuir para minimizar a ocorrência de reações secundárias entre intermediários de degradação e as espécies oxidantes. Dessa forma, nos Exps. 2 e 4 obtiveram-se remoções de SDZ iguais a 42,8 e 60,6%, respectivamente; *k*' iguais a 9,5×10⁻³ e 15,1×10⁻³ min⁻¹, respectivamente; e remoções de TOC iguais a 37,1 e 45,5%, respectivamente. Para os Exps. 1 e 5, os resultados obtidos foram: remoções de SDZ iguais a 25,7 e 66,8%, respectivamente; *k*' iguais a 5×10^{-3} e $17,7\times10^{-3}$ min⁻¹, respectivamente; e remoções de SDZ iguais a 5×10^{-3} e $17,7\times10^{-3}$ min⁻¹, respectivamente; e remoções de SDZ iguais a 5×10^{-3} e $17,7\times10^{-3}$ min⁻¹, respectivamente; e remoções de SDZ iguais a 5×10^{-3} e $17,7\times10^{-3}$ min⁻¹, respectivamente; e remoções de SDZ iguais a 5×10^{-3} e $17,7\times10^{-3}$ min⁻¹, respectivamente; e remoções de SDZ iguais a 5×10^{-3} e $17,7\times10^{-3}$ min⁻¹, respectivamente; e remoções de SDZ iguais a 5×10^{-3} e $17,7\times10^{-3}$ min⁻¹, respectivamente; e remoções de SDZ iguais a 5×10^{-3} e $17,7\times10^{-3}$ min⁻¹, respectivamente; e remoções de TOC ao final de 60 minutos de 26,4% e de somente 7,5%, respectivamente.

Figura 25 – Comparação dos Exps. 2 (12,5 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 20 mg L⁻¹) e 4 (12,5 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 5 mg L⁻¹). Valores de [SDZ]₀ médios reais de (4,8 \pm 0,3) e (19,8 \pm 0,5) mg L⁻¹. Concentração de TiO₂ = 0,5 g L⁻¹.



Figura 26 – Comparação dos Exps. 1 (7,5 mW cm⁻², $[SDZ]_0 = 20 \text{ mg } \text{L}^{-1})$ e 5 (7,5 mW cm⁻², $[SDZ]_0 = 5 \text{ mg } \text{L}^{-1})$. Valores de $[SDZ]_0$ médios reais de (4,8 ± 0,3) e (19,8 ± 0,5) mg L⁻¹. Concentração de TiO₂ = 0,5 g L⁻¹.



5.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS DA DEGRADAÇÃO DA SDZ POR MEIO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO₂ P25

A partir dos resultados do planejamento experimental Doehlert, pode-se avaliar estatisticamente a influência dos fatores envolvidos na degradação da SDZ por meio da fotocatálise heterogênea com TiO₂ P25. A Tabela 11 apresenta os valores das variáveis independentes e seus valores codificados correspondentes, bem como os valores das respostas (variáveis dependentes) para cada experimento.

Variáveis Independentes					F	Respostas	
	$X_1 - I_1$	radiância	X_2 –	[SDZ] ₀	Y ₁	Y_2	Y ₃
Exp.	Valores codificados	Valores experimentais (mW cm ⁻²)	Valores codificados	Valores nominais (mg L ⁻¹)	% Degradação SDZ ao final de 60 min	% Remoção TOC ao final de 60 min	k' (10 ⁻³ min ⁻¹)
1	-0,5	7,5	0,866	20	25,7	26,4	5,0
2	0,5	12,5	0,866	20	42,8	37,1	9,5
3	1	15	0	12,5	54,6	15,1	13,4
4	0,5	12,5	-0,866	5	60,6	45,5	15,1
5	-0,5	7,5	-0,866	5	66,8	7,5	17,7
6	-1	5	0	12,5	25,9	14,5	5,0
7	0	10	0	12,5	28,6	11,0	5,9

Tabela 11 – Valores das variáveis independentes (fatores, $X_1 e X_2$) e dependentes (respostas, Y_1 , $Y_2 e Y_3$) para os experimentos do projeto Doehlert com TiO₂ P25.

5.4.1 Análise estatística para a resposta Y₁ - % Degradação da SDZ

Para a resposta Y_1 (% de remoção da SDZ ao final de 60 minutos de tratamento), em valores codificados de X_1 e X_2 , tem-se o modelo de superfície de resposta dado pela Equação 13:

$$Y_1 = 28,7333 + 12,2194X_1 - 15,5995X_2 + 11,5800X_1^2 + 10,6332X_1X_2 + 21,5315X_2^2$$
(13)

A análise de variância (ANOVA) da resposta Y_1 é apresentada na Tabela 12 considerando 95% de confiança, obtida por meio do software *Statgraphics Centurion XVII*. Os termos X_1^2 e X_2^2 representam os efeitos quadráticos das variáveis independentes; o termo X_1X_2 , a interação entre as mesmas. Os valores de p < 0,05 apresentados pelos efeitos dos fatores X_1 e X_2 indicam que a irradiância UV e a concentração inicial de poluente exercem efeitos significativos na resposta Y_1 , ou seja, na degradação de SDZ obtida ao final de 60 minutos. No diagrama de Pareto (Figura 27), o sinal negativo do efeito da variável X_2 ([SDZ]₀) e o sinal positivo do efeito da variável X_1 (irradiância) confirmam o que foi discutido na sessão anterior, isto é, sistemas diluídos e irradiâncias maiores contribuem para aumento na degradação fotocatalítica do poluente. Os outros fatores, como a interação entre as variáveis (X_1X_2) e os efeitos quadráticos (X_1^2 e X_2^2), atuam de forma menos expressiva, sendo seus efeitos também estatisticamente significativos com 95% de confiança, conforme indica a ANOVA.

Tabela 12 – Análise de variância para a resposta Y_1 (% de degradação da SDZ ao final de 60 minutos por meio de fotocatálise heterogênea com TiO₂ P25). X_1 : variável codificada correspondente à irradiância; X_2 : variável codificada correspondente a [SDZ]₀.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F	Valor p
X_1	1343,83	1	1343,83	43,03	0
X_2	2189,97	1	2189,97	70,12	0
X_1^2	268,193	1	268,193	8,59	0,0103
X_1X_2	254,38	1	254,38	8,14	0,0121
X_2^2	927,082	1	927,082	29,68	0,0001
Erro Total	468,504	15	31,8634		
Erro (corr.)	5184,19	20			

Figura 27– Diagrama de Pareto para a resposta Y_1 (% de degradação da SDZ ao final de 60 minutos por meio de fotocatálise heterogênea com TiO₂ P25). X_1 : variável codificada correspondente à irradiância; X_2 : variável codificada correspondente a [SDZ]₀.



A Figura 28 apresenta a superfície de resposta gerada pela Equação 13. O coeficiente de determinação R^2 foi de 0,893, indicando um ajuste satisfatório do modelo obtido. Observa-se que para a variável $X_1 > 0$ (ou seja, valores de irradiância superiores a 10 mW cm⁻²) e $X_2 < 0$ ([SDZ]₀ inferior a 12,5 mg L⁻¹), há um aumento considerável na resposta, reforçando a discussão anterior quanto ao efeito dessas variáveis sobre a remoção da SDZ.

Figura 28 – Superfície de resposta para Y_1 (% de degradação da SDZ ao final de 60 minutos por meio de fotocatálise heterogênea com TiO₂ P25). X_1 : variável codificada correspondente à irradiância; X_2 : variável codificada correspondente a [SDZ]₀.



Fixando $X_1 = 1,0$ (15 mW cm⁻²) e variando X_2 , observa-se que a resposta Y_1 apresenta valores maiores para $X_2 < -0.5$ ou $X_2 > 0.5$. Por outro lado, fixando X_1 em seu valor mínimo ($X_1 = -1$, equivalente a 5 mW cm⁻²) verifica-se que quanto menor o valor de X_2 , ou seja, quanto menor a concentração inicial de poluente, obtêm-se maior remoção porcentual do mesmo. Esse comportamento está associado também à curvatura da superfície, como indicado pelo efeito significativo positivo de X_2^2 e concavidade da superfície para cima. Analogamente, fixando $X_2 = 0,866$ ([SDZ]₀ = 20 mg L⁻¹) observa-se que ao se aumentarem os valores de X_1 (irradiância) aumenta-se acentuadamente a remoção de SDZ obtida; ao se fixar $X_2 = -0,866$ ([SDZ]₀ = 5 mg L⁻¹) nota-se que há variação menos acentuada da resposta, a qual apresenta seu menor valor para X_1 próximo do ponto central. Esse comportamento está associado à concavidade positiva da superfície, isto é, ao efeito significativo do termo X_1^2 , embora seja menos importante que o exibido por X_2^2 , como mostra o diagrama de Pareto (Figura 27). De fato, as remoções porcentuais de SDZ ao final de 60 minutos exibidas pelos Exps. 4 e 5, realizados com [SDZ]₀ mínima (5 mg L⁻¹), foram muito similares (60,6 e 66,8%, respectivamente).

