INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Utilização da fotodecomposição solar para remoção de oxitetraciclina de águas
contaminadas pela atividade pecuária**

IZABELA RODRIGUES CERQUEIRA LIMA AZEVEDO

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Nilce Ortiz**

**São Paulo
2020**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Utilização da fotodecomposição solar para remoção de oxitetraciclina de
águas contaminadas pela atividade pecuária**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

IZABELA RODRIGUES CERQUEIRA LIMA AZEVEDO

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Nilce Ortiz**

**São Paulo
2020**

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

RODRIGUES CERQUEIRA LIMA AZEVEDO, I. ***Utilização da fotodecomposição solar para remoção de oxitetraciclina de águas contaminadas pela atividade pecuária.*** 2020. 90 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Rodrigues Cerqueira Lima Azevedo, Izabela
Utilização da fotodecomposição solar para remoção de
oxitetraciclina de águas contaminadas pela atividade pecuária
/ Izabela Rodrigues Cerqueira Lima Azevedo; orientadora Nilce
Ortiz. -- São Paulo, 2020.
90 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2020.

1. Fotodecomposição solar. 2. Oxitetraciclina. 3. Dióxido
de titânio. 4. Biocarvão. I. Ortiz, Nilce, orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autora: Izabela Rodrigues Cerqueira Lima Azevedo

Título: Utilização da fotodecomposição solar para remoção de oxitetraciclina de águas contaminadas pela atividade pecuária

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

DATA: 17 /11/ 2020

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra.: Nilce Ortiz

Instituição: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Julgamento: Aprovada

Profa. Dra.: Juliana de Carvalho Izidoro

Instituição: Faculdade Oswaldo Cruz Julgamento: Aprovada

Prof. Dr.: Eduardo Dellosso Penteado

Instituição: Universidade Federal de São Paulo Julgamento: Aprovada

Dedico este trabalho aos meus pais pelo exemplo de caráter, persistência e por acreditarem em mim. Ao meu marido Francisco que sempre esteve ao meu lado nos momentos mais difíceis. À Dra. Nilce Ortiz por todo ensinamento e a todas as pessoas que me apoiaram ao longo desse período.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus e à Nossa Senhora Aparecida pela vida e por mais esta conquista.

Ao meu esposo Francisco pelo carinho, apoio, dedicação e acima de tudo pelo amor.

Aos meus pais Maria e Ricardo pela educação e ensinamentos que me proporcionaram a coragem de completar mais um projeto. À minha cachorrinha Shakira que considero como filha, às minhas irmãs, sobrinhos, familiares e amigos que me incentivaram, apoiaram e ajudaram.

À professora e amiga Dra. Nilce Ortiz pela orientação, dedicação, conhecimento e paciência ao longo deste trabalho e aos colegas de laboratório.

À banca examinadora pela disponibilidade em avaliar e contribuir com o meu trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares e ao Centro de Química e Meio Ambiente, em especial à Marília Guerino e à Marta Badan, pela amizade e companheirismo.

A todos os que me ajudaram de alguma forma neste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

*“Cada um de nós compõe a sua história,
Cada ser em si carrega o dom de ser
capaz
E ser feliz.”*

*(Trecho da música: Tocando em frente,
Almir Sater e Renato Teixeira, 1990)*

RESUMO

AZEVEDO, Izabela. R. C. L. **Utilização da fotodecomposição solar para remoção de oxitetraciclina de águas contaminadas pela atividade pecuária.** 2020. 90 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP.

Desde a sua descoberta em 1953, a oxitetraciclina tornou-se a base antibiótica mais amplamente utilizada e comercializada em áreas rurais devido ao seu alto poder de ação contra as infecções bacterianas que afetam os animais. Nas fazendas, após a metabolização, o antibiótico e seus metabólitos têm sido liberados nas excreções diretamente no solo ou nos recursos hídricos. Estes compostos representam contaminação e comprometimento da qualidade das águas superficiais e subterrâneas. A presença de antibióticos no ambiente tornou-se uma ameaça mundial devido à ocorrência de genes de resistência em bactérias patogênicas, vale lembrar que os métodos convencionais de tratamento de água não removem esses micropoluentes. O objetivo deste estudo foi desenvolver um processo de tratamento e decomposição do antibiótico oxitetraciclina empregando a fotodecomposição solar como fonte de energia renovável e abundante em muitas regiões brasileiras, além de poder ser utilizada em áreas rurais distantes. A otimização dos parâmetros de processo foi obtida por meio do emprego de soluções sintéticas do antibiótico preparadas em laboratório, na qual as concentrações utilizadas foram semelhantes às encontradas em literatura e diferentes proporções mássicas do semicondutor preparado a partir da hidrólise do isopropóxido de titânio e biocarvão. O TiO_2 sintetizado foi analisado por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios X (DRX) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS). As micrografias obtidas no MEV demonstraram que o biocarvão, adicionado durante a hidrólise do isopropóxido de titânio, foi eficiente ao reduzir os aglomerados de dióxido de titânio e promoveu uma melhor adsorção de superfície com o aumento dos poros. O EDS indicou que a amostra possui preponderância para o titânio e em menor proporção para o oxigênio e carbono. O difratograma da estrutura cristalina do TiO_2 preparado com adição do biocarvão indicou maior cristalinidade, conteúdo amorfo e

possivelmente o maior desenvolvimento da área superficial do TiO_2 . Os ensaios laboratoriais permitiram uma potencialização dos parâmetros de processo da fotodecomposição, do cálculo cinético e termodinâmico, difusão intrapartícula, além dos cálculos do modelo de Elovich, comprovação da teoria de Langmuir-Hinshelwood e das isotermas. Os resultados que apresentaram as maiores porcentagens de remoção da oxitetraciclina confirmaram que a cinética de pseudo-segunda ordem obteve a maior correspondência, apresentando os maiores valores do coeficiente de Pearson (R^2). Os modelos de isoterma avaliados foram os de Langmuir, Freundlich e de Redlich-Peterson, sendo que o modelo de Langmuir apresentou o maior R^2 . Os cálculos termodinâmicos permitiram identificar que as reações foram endotérmicas, espontâneas e apresentaram também a desordem do sistema. A quantidade ideal de TiO_2 microestruturado com biocarvão para o desenvolvimento da fotodecomposição foi de 0,6 g. Com base no trabalho realizado, conclui-se que é possível atingir remoções acima de 90% da oxitetraciclina com o tratamento de água estudado, tanto em condições laboratoriais quanto em área aberta com a utilização da radiação solar natural. O estudo comprova que a fotodecomposição solar é uma tecnologia de tratamento de água eficiente para a remoção do antibiótico com a vantagem de utilizar um recurso sustentável e renovável.

Palavras-chave: oxitetraciclina; antibióticos; fotodecomposição solar; TiO_2 ; biocarvão.

ABSTRACT

AZEVEDO, Izabela. R. C. L. **Use of solar photodecomposition to remove oxytetracycline from water contaminated by livestock.** 2020. 90 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP.

Since its discovery in 1953, oxytetracycline has become the most widely used and commercialized veterinary antibiotic in rural areas due to its high power of action against bacterial infections that affect animals. On farms, after metabolization, the antibiotic and its metabolites have been released as excreta directly into the soil or surface water resources. Such compound's presence compromises the water quality on surface resources and groundwater. The antibiotics presence in the environment have become a worldwide threat due to resistance genes in pathogenic bacteria. It is worth remembering that conventional water treatment methods do not remove these micropollutants. This study aimed to develop a water treatment process for the antibiotic oxytetracycline using solar photodecomposition as a renewable energy source, which is abundant and constant in many Brazilian regions. Moreover, it can possibly be applied in distant rural areas. The synthetic antibiotics solution prepared in the laboratory allowed the processes optimization; the chosen initial concentrations were equivalent to those found in the literature for contaminated effluents. The experiments also used different semiconductor mass proportions prepared from the titanium isopropoxide hydrolysis and biocarbon. The synthesized TiO_2 was analyzed by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometry (XRD), and energy dispersion spectroscopy (EDS). The micrography's obtained by SEM analyses showed a reduction of the agglomerate's presence with the biocarbon addition during the hydrolysis and promoted higher surface adsorption, increasing the pores' size. The EDS indicated that the sample has a preponderance for titanium and to a lesser extent for oxygen and carbon. The X-ray diffractogram of the crystalline structure of TiO_2 prepared with the addition of biocarbon confirms high crystallinity, amorphous content, and possibly the development of high TiO_2 surface area. Laboratory tests allowed the enhancement of photodecomposition process parameters and promoted the kinetic and thermodynamic calculation, intraparticle

diffusion, and allowed the Elovic Model calculations, confirm the Langmuir-Hinshelwood model and perform the isotherms. The higher removal percentages systems confirmed the pseudo-second order kinetics as the most corresponded kinetics indicated by the Pearson coefficient (R^2) values. The calculations of the isotherm models of Langmuir, Freundlich, and Redlich-Peterson, confirmed the correspondence with the Langmuir model with the highest R^2 . Thermodynamic calculations enable reaction identification as endothermic, spontaneous, and presented the system disorder. The ideal mass of TiO_2 with biocarbon for the photodecomposition development was 0.6 g. Based on these results, it is possible to achieve oxytetracycline removals above 90% with the studied water treatment, both in laboratory conditions and in open areas using natural solar radiation. The study proves the solar photodecomposition as an efficient treatment technology for antibiotics removal using a sustainable and renewable resource.