5.4.2 Análise estatística para a resposta Y₂ - % Remoção de TOC

O modelo de superfície de resposta para a resposta Y_2 (% de remoção de TOC ao final de 60 minutos de tratamento), para valores codificados de X_1 e X_2 , é dado pela Equação 14:

$$Y_2 = 11,0667 + 2,7261X_1 - 6,6157X_2 + 3,8350X_1^2 - 35,1097X_1X_2 + 11,6123X_2^2$$
(14)

A Tabela 13 apresenta a análise de variância (ANOVA) para a resposta Y_2 , considerando 95% de confiança. A regressão apresentou $R^2 = 0,939$. Diferente do observado para a resposta Y_1 (% de degradação SDZ ao final de 60 minutos), o valor de p < 0,05 apresentado pelo efeito do termo X_1X_2 indica que a interação entre a irradiância e a concentração inicial de poluente exerce o maior efeito significativo na remoção de TOC, conforme se observa também no diagrama de Pareto (Figura 29). Os outros termos, como $X_1, X_2 e X_2^2$ exercem efeito menos expressivo quanto à resposta, porém também estatisticamente significativos com 95% de confiança.

Tabela 13 – Análise de variância para a resposta Y_2 (% de remoção de TOC ao final de 60 minutos por meio de fotocatálise heterogênea com TiO₂ P25). X_1 : variável codificada correspondente à irradiância; X_2 : variável codificada correspondente a [SDZ]₀.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F	Valor p
X_1	86,1803	1	86,1803	24,39	0,0002
X_2	253,001	1	253,001	71,59	0
X_1^2	21,3422	1	21,3422	6,04	0,0266
X_1X_2	37,1001	1	37,1001	10,5	0,0055
X_2^2	91,5756	1	91,5756	25,91	0,0001
Erro Total	53,0072	15	3,53381		
Erro (corr.)	521,567	20			

Figura 29 – Diagrama de Pareto para a resposta Y_2 (% de remoção de TOC ao final de 60 minutos por meio de fotocatálise heterogênea com TiO₂ P25). X_1 : variável codificada correspondente à irradiância; X_2 : variável codificada correspondente a [SDZ]₀.



A Figura 30 apresenta a superfície de resposta correspondente ao modelo dado pela Equação 14. Fixando $X_1 = -1$ (5 mW cm⁻²), ao se aumentar o valor de X_2 ([SDZ]₀) há aumento da remoção porcentual de TOC. Por outro lado, ao se fixar $X_1 = 1$ (15 mW cm⁻²), a remoção porcentual de TOC aumenta à medida que a concentração inicial do antibiótico (X_2) diminui. Esse comportamento está associado aos efeitos significativos negativos da variável X_2 ([SDZ]₀) e da interação X_1X_2 , bem como ao efeito significativo positivo do termo X_2^2 (concavidade para cima), como mostra o diagrama de Pareto (Figura 29). No caso da remoção porcentual de TOC, os resultados apontam efeito menos importante da irradiância, o que pode estar associado à recalcitrância dos produtos formados na degradação do antibiótico.

Figura 30 – Superfície de resposta para Y_2 (% de remoção de TOC ao final de 60 minutos por meio de fotocatálise heterogênea com TiO₂ P25). X_1 : variável codificada correspondente à irradiância; X_2 : variável codificada correspondente a [SDZ]₀.



5.4.3 Análise estatística para a resposta Y_3 – Velocidade específica aparente de degradação da SDZ k' (min⁻¹)

O modelo de superfície de resposta para a variável dependente Y_3 (velocidade específica aparente de degradação da SDZ, k') para valores codificados de X_1 e X_2 , é dado por:

$$Y_3 = 5,0933 + 3,0944X_1 - 5,3022X_2 + 3,2667X_1^2 + 4,0608X_1X_2 + 6,7670X_2^2$$
(15)

A Tabela 14 apresenta a análise de variância (ANOVA) correspondente, com 95% de confiança. A regressão apresentou $R^2 = 0,864$. O valor de p < 0,05 apresentado pela variável X_2 indica que a concentração inicial de SDZ exerce efeito significativo sobre *k*', ou seja, quanto menor a concentração inicial do poluente, maior a velocidade específica aparente de degradação da SDZ, como também mostrado no diagrama de Pareto (Figura 31). Os outros termos, como X_1 ,

 X_2 , X_1^2 e X_2^2 exercem efeito menos expressivo sobre a resposta, porém também apresentam efeitos significativos com 95% de confiança sobre a resposta Y_3 , conforme indica a ANOVA.

Tabela 14 – Análise de variância para a resposta Y_3 (velocidade específica aparente de degradação da SDZ, k', com TiO₂ P25). X_1 : variável codificada correspondente à irradiância; X_2 : variável codificada correspondente a [SDZ]₀.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F	Valor p
X_1	86,1803	1	86,1803	24,39	0,0002
X_2	253,001	1	253,001	71,59	0
X_1^2	21,3422	1	21,3422	6,04	0,0266
X_1X_2	37,1001	1	37,1001	10,5	0,0055
X_2^2	91,5756	1	91,5756	25,91	0,0001
Erro Total	53,0072	15	3,53381		
Erro (corr.)	521,567	20			

Figura 31 – Diagrama de Pareto para a resposta Y_3 (velocidade específica aparente de degradação da SDZ, k' com TiO₂ P25). X_1 : variável codificada correspondente à irradiância; X_2 : variável codificada correspondente a [SDZ]₀.



A Figura 32 exibe a superfície de resposta gerada pela Equação 15. Nota-se que, para a variável $X_1 > 0$ (ou seja, valores de irradiância superiores a 10 mW cm⁻²) e $X_2 < 0$ ([SDZ]₀ inferior a 12,5 mg L⁻¹), há aumento considerável em *k*', o que corresponde a aumento na velocidade específica aparente de degradação fotocatalítica da SDZ.
Figura 32 – Superfície de resposta para a resposta Y_3 (velocidade específica aparente de degradação da SDZ, k', com TiO₂ P25). X_1 : variável codificada correspondente à irradiância; X_2 : variável codificada correspondente a [SDZ]₀.



Ao se fixar $X_1 = 1$ (15 mW cm⁻²), observa-se que a resposta Y_3 (velocidade específica aparente de degradação da sulfadiazina) aumenta para $X_2 < -0.5$ ou $X_2 > 0.5$. Por outro lado, fixando $X_1 = -1$ (5 mW cm⁻²) verifica-se aumento na taxa aparente de degradação do antibiótico quanto menor sua concentração inicial. Mais uma vez, esses resultados estão associados aos importantes efeitos significativos negativo da variável X_2 e positivo do termo quadrático X_2^2 . Observa-se também efeito mais importante do aumento da irradiância (X_1) quanto à velocidade específica de degradação do antibiótico quando a concentração inicial deste é alta, o que é facilmente verificado comparando-se os resultados dos Exps. 1 e 2, enquanto para os Exps. 4 e 5, realizados à menor [SDZ]₀, apresentaram velocidades específicas aparentes de degradação do antibiótico muito similares.

5.5 ENSAIOS DE FOTOCÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO₂/SBA-15 (30%)

Observou-se na Seção 5.2 que o SBA-15 puro não possui atividade fotocalítica, porém quando este material é impregnado com partículas de TiO_2 , o material é fotoativado na região de emissão dos LEDs utilizados (350-380 nm), sendo possível o efeito fotocatalítico. Este efeito pode ser observado pela diminuição nas concentrações de SDZ nos experimentos de fotocatálise realizados, cujos resultados são apresentados na Tabela 15 e nas Figuras 33 e 34.

Tabela 15 – Resultados dos experimentos de degradação fotocatalítica de SDZ com TiO₂/SBA-15 (30%), conforme o projeto experimental Doehlert. A resposta k' refere-se à velocidade específica aparente de degradação da SDZ, conforme modelo de pseudo primeira-ordem (cf. Figura 34).

Exp.	Irradiância (mW cm ⁻²)	[SDZ] ₀ (mg L ⁻¹)	Degradação da SDZ (%) após 60 minutos	k' (10 ⁻³ min ⁻¹)	Remoção TOC (%) após 60 minutos
1	7,5	20	$15{,}2\pm0{,}9$	$2,\!8\pm0,\!2$	$35,7 \pm 0,01$
2	12,5	20	$21,7\pm1,4$	$3,9\pm0,4$	$29{,}5\pm0{,}1$
3	15	12,5	$23{,}6\pm0{,}9$	$4,3\pm0,3$	$33,1 \pm 0,01$
4	12,5	5	$40{,}7\pm0{,}9$	$8,2\pm0,2$	$43{,}4\pm0{,}02$
5	7,5	5	$28{,}4\pm4{,}9$	$5,4 \pm 1,0$	$11,\!8\pm0,\!04$
6	5	12,5	$12,\!4 \pm 1,\!1$	$2,1\pm0,3$	$7{,}7\pm0{,}01$
7	10	12,5	$28,8\pm3,4$	$2,2\pm0,3$	$10,1\pm0,02$

Figura 33 – Resultados dos experimentos de degradação fotocatalítica de SDZ com TiO₂/SBA-15 (30%) conforme o projeto experimental Doehlert. Condições: Exp. 1 (7,5 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 20 mg L⁻¹); Exp. 2 (12,5 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 20 mg L⁻¹); Exp. 3 (15 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 12,5 mg L⁻¹); Exp. 4 (12,5 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 5 mg L⁻¹); Exp. 5 (7,5 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 5 mg L⁻¹); Exp. 6 (5 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 12,5 mg L⁻¹) e Exp. 7 (10 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 12,5 mg L⁻¹). Valores de [SDZ]₀ médios reais de (4,6 ± 0,2), (12,5 ± 0,2) e (19,9 ± 0,2) mg L⁻¹. Concentração de TiO₂/SBA-15 (30%) = 1,67 g L⁻¹.