Key words: oxytetracycline; antibiotics; solar photodecomposition; TiO_2 ; biocarbon.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CEQMA	Centro de Química e Meio Ambiente
DRX	Difratometria de raios X
EDS	Espectroscopia por dispersão de energia
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
ETAR	Estação de água residuária
ETE	Estação de tratamento de esgoto
EUA	Estados Unidos da América
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
L-H	Langmuir – Hinshelwood
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
OMS	Organização Mundial de Saúde
OTC	Oxitetraciclina
POA	Processos oxidativos avançados
R²	Coefficiente de Pearson
TiO₂	Dióxido de titânio
TiO₂ BC	Dióxido de titânio microestruturado com biocarvão
USP	Universidade de São Paulo
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta – visível

LISTA DE SÍMBOLOS

mg.kg⁻¹	miligrama por kilo
µg.L⁻¹	micrograma por litro
km	quilômetro
kW	quilowatt
Wh.m⁻²	watt hora por metro quadrado
kg	quilograma
ml	mililitro
rpm	rotações por minuto
L	litro
nm	nanômetro
µm	micrômetro
mg.L⁻¹	miligrama por litro
g	grama
h	hora
min	minuto
cm	centímetro
g.L⁻¹	grama por litro
mg	miligrama
m	metro
K	Kelvin

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 - Rotas de contaminação do meio ambiente por fármacos de uso veterinário.	21
Figura 2 - Estrutura molecular da oxitetraciclina.	22
Figura 3 - Mapa de radiação solar do Brasil no plano horizontal.	24
Figura 4 - Fotos da fazenda em estudo.	30
Figura 5 - Mecanismo de excitação pela presença de radiação.	33
Figura 6 - Curva de calibração de padrões de oxitetraciclina.....	46
Figura 7 – TiO ₂ BC após secagem na estufa visto por meio do microscópio óptico do laboratório do CEQMA.	47
Figura 8 – Solução de oxitetraciclina no banho ultrassônico.	49
Figura 9 – Espectrofotômetro conectado ao computador do CEQMA.	50
Figura 10 - Processo de fotodecomposição realizado no laboratório.....	50
Figura 11A – Micrografia em baixo vácuo do TiO ₂ obtido por hidrólise, com magnificação original de 5000 vezes.....	51
Figura 11B – Micrografia em baixo vácuo do TiO ₂ com biocarvão, com magnificação original de 5000 vezes.	51
Figura 12 - Análise da amostra de TiO ₂ no EDS.....	52
Figura 13 - Análise da amostra de TiO ₂ contendo carvão no EDS.	53
Figura 14 - Três polimorfos do TiO ₂ e as estruturas cristalinas.....	54
Figura 15 – Difratoograma de raios X das amostras. Destaque na cor preta para amostra com biocarvão e em vermelho para a amostra de TiO ₂ pura.	54
Figura 16 – Ficha cristalográfica do TiO ₂ anatase e rutilo.....	55
Figura 17 - Cálculos cinéticos de pseudo-primeira ordem de fotodecomposição da oxitetraciclina.	63
Figura 18 – Cálculos cinéticos de pseudo-segunda ordem de fotodecomposição da oxitetraciclina.	63
Figura 19 – Modelo de difusão intrapartícula dos ensaios com a oxitetraciclina...64	64
Figura 20 – Cálculo de Elovich de fotodecomposição da oxitetraciclina.	64
Figura 21 – Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.....	65
Figura 22 - Curvas de decaimento para diferentes concentrações iniciais.	66
Figura 23 - Efeito L-H da massa de TiO ₂ e biocarvão.	67
Figura 24 - Efeito de temperatura na eficiência da decomposição.....	67

Figura 25 - Ensaios realizados com radiação natural nas dependências do CEQMA.....	72
Figura 26A - Ensaios realizados com radiação natural.....	73
Figura 26B - Destaque para as soluções em fotodecomposição.	73
Figura 27 – Efeito da iluminância na remoção da oxitetraciclina.....	74
Figura 28 – Índice ultravioleta da cidade de São Paulo no dia 25/09/2020.....	75
Figura 29 – Cinética de pseudo-segunda ordem.	76
Figura 30 - Instalação experimental de sistema de tratamento de efluentes por recirculação.....	77
Figura 31 - Representação esquemática do experimento de fotodecomposição - vista lateral.....	78
Figura 32 - Representação do sistema.	79

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1 - Publicações sobre a fotodegradação de antibióticos no Brasil	25
Tabela 2 - Estudos sobre o uso da fotocatalise para desinfecção e remoção de microrganismos e fármacos	34
Tabela 3 - Massa de semicondutor e as respectivas remoções obtidas.	56
Tabela 4 – Variação da concentração da oxitetraciclina e as respectivas remoções obtidas.	57
Tabela 5 – Materiais do reator e béquer empregados na fotodecomposição e as remoções obtidas.	57
Tabela 6 - Resultado dos ensaios utilizando o isopropóxido de titânio líquido com biocarvão.	58
Tabela 7 – Variação no pH e as remoções obtidas.	59
Tabela 8 – Variação da temperatura dos ensaios e as remoções obtidas.	59
Tabela 9 – Efeito da agitação e as remoções obtidas.	60
Tabela 10 – Efeito da radiação e as remoções obtidas.	60
Tabela 11 – Efeito do banho ultrassônico e as remoções obtidas.	61
Tabela 12 – Tempo de ensaio e as remoções obtidas.	61
Tabela 13 – Ensaios selecionados para a realização do estudo cinético.	62
Tabela 14 - Resultados da cinética e R^2 para os melhores ensaios.	62
Tabela 15 - Modelo cinético de decomposição de diferentes compostos utilizando o biocarvão.	66
Tabela 16 - Parâmetros das isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e R-P.	68
Tabela 17 – Dados publicados com parâmetros de Langmuir para a amoxicilina, ampicilina, cefalexina, ciprofloxacina e oxitetraciclina.	69
Tabela 18 – Dados publicados com parâmetros de Freundlich para a amoxicilina, ampicilina, cefalexina, ciprofloxacina e oxitetraciclina.	69
Tabela 19 – Parâmetros de R-P para o paracetamol, oxitetraciclina e tetraciclina.	70
Tabela 20 – Parâmetros termodinâmicos.	71
Tabela 21 – Diferentes concentrações de oxitetraciclina em ensaios realizados com radiação solar natural em dia nublado.	72

Tabela 22 – Avaliação da fotodecomposição solar da oxitetraciclina em ensaios realizados em área aberta e demais parâmetros analisados em dia ensolarado..	73
Tabela 23 – Categorias do índice ultravioleta.	75
Tabela 24 – Concentração da oxitetraciclina durante as coletas de amostras nos ensaios com radiação natural.	76

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	OBJETIVOS.....	28
3	PESQUISA DE CAMPO	29
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	32
4.1	Fotodecomposição	32
4.2	Fotocatalisador TiO₂	33
4.3	Fotodecomposição com ação desinfetante e decomposição de fármacos.....	33
4.4	Processo de síntese do TiO₂.....	36
4.5	Tratamento dos dados.....	37
4.6	Cálculo cinético.....	37
4.7	Decomposição Langmuir-Hinshelwood	40
4.8	Isotermas	41
4.9	Cálculo termodinâmico.....	44
5	MATERIAIS E MÉTODOS	45
5.1	Materiais e equipamentos: Centro de Química e Meio Ambiente	45
5.2	Equipamentos: Escola Politécnica	45
5.3	Curva de calibração da oxitetraciclina no espectrofotômetro UV-Visível.	46
5.4.	Síntese do dióxido de titânio com o biocarvão	47
5.5	Descrição dos ensaios	48
5.6	Caracterização do Material.....	51
5.6.1	Microscopia eletrônica de varredura	51
5.6.2	Espectroscopia de raios X por dispersão de energia	52
5.6.3	Difratometria de raios X.....	53
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
6.1	Quantidade de material semiconductor	56
6.2	Concentração da solução.....	57
6.3	Tipo de material utilizado	57
6.4	Ensaio exploratório.....	58
6.5	Efeito do pH	58
6.6	Efeito da temperatura	59
6.7	Efeito da agitação	60

6.8	Efeito da radiação artificial.....	60
6.9	Efeito do banho ultrassônico.....	60
6.10	Duração do ensaio	61
6.11	Resultados cinéticos	61
6.12	Resultados das isotermas de adsorção.....	68
6.13	Fotodecomposição com radiação solar natural.....	71
6.14	Fotodecomposição em campo.....	77
7	CONCLUSÕES.....	80
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	82

1 INTRODUÇÃO

Os antibióticos, descobertos nos anos 1920, ajudaram a salvar milhões de vidas, combatendo doenças bacteriológicas como a pneumonia, a tuberculose e a meningite. A definição clássica para a palavra antibiótico é o composto produzido por um microrganismo que erradica ou inibe o crescimento de outros microrganismos, tais como bactérias, fungos e protozoários (MARZO e BO, 1998).

No entanto, ao longo dos anos, as bactérias se modificaram e passaram a resistir a esses medicamentos. A Organização Mundial da Saúde (OMS) advertiu em muitas ocasiões que o número de antibióticos eficazes está diminuindo no mundo. Pesquisas recentes mostram que o número de vítimas relacionadas a micróbios resistentes está em ascensão (KLEVENS et al., 2007).

Os resultados apresentados no relatório da OMS confirmam a necessidade de tomar medidas urgentes, como a aplicação de políticas de prescrição, para reduzir o uso desnecessário desses fármacos, não apenas em humanos, mas também nos animais.

Os antibióticos podem ainda ser utilizados na produção animal, como promotores de crescimento. Em alguns países, 80% do consumo total destes antimicrobianos tem origem animal (OMS, 2017). A indústria pecuária brasileira é considerada hoje como uma das mais produtivas em todo o mundo, sendo uma das maiores exportadoras de carne bovina. Essa atividade pertence ao setor primário da economia e é uma das principais áreas de riqueza no país.

No Brasil são gerados 6,7 milhões de empregos pela indústria da carne e nos últimos 42 anos a produção de leite e carne bovina aumentou 4 vezes (EMBRAPA, 2020).

O Brasil é o terceiro maior usuário de antibióticos na produção animal, atrás apenas da China e Estados Unidos da América. Até 2030, é possível que o uso aumente em cerca de 50%, chegando próximo das 9 milhões de toneladas/ano, os EUA poderão continuar em segundo, com pouco mais de 10 milhões de toneladas/ano, mas estima-se que a China mais do que dobrará o uso atual, ultrapassando as 30 milhões de toneladas/ano (MEDEIROS, 2018).

A média mundial de uso de antibacteriano veterinário em bovinos é de 45 mg.kg⁻¹ por peso corporal, enquanto as aves usam, em média, 148 mg.kg⁻¹ e

suínos 172 mg.kg^{-1} por peso corporal. Essas médias incluem o uso terapêutico para tratar doenças e o uso dessas substâncias como promotores de crescimento (MEDEIROS, 2018).

A pecuária tem grande relevância nas exportações brasileiras, além de abastecer o mercado interno, disponibilizando alimentos como: carne, leite e ovos, base da dieta humana. Essa atividade está dividida em dois tipos, a pecuária de corte e de leite, desenvolvidas de duas formas, a pecuária intensiva e a extensiva.

A pecuária de corte tem o objetivo de fornecimento de proteína animal. Já a pecuária de leite é o nome dado à criação de gado com a finalidade de produção de leite. Na produção extensiva, os animais são criados soltos em grandes áreas, alimentam-se de pastagens e não recebem maiores cuidados, em contrapartida, na intensiva, os animais são manejados em pequenos recintos com dieta à base de rações balanceadas específicas para engorda ou leite.

As excreções animais são a maior fonte de contaminação indireta dos recursos de superfície por compostos fármacos, incluindo os antibióticos, uma vez que a água utilizada no tratamento dos animais segue para os cursos de água e o estrume é utilizado na fertilização dos solos agrícolas. Quando disperso no solo, os compostos administrados em excesso, os metabólitos e os que não foram metabolizados podem sofrer lixiviação, contaminando as águas de superfície, as águas profundas e os solos (DÍAZ-CRUZ et al., 2003).

O primeiro relato sobre contaminação de águas de superfície por antibióticos foi publicado na Inglaterra em 1982, quando Watts et al. detectaram tetraciclina e sulfonamidas em um rio em concentrações de $1 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ (SARMAH et al., 2006).

Diversos estudos demonstram que os métodos convencionais de tratamento de água não são eficientes para remover esses micropoluentes da água (LIU et al., 2015). Na Figura 1 podem ser observadas as vias de contaminação do meio ambiente por antibióticos de uso veterinário.