Figura 34 – Resultados do estudo cinético da degradação da SDZ com TiO₂/SBA-15 (30%), segundo modelo de pseudo primeira-ordem. Exp. 1 (7,5 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 20 mg L⁻¹); Exp. 2 (12,5 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 20 mg L⁻¹); Exp. 3 (15 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 12,5 mg L⁻¹); Exp. 4 (12,5 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 5 mg L⁻¹); Exp. 5 (7,5 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 5 mg L⁻¹); Exp. 6 (5 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 12,5 mg L⁻¹) e Exp. 7 (10 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 12,5 mg L⁻¹). Valores de [SDZ]₀ médios reais de (4,6 ± 0,2), (12,5 ± 0,2) e (19,9 ± 0,2) mg L⁻¹. Concentração de TiO₂/SBA-15 (30%) = 1,67 g L⁻¹.



A Figura 34 mostra que em todos os experimentos de degradação da SDZ com TiO₂/SBA-15 (30%) o decaimento da concentração da SDZ seguiu comportamento de pseudo primeira-ordem. As velocidades específicas de degradação da SDZ (*k'*) são apresentadas na Tabela 15. A Figura 33 e a Tabela 15 indicam que no Exp. 4 ([SDZ]₀ nominal = 5 mg L⁻¹; 12,5 mW cm⁻²) obteve-se a melhor remoção do antibiótico, com $k' = 8,2 \times 10^{-3}$ min⁻¹ e remoção de aproximadamente 41% de SDZ em 60 minutos. Na literatura encontram-se resultados de degradação de SDZ com outro materiais fotocatalíticos decorados com partículas de TiO₂, como é o caso do estudo de HUANG *et al.* (2015), que decoraram fibras de carbono ativado (ACF) com partículas de TiO₂ e utilizaram 0,5 g L⁻¹ de TiO₂/ACF em suspensão e [SDZ]₀ = 20 mg L⁻¹. Os autores obtiveram velocidade específica de degradação igual a $k' = 5,66 \times 10^{-3}$ min⁻¹ e remoção de aproximadamente 50% de SDZ em 60 minutos. A Tabela 15 também indica que a mineralização mais acentuada do antibiótico foi igualmente obtida no Exp. 4, correspondente a 43,4% de remoção de TOC ao final de 60 minutos.

5.5.1 Efeitos da irradiância e concentração inicial de SDZ

Comparando os Exps. 1 e 2 (Figura 35) e 4 e 5 (Figura 36), observa-se que quanto maior a irradiância, maior a porcentagem de degradação da SDZ ao final de 60 minutos. Com o aumento da irradiância ocorre aumento da formação de pares elétron-lacuna fotogerados no catalisador, o que contribui para a geração de espécies ativas e, consequentemente, para a maior degradação da SDZ. No caso dos Exps. 1 e 2, as remoções de SDZ ao final de 60 minutos foram iguais a 15,2 e 21,7%, respectivamente; os valores de *k*' foram iguais a $2,8 \times 10^{-3}$ e $3,9 \times 10^{-3}$ min⁻¹, respectivamente. Nesse caso, as remoções de TOC ao final de 60 minutos foram iguais a 35,7 e 29,5%, respectivamente. Para os experimentos 4 e 5, obtiveram-se valores de remoção de SDZ iguais a 40,7 e 28,4%, respectivamente; valores de *k*' iguais a $8,2 \times 10^{-3}$ e $5,4 \times 10^{-3}$ min⁻¹, respectivamente; e remoções de TOC iguais a 43,4 e 11,8%, respectivamente.

Figura 35 – Comparação dos Exps. 1 (7,5 mW cm⁻²; $[SDZ]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$) e 2 (12,5 mW cm⁻²; $[SDZ]_0 = 20 \text{ mg L}^{-1}$). $[SDZ]_0$ médio real = (19,9 ± 0,2). Concentração de TiO₂/SBA-15 (30%) = 1,67 g L⁻¹.



Figura 36 – Comparação dos Exps. 4 (12,5 mW cm⁻², $[SDZ]_0 = 5 \text{ mg } L^{-1})$ e 5 (7,5 mW cm⁻², $[SDZ]_0 = 5 \text{ mg } L^{-1}$). $[SDZ]_0$ médio real = (4,6 ± 0,2) mg L⁻¹. Concentração de TiO₂/SBA-15 (30%) = 1,67 g L⁻¹.



Porém, o efeito da irradiância que foi observado para as soluções mais diluídas e concentradas não foi observado para dois dos três experimentos realizados com a concentração média nominal, $[SDZ]_0= 12,5 \text{ mg L}^{-1}$ (Figura 37). Comparando os Exps. 3 e 7, o aumento de 50% da irradiância não impactou significativamente a remoção de SDZ, o que possivelmente pode ser resultado do sequestro de radicais hidroxila causados por intermediários do poluente formados durante a reação no Exp. 3. Isso pode ser inferido a partir da maior remoção de TOC observada nesse experimento ao final de 60 minutos, com aproximadamente 33% de TOC removido contra somente 10% no Exp. 7.

Figura 37 – Comparação dos Exps. 3 (15 mW cm⁻²; $[SDZ]_0 = 12,5 \text{ mg } L^{-1}$), 6 (5 mW cm⁻²; $[SDZ]_0 = 12,5 \text{ mg } L^{-1}$) e 7 (10 mW cm⁻²; $[SDZ]_0 = 12,5 \text{ mg } L^{-1}$). $[SDZ]_0$ médio real = (12,5 ± 0,2) mg L⁻¹. Concentração de TiO₂/SBA-15 (30%) = 1,67 g L⁻¹.



Além do efeito combinado com a irradiância, a concentração inicial do poluente também exerce influência por si só, o que pode ser observado comparando os resultados dos Exps. 2 e 4 (Figura 38) e 1 e 5 (Figura 39). Nota-se que quanto mais diluída a solução inicial, o desempenho na degradação é melhor, tanto no que se refere à remoção porcentual de SDZ obtida ao final de 60 minutos, como quanto à velocidade específica de degradação, independente da irradiância. De fato, um sistema diluído minimiza as reações secundárias entre os intermediários da degradação e as espécies oxidantes. No caso dos Exps. 2 e 4, as remoções de SDZ ao final de 60 minutos foram iguais a 21,7 e 40,7%, respectivamente; os valores de k' foram iguais a $3,9 \times 10^{-3}$ e $8,2 \times 10^{-3}$ min⁻¹, respectivamente. Nesse caso, as remoções de TOC ao final de 60 minutos foram iguais a 29,5 e 43,4%, respectivamente. Para os experimentos 1 e 5, obtiveram-se valores de remoção de SDZ iguais a 15,2 e 28,4%, respectivamente; valores de k' iguais a $2,8 \times 10^{-3}$ e $5,4 \times 10^{-3}$ min⁻¹, respectivamente; e remoções de TOC iguais a 35,7 e 11,8%, respectivamente.

Figura 38 – Comparação dos Exps. 2 (12,5 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 20 mg L⁻¹) e 4 (12,5 mW cm⁻², [SDZ]₀ = 5 mg L⁻¹). Valores de [SDZ]₀ médios reais de (4,6 \pm 0,2) e (19,9 \pm 0,2) mg L⁻¹. Concentração de TiO₂/SBA-15 (30%) = 1,67 g L⁻¹.



Figura 39 – Comparação dos Exps. 1 (7,5 mW cm⁻², $[SDZ]_0 = 20 \text{ mg } \text{L}^{-1})$ e 5 (7,5 mW cm⁻², $[SDZ]_0 = 5 \text{ mg } \text{L}^{-1})$. Valores de $[SDZ]_0$ médios reais de (4,6 ± 0,2) e (19,9 ± 0,2) mgL⁻¹. Concentração de TiO₂/SBA-15 (30%) = 1,67 g L⁻¹.



5.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS DA DEGRADAÇÃO DA SDZ POR MEIO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO₂/SBA-15 (30%)

A partir dos resultados dos experimentos realizados segundo o planejamento experimental Doehlert, avaliou-se estatisticamente a influência dos fatores envolvidos na degradação da SDZ por meio da fotocatálise heterogênea com TiO₂/SBA-15 (30%). A análise foi realizada empregando o software *Statgraphics Centurion XVII*. A Tabela 16 apresenta os valores das variáveis independentes e seus valores codificados correspondentes, assim como os valores das respostas (variáveis dependentes) para cada experimento.