Figura 1 - Rotas de contaminação do meio ambiente por fármacos de uso veterinário.

Fonte: adaptado de HOMEM, 2011.

A pecuária depende de antibióticos para garantir a saúde do animal bem como o fornecimento de alimentos para a população. Ao avaliar quais são os medicamentos mais aplicados nessa atividade, verificou-se a utilização em larga escala da oxitetraciclina.

A oxitetraciclina é rapidamente absorvida e mantém alto nível na corrente sanguínea pelo período de 3 a 5 dias, além de ser altamente ativa contra muitos microrganismos (TERRAMICINA, 1978).

O antibiótico oxitetraciclina é indicado para o tratamento de anaplasmose, pneumonia, leptospirose, podridão do casco, difteria, metrite, mastite sistêmica, enterite bacteriana, actinobacilose, artrite infecciosa, feridas infecciosas, pericardite infecciosa, dermatofilose e ceratoconjuntivite infecciosa. Este medicamento auxilia também no controle e prevenção das infecções pós-

operatórias e pós-parto causadas por germes sensíveis à oxitetraciclina. Na Figura 2 observa-se a estrutura molecular da oxitetraciclina.

Figura 2 - Estrutura molecular da oxitetraciclina.

Fonte: ORTIZ et al., 2018.

A oxitetraciclina (OTC), desde que foi descoberta em 1953, se tornou a base antibiótica mais utilizada e comercializada na área rural por apresentar grande poder de ação frente às principais infecções bacterianas que acometem os animais. A OTC é produzida por microrganismos do gênero *Streptomyces* sp. via imersão ou fermentação no estado sólido (YANG et al., 2011).

Estima-se que grande parte dos antibióticos tetraciclínicos veterinários não é absorvida pelo organismo animal, sendo liberada de forma inalterada na urina e nas fezes, muitas vezes sendo descartada em recursos de água de superfície (PEREIRA et al., 2012). Mais de 70% da ingestão de oxitetraciclina é excretada pelas fezes para o meio ambiente devido à redução da eficiência de absorção corporal (JIN et al., 2016).

O aumento da resistência aos antibióticos é uma das principais causas de preocupação, uma vez que muitas águas residuais são recicladas e usadas na agricultura ou ainda para consumo humano (HUANG et al., 2001).

O relatório sobre resistências bacterianas, elaborado pelo governo britânico, revelou que em 2050 mais pessoas poderão morrer por infecções de superbactérias, já imunes aos antibióticos existentes, do que de câncer (8,2 milhões de mortes) ou ainda de acidentes de trânsito (1,2 milhão). Essa previsão se confirmada poderá ser atribuída ao uso indiscriminado e excessivo dos medicamentos tanto na medicina humana como na veterinária (VEJA, 2014).

O consumo e a presença de antibióticos vêm crescendo ao longo dos anos, e como consequência ocorre a piora na qualidade dos recursos hídricos de superfície. A falta de legislação sobre esse tema, estabelecendo limite de descarte e o aumento pela demanda de recursos hídricos, faz com que seja necessária a adoção de processos de tratamento das descargas de poluentes mais eficientes antes do lançamento nos cursos d'água.

Assim, diante da crescente preocupação com as questões referentes à qualidade das águas de superfície, torna-se imprescindível o desenvolvimento de tecnologias para o tratamento e remoção de fármacos de efluentes.

Os processos de fotocatalise por radiação solar provaram ser eficientes no tratamento de águas contaminadas com antibióticos (ZHONGYI et al., 2013). Ainda pouco explorado no Brasil, este importante processo de tratamento de água e efluentes promove a geração de radicais hidroxilas que quebram as ligações químicas das moléculas orgânicas até a completa mineralização. É de fundamental importância o desenvolvimento de técnicas eficientes, que sejam economicamente viáveis e capazes de atenuar os perigos destes contaminantes liberados no meio ambiente sem nenhum tratamento, principalmente em áreas remotas.

O princípio dos processos oxidativos avançados (POA) consiste na geração de radicais livres hidroxila ($\text{OH}^\cdot$), agentes altamente oxidantes, gerados em reações fotocatalisadas ou quimicamente catalisadas, capazes de mineralizar poluentes orgânicos a formas não tóxicas, como CO_2 e H_2O (SURI et al., 1993).

É possível aproveitar a radiação solar associada com um semicondutor para decompor e reduzir a concentração desses fármacos. Os POAs se tornam mais atraentes quando a radiação ultravioleta (UV) é usada, porque ocorre melhoria da eficiência de remoção em diferentes matrizes aquosas (MARCELINO et al., 2015).

O dióxido de titânio (TiO_2) é o catalisador mais comumente utilizado na fotocatalise heterogênea. As vantagens em se utilizar reações heterogêneas são: amplo espectro de compostos orgânicos que podem ser mineralizados, possibilidade da não utilização de receptores adicionais de elétrons tal como: H_2O_2 , possibilidade de reuso do fotocatalisador e possibilidade de uso da radiação solar como fonte de luz para ativar o catalisador (SURI et al., 1993).

No Brasil, a utilização da fotocatalise heterogênea com irradiação solar é plenamente justificada, pois seu território está localizado em uma faixa privilegiada em relação à disponibilidade de energia solar, o que viabiliza o processo com a vantagem de utilizar um recurso sustentável e renovável (LUIZ, 1985).

A energia solar tem alto potencial para atender às demandas de tratamento de águas residuais por meio dos processos oxidativos avançados e as perspectivas são mais atraentes para países com elevadas taxas de insolação. A média anual de irradiação global apresenta uma boa uniformidade no Brasil, com médias relativamente altas em todo o território. A Figura 3 apresenta o mapa de radiação solar do Brasil publicado no Atlas Brasileiro de Energia Solar.

Figura 3 - Mapa de radiação solar do Brasil no plano horizontal.

Fonte: Atlas Brasileiro de Energia Solar, 2017.

A resolução espacial dos dados utilizados para gerar o mapa foi de 1 km x 1 km. As cores do mapa definem a radiação solar média diária anual. A tonalidade mais intensa indica que em uma localidade, como em parte do Estado de Minas Gerais, a radiação média diária anual é de 5,0 kWh.m⁻², havendo ainda locais onde podemos encontrar a média diária de 5,8 kWh.m⁻², um dos valores mais altos da escala, principalmente nos estados do Nordeste.

Os valores de irradiação solar global incidente em qualquer região do território brasileiro (1.500-2.500 Wh.m⁻²) são superiores aos da maioria dos países europeus, como Alemanha (900-1.250 Wh.m⁻²), França (900-1.650 Wh.m⁻²) e Espanha (1.200-1.850 Wh.m⁻²), locais onde projetos de aproveitamentos solares são amplamente disseminados (PEREIRA et al., 2006).

A Tabela 1 apresenta as condições e resultados de alguns artigos publicados que empregam a luz solar no processo de decomposição de antibióticos. Estes estudos de remoção/degradação realizados têm empregado metodologias de oxidação avançadas, como o processo de Fenton, foto-Fenton, fotocatalise heterogênea e ozonólise (HOMEM, 2011).

Tabela 1 - Publicações sobre a fotodegradação de antibióticos no Brasil. (continua)

Autor/ Antibiótico	Matriz	Tratamento	Parâmetros	Resultados
TROVÓ et al., 2018/ Amoxicilina	Efluente de ETAR - Estação de Água Residuária	Foto-Fenton	Luz UV e radiação solar, 1,0-2,0 mM H ₂ O ₂ 0,20 mM oxalato de ferro. pH = 2,5	A H ₂ O ₂ conduz a um aumento de eficiência. Degradação total após 10 min de irradiação.
KLAUSON et al., 2010/ Amoxicilina	Água destilada	Fotocatalise heterogênea	Luz UV e radiação solar, 0,1-0,7 g.L ⁻¹ TiO ₂ ou TiO ₂ dopado com C. pH = 3-9	A degradação com a radiação solar é cerca de 3 vezes mais rápida do que a que ocorre sob radiação artificial. Degradação máxima foi obtida a pH neutro e com TiO ₂ dopado com 37% de C (85% remoção).

Autor/ Antibiótico	Matriz	Tratamento	Parâmetros	Resultados
BAUTITZ e NOGUEIRA, 2007/ Tetraciclina	Efluente de ETAR, água de rio e água deionizada	Foto-Fenton	Luz UV e luz solar (15W) 1-10 mM H ₂ O ₂ 0,20 mM de oxalato férico ou Fe(NO ₃) ₃ . pH = 2,5	A luz artificial ou radiação solar conduziu a resultados semelhantes (degradação total após 1 min). O processo com luz artificial foi favorecido pelo uso de Fe(NO ₃) ₃ , enquanto o que utilizou luz solar pelo oxalato férrico.
REYES et al., 2006/ Tetraciclina	Água deionizada	Fotocatálise heterogênea	UV e luz solar Catalisador: TiO ₂ 0,5-1 g.L ⁻¹	A degradação e mineralização foi influenciado pela fonte de radiação com 0,5 g.L ⁻¹ TiO ₂ e após 120 min com UV. 100% degradação, 90% mineralização; luz solar simulada: 100% degradação, 70% mineralização; UV 365 nm: 50% degradação, 10% mineralização.

Fonte: adaptado de HOMEM, 2011.

É comum encontrar em literatura processos com elevadas porcentagens de degradação, mas que utilizam outros componentes aditivos além do TiO₂, como o peróxido de hidrogênio ou ainda o óxido de zinco. No entanto, deve ser considerado também o impacto ambiental da produção destes compostos com elevados valores de pegada ecológica na fabricação.

Neste trabalho preferiu-se adotar o TiO₂ microestruturado com biocarvão e otimizar os valores de área superficial e volume de poros obtidos, aliados à radiação solar natural e abundante.

O biocarvão adicionado durante a hidrólise de isopropóxido de titânio, demonstra ser eficiente na promoção de aumento de área superficial e volume de poros ao reduzir os aglomerados de dióxido de titânio. No passado, alguns resultados publicados indicaram que a mistura física do carvão ativado sólido com partículas de TiO₂ em suspensões aquosas promove um forte efeito sinérgico,

melhorando a reação de fotodecomposição de muitos poluentes (MURANAKA, 2010).

A expressão TiO_2 BC será utilizada no decorrer do trabalho, para representar o dióxido de titânio microestruturado com o biocarvão.

Todo o trabalho foi baseado em literatura e aplicado em ensaios laboratoriais, primeiramente com o preparo do semicondutor, seguido por sua caracterização e realização de ensaios de fotodecomposição para otimização dos parâmetros de processo.

2 OBJETIVOS

Os fármacos utilizados na medicina humana e veterinária têm sido detectados em diversas matrizes ambientais (águas superficiais, efluentes, lençóis freáticos, solos e sedimentos). A presença de antibióticos no meio ambiente pode promover o aumento de resistências das bactérias, reduzindo a eficiência no tratamento de algumas doenças. Deste modo, o problema ultrapassa a questão ambiental, tornando-se um problema também de saúde pública.

O objetivo geral desse estudo é sintetizar o dióxido de titânio - TiO_2 microestruturado com o biocarvão, a partir da hidrólise do isopropóxido de titânio em meio ácido, para ser empregado na fotodecomposição solar do antibiótico veterinário oxitetraciclina, por fotocatalise heterogênea, utilizando soluções sintéticas preparadas em laboratório.

Este trabalho possui os seguintes objetivos específicos:

1. Realizar uma pesquisa de campo em uma fazenda de produção de leite em Minas Gerais, promovendo a coleta de dados para o desenvolvimento do projeto de experimentos, como: tipo e quantidade de antibióticos utilizados e qual é o direcionamento dos resíduos e efluentes gerados na atividade pecuária.
2. Estudar e otimizar a síntese do TiO_2 BC a partir da hidrólise do isopropóxido de titânio com o biocarvão como aditivo.
3. Estudar a fotodecomposição solar do antibiótico veterinário oxitetraciclina.
4. Caracterizar a amostra de TiO_2 BC sintetizada utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV), por difratometria de raios X (DRX) para determinar as fases cristalinas em que o material se encontra e caracterizar quimicamente por espectroscopia por energia dispersiva (EDS).
5. Realizar os cálculos de parâmetros cinéticos, isoterma e termodinâmicos da reação de fotodecomposição solar da oxitetraciclina.
6. Desenvolver e promover o uso da energia solar no tratamento de efluentes da atividade pecuária, por ser uma fonte de energia renovável e abundante em muitas regiões brasileiras, além de poder ser utilizada em áreas rurais remotas.

3 PESQUISA DE CAMPO

Uma fazenda de produção de leite, localizada na cidade de Santa Bárbara - Minas Gerais foi analisada para esta pesquisa. Foram realizadas visitas de campo para a coleta de dados, como por exemplo, tipo e quantidade de antibióticos veterinários utilizados, em quais situações são ministrados e como é realizada a disposição dos efluentes e resíduos gerados na pecuária. As fotos do local podem ser observadas na Figura 4.

A fazenda em estudo possui 160 vacas, incluindo os bezerros, sendo das raças Gir e Girolanda. A produção de leite é de 490 litros/dia sendo distribuída por todo o estado de Minas Gerais.

As vacas são criadas de maneira intensiva e se alimentam de ração industrializada e silagem de milho produzida na própria fazenda; os efluentes gerados no curral são direcionados para um tanque de armazenamento, sendo em seguida levados por um caminhão tanque e despejados na capineira e na plantação de milho, sem nenhum tipo de tratamento prévio. Todo o esterco gerado no curral é reutilizado nas plantações de milho, que depois servem de alimento para o gado.

Figura 4 - Fotos da fazenda em estudo.

<p>Vaca da raça Gir.</p>	<p>Curral.</p>

<p>Vacas das raças Gir e Girolanda.</p>	<p>Curral.</p>

<p>Local onde as vacas são ordenhadas.</p>	<p>Esterco gerado em cada baia.</p>
<p>Tanque que armazena os efluentes para serem utilizados na plantação de milho.</p>	<p>Plantação de milho para alimentação do gado.</p>

Fonte: autora da dissertação.

A principal doença que atinge o gado é a mastite (inflamação das glândulas mamárias) e o antibiótico utilizado no tratamento veterinário tem como princípio ativo a oxitetraciclina.

Uma vaca adulta pesa aproximadamente 500 a 600 kg e conforme recomendação da bula do antibiótico ministrado na fazenda, a cada 10 kg do animal aplica-se 1 ml do medicamento. Dessa forma, para iniciar o tratamento utiliza-se um frasco de 50 ml.

O animal doente recebe uma dose do antibiótico, e caso não haja melhora no período de 3 a 5 dias, uma nova dose é aplicada. Os animais que se encontram em tratamento ficam isolados dos demais e o medicamento é utilizado apenas em caso de doenças, não sendo utilizado para promover o crescimento.

O abate dos animais tratados deve ser realizado 28 dias após a última aplicação. O leite dos animais em tratamento e nos 5 dias seguintes, não deve ser usado para consumo humano.

Dados confiáveis sobre o consumo de antibióticos na pecuária são essenciais para ajudar os países a aumentar a conscientização sobre o uso apropriado de antimicrobianos, informar a necessidade de mudanças políticas e regulatórias para aperfeiçoar o seu uso e controlar a aquisição e fornecimento de medicamentos, também de uso veterinário.

Além do antibiótico consumido e excretado pelo animal, elevadas concentrações de fármacos são também transferidas ao solo pela aplicação de esterco na lavoura e da mesma forma pode favorecer a seleção natural de populações de microrganismos resistentes mesmo em regiões rurais mais remotas.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Fotodecomposição

A fotodecomposição solar consiste em um método utilizado para tratamento e decomposição de poluentes orgânicos e envolve a produção dos radicais HO^* e O_2^* na maioria dos casos fotocatalíticos heterogêneos, pois o HO^* é considerado como o oxidante principal. O processo de fotodecomposição utiliza o TiO_2 como catalisador, gerando o radical hidroxila por muitas reações. No entanto, o mais comumente encontrado na literatura são as equações resumidas 1 e 2 (ORTIZ et al., 2018):

O catalisador recebe a radiação luminosa, o elétron se desloca formando uma lacuna na superfície do catalisador, a lacuna interage com a água da solução formando o radical hidroxila e o cátion H^+ e a hidroxila quebra os radicais dos antibióticos.

Os semicondutores possuem duas regiões energéticas: a região de energia mais baixa é a banda de valência (BV), onde os elétrons estão estáveis e a região de energia mais alta, a banda de condução (BC), onde os elétrons são livres para se moverem pelo cristal, produzindo condutividade elétrica similar aos metais. Entre essas duas regiões existe a zona de “gap”. A energia de “gap” é a energia mínima para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda de menor energia para outra de maior energia. A irradiação de um fotocatalisador absorve energia do fóton maior ou igual à energia do “gap” do semicondutor para provocar a transição eletrônica, Figura 5. Dessa forma, sob irradiação, um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução formando sítios oxidantes e redutores que catalisam reações químicas, oxidando compostos orgânicos até a completa decomposição em CO_2 e H_2O , e reduzindo metais dissolvidos ou outras espécies presentes (ZIOILLI e JARDIM, 1998).

Figura 5 - Mecanismo de excitação pela presença de radiação.

Fonte: adaptado de ZIOLLI e JARDIM, 1998.

4.2 Fotocatalisador TiO₂

Um fotocatalisador eficiente deve apresentar elevada área superficial, elevado volume de poros e distribuição uniforme de tamanho de partícula (GÁLVEZ et al., 2001). O dióxido de titânio é o catalisador mais utilizado na fotocatalise heterogênea por reunir as seguintes características: natureza não tóxica, elevada disponibilidade no mercado, insolubilidade em água, fotoestabilidade, estabilidade química em ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização sobre sólidos e de ativação pela luz solar (NOGUEIRA et al., 1997).

Nos últimos anos, a atividade fotocatalítica do TiO₂ tem-se tornado cada vez mais atrativa industrialmente, quando comparada com as técnicas tradicionais usadas para o tratamento de águas e para a despoluição do ar (FELTRIN et al., 2013).

De acordo com as estruturas cristalinas, o TiO₂ pode se apresentar na forma anatase, rutilo ou broquita. A obtenção de uma ou outra forma é função do pré-tratamento, preparação do TiO₂, secagem e calcinação (ZIOLLI e JARDIM, 1998). Outra característica favorável da utilização do dióxido de titânio como fotocatalisador, é a abundância das jazidas. No Brasil são encontrados os depósitos mais ricos de anatase natural (CANDAL et al., 2001).

4.3 Fotodecomposição com ação desinfetante e decomposição de fármacos

A literatura registra vários estudos sobre a ação desinfetante, antimicrobiana e decomposição de fármacos em processo fotocatalítico com

dióxido de titânio, em diferentes meios (água superficial, água de abastecimento, esgoto sanitário, ar, culturas puras, entre outros). Sem dúvida, bactéria *Escherichia coli* tem sido o microrganismo modelo mais estudado nos processos de desinfecção (IRELAND et al., 1993; BEKBÖLET e ARAZ, 1996; LI et al., 1996, ZHANG, 1996; CORDEIRO et al., 2004). Mas outros microrganismos também já foram investigados, tais como: coliformes totais (WATTS et al., 1995; LI et al., 1996; MELIÁN et al., 2000), coliformes fecais (WATTS et al., 1995) a bactéria *Clostridium perfringens* (GUIMARÃES e BARRETO, 2003), *Streptococcus faecalis* (MELIÁN et al., 2000) e fármacos (HUANG et al., 2001; DÍAZ CRUZ et al., 2003; YANG, 2011; HOMEM, 2011; RHEINHEIMER, 2016; MOREIRA et al., 2019; ENIOLA et al., 2019; COSTA, 2019; ORTIZ et al., 2018 e 2020). A Tabela 2 apresenta os principais estudos realizados utilizando a fotodecomposição para desinfecção de microrganismos e remoção de fármacos.

Tabela 2 - Estudos sobre o uso da fotocatalise para desinfecção e remoção de microrganismos e fármacos. (continua)

Autor	Ano	Estudo
IRELAND et al.	1993	Demonstraram a viabilidade de aplicação da fotocatalise com TiO ₂ para desinfecção de água. Foi avaliada a inativação de culturas de <i>Escherichia coli</i> e de coliformes totais em água superficial.
ZHANG et al.	1994	Verificaram em um experimento simples o poder de inativação do TiO ₂ em suspensão irradiado sob luz solar. Eles conseguiram inativar mais de 99% das culturas puras de <i>Escherichia coli</i> com uma exposição de 23 minutos. A inativação foi atribuída à geração de radicais hidroxila, os quais atacaram as células.
WATTS et al.	1995	Investigaram a fotocatalise heterogênea com TiO ₂ para eliminação de bactérias coliformes e vírus em efluentes de esgoto sanitário usando a luz solar ou luz artificial. Os resultados da pesquisa indicaram que o método é eficiente para a inativação desses

		microrganismos, todavia não tão prático quanto à cloração ou ozonização, devido ao longo tempo de contato necessário. Entretanto, ressaltaram a possibilidade do uso em regiões nas quais longos tempos de retenção são aceitos e a energia solar é abundante, por exemplo, em áreas com clima árido.
LI et al.	1996	Pesquisaram a aplicação do processo na desinfecção de efluentes secundários de estação de tratamento de esgoto sanitário com lodo ativado. Foi verificado o decaimento de <i>Escherichia coli</i> de 3.500 para 59 organismos por 100 ml, após tempo de contato de 60 minutos com suspensão de TiO_2 (200 mg.L^{-1}) e tendo como fonte de radiação luz artificial.
MELIÁN et al.	2000	Realizaram experimentos de desinfecção com o sobrenadante de esgoto sanitário após sedimentação e demonstraram que a total inativação fotocatalítica de coliformes totais e <i>Streptococcus faecalis</i> é possível tanto com luz solar quanto artificial.
GUIMARÃES e BARRETO	2003	Realizaram estudo sobre inativação de <i>Clostridium perfringens</i> e colifagos em água, utilizando radiação UV e TiO_2/UV . Os colifagos foram totalmente inativados em apenas 89 segundos de exposição ao processo fotocatalítico quando a água não apresentava cor nem turbidez. Com relação ao <i>Clostridium perfringens</i> , a eficiência variou de 98 a 99,9%, após tempo de irradiação de 159 segundos. O processo combinado TiO_2/UV apresentou melhores resultados.
ORTIZ et al.	2018	Estudaram o processo de fotodecomposição solar com TiO_2 seguido de adsorção de biocarvão que resultou em 94% de remoção de amoxicilina.