	Variáve	is Independente	ŀ	Respostas			
	$X_1 - I_1$	radiância	X_2 –	[SDZ] ₀	<i>Y</i> ₁	Y_2	Y 3
Exp.	Valores codificados	Valores experimentais (mW cm ⁻²)	Valores codificados	Valores nominais (mg L ⁻¹)	% Degradação SDZ ao final de 60 min	% Remoção TOC ao final de 60 min	k' (10 ⁻³ min ⁻¹)
1	-0,5	7,5	0,866	20	15,2	35,7	2,8
2	0,5	12,5	0,866	20	21,7	29,5	3,9
3	1	15	0	12,5	23,6	33,1	4,3
4	0,5	12,5	-0,866	5	40,7	43,4	8,2
5	-0,5	7,5	-0,866	5	28,4	11,8	5,4
6	-1	5	0	12,5	12,4	7,7	2,1
7	0	10	0	12,5	28,8	10,1	2,2

Tabela 16 – Valores das variáveis independentes (fatores, $X_1 e X_2$) e dependentes (respostas, Y_1 , $Y_2 e Y_3$) para os experimentos do projeto Doehlert realizados com TiO₂/SBA-15 (30%).

5.6.1 Análise estatística para a resposta *Y*₁ - % Degradação da SDZ

Para a resposta Y_1 (% de remoção da SDZ ao final de 60 minutos de tratamento), em valores codificados de X_1 e X_2 , tem-se o modelo de superfície de resposta dado pela Equação 16:

$$Y_1 = 28,7667 + 6,8722X_1 - 9,2667X_2 - 10,8000X_1^2 - 3,3295X_1X_2 + 0,5667X_2^2$$
(16)

A Tabela 17 apresenta a análise de variância (ANOVA) para a resposta Y_1 , considerando 95% de confiança. A regressão apresentou $R^2 = 0.911$. Os valores de p < 0.05 associados aos efeitos das variáveis X_1 , X_2 e X_2^2 indicam que a potência radiante, a concentração inicial de SDZ e o efeito quadrático desta última exercem efeito estatisticamente significativo quanto à degradação do poluente após 60 minutos; entre eles, o maior efeito está associado à concentração inicial de poluente. No diagrama de Pareto (Figura 40), o sinal negativo do efeito da variável X_2 ([SDZ]₀) e o sinal positivo do efeito da variável X_1 (irradiância) mostram novamente que sistemas diluídos e irradiâncias maiores favorecem a degradação fotocatalítica da SDZ. Os fatores X_1X_2 e X_2^2 não apresentaram efeitos significativos quanto à remoção porcentual de SDZ, como indicado pela ANOVA (p > 0,05).

Tabela 17 – Análise de variância para a resposta Y_1 (% de degradação da SDZ ao final de 60 minutos por meio de fotocatálise heterogênea com TiO₂/SBA-15 (30%)). X_1 : variável codificada correspondente à irradiância; X_2 : variável codificada correspondente a [SDZ]₀.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F	Valor p
X_1	425,047	1	425,047	41,45	0
X_2	772,807	1	772,807	75,36	0
X_1^2	233,28	1	233,28	22,75	0,0002
X_1X_2	24,9408	1	24,9408	2,43	0,1397
X_2^2	0,6422	1	0,6422	0,06	0,8050
Erro Total	15,814	15	10,2543		
Erro (corr.)	1734,63	20			

Figura 40 – Diagrama de Pareto para a resposta Y_1 (% de degradação da SDZ ao final de 60 minutos por meio de fotocatálise heterogênea com TiO₂/SBA-15 (30%)). X_1 : variável codificada correspondente à irradiância; X_2 : variável codificada correspondente a [SDZ]₀.



A Figura 41 apresenta a superfície de resposta gerada pela Equação 16. Na superfície de resposta, pode-se observar um valor máximo de Y_1 quando se analisa o ponto com $X_1 \cong 0,5$ (ou seja, valor da irradiância aproximadamente a 12,5 mW cm⁻²) e $X_2 \cong -0,866$ ([SDZ]₀= 5 mg L⁻¹), o que equivale a valores próximos do Exp. 4 que apresentou a melhor degradação de SDZ com

TiO₂/SBA-15 (30%), correspondente a 41% de remoção do poluente. A concavidade voltada para baixo esta associada ao valor negativo do efeito quadrático X_2^2 .

Figura 41 – Superfície de resposta para resposta Y_1 (% de degradação da SDZ ao final de 60 minutos por meio de fotocatálise heterogênea com TiO₂/SBA-15 (30%)). X_1 : variável codificada correspondente à irradiância; X_2 : variável codificada correspondente a [SDZ]₀.



5.6.2 Análise estatística para a resposta Y₂ - % Remoção de TOC

O modelo de superfície de resposta para Y_2 (% de remoção de TOC ao final de 60 minutos de tratamento utilizando TiO₂/SBA-15 (30%)), para valores codificados de X_1 e X_2 , é dado pela Equação 17:

$$Y_2 = 10,1433 + 12,7967X_1 - 82,8830X_2 + 10,2533X_1^2 - 21,8206X_1X_2 + 23,2136X_2^2$$
(17)

A análise de variância (ANOVA) para a resposta Y_2 é apresentada na Tabela 18, considerando 95% de confiança. A regressão apresentou $R^2 = 0,904$. Diferente ao observado para a resposta Y_1 (% de degradação SDZ ao final de 60 minutos), o valor p < 0,05 associado ao efeito de X_1X_2 indica que a interação entre a concentração inicial irradiância exerce o maior efeito significativo na remoção de TOC, conforme se pode observar no diagrama de Pareto (Figura 42). O termo X_2 e seu efeito quadrático X_2^2 exercem efeitos estatisticamente significativos quanto à resposta, enquanto a iradiância exerce um efeito menor, porém também significativo.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F	Valor p
X_1	66,8851	1	66,8851	6,02	0,0268
X_2	393,88	1	393,88	35,46	0,0000
X_1^2	29,4145	1	29,4145	2,65	0,01245
X_1X_2	2773,39	1	2773,39	249,71	0,0000
X_2^2	269,662	1	269,662	24,28	0,0002
Erro Total	169,662	15	11,1063		
Erro (corr.)	3690,21	20			

Tabela 18 – Análise de variância para a resposta Y_2 (% de remoção de TOC ao final de 60 minutos por meio de fotocatálise heterogênea com TiO₂/SBA-15 (30%)). X_1 : variável codificada correspondente à irradiância; X_2 : variável codificada correspondente a [SDZ]₀.

Figura 42 – Diagrama de Pareto para a resposta Y_2 (% de remoção de TOC ao final de 60 minutos por meio de fotocatálise heterogênea com TiO₂/SBA-15 (30%)). X_1 : variável codificada correspondente à irradiância; X_2 : variável codificada correspondente a [SDZ]₀.



A Figura 43 apresenta a superfície de resposta correspondente ao modelo dado pela Equação 17. Observa-se que para $X_1 > 0$ (ou seja, valores de irradiância superiores a 10 mW cm⁻²) e $X_2 < 0$ ([SDZ]₀) inferior a 12,5 mg L⁻¹) há um aumento expressivo da resposta.

Figura 43 – Superfície de resposta para resposta Y_2 (% de remoção de TOC ao final de 60 minutos por meio de fotocatálise heterogênea com TiO₂/SBA-15 (30%)). X_1 : variável codificada correspondente à irradiância; X_2 : variável codificada correspondente a [SDZ]₀.



5.6.3 Análise estatística para a resposta Y_3 – Velocidade específica aparente de degradação da SDZ k' (min⁻¹)

O modelo de superfície de resposta para Y_3 (velocidade especifica aparente de degradação da SDZ, k') para valores codificados de X_1 e X_2 , é dado pela Equação 18:

$$Y_3 = 2,2333 + 1,3889X_1 - 1,9823X_2 + 1,0000X_1^2 - 0,9238X_1X_2 + 3,4891X_2^2$$
(18)

A Tabela 19 apresenta a análise de variância (ANOVA) para a resposta Y_3 , considerando 95% de confiança. A regressão apresentou $R^2 = 0,934$. O valor de p < 0,05, correspondente a X_2 , indica que a concentração inicial de SDZ exerce efeito significativo sobre k', ou seja, quanto menor a concentração inicial do poluente, maior a velocidade específica de degradação fotocatalítica da SDZ, como também mostrado no diagrama de Pareto (Figura 44). Os outros fatores, como X_1 , X_2 , X_1^2 , X_2^2 e X_1X_2 exercem efeito menos expressivo sobre a resposta, porém também apresentam significância estatística com 95% de confiança, como mostra a ANOVA.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F	Valor p
X_1	17,3611	1	17,3611	45,40	0
X_2	35,3633	1	35,3633	92,48	0
X_1^2	2,0	1	2,0	5,23	0,0371
X_1X_2	1,92	1	1,92	5,02	0,0406
X_2^2	24,3447	1	24,3447	63,67	0
Erro Total	5,73556	15	0,38237		
Erro (corr.)	87,27,14	20			

Tabela 19 – Análise de variância para a resposta Y_3 (velocidade específica aparente de degradação da SDZ, k'). X_1 : variável codificada correspondente à irradiância; X_2 : variável codificada correspondente a [SDZ]₀.

Figura 44 – Diagrama de Pareto para a resposta Y_3 (velocidade específica aparente de degradação da SDZ, *k'*). X_1 : variável codificada correspondente à irradiância; X_2 : variável codificada correspondente a [SDZ]₀.