MOREIRA et al.	2019	Avaliaram o potencial de degradação do fármaco sertralina por meio de processos de fotocatalise, com a combinação de energia ultravioleta e diferentes semicondutores, atingindo remoções acima de 80%.
----------------	------	---

Fonte: adaptado de FERREIRA, 2005.

O dióxido de titânio além de ser amplamente utilizado como semicondutor nas reações de fotodecomposição de antibióticos, também apresenta ótimos resultados de remoção de microrganismos em processos de desinfecção. Essa propriedade do TiO_2 pode ser desenvolvida e explorada futuramente.

4.4 Processo de síntese do TiO_2

O método de síntese mais utilizado para a formação de TiO_2 é o sol-gel no qual o isopropóxido de titânio é hidrolisado em meio ácido e a suspensão formada é agitada por algumas horas com o aditivo escolhido. A suspensão final é então transformada em gel (BAGHERI et al., 2014).

O projeto de pesquisa confirma e promove o biocarvão como um aditivo para melhorar a área de superfície do TiO_2 , sintetizado a partir do processo sol-gel, como uma ferramenta para preparar e obter TiO_2 com melhores propriedades para ser aplicado em processos de fotodecomposição solar (HOFFMANN, 1995).

O biocarvão é um composto de carbono orgânico obtido por pirólise de biomassa vegetal a elevadas temperaturas e em ambiente de baixo oxigênio, sendo em seguida micronizado. Este material possui excelentes propriedades adsorventes e é frequentemente usado para remover vários poluentes, incluindo corantes, pesticidas, compostos orgânicos e metais pesados de soluções aquosas.

Além da otimização dos parâmetros do processo de fotodecomposição foi realizado estudo cinético, das isotermas e termodinâmico.

4.5 Tratamento dos dados

Os dados foram obtidos utilizando o Origin®, software gráfico de tratamento matemático de dados amplamente empregado nas áreas de Química e Física, seja na indústria ou nos laboratórios acadêmicos.

Neste trabalho, o Origin foi utilizado na confecção dos gráficos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, intrapartícula, Elovich, L-H, para as isotermas e parâmetros termodinâmicos. Por meio dos gráficos, foi possível obter as equações de reta, os valores das constantes de velocidade cinética bem como os valores do coeficiente de Pearson (R^2), para avaliar qual modelo tem mais aderência aos resultados experimentais.

Os parâmetros termodinâmicos foram obtidos por meio dos ensaios onde houve variação de temperatura entre 40 e 50 °C. As isotermas foram calculadas para os ensaios de temperatura constante e variação da concentração. Por fim, o cálculo cinético foi realizado para os ensaios com maior porcentagem de remoção.

4.6 Cálculo cinético

As reações catalíticas heterogêneas envolvem vários processos de transporte físico que podem influenciar na velocidade global da reação. Os passos de um processo fotocatalítico acontecem seguindo as determinadas etapas (VAZZOLER, 2019):

- a) difusão dos reagentes em uma camada limite ou filme adjacente à superfície do catalisador;
- b) difusão dos reagentes no interior dos poros do catalisador até o sítio ativo (difusão intrapartícula);
- c) adsorção dos reagentes na superfície do catalisador;
- d) reação em superfície em sítios ativos específicos, seguido de dessorção;
- e) difusão dos produtos por meio dos poros para a superfície externa (difusão intrapartícula);
- f) Difusão dos produtos pela camada limite exterior até o fluido sair da região do catalisador.

A cinética química efetiva da transformação e quebra das moléculas ocorre entre as etapas c e d, porém as outras também podem influenciar no

processo. Em geral, a etapa mais demorada é a que limita a reação, então é dessa etapa que se traçará o perfil reacional.

A reação química, o controle de difusão e a transferência de massa são alguns dos aspectos que elucidam o mecanismo da adsorção e fotodecomposição, os quais podem ser avaliados por modelos cinéticos, sendo os de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula e Elovich os modelos comumente utilizados.

Os modelos de Elovich, pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem são classificados como modelos de cinética de reação, onde o processo é enunciado como uma expressão de velocidade de reação e o modelo de difusão intrapartícula como modelo de difusão de íons e moléculas no meio reacionário (RUSSO et al., 2015).

O estudo cinético do processo de decomposição tem como finalidade determinar a velocidade das reações químicas envolvidas bem como os fatores que a influenciam. Este estudo envolve as equações: pseudo-primeira ordem (equação 3), pseudo-segunda ordem (equação 4) e intrapartícula (equação 5), para a determinação das velocidades de decomposição dos antibióticos, o desenvolvimento de modelagem cinética e o cálculo da variação da concentração do antibiótico pelo tempo de reação (RAY et al., 2017).

Pseudo-primeira ordem:

$$\log(qe - qt) = \log(qe) - \left(\frac{K_1}{2,303} \right) t \quad (3)$$

Onde:

K_1 (min^{-1}) é a taxa de pseudo-primeira ordem;

q_e (mg.g^{-1}) refere-se a massa decomposta experimental em equilíbrio t , ou seja, é a variação entre a maior e a menor concentração, dividida pela massa do catalisador, multiplicado pelo volume da solução;

q_t (mg.g^{-1}) é a maior variação da concentração e a concentração no instante t , dividido pela massa do catalisador multiplicado pelo volume da solução. Por regressão linear é possível encontrar o valor de K_1 , igualando ao coeficiente angular calculado na regressão.

A construção dos gráficos dos valores calculados $\log (q_e - q_t)$ para o tempo (t) permitiram a obtenção da equação de reta e o cálculo de K_1 usou os valores de inclinação da reta.

O cálculo da pseudo-primeira ordem representa um logaritmo das espécies reagentes pelo tempo de reação; K_1 maiores indicam consumo rápido de reagentes e tempo pequeno para término da reação.

Normalmente, os resultados experimentais de fotodecomposição indicam menor correlação com pseudo-primeira. Por outro lado, muitos estudos apresentam melhor correspondência com pseudo-segunda ordem.

Pseudo-segunda ordem:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2} + \left(\frac{1}{qe} \right) t \quad (4)$$

Onde:

K_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) é a taxa de adsorção cinética. A plotagem dos valores calculados de t / qt para cada tempo em minutos fornece dados sobre a capacidade de adsorção q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) e a adsorção integrada taxa K_2 pode ser calculada igualando o coeficiente linear ao inverso de K_2 .

Os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem assumem que a adsorção é uma pseudo reação química, ou seja, um dos reagentes tem sua concentração constante, no caso da fotodecomposição é o catalisador. A adsorção na superfície do catalisador seria então um determinante na velocidade da reação com perfil de pseudo-segunda ordem (MORAIS, 2007).

Caso os modelos acima não forneçam um mecanismo definitivo, o modelo de difusão intrapartícula proposto por Weber e Morris pode ser avaliado, nesse caso a difusão interna dos poros seria um determinante na taxa da reação (SPINELLI, 2005).

Equação intrapartícula:

$$qt = K_{id} t^{1/2} \quad (5)$$

Onde:

K_{id} ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$) é a taxa de adsorção cinética.

Os gráficos obtidos com os valores calculados de q_t e $t^{1/2}$ permitiram a obtenção da equação de reta e os valores de inclinação da reta são empregados no cálculo de K_{id} .

O modelo de Elovich é largamente aplicado no processo de quimissorção heterogênea de gases-sólidos (INYANG et al., 2016).

Esse modelo considera que o processo de adsorção ocorre em duas etapas distintas, na primeira uma reação rápida do adsorvato com os sítios superficiais do material adsorvente e a segunda, de difusão lenta e externa nos microporos (CÁCERES et al., 2010). O modelo tem o objetivo de determinar o grau de heterogeneidade da superfície do catalisador, ou seja, se constatar que nem todos os sítios ativos possuem a mesma energia (equação 6).

Equação do modelo de Elovich:

$$qt = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (6)$$

Onde:

q_t (mg g^{-1}) é a quantidade de adsorvato adsorvida no tempo t ;

α ($\text{mg g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) a taxa de adsorção inicial;

β (mg g^{-1}) é o grau de cobertura da superfície de TiO_2 sintetizado com o biocarvão e a energia de ativação de quimiossorção;

t (min) tempo de contato.

4.7 Decomposição Langmuir-Hinshelwood

O modelo L-H é considerado um estudo complementar a outras determinações, pois apresenta algumas limitações, ao se considerar que todos os sítios estão ativos se exclui a possibilidade de que algumas substâncias possam se depositar neles de forma irreversível, inativando aquela área catalítica. No geral essa equação consegue descrever bem as reações de pseudo-primeira ordem, mas em outras condições o modelo consegue avaliar bem o processo de degradação, mesmo sem obter constantes precisas (ARAUJO, 2014).

O modelo propõe que à medida que as concentrações de reagentes aumentam na superfície e acima de certo nível os catalisadores ficam saturados e passam a diminuir as taxas de decomposição observadas (equação 7). A presença dos compostos intermediários também mostra um efeito negativo na taxa de fotodecomposição dos compostos originais.

Equação do modelo de L-H:

$$-\frac{dC}{dt} = k_f K_e \frac{C}{(1 + K_e C)} \quad \text{simplificadamente:} \quad \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app} t. \quad (7)$$

Onde:

C (mg.L⁻¹) representa a concentração em solução da molécula que está sendo degradada;

k_f (mg.L⁻¹.min⁻¹) é a constante da taxa de reação; e

K_e (L.mg⁻¹) é a constante de equilíbrio para a adsorção da molécula na superfície do catalisador à temperatura da reação. O termo k_f e K_e é avaliado globalmente como uma constante aparente de taxa K_{app} (min⁻¹).

4.8 Isotermas

Para complementar o estudo cinético é importante calcular as isotermas de adsorção do processo, lembrando que a primeira etapa de fotodecomposição consiste na adsorção do antibiótico na superfície do catalisador. Estes resultados ajudam a reafirmar algumas informações como heterogeneidade ou homogeneidade da superfície do catalisador.

As isotermas de adsorção da oxitetraciclina foram calculadas para os ensaios que apresentaram melhor porcentagem de remoção com temperatura constante e os dados dos equilíbrios foram analisados usando os modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson (R-P).