A Figura 45 apresenta a superfície de resposta gerada pela Equação 18. Percebe-se que, para a variável $X_1 > 0$ (ou seja, valores de irradiância superiores a 10 mW cm⁻²) e $X_2 < 0$ ([SDZ]₀ inferior a 12,5 mg L⁻¹), há aumento considerável em *k*', o que corresponde a aumento na velocidade específica de degradação fotocatalítica da SDZ.

Figura 45 – Superfície de resposta para resposta Y_3 (velocidade específica aparente de degradação da SDZ, k'). X_1 : variável codificada correspondente à irradiância; X_2 : variável codificada correspondente a [SDZ]₀.



Fixando $X_1 = 0,5$ (12,5 mW cm⁻²), nota-se que Y_3 aumenta consideravelmente para $X_2 < -0,5$. Mais uma vez, esses resultados estão associados aos importantes efeitos significativos da variável X_2 (negativo) e do termo quadrático X_2^2 (positivo). Observa-se também efeito mais importante do aumento da irradiância (X_1) quanto à taxa específica aparente de degradação do antibiótico quando a concentração inicial deste é baixa.

5.7 COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO DOS MATERIAIS UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A Figura 46 apresenta a comparação dos resultados obtidos nos experimentos de degradação do antibiótico sulfadiazina, para cada condição do planejamento experimental Doehlert, para os dois materiais estudados: TiO₂ P25 e TiO₂/SBA-15 (30)%. Como se pode observar, os melhores resultados em relação à porcentagem de degradação de SDZ, para os materiais utilizados, foram obtidos nos experimentos realizados com concentração inicial de SDZ igual a 5 mg L⁻¹. O melhor resultado de degradação da SDZ utilizando TiO₂ P25 foi obtido no Exp. 5 (7,5 mW cm⁻² e 5 mg L⁻¹), enquanto a melhor degradação com o fotocatalisador TiO₂/SBA-15 (30)% foi obtida no Exp. 4 (12,5 mW cm⁻² e 5 mg L⁻¹). Para o TiO₂ P25, no entanto, as diferenças entre os resultados dos Exps. 4 e 5, no que se refere à degradação da SDZ e a taxa com que ocorreu, não foram muito significativas.



Figura 46 - Comparação dos materiais fotocatalíticos nos pontos do planejamento Doehlert.

Experimento	1	2	3	4	5	6	7
X1 Irradiância (mW cm ⁻²)	7,5	12,5	15	12,5	7,5	5	10
X ₂ [SDZ] ₀ (mg L ⁻¹)	20	20	12,5	5	5	12,5	12,5

Em relação à porcentagem de degradação da SDZ após 60 minutos, o fotocatalisador TiO_2 P25 apresentou melhor desempenho em seis das sete condições experimentais estudadas e um resultado semelhante para a condição do Exp. 7, como mostra a Figura 47.



Figura 47 – Comparação da porcentagem de degradação de SDZ após 60 minutos de tratamento para os dois materiais fotocatalíticos estudados.

Além de difrenças entre as atividades fotocatalíticas dos dois materiais estudados, o melhor desempenho do TiO₂ P25 pode também estar relacionado ao menor espalhamento da radiação UV, associada à menor turbidez. De fato, os experimentos com TiO₂/SBA-15 (30%) foram realizados com maior concentração de sólido em suspensão (1,67 g L⁻¹), em comparação aos realizados com TiO₂ P25 (0,5 g L⁻¹). Essa escolha foi feita para que houvesse equivalência em massa de material ativo (TiO₂) nos experimentos realizados com ambos os materiais. Outro fator que pode estar envolvido é a baixa adsorção da SDZ no TiO₂/SBA-15 (30%). Por outro lado, YANG *et al.* (2006) e SAHU *et al.* (2009) observaram que o azul de metileno apresentou melhor adsorção neste material do que no TiO₂ P25, o que favoreceu o processo oxidativo direto. Este efeito, porém, não foi observado neste trabalho para a SDZ, como indicado pelos resultados dos ensaios controle de adsorção.

Por outro lado, os experimentos realizados com $TiO_2/SBA-15$ (30%) apresentaram melhor remoção de TOC em três das sete condições estudadas (Exps. 1, 3 e 5), sendo essa resposta equivalente para os dois materiais nas condições do Exp. 7, como mostra a Figura 48.



Figura 48 – Comparação da porcentagem de remoção de TOC após 60 minutos de tratamento para os dois materiais fotocatalíticos estudados.

Para os valores da velocidade específica aparente de degradação da SDZ (k'), observa-se que para os experimentos realizados com o fotocatalisador TiO₂ P25 os valores são expressivamente maiores que os obtidos nos experimentos realizados com TiO₂/SBA-15 (30%), em todas as condições estudadas.

Figura 49 – Comparação dos valores de k' aparente para os dois materiais fotocatalíticos estudados.



6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, estudou-se a degradação do antibiótico sulfadiazina (SDZ) por meio da fotólise direta e fotocatálise heterogênea com TiO₂ P25 Degussa e TiO₂/SBA-15 (30%). Pôde-se observar que para as irradiâncias e concentrações iniciais de SDZ utilizadas para os ensaios de fotólise direta, não se obteve degradação significativa, uma vez que a região de comprimentos de onda em que o poluente absorve é diferente da emitida pelos LEDs UVA.

A fotocatálise heterogênea com TiO₂ P25 Degussa mostrou-se eficiente para degradar a SDZ em 60 minutos, sendo o experimento 5 (7,5 mW cm⁻², 5 mg L⁻¹) o que apresentou melhor desempenho, com 66% de remoção do antibiótico. Para o TiO₂ P25, no experimento 4 (12,5 mW cm⁻², 5 mg L⁻¹) obteve-se a melhor remoção de TOC (45,5%), podendo-se observar maior mineralização do poluente para maiores valores da irradiância.

A análise estatística realizada para o planejamento Doehlert, para os experimentos realizados com TiO₂ P25, revelou efeito significativo mais impactante da concentração inicial de poluente, no que diz respeito a sua remoção. Todos os efeitos, porém, apresentaram significância estatística. Quanto mais diluído o sistema, maior é a taxa específica de degradação da SDZ, porém há uma região ótima para a irradiância e a concentração inicial do poluente, qual seja irradiância > 10 mW cm⁻² e [SDZ]₀ < 12,5 mg L⁻¹. Por sua vez, a análise estatística para a remoção de TOC indicou maior mineralização conforme se aumenta a irradiância e se diminui a concentração inicial de SDZ.

Os experimentos realizados com TiO₂/SBA-15 (30%) também apresentaram uma certa eficiência para a remoção de SDZ em 60 minutos; entre eles, o experimento 4 (12,5 mW cm⁻², 5 mg L⁻¹) apresentou a melhor remoção do poluente (40,7%) como de TOC (43,4%) em relação aos outros experimentos realizados com o mesmo material. Essa análise mostrou que o efeito mais significativo para a remoção de SDZ corresponde ao exibido pela concentração inicial do poluente, seguido da irradiância; quanto mais diluído o sistema, maior a taxa específica de degradação do poluente, sendo o ponto ótimo de degradação correspondente aos valores de irradiância igual a 12,5 10 mW cm⁻² e [SDZ]₀ < 5 mg L⁻¹. A análise estatística feita para a remoção de TOC mostrou maior mineralização quando se têm sistemas mais diluídos e irradiâncias maiores.

Quando se trabalha com sistemas mais diluídos, a remoção do poluente mostrou-se melhor para ambos os materiais, o que é um dado positivo, pois a concentração de sulfadiazina

encontrada em efluentes é da ordem de μ g L⁻¹ a poucos mg L⁻¹, sugerindo a possível aplicação do processo para tratamento de efluentes reais.

O TiO₂ P25 apresenta melhor resultado no que diz respeito à remoção do poluente. Com esse material, pode-se utilizar menor massa de catalisador, reduzindo a turbidez do sistema. Em certas condições, no entanto, os experimentos realizados com TiO₂/SBA-15 (30%) mostraram melhor remoção de TOC em comparação aos realizados com TiO₂ P25. Isso representa melhor mineralização do poluente, ou seja, sua conversão em dióxido de carbono e água, o que está associado à geração de matrizes tratadas de melhor qualidade.

O trabalho agregou conhecimentos em relação à degradação de sulfadiazina em meio aquoso utilizando diferentes materiais fotocatalíticos. O TiO₂/SBA-15 é um material ainda pouco estudado no que diz respeito a remoção de poluentes de interesse emergente. Ainda se faz necessária a investigação detalhada em relação aos intermediários formados e ao mecanismo de degradação no que diz respeito aos dois materiais fotocatalíticos utilizados, o que abre portas para estudos futuros.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMEK, E.; BARAN, W.; SOBCZAK, A. Effect of FeCl₃ on the photocatalytic processes initiated by UVa and vis light in the presence of TiO₂-P25. Applied Catalysis B: Environmental, v. 172–173, p. 136–144, 2015.

ARAUJO, K.; NEVES, M.; SÁ, M.; SILVA, L.; BRITO, N. Fármacos residuais: um problema de caráter ambiental. V Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica Maceió – Alagoas, n. 1, p. 1–8, 2010.

AVISAR, D.; LESTER, Y.; RONEN, D. Sulfamethoxazole contamination of a deep phreatic aquifer. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 14, p. 4278–4282, 2009.

BAI, Z.; YANG, Q.; WANG, J. Catalytic ozonation of sulfamethazine using Ce0.1Fe0.9OOH as catalyst: Mineralization and catalytic mechanisms. **Chemical Engineering Journal**, v. 300, p. 169–176, 2016.

BARAN, W.; ADAMEK, E.; SOBCZAK, A.; MAKOWSKI, A. Photocatalytic degradation of sulfa drugs with TiO₂, Fe salts and TiO₂/FeCl₃ in aquatic environment-Kinetics and degradation pathway. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, n. 3–4, p. 516–525, 2009.

BARAN, W.; SOCHACKA, J.; WARDAS, W. Toxicity and biodegradability of sulfonamides and products of their photocatalytic degradation in aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 65, n. 8, p. 1295–1299, 2006.

BATISTA, A. P. S.; PIRES, F. C. C.; TEIXEIRA, A. C. S. C. Photochemical degradation of sulfadiazine, sulfamerazine and sulfamethazine: Relevance of concentration and heterocyclic aromatic groups to degradation kinetics. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 286, p. 40–46, 2014.

BIELEN, A; ŠIMATOVIĆ, A.; KOSIĆ-VUKŠIĆ, J.; SENTA, I.; AHEL, M.; BABIĆ, S.; JURINA, T.; PLAZA, J. J. G.; MILAKOVIĆ, M.; UDIKOVIĆ-KOLIĆ, NIKOLINA. Negative environmental impacts of antibiotic-contaminated effluents from pharmaceutical industries. **Water Research**, v. 126, p. 79–87, 2017.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. Quimica Nova, v. 26, n. 4, p. 523–530, 2003.

BIOŠIĆ, M.; MITREVSKI, M.; BABIĆ, S. Environmental behavior of sulfadiazine, sulfamethazine, and their metabolites. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 10, p. 9802–9812, 2017.

BOGER, B.; TONIN, F. S.; ZAMORA, P. G. P.; WAGNER, R.; GOMES, E. C. Micropoluentes emergentes de origem farmacêutica em matrizes aquosas do Brasil : uma revisão sistemática. **Ciência e Natura**, v. 37, n. 3, p. 725–739, 2015.

BORIANI, E.; BENFENATI, E.; BADERNA, D.; THOMSEN, M. Application of ERICA index to evaluation of soil ecosystem health according to sustainability threshold for chemical impact. **Science of the Total Environment**, v. 443, p. 134–142, 2013.

BOUND, J. P.; VOULVOULIS, N. Pharmaceuticals in the aquatic environment - A comparison of risk assessment strategies. **Chemosphere**, v. 56, n. 11, p. 1143–1155, 2004.

CARVALHO, C. T. DE; MASCOLI JUNIOR, R.; AMÉRICO-PINHEIRO, J. H. P. O uso indiscriminado de antibióticos e os impactos nos ambientes aquáticos. **Fórum ambiental da alta paulista**, v. 12, n. 2, p. 123–131, 2016.

CASTRO, F. L.; SANTOS, J. G.; FERNANDES, G. J. T.; ARAUJO, A. S.; FERNADES J. R.V. J.; POLITI, M. J.; BROCHSZTAIN, S. Solid state fluorescence of a 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide derivative encapsulated in the pores of mesoporous silica MCM-41. **Microporous and mesoporous Materials**, v. 102, p. 258–264, 2007.

CHENG, H.; WANG, J.; ZHAO, Y.; HAN, X. Effect of phase composition, morphology, and specific surface area on the photocatalytic activity of TiO₂ nanomaterials. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 4, n. 87, p. 47031–47038, 2014.

CLEUVERS, M. Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. **Toxicology Letters**, v. 142, n. 3, p. 185–194, 2003.

COLAÇO, R.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; GOMES, E. C. Poluição por resíduos contendo compostos farmaceuticamente ativos: aspectos ambientais, geração a partir dos esgotos domésticos e a situação do Brasil. **Revista de Ciência Farmaceutica Básica e Aplicada**. v. 35, n. 4, p. 539–548, 2014.

CONCEIÇÃO, D. S.; GRAÇA, C. A.L.; FERREIRA, D. P.; FERRARIA, A. M.; FONSECA, I. M.; BOTELHO DO REGO, A. M.; TEIXEIRA, A. C.S.C.; VIEIRA, L. F. Photochemical insights of TiO_2 decorated mesoporous SBA-15 materials and their influence on the photodegradation of organic contaminants. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 253, p. 203–214, 2017.

COVINICH, L. G.; BENGOECHEA, D. I.; FENOGLIO, R. J.; AREA, M. C. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment in the Pulp and Paper Industry : A Review. **American Journal of Environmental Engineering** v. 4, n. 3, p. 56–70, 2014.

DAVIDIDOU, K.; MCRITCHIE, C.; ANTONOPOULOU, M.; KONSTANTINOU, I.; CHATZISYMEON, E. Photocatalytic degradation of saccharin under UV-LED and blacklight irradiation. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v. 93, n. 1, p. 269–276, 2018.

DIRANY, A.; AARON, S. E.; OTURAN, N.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A.; AARON, J. J. Study of the toxicity of sulfamethoxazole and its degradation products in water by a bioluminescence method during application of the electro-Fenton treatment. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 400, n. 2, p. 353–360, 2011.

DURIGAN, M. A. B.; VAZ, S. R.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de poluentes por processos Fenton e Foto-Fenton. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1381–1387, 2012.

FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; DE NONI JR, A.; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte II: substratos, processos de deposição e tratamento térmico. **Cerâmica**, v. 60, n. 353, p. 1–9, 2014.

FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. Aquatic Toxicology, v. 76, n. 2, p. 122–159, 2006.

FERNANDES, F. R. D.; SANTOS, A. G. D.; SOUZA, L. D.; DOS SANTOS, A. P. B. R. Síntese e caracterização do material mesoporoso SBA-15 obtido com diferentes condições de síntese. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 6, p. 1855-1864, 2016.

FERNÁNDEZ-CASTRO, P.; VALLEJO, M.; FRESNEDO, M. S. R.; ROMÁN, S.; ORTIZ, I. Insight on the fundamentals of advanced oxidation processes . Role and review of the determination methods of reactive oxygen species. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v. 90, p. 796–820, 2015.

FERREIRA, S. L. C.; SANTOS, H. C.; FERNANDES, M. S.;CARVALHO, M. S. Application of Doehlert matrix and factorial designs in optimization of experimental variables associated with preconcentration and determination of molybdenum in sea-water by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 17, n. 2, p. 115-120, 2002.

FOLMAR, L. C.; HEMMER, M.; HEMMER, R.; BOWMAN, C.; KROLL, K.; DENSLOW, N. D. Comparative estrogenicity of estradiol, ethynyl estradiol and diethylstilbestrol in an in vivo, male sheepshead minnow (*Cyprinodon variegatus*), vitellogenin bioassay. **Aquatic Toxicology**, v. 49, n. 1–2, p. 77–88, 2000.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 504–511, 2000.

FUJISHIMA A, HONDA K, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, **Nature**, 238, 37-38, 1972.

FUKAHORI, S.; FUJIWARA, T. Photocatalytic decomposition behavior and reaction pathway of sulfamethazine antibiotic using TiO₂. **Journal of Environmental Management**, v. 157, p. 103–110, 2015.

GAFFNEY, V.; CARDOSO, V.; BENOLIEL, M.J.; ALMEIDA, C. Contaminantes emergentes - fármacos : monitorização, avaliação do risco ambiental e do risco para a saúde humana. Águas e **Resíduos**, v. 4, p. 15–27, 2016.

GARCÍA-MUÑOZ, P.; PLIEGO, G.; ZAZO, J. A.; BAHAMONDE, A.; CASAS, J. A. Sulfonamides photoassisted oxidation treatments catalyzed by ilmenite. **Chemosphere**, v. 180, p. 523–530, 2017.

GAROMA, T.; UMAMAHESHWAR, S. K.; MUMPER, A. Removal of sulfadiazine, sulfamethizole, sulfamethoxazole, and sulfathiazole from aqueous solution by ozonation. **Chemosphere**, v. 79, n. 8, p. 814–820, 2010.

GIL, E. S.; MATHIAS, R. O. Classificação e riscos associados aos resíduos químico – farmacêuticos. **Revista Eletrônica de Farmácia**, v. 2, n. 2, p. 87–93, 2005.

GOEL, S. Antibiotics in the environment: A Review. **Emerging Micro-Pollutants in the Environment: Occurrence, Fate, and Distribution** v. 1198, Washington: American Chemical Society, 2015. Cap 2, p. 19–42.

GOTHWAL, R.; SHASHIDHAR, T. Antibiotic pollution in the environment: A Review. Clean - Soil, Air, Water, v. 43, n. 4, p. 479–489, 2015.

GUIMARÃES, D. O.; MOMESSO, L. DA S.; PUPO, M. T. Antibióticos: Importância terapêutica e perspectivas para a descoberta e desenvolvimento de novos agentes. **Quimica** Nova, v. 33, n. 3, p. 667–679, 2010.