O modelo de Langmuir é derivado das seguintes considerações teóricas: sistema ideal; as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios bem definidos e localizados com adsorção em monocamada em superfícies homogêneas; cada sítio ativo pode acomodar somente um composto adsorvido, a energia da adsorção é a mesma em todos os sítios da

superfície e não depende da presença ou ausência de outros compostos adsorvidos nos sítios vizinhos, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas (equação 8) (CAMBUIM, 2009).

Isoterma de Langmuir:

$$C_e/q_e = 1/Q_0b + C_e/Q_0 \quad (8)$$

Onde:

Q_e (mg.g^{-1}) é a quantidade do adsorvato sobre o adsorvente no equilíbrio;

C_e (mg.L^{-1}) a concentração do adsorvato em solução aquosa no equilíbrio;

Q_0 (mg.g^{-1}) é a quantidade de adsorvato adsorvido quando toda a superfície está coberta por uma camada monomolecular e;

b (L.mg^{-1}) é a constante de adsorção de Langmuir relacionada com a energia de adsorção. As constantes de Langmuir, Q_0 e b são obtidas por meio da inclinação e interseção da reta gerada no gráfico (C_e/Q_e) por C_e .

O grau de desenvolvimento e da espontaneidade da reação de adsorção podem ser obtidos a partir da avaliação do parâmetro de equilíbrio ou fator de separação R_L (equação 9), que indica se a reação de adsorção é favorável ou desfavorável, por meio da relação (SILVA, 2012):

$$R_L = 1/(1 + b.C_0) \quad (9)$$

Onde:

R_L é o fator de separação adimensional;

b é a constante de equilíbrio da adsorção de Langmuir;

C_0 (mg.L^{-1}) é a concentração inicial da solução.

A adsorção é considerada favorável se ($0 < R_L < 1$), desfavorável se ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$) e irreversível ($R_L = 0$)

A isoterma de Freundlich baseia-se no conceito de adsorção em multicamadas e se aplica em sistemas heterogêneos, devido ao decréscimo na energia de adsorção com o aumento da cobertura superficial pelo adsorvato, com

distribuição exponencial, caracterizando os vários tipos de sítios ativos (equação 10) (FEBRIANTO, 2009).

Isoterma de Freundlich:

$$\log q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \quad (10)$$

Onde:

q_e (mg.g^{-1}) é a quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente;

K_f (mg.g^{-1}) é a constante relacionada à capacidade de adsorção;

n é a constante relacionada à intensidade de adsorção e;

C_e (mg.L^{-1}) é a concentração de equilíbrio do soluto na solução em equilíbrio.

Os parâmetros da isoterma de Freundlich, K_f e n são obtidos respectivamente da interseção e inclinação da reta gerada pela construção do gráfico $\ln Q_e$ por $\ln C_e$ (SILVA, 2012).

Por fim, a isoterma de Redlich-Peterson é um modelo híbrido dos anteriores, pode ser aplicada para catalisadores homogêneos ou heterogêneos e em amplas faixas de concentração (equação 11). Por considerar parte das hipóteses do modelo de Freundlich, apesar de manter o comportamento inicial tendendo a Langmuir, não se limita a formação de monocamada (SHAHBEIG et al., 2013).

Isoterma de Redlich-Peterson:

$$\ln (C_e/q_e) = g \ln C_e - \ln K_r \quad (11)$$

Onde:

q_e (mg.g^{-1}) é a quantidade adsorvida no equilíbrio;

K_r (L.mg^{-1}) é a constante de isoterma;

g é uma constante empírica entre 0 e 1 e;

C_e (mg.L^{-1}) é a concentração da solução em equilíbrio.

4.9 Cálculo termodinâmico

Os parâmetros termodinâmicos do processo de fotodecomposição indicam se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico. Os parâmetros termodinâmicos mais evidentes nos processos de decomposição são: entalpia - ΔH (equação 12), entropia - ΔS (equação 13) e energia livre de Gibbs - ΔG (equação 14), que podem ser calculados pelas seguintes equações, a partir dos resultados experimentais para sistemas de fotodecomposição em diferentes temperaturas:

$$\text{Log } K_c = \Delta S_0 / 2,303 R - \Delta H_0 / 2,303 RT \quad (12)$$

$$K_c = C_a / C_s \quad (13)$$

$$\Delta G_0 = -2,303 RT \text{ Log } K_c \quad (14)$$

Onde:

K_c é a constante de equilíbrio em temperaturas definidas experimentalmente;

C_a (mg.L⁻¹) é a concentração do composto orgânico já em decomposição na condição de equilíbrio;

C_s (mg.L⁻¹) é a concentração na condição de equilíbrio;

R é a constante dos gases (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹);

T , T_1 e T_2 são as temperaturas em Kelvin;

K_c , K_{c1} e K_{c2} são as constantes de equilíbrio nas temperaturas T , T_1 e T_2 , respectivamente (MAGDALENA, 2010).

A entalpia indica a energia interna de um sistema, e a sua variação revela se a reação é endotérmica ou exotérmica, se a fotodecomposição libera calor para o ambiente ou se ela absorve. A entropia mede a desordem das partículas de um sistema, quanto maior a desordem, maior a chance de que uma reação ocorra. Quanto menor a desordem há mais chances de ser uma reação não espontânea. A energia livre de Gibbs atrela os dois conceitos anteriores para indicar a espontaneidade de uma reação.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios e processos laboratoriais foram realizados no Centro de Química e Meio Ambiente (CEQMA) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). O centro dispõe de recursos humanos e de infraestrutura laboratorial equipada com instrumentos necessários para o desenvolvimento do trabalho proposto. As análises complementares visando à caracterização completa dos materiais de estudo foram realizadas com colaboração da Escola Politécnica (Poli/USP).

5.1 Materiais e equipamentos: Centro de Química e Meio Ambiente

- Centrífuga de bancada com display digital e ajuste de velocidade de até 5000 rpm.
- Espectrofotômetro de UV/Visível.
- Termômetro digital interno e externo com temperatura máxima e mínima.
- Balança analítica.
- Banho ultrassônico de 3,8 L.
- Agitador magnético com aquecimento.
- Estufa de esterilização e secagem.
- Forno mufla.
- Luxímetro/fotômetro com medidor digital de lux.
- Difratorômetro de raios X.
- Câmara de luz solar artificial. Sendo este, o único equipamento construído no próprio laboratório do CEQMA e os demais adquiridos comercialmente.

O acesso aos manuais do espectrofotômetro, termômetro digital e forno mufla, encontra-se nas referências.

5.2 Equipamentos: Escola Politécnica

- Microscópio eletrônico de varredura.
- Espectrômetro de raios X por dispersão de energia.

5.3 Curva de calibração da oxitetraciclina no espectrofotômetro UV-Visível

Para a obtenção da curva de calibração utilizou-se solução padrão de oxitetraciclina a $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ e partir desta foram preparadas soluções de concentrações conhecidas e diferentes e as absorbâncias foram medidas em comprimento de onda de 360 nanômetros (visível).

Os resultados obtidos por meio da medida das absorbâncias das amostras da oxitetraciclina foram convertidas em concentrações (mg.L^{-1}) com a utilização da equação da reta obtida pela curva de calibração, demonstrada na Figura 6.

Figura 6 - Curva de calibração de padrões de oxitetraciclina.

Fonte: autora da dissertação.

A equação 15 representa a relação entre a concentração da oxitetraciclina com o resultado da absorbância obtida no espectrofotômetro.

$$C = A - 0,0111/0,0048 \quad (15)$$

Onde:

C = Concentração da oxitetraciclina em mg.L^{-1} ;

A = Valor da absorbância medida no espectrofotômetro.

Para o cálculo da eficiência do processo de fotodecomposição foi utilizada a equação 16, com os resultados obtidos para cada ensaio realizado:

$$R = [(C_i - C_e) / C_i] \times 100\% \quad (16)$$

Onde:

C_i = Concentração inicial;

C_e = Concentração no equilíbrio; e

R= Porcentagem de remoção.

5.4. Síntese do dióxido de titânio com o biocarvão

O semicondutor TiO_2 BC utilizado nos ensaios foi preparado utilizando um agitador magnético, um béquer contendo 150 ml de água destilada e as devidas proporções de biocarvão micronizado, com massas que variaram no intervalo de 0,01 a 0,1 g. Adicionou-se 5 ml de ácido acético no béquer com a água e o biocarvão. Em seguida, incluiu-se 5 ml de isopropóxido de titânio e água até completar o volume em 200 ml. A suspensão final foi agitada por 2 horas e após decantação e filtragem, o sólido formado pelo processo sol-gel foi colocado em estufa aquecida a 100 °C por 24 horas, para obtenção de microestruturas de TiO_2 BC. O material obtido após a secagem na estufa foi observado por meio do microscópio óptico e está demonstrado na Figura 7.

Figura 7 – TiO_2 BC após secagem na estufa visto por meio do microscópio óptico do laboratório do CEQMA.

Fonte: autora da dissertação.

Todo o carvão utilizado nos ensaios foi proveniente de fonte vegetal, sendo utilizada a espécie exótica: Eucalipto. O carvão foi triturado e micronizado para que sua área superficial fosse aumentada e assim pôde ser combinado com o TiO_2 resultando no TiO_2 BC.

5.5 Descrição dos ensaios

Os testes foram realizados no laboratório do CEQMA do IPEN e os parâmetros do processo de fotodecomposição estudados foram: proporção mássica do TiO_2 e biocarvão, soluções sintéticas de oxitetraciclina preparadas em laboratório e diferentes concentrações equivalentes as encontradas em literatura, tempo de agitação e de incidência de radiação solar artificial, valores de pH e temperatura do sistema. No intervalo total de 5 horas foram realizadas as coletas das alíquotas da suspensão em estudo para análise e determinação das concentrações do antibiótico para o controle do desenvolvimento do processo.

As soluções de oxitetraciclina foram preparadas a partir do medicamento vendido ao público. Toda a vidraria usada pertence ao laboratório do CEQMA, o isopropóxido de titânio, ácido acético, ácido clorídrico e demais reagentes empregados foram adquiridos com elevado teor de pureza e grau analítico.

Para que ocorresse a fotodecomposição solar em condições controladas, utilizou-se uma lâmpada que simula a radiação solar. As soluções padrão de antibióticos foram preparadas e diluídas em diferentes concentrações (oxitetraciclina e água destilada) em valores equivalentes aos encontrados em literatura para águas contaminadas.

Após o preparo das suspensões de antibiótico e TiO_2 BC, foi empregado o ultrassom no intervalo de 5 minutos para desagregação das partículas, Figura 8.

Figura 8 – Solução de oxitetraciclina no banho ultrassônico.

Fonte: autora da dissertação.

O banho ultrassônico tem a função de desagregar as partículas do TiO_2 BC e acelerar os processos químicos das suspensões por meio da propagação das ondas pelo meio fluido. Após o banho ultrassônico, o sistema foi colocado em um reator de quartzo e instalado em uma câmara de radiação solar artificial com a coleta das alíquotas da suspensão a cada 30 minutos, sendo que a primeira alíquota foi obtida após 30 minutos de agitação no escuro, pois antes da fotodecomposição ocorre adsorção na superfície do semicondutor (MARCELLO, 2015).

Optou-se pela utilização do reator de quartzo, pelo fato deste material, diferente do vidro, não absorver a radiação e tornar o processo mais eficiente. Foram realizados ensaios com béquer de vidro, reator de quartzo e reator de acrílico para comparação da eficiência. Uma cobertura de gelo foi colocada na parte superior do reator para evitar a evaporação e perda de água durante o processo, principalmente nos dias quentes.

A lâmpada do tipo fluorescente foi usada como fonte de luz solar artificial e estava localizada a cerca de 15 cm da solução.

A câmara de luz foi projetada e executada nas oficinas do CEQMA e apresenta as seguintes dimensões: altura de 40 cm, largura 55 cm e profundidade com 44 cm e possibilitava a realização de 2 ensaios simultaneamente.

A iluminância durante os experimentos foi medida com o luxímetro, instalado dentro da câmara de luz. A média variou de 1.000 a 1.200 lux durante os ensaios.

Após a coleta das alíquotas da suspensão nos diferentes tempos de agitação e irradiação, as soluções foram filtradas e as medidas dos sobrenadantes foram feitas no espectrofotômetro UV – visível. A Figura 9 ilustra o espectrofotômetro conectado ao computador para as leituras.

Cada composto químico absorve, transmite ou reflete luz ao longo de um determinado intervalo de comprimento de onda. A oxitetraciclina apresenta comprimento de onda característico na faixa de 360 nanômetros (nm).

Figura 9 – Espectrofotômetro conectado ao computador do CEQMA.

Fonte: autora da dissertação.

A Figura 10 apresenta o passo a passo da fotodecomposição realizada no laboratório do CEQMA.

Figura 10 - Processo de fotodecomposição realizado no laboratório.

Fonte: autora da dissertação.

5.6 Caracterização do Material

5.6.1 Microscopia eletrônica de varredura

A análise morfológica de materiais é realizada em grande parte por meio do microscópio eletrônico de varredura (MEV) (IZIDORO, 2008). As imagens eletrônicas são geradas empregando-se a incidência de um feixe de elétrons, sob condições de vácuo, gerando diversos efeitos na superfície da amostra, destacando-se a emissão de elétrons retroespalhados, os quais são captados para gerar as imagens e a ionização de átomos que produz os raios X (DUARTE et al., 2003).

No laboratório de caracterização de materiais da Escola Politécnica – USP foram realizadas análises do material utilizado nos ensaios empregando o MEV com o intuito de obter informações acerca da morfologia e tamanho dos poros das amostras. Esta é uma técnica permite o estudo da textura, topografia e o aspecto da superfície de pós ou peças sólidas (ALBARICI, 2004). Pelo fato das amostras serem diamagnéticas, foi necessário aplicar uma cobertura de carbono (grafite) para garantir a passagem de corrente e produção de elétrons secundários, usados para a formação da imagem.

Na Figura 11A observa-se o TiO_2 puro obtido por hidrólise do isopropóxido de titânio. A análise microestrutural desta amostra revelou a presença de poros que variam de 3 a 5 μm . Na Figura 11B observa-se a microestrutura da amostra de TiO_2 BC com o diâmetro dos poros variando de 4 a 9 μm . As micrografias foram obtidas por meio de elétrons retroespalhados.

Figura 11A – Micrografia em baixo vácuo do TiO_2 obtido por hidrólise, com magnificação original de 5000 vezes. Figura 11B – Micrografia em baixo vácuo do TiO_2 com biocarvão, com magnificação original de 5000 vezes.

Fonte: autora da dissertação.

A comparação entre as duas microestruturas indica que o material sintetizado com o biocarvão apresenta diâmetro de poros e área superficial maior.

5.6.2 Espectroscopia de raios X por dispersão de energia

A análise química por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) é uma análise realizada por um equipamento acoplado ao microscópio eletrônico de varredura, que permite fazer uma avaliação química qualitativa e semiquantitativa, a partir da emissão de raios X característicos. Este artifício permite a identificação de elementos químicos em diversos tipos de componentes da amostra, seja mineral ou orgânico (DUARTE et al., 2003).

Por meio da técnica EDS associada ao MEV foi possível identificar a composição química das amostras analisadas.

A amostra do isopropóxido de titânio apresentou apenas os elementos: titânio e o oxigênio, ou seja, amostra sem impurezas, conforme Figura 12. Há um pico sem identificação de elemento químico que se trata de interferências no equipamento.

Figura 12 - Análise da amostra de TiO_2 no EDS.

Fonte: autora da dissertação.

Já na amostra do TiO_2 BC, apresentou além dos elementos: titânio e oxigênio a presença de carbono em menor quantidade, conforme Figura 13. Este pico adicional era esperado uma vez que o carbono é o principal constituinte do biocarvão.

Figura 13 - Análise da amostra de TiO_2 contendo carvão no EDS.

Fonte: autora da dissertação.

5.6.3 Difratometria de raios X

A análise por difratometria de raios X permitiu conhecer a estrutura cristalina do TiO_2 utilizado nos ensaios. As análises foram feitas variando 2θ de 10 a 90° .

A primeira informação que se pode extrair de uma análise de difratometria de raios X é o tipo das fases cristalográficas presentes nas amostras, permitindo avaliar se o material apresenta a estrutura desejada (ALBARICI, 2004).

De acordo com a estrutura cristalina, o TiO_2 pode ser obtido em três formas cristalográficas: A = anatase, B = rutilo e C = bruquita – Figura 14, sendo que a obtenção de cada forma cristalina em amostras sintéticas é função do método de preparação empregado.

Figura 14 - Três polímeros do TiO_2 e as estruturas cristalinas.

Fonte: MOELLMANN et al.,2012.

A Figura 15 mostra o difratograma das estruturas cristalina do TiO_2 e o TiO_2 BC. A morfologia da amostra com o biocarvão indica maior cristalinidade, conteúdo amorfo e possivelmente, o maior desenvolvimento da área superficial do TiO_2 .

Figura 15 – Difratograma de raios X das amostras. Destaque na cor preta para amostra com biocarvão e em vermelho para a amostra de TiO_2 pura.

Fonte: autora da dissertação.

É importante conhecer o comportamento da linha base, já que esta fornece informações a respeito da presença de fases amorfas na amostra. Foi possível avaliar pelo gráfico que a linha base da amostra contendo carvão foi aumentada, provavelmente pela presença de material amorfo. Na Figura 15,

analisando apenas o dióxido de titânio, com ângulo 2θ e intensidade (eV) temos picos em 25° , 38° , 48° , 54° , $62,5^\circ$, 69° , $75,5^\circ$ aproximadamente.

Pela Figura 16, obtida em literatura, observa-se que os picos de difração em $2\theta = 25,6$, $37,6$, $38,2$, $48,3$, $54,2$, $55,6$, $63,2$, $70,7$ e $75,7^\circ$ são característicos do TiO_2 anatase (ficha cristalográfica JCPDS nº 21-1272) e picos em $2\theta = 27,5$, $36,1$, $41,3$, $54,4$ e $69,1^\circ$ são atribuídos à fase rutilica (ficha cristalográfica JCPDS nº 21-1276) (NAJAFIDOUST et al., 2019).

Figura 16 – Ficha cristalográfica do TiO_2 anatase e rutilo.

Fonte: adaptado de NAJAFIDOUST et al., 2019.

Então, ao se comparar os picos obtidos com a literatura foi possível identificar que o TiO_2 utilizado está na fase anatase. Sendo que esta é a fase que mais possui atividade catalítica (OLIVEIRA, 2016).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em 2019 e 2020 foram realizados 64 ensaios no laboratório. Os primeiros ensaios de fotodegradação foram realizados alterando as concentrações iniciais da oxitetraciclina, estudando o efeito da adição de diferentes massas do semicondutor (TiO_2 BC) e com diferentes temperaturas no intervalo de 35 e 50 °C.

As temperaturas de ensaio foram escolhidas baseadas nas temperaturas de exposição direta ao sol encontrados em países tropicais, no geral os processos de fotodecomposição podem ser realizados entre 20 e 80 °C, as temperaturas abaixo ou acima deste intervalo devem interferir na taxa de remoção (BUTH, 2009).

Os ensaios com 0,05 g de carvão apresentaram os primeiros resultados satisfatórios. O biocarvão quando em excesso interferia na absorção de raios solares e UV.

6.1 Quantidade de material semicondutor

O maior valor de remoção foi atingido utilizando a massa de 0,6 g de TiO_2 BC e concentração de 1 g.L⁻¹ de oxitetraciclina. Ao aumentar essa massa, houve redução na remoção, o que indica que após determinada quantidade há um equilíbrio de saturação e a remoção não é mais eficiente, conforme demonstrado na Tabela 3.

Tabela 3 - Massa de semicondutor e as respectivas remoções obtidas.

Concentração (g.L ⁻¹)	Semicondutor: TiO_2 BC (g)	Remoções (%)
1,00	0,20	18,64
1,00	0,30	41,75
1,00	0,40	56,06
1,00	0,60	82,61
1,00	0,80	60,80

Fonte: autora da dissertação.

Com o estabelecimento do valor de massa do semiconductor de maior eficiência foi possível otimizar os outros parâmetros do processo e avaliar as remoções.

6.2 Concentração da solução

A variação da concentração da oxitetraciclina no intervalo de 0,25 g.L⁻¹ a 1 g.L⁻¹ resultou em porcentagem de remoção acima de 90%, Tabela 4.

Tabela 4 – Variação da concentração da oxitetraciclina e as respectivas remoções obtidas.

Concentração (g.L ⁻¹)	Remoções %
0,25	96,97
0,50	97,16
0,75	96,20
1,00	91,74

Fonte: autora da dissertação.

6.3 Tipo de material utilizado

Foram realizados ensaios com três tipos diferentes de material: o béquer de vidro, reator de quartzo e reator de acrílico.

A utilização do reator de quartzo mostrou resultados de remoção 18% maiores em comparação com o uso do reator de acrílico e 9% maior se comparado com o béquer, Tabela 5. No entanto, o tubo de quartzo se apresentou frágil com a presença de trincas após o uso contínuo.

Tabela 5 – Materiais do reator e béquer empregados na fotodecomposição e as remoções obtidas.

Remoções %	Material
78,95	Reator Acrílico
97,16	Reator Quartzo
88,04	Béquer de vidro

Fonte: autora da dissertação.

6.4 Ensaios exploratórios

Foi observada a tendência de formar agregados na etapa de secagem do TiO_2 BC sintetizado, este efeito tende a reduzir a área superficial e a eficiência do fotocatalisador formado. Para a redução deste efeito foram realizados estudos exploratórios de síntese do semicondutor no meio fotocatalítico utilizando o isopropóxido de titânio líquido e o carvão micronizado diretamente na solução contendo o antibiótico.

Os ensaios foram realizados com a concentração inicial de oxitetraciclina de 1 g.L^{-1} , com massa de carvão de 0,05 g, pH 3,0, fotodecomposição durante 5h e temperatura de 40°C .