GULLBERG, E.; CAO, S.; BERG, O. G.; ILBÄCK, C.; SANDEGREN, L.; HUGHES, D.; ANDERSSON, D. I. Selection of resistant bacteria at very low antibiotic concentrations. **PLoS Pathogens**, v. 7, n. 7, p. 1–10, 2011.

GUO, X.; FENG, C.; ZHANG, J.; TIAN, C.; LIU, J. Role of dams in the phase transfer of antibiotics in an urban river receiving wastewater treatment plant effluent. Science of the Total **Environment**, v. 607–608, p. 1173–1179, 2017.

HESPANHOL, I. Reúso potável direto e o desafio dos poluentes emergentes. **Revista USP**, v. 106, p. 79–94, 2015.

HOFFMANN, F.; CORNELIUS, MA.; MORELL, J.; FRÖBA, M. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 45, n. 20, p. 3216–3251, 2006.

HUANG, X.; FENG, Y.; HU, C.; XIAO, X.; YU, D.; ZOU, X. Mechanistic QSAR models for interpreting degradation rates of sulfonamides in UV-photocatalysis systems. **Chemosphere**, v. 138, p. 183–189, 2015.

JOHNSON, A. C.; DONNACHIE, R. L.; SUMPTER, J. P.; JÜRGENS, M. D.; MOECKEL, C.; PEREIRA, M. G. An alternative approach to risk rank chemicals on the threat they pose to the aquatic environment. **Science of the Total Environment**, v. 599–600, p. 1372–1381, 2017.

JUNG, W. Y.; BAEK, S. H., YANG, J. S.; LIM, K. LEE, M. S.; LEE, G. D.; PARK, S. S.; HONG, S. Synthesis of Ti-containing SBA-15 materials and studies on their photocatalytic decomposition of orange II. **Catalysis Today**, v. 131, n. 1–4, p. 437–443, 2008.

KHETAN, K. S.; COLLINS, J. T. Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment: A Challenge to Green Chemistry . **Chemical Reviews**, v. 107, p. 2319–2364, 2007.

KÜMMERER, K. Chemosphere Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part II. **Chemosphere**, v. 75, n. 4, p. 435–441, 2009a.

KÜMMERER, K. Chemosphere Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I. **Chemosphere**, v. 75, n. 4, p. 417–434, 2009b.

KYZAS, G. Z.; KOSTOGLOU, M. Green adsorbents for wastewaters: A critical review. Materials, n. 1, p. 333–364, 2014.

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

LASTRE-ACOSTA, A. M. L. **Processos de tratamentos não convencionais para degradação do antibiótico sulfadiazina em meio aquoso**. p.111. Tese de Doutorado - Universidade de São Paulo, 2016.

LASTRE-ACOSTA, A. M.; BARBERATO, B.; PARIZI, M. P. S.; TEIXEIRA, A. C. S. C. Direct and indirect photolysis of the antibiotic enoxacin : kinetics of oxidation by reactive photo-induced species and simulations. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 4337–4347, 2019.

LASTRE-ACOSTA, A. M.; CRUZ-GONZÁLEZ, G.; NUEVAS-PAZ, L.; JÁUREGUI-HAZA, U. J.; TEIXEIRA, A. C. S. C. Ultrasonic degradation of sulfadiazine in aqueous solutions. **Environmental science and pollution research international**, v. 22, n. 2, p. 918–925, 2015.

LI, G.; ZHAO, X. S. Characterization and photocatalytic properties of titanium-containing mesoporous SBA-15. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 10, p. 3569–3573, 2006.

LOCATELLI, M. A. F.; SODRÉ, F. F.; JARDIM, W. F. Determination of antibiotics in brazilian surface waters using liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 60, n. 3, p. 385–393, 2011.

LÓPEZ-MUÑOZ, M. J.; GRIEKEN, R. V.; AGUADO, J.; MARUGÁN, J. Role of the support on the activity of silica-supported TiO₂ photocatalysts: Structure of the TiO₂/SBA-15 photocatalysts. **Catalysis Today**, v. 101, n. 3–4 SPEC. ISS., p. 307–314, 2005.

MACHADO, K. C.; TADEU, M.; VIDAL, C.; PESCARA, I. C.; JARDIM, W. F.; FERNANDES, A. N.; SODRÉ, F. F.; ALMEIDA, F. V.; SANTANA, J. S.; CANELA, M. C.; NUNES, C.R. O.; BICHINHO, K. M.; SEVERO, F. J. R. A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. Science of the Total Environment, v. 572, p. 138–146, 2016.

MAESO, M. B.; FERNÁNDEZ, C. C.; MARTÍN, P. A. L. Determining the distribution of pharmaceutically active compounds (PhACs) in soils and sediments by pressurized hot water extraction (PHWE). **Chemosphere**, v. 185, p. 1001–1010, 2017.

MARQUES, F. C.; STUMBO, A. M.; CANELA, M. C. Estratégias e materiais utilizados em fotocatálise heterogênea para geração de hidrogênio através da fotólise da água. **Química Nova**, v. 40, n. 5, p. 561–571, 2017.

MARTY, J.; MOREIRA, J. C.; SIM, E. Contaminantes emergentes. Revista de Química Industrial, v. 733, p. 1–13, 2011.

MEHTA, A.; MISHRA, A.; SHARMA, M.; SINGH, S.; BASU, S. Effect of silica/titania ratio on enhanced photooxidation of industrial hazardous materials by microwave treated mesoporous SBA-15/TiO₂ nanocomposites. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 18, n. 7, 2016.

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

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Quimica Nova**, v. 21, n. 1, p. 69–72, 1998.

NOMURA, Y.; FUKAHORI, S.; FUKADA, H.; FUJIWARA, T. Removal behaviors of sulfamonomethoxine and its degradation intermediates in fresh aquaculture wastewater using zeolite/TiO₂composites. **Journal of Hazardous Materials**, v. 340, p. 427–434, 2017.

OPPENLÄNDER, T. Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. Photoassisted heterogeneous catalysis: the degradation of trichloroethylene in water. **Journal of catalysis**, v. 82, n. 2, p. 404-417, 1983.

QIAO, W. T.; ZHOU, G. W.; ZHANG, X.T.; LI, T.D. Preparation and photocatalytic activity of highly ordered mesoporous TiO₂–SBA-15. **Materials Science and Engineering:** C, v. 29, n. 4, p. 1498–1502, 2009.

REGITANO, J. B.; LEAL, R. M. P. Comportamento e impacto ambiental de antibióticos usados na produção animal Brasileira. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 34, n. 3, p. 601–616, 2010.

REIS FILHO, R. W.; DE ARAÚJO, J. C.; VIEIRA, E. M. Hormônios sexuais estrógenos: Contaminantes bioativos. **Quimica Nova**, v. 29, n. 4, p. 817–822, 2006.

RICHARDSON, M. L.; BOWRON, J. M. The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. **Journal of Pharmacy and Pharmacology**, v. 37, n. 1, p. 1–12, 1985.

RIVAS-ORTIZ, I.B.; CRUZ-GONZÁLEZ, G.; LASTRE-ACOSTA, A.M.; MANDUCA-ARTILES, M.; RAPADO-PANEQUE, M.; CHÁVEZ-ARDANZA, A.; TEIXEIRA, A.C.S.C.; JÁUREGUI-HAZA, U.J. Optimization of radiolytic degradation of sulfadiazine by combining Fenton and gamma irradiation processes. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, p. 2597–2607, 2017.

RODRIGUEZ-NARVAEZ, O. M.; PERALTA-HERNANDEZ, J. M.; GOONETILLEKE, A. B.; ERICK R. Treatment technologies for emerging contaminants in water : A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 361–380, 2017.

SÁGI, G.; CSAY, T.; SZABÓ, L.; PÁTZAY, G.; CSONKA, E.; TAKÁCS, E.; WOJNÁROVITS, L. Analytical approaches to the OH radical induced degradation of sulfonamide antibiotics in dilute aqueous solutions. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, v. 106, p. 52–60, 2015.

SAHU, D. R.; HONG, L. Y.; WANG, S. C.; HUANG, J. L. Microporous and Mesoporous Materials Synthesis , analysis and characterization of ordered mesoporous TiO 2 / SBA-15 matrix : Effect of calcination temperature. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 117, n. 3, p. 640–649, 2009.

SANDEGREN, L. Selection of antibiotic resistance at very low antibiotic concentrations. **Upsala Journal of Medical Sciences**, v. 119, n. 2, p. 103–107, 2014.

SARMAH, A. K.; MEYER, M. T.; BOXALL, A. B. A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. **Chemosphere**, v. 65, n. 5, p. 725–759, 2006.

SHARMA, M. V. P.; KUMARI, V. D.; SUBRAHMANYAM, M. TiO2 supported over SBA-15: An efficient photocatalyst for the pesticide degradation using solar light. **Chemosphere**, v. 73, n. 9, p. 1562–1569, 2008.

SHAYEGAN, Z.; LEE, C. S.; HAGHIGHAT, F. TiO₂ photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase – A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 2408–2439, 2018.

SILVA, C. G. A. DA; COLLINS, C. H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para estudos de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova**, v. 34, n. 4, p. 665–676, 2011.

SONG, Y.; TIAN, J.; GAO, S.; SHAO, P.; QI, J.; CUI, F. Photodegradation of sulfonamides by g-C₃N₄ under visible light irradiation: Effectiveness, mechanism and pathways. **Applied** Catalysis B: Environmental, v. 210, p. 88–96, 2017.

TEXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Princípais métodos de caracterização das porosidades de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808–818, 2001.

TORRES, H. T.; AMÉRICO, J. H. P.; FERREIRA, L. F. R.; NAZATO, C.; MARANHO, L. A.; VILCA, F. Z.; TORNISIELO; V. L. Fármacos no ambiente - Revisão. **Revista de estudos ambientais**, v. 14, n. 4, p. 67–75, 2012.

TRAN, N. H.; GIN, K. Y. H. Occurrence and removal of pharmaceuticals, hormones, personal care products, and endocrine disrupters in a full-scale water reclamation plant. **Science of the Total Environment**, v. 599–600, p. 1503–1516, 2017.

TZENG, T. W.; WANG, S. L.; CHEN, C. C.; TAN, C. C.; LIU, Y. T.; CHEN, T. Y.; TZOU, Y. M.; CHEN, C. C.; HUNG, J. T. Photolysis and photocatalytic decomposition of sulfamethazine antibiotics in an aqueous solution with TiO₂. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 6, p. 69301–69310, 2016.

VICENTE, D.; PÉREZ-TRALLERO, E. Tetraciclinas, sulfamidas y metronidazol. **Enfermedades Infecciosas y Microbiologia Clinica**, v. 28, n. 2, p. 122–130, 2010.

YANG, H.; LI, G.; AN, T.; GAO, Y.; FU, J. Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO₂: A case of sulfa drugs. **Catalysis Today**, v. 153, n. 3–4, p. 200–207, 2010.

YANG, J.; ZHANG, J.; ZHU, L.; CHEN, S.; ZHANG, Y.; TANG, Y.; ZHU, Y.; LI, Y. Synthesis of nano titania particles embedded in mesoporous SBA-15: Characterization and photocatalytic activity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 2, p. 952–958, 2006.

YANG, J.; LI, Z.; ZHU, H. Adsorption and photocatalytic degradation of sulfamethoxazole by a novel composite hydrogel with visible light irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 217, p. 603–614, 2017.

ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. **American Chemical Society**, v. 7863, n. 5, p. 6024–6036, 1998.

ZOPPI, R. A.; NUNES, S. P. Uso do Processo Sol-Gel na Obtenção de Materiais Híbridos Organo-Inorgânicos : Preparação , Caracterização e Aplicação em Eletrólitos de Estado Sólido . **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 27–36, 1997.

AEROXIDE° 🆃

Product information

AEROXIDE® TiO₂ P 25

Hydrophilic fumed titanium dioxide

Characteristic physico-chemical data

Properties and test methods	Unit	Value			
Specific surface area (BET)	m²/g	35 - 65			
pH value in 4% dispersion		3.5 - 4.5			
Loss on drying* 2 hours at 105 °C	%	≤1.5			
Tamped density*	g/I	100 - 180			
Titanium dioxide based on ignited material	%	≥99.50			
Al2 O3 content based on ignited material	%	≤0.300			
SiO ₂ content based on ignited material	%	≤0.200			
Fe2O3 content based on ignited material	%	≤0.010			
HCI content based on ignited material	%	≤0.300			
Sieve residue (by Mocker, 45µm) % ≤ 0.050					
* ex plant The data represents typical values (no product specification)					

Registrations (substance or product components) AEROXIDE* TIO2 P 25

CAS-No.	13463-67-7
REACH (Europe)	registered
TSCA (USA) DSL (Canada)	registered
ENCS (Japan) IECSC (China) KECI (Korea)	registered
AICS (Australia)	registered

AEROXIDE[•] TiO₂ P 25 is a fine-particulate, pure titanium dioxide (TiO₂) with high specific surface area and marked aggregate and agglomerate structure. Because of its high purity, high specific surface area, and unique combination of anatase and rutile crystal structure, the product is suitable for many catalytic and photocatalytic applications. Its structure also makes it suitable for use as an effective UV filter.

Applications and properties

Properties

- High specific surface area and high purity
- · Crystalline TiO2 with predominantly anatase structure
- Very good thermal and chemical stability
- Outstanding catalytic and photocatalytic efficiency
 Photoactive under UV-B radiation
- Heat-stabilizing effect in silicone elastomers through the influence of titanium dioxide on redox processes

Applications

- Raw material for catalyst substrates with high thermal and hydrothermal stability
- Efficient catalyst substrate with good thermal and hydrothermal stability
- Efficient photocatalyst for formulation of self-cleaning construction materials, such as concrete or mineral plasters
- Suitable for the construction of efficient dye-sensitized solar cells
- Efficient and overdyable heat stabilizer for silicone
- vulcanizates at process temperatures to more than 200 °C Improvement of the flammability protection of silicone vulcanizates
- Additive and raw material for ceramic and metal materials as bonding agent, sintering additive, or structural component
- Dry coating of cathode materials in Li-ion batteries to increase performance and life-time

Evonik Resource Efficiency GmbH | Product information AEROXIDE* TiO2P 25 | Jul 2019 Page 1/2

Packaging and storage

AEROXIDE* TiO2 P 25 is supplied in multiple layer 10 kg bags. We recommend to store the product in closed containers under dry conditions and to protect the material from volatile substances. AEROXIDE* TiO2 P 25 should be used within 2 years after production.

Safety and handling

A safety data sheet will be provided with your first delivery and with subsequent revisions. Additionally, the Product Safety Department of Evonik Resource Efficiency GmbH can be contacted via mail at sds-hu@evonik.com for specific questions. We recommend to read the safety data sheet carefully prior to use oft the product.

This information and any recommendations, technical or otherwise, are presented in good faith and believed to be correct as of the date prepared. Recipients of this information and recommendations must make their own determination as to its suitability for their purposes. In no event shall Evonik assume liability for damages or losses of any kind or nature that result from the use of or reliance upon this information and recommendations. EVONIK EXPRESSLY DISCLAIMS ANY REPRESENTATIONS AND WARRANTIES OF ANY KIND, WHETHER EXPRESS OR IMPLIED, AS TO THE ACCURACY, COMPLETENESS, NON-INFRINGEMENT, MERCHANTABILITY AND/OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE (EVEN IF EVONIK IS AWARE OF SUCH PURPOSE) WITH RESPECT TO ANY INFORMATION AND RECOMMENDATIONS PROVIDED. Reference to any trade names used by other companies is neither a recommendation nor an endorsement of the corresponding product, and does not imply that similar products could not be used. Evonik reserves the right to make any changes to the information and/or recommendations at any time, without prior or subsequent notice.

Customer Service

Europe / Middle-East/ Africa / Latin America Evonik Resource Efficiency GmbH Business Line Silica PB 010-A410 Rodenbacher Chaussee 4 63457 Hanau-Wolfgang Germany PHONE +49 6181 5912532 FAX +49 6181 59712532 aeroxil@evonik.com

Technical Service

www.aerosil.com

Europe / Middle-East/ Africa / Latin America Evonik Resource Efficiency GmbH Business Line Silica HPC 911-221 A Rodenbacher Chaussee 4 63457 Hanau-Wolfgang Germany PHONE +49 6181 59-3936 FAX +49 6181 59-4489 technical.service.aerosil@ evonik.com www.aerosil.com North America Evonik Corporation Business Line Silica 299 Jefferson Road Parsippany, NJ 07054-0677 USA PHO NE +1 800-233-8052 FAX +1 973-929-8502 aerosil@evonik.com www.aerosil.com

North America

Business Line Silica

2 Turner Place

evonik.com

www.aerosil.com

USA

Evonik Corporation

Pisca ta way, NJ 08855-0365

PHO NE +1 888 SILICAS

FAX +1 732 981-5275

technical.service.aerosil@

PHO NE +1 732 981-5000

Asia (excluding Japan) Evonik (SEA) Pte. Ltd.

Business Line Silica 3 International Business Park Nordic European Centre, #07-18 Singapore 609927 PHONE +65 6809-6877 FAX +65 6809-6677 a erosil@evonik.com www.aerosil.com

Asia (excluding Japan)

Chemicals (Shanghai) Co.,Ltd

Evonik Specialty

Business Line Silica

55 Chundong Road

Shanghai 201108

P.R. China

evonik.com

www.aerosil.com

Xinzhuang Industry Park

PHONE +86 21 6119-1151

FAX +86 21 6119-1075

technical.service.aerosil@

Japan

NIPPON AEROSIL CO., LTD. Marketing & Sales Division P.O. Box 7015 Shinjuku Monolifh 13F 3-1, Nishi-Shinjuku 2-chrome Shinjuku-ku, Tokyo 163-0913 Japan PHONE +81 3 3342 -1789 FAX +81 3 3342 -1761 Infonac@evonik.com www.aerosill.jp

Japan NIPPON AEROSIL CO., LTD.

Applied Technology Group 3 Mita-Cho Yokkaichi, Mie 510-0841 Japan PHONE +81 59 345-5270 FAX +81 59 346-4657 infonac@evonik.com www.aerosil.jp



ANEXO B – Espectro de emissão dos LEDs UVA



ANEXO C – Curva de calibração cromatográfica para SDZ