Os resultados foram satisfatórios quando se utilizou uma quantidade acima de 5 ml de isopropóxido de titânio. A Tabela 6 resume os resultados obtidos.

Tabela 6 - Resultado dos ensaios utilizando o isopropóxido de titânio líquido com biocarvão.

Isopropóxido de titânio (ml)	Remoção (%)
1	64,11
3	70,83
5	92,2
7	91,54
9	94,77

Fonte: autora da dissertação.

No entanto, calculando-se a massa utilizada de isopropóxido de titânio líquido diretamente adicionada no meio reacionário, observou-se que representa massa 10 vezes maior quando comparada com o material sintetizado e seco em forno.

6.5 Efeito do pH

A variação nos valores de pH acarreta alteração da interface semicondutor/líquido, levando a modificações dos potenciais redox e das

propriedades de adsorção e dessorção do catalisador (HOFSTADLER et al., 1994).

Pesquisando o tratamento de chorume por fotocatalise heterogênea com TiO_2 imobilizado sobre placa de vidro, foi verificado que a maior taxa de degradação foi observada em pH 5,0, enquanto que para elevados valores de pH (9,0 e 11,0), a taxa de degradação foi muito menor (BEKBÖLET et al., 1996).

Nos primeiros ensaios adicionava-se 0,5 ml de ácido clorídrico (HCl) ajustando para pH 3,0 o meio reacionário. No entanto, a manutenção da reação com pH entre 4,5 e 5,0 foi mais favorável, apresentando resultados acima de 70% de remoção, Tabela 7.

Tabela 7 – Variação no pH e as remoções obtidas.

Concentração (g.L ⁻¹)	pH	Remoções %
1,00	3,0	41,63
1,00	4,5	73,42
1,00	5,0	84,26

Fonte: autora da dissertação.

6.6 Efeito da temperatura

Foram realizados ensaios com variações de temperatura utilizando mesma concentração e pH, Tabela 8. Foram obtidas as maiores porcentagens de remoção do antibiótico com o aumento da temperatura, forte indicação do caráter endotérmico. A taxa de degradação aumenta com o aumento da temperatura, efeito característico de processo endotérmico (FOX e DULAY, 1993).

Tabela 8 – Variação da temperatura dos ensaios e as remoções obtidas.

Concentração (g.L ⁻¹)	Temperatura (°C)	Remoções %
1,00	43	57,65
1,00	45	62,51
1,00	48	78,36
1,00	50	88,98

Fonte: autora da dissertação.

6.7 Efeito da agitação

Alguns ensaios foram realizados com apenas 5 minutos de agitação inicial ao invés das 5 horas, que era o tempo total de duração do ensaio. A agitação era realizada no início do ensaio e na última coleta. O resultado foi satisfatório, chegando a quase 90% de remoção, Tabela 9. Isso demonstra o alto poder de fotodecomposição do semicondutor desenvolvido.

Tabela 9 – Efeito da agitação e as remoções obtidas.

Concentração (g.L ⁻¹)	Remoções %	Agitação
1,00	89,77	Ausente
1,00	91,74	Presente

Fonte: autora da dissertação.

6.8 Efeito da radiação artificial

Para avaliar o efeito apenas do processo de adsorção do antibiótico pelo TiO₂ BC no desenvolvimento da fotodecomposição e a importância da radiação solar, foram realizados alguns ensaios no escuro, sem a irradiação da luz solar, Tabela 10.

A suspensão foi preparada e colocada na câmara com a luz desligada durante todo o ensaio. A remoção ficou abaixo de 35%, ou seja, 3 vezes menor se comparada com os ensaios no qual se utilizou a radiação artificial, confirmando que a reação de produção dos radicais hidroxila é dependente da incidência da radiação solar.

Tabela 10 – Efeito da radiação e as remoções obtidas.

Concentração (g.L ⁻¹)	Remoções %	Radiação
1,00	91,74	Presente
1,00	34,65	Ausente

Fonte: autora da dissertação.

6.9 Efeito do banho ultrassônico

A utilização do banho ultrassônico também demonstrou ser importante

na desagregação das partículas do catalisador com aumento da área superficial nos ensaios. Um ensaio exploratório realizado sem a utilização do banho apresentou resultado 30% menor de remoção se comparado com os mesmos parâmetros, porém, utilizando o banho, Tabela 11.

Tabela 11 – Efeito do banho ultrassônico e as remoções obtidas.

Concentração (g.L ⁻¹)	Remoções %	Ultrassom
1,00	91,74	Presente
1,00	64,18	Ausente

Fonte: autora da dissertação.

6.10 Duração do ensaio

Observou-se que quanto maior o tempo de agitação e irradiação na câmara de luz solar maior era a porcentagem de remoção, conforme esperado, pois a solução estaria mais tempo sob os efeitos da radiação e do semiconductor, Tabela 12. Alguns autores questionam a eficiência ambiental dos processos de fotodecomposição devido a possível presença de subprodutos de decomposição, os resultados experimentais indicam tratar-se apenas de tempo de agitação, processos mais longos tendem a chegar mais próximos da mineralização.

Tabela 12 – Tempo de ensaio e as remoções obtidas.

Concentração (g.L ⁻¹)	Tempo (h)	Remoções %
1,00	3,0	57,74
1,00	4,0	60,80
1,00	5,0	82,61

Fonte: autora da dissertação.

6.11 Resultados cinéticos

Os cálculos cinéticos confirmaram que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que mais correspondeu com os resultados experimentais, apresentando os maiores valores de coeficiente de Pearson - R², ou seja, a etapa limitante é a adsorção dos reagentes na superfície do catalisador. A Tabela 13

demonstra os ensaios que apresentaram remoção acima de 90% com 0,6 g de TiO_2 BC e diferentes concentrações e a Tabela 14 apresenta os resultados cinéticos dos respectivos ensaios.

Tabela 13 – Ensaios selecionados para a realização do estudo cinético.

Ensaios	Concentração (g.L ⁻¹)	Temperatura (°C)	Remoção (%)
1	0,25	40,0	96,97
2	0,50	40,2	97,16
3	0,75	39,7	96,20
4	1,00	40,1	91,74

Fonte: autora da dissertação.

Tabela 14 - Resultados da cinética e R^2 para os melhores ensaios.

Pseudo-primeira ordem (min ⁻¹)		Pseudo-segunda ordem (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)		Intrapartícula (g·mg ⁻¹ ·min ^{-1/2})		Elovich			L-H	
K ₁	R ²	K ₂	R ²	K _{id}	R ²	α	β	R ²	Kapp	R ²
11,907	0,69	1,645	0,97	1,610	0,66	13,85	0,09	0,65	0,009	0,76
0,0003	-0,25	9,434	0,96	1,570	0,09	173,92	0,09	0,17	0,003	0,10
8,936	0,94	3,448	0,99	0,664	0,93	5311,88	0,24	0,89	0,005	0,90
0,018	0,47	1,873	0,99	3,74	0,91	5,04	0,04	0,94	0,008	0,96

Fonte: autora da dissertação.

As Figuras 17, 18, 19, 20 e 21 referem-se aos cálculos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, intrapartícula, Elovich e Langmuir-Hinshelwood dos 4 ensaios, respectivamente.

Figura 17 - Cálculos cinéticos de pseudo-primeira ordem de fotodecomposição da oxitetraciclina.

Fonte: autora da dissertação.

Figura 18 – Cálculos cinéticos de pseudo-segunda ordem de fotodecomposição da oxitetraciclina.

Fonte: autora da dissertação.

Figura 19 – Modelo de difusão intrapartícula dos ensaios com a oxitetraciclina.

Fonte: autora da dissertação.

Figura 20 – Cálculo de Elovich de fotodecomposição da oxitetraciclina.

Fonte: autora da dissertação.

Figura 21 – Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.

Fonte: autora da dissertação.

Os cálculos de pseudo-segunda ordem obtidos com os resultados experimentais estão concordantes com os apresentados por Eniola et al. (2019) utilizando hidróxido de cobre com CuFe_2O_4 e NiMgAl (com hidróxidos duplos em camadas) para a remoção adsorptiva de oxitetraciclina de soluções aquosas, obtendo valores de K_2 iguais a $0,00395 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ($R^2=0,97$) e $0,0015 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ($R^2=0,99$), respectivamente.

A cinética de pseudo-segunda ordem também mostrou melhor correspondência com resultados utilizando o TiO_2 com o biocarvão para tratamentos de remoção de amoxicilina (ORTIZ et al., 2018). A Tabela 15 apresenta alguns artigos publicados sobre a cinética de estudos de decomposição utilizando o biocarvão.

Tabela 15 - Modelo cinético de decomposição de diferentes compostos utilizando o biocarvão.

Biocarvão	Composto tóxico	Capacidade Adsorção (mg.g^{-1})	Modelo cinético	Referência
Eucalipto ativado: 400 °C por 30 min	Azul de metileno	9,5	Pseudo-segunda ordem	SUN et al., 2013
Carvão ativado granular	Amoxicilina	0,63	Pseudo-segunda ordem	FRANCO et al., 2017
Biomassa: Arundo donax	Amoxicilina	196,9	Pseudo-segunda ordem	CHAYID e AHMED, 2015

Fonte: adaptado de Ortiz et al., 2018.

A Figura 22 mostra maior eficiência da fotodecomposição em sistemas com concentrações iniciais menores. No entanto, a partir do tempo igual a 150 min observa-se a tendência ao equilíbrio e uma condição de equilíbrio mais alta, para concentração inicial $C_i = 327,48 \text{ mg L}^{-1}$.

Figura 22 - Curvas de decaimento para diferentes concentrações iniciais.

Fonte: autora da dissertação.

A Figura 23 mostra as curvas sigmoidais de remoção do antibiótico em relação a massa de TiO_2 BC empregada e a Figura 24 como a temperatura afeta a eficiência do processo. Em geral, as tendências nas reações fotocatalíticas são

muito semelhantes: maior taxa de redução da concentração do antibiótico nos primeiros intervalos de agitação, com tendência a alcançar a condições de equilíbrio próxima de 150 min de agitação e irradiação.

Figura 23 - Efeito L-H da massa de TiO_2 e biocarvão.

Fonte: autora da dissertação.

Figura 24 - Efeito de temperatura na eficiência da decomposição.

Fonte: autora da dissertação.

Os resultados indicam a relação direta entre a eficiência da decomposição com a concentração inicial. O sistema também mostra comportamentos endotérmicos com maior eficácia em temperaturas mais altas.

6.12 Resultados das isotermas de adsorção

Os resultados confirmam que o modelo de Langmuir foi o que mais houve correspondência, apresentando maior valor de coeficiente de Pearson - R^2 . A Tabela 16 apresenta os parâmetros das isotermas de adsorção.

Tabela 16 - Parâmetros das isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e R-P.

Langmuir				Freundlich			R-P		
Q_0	b	R_L	R^2	n	Kf	R^2	g	Kr	R^2
104,17	0,87	0,004	0,97	14,08	79,43	-0,37	0,93	0,02	0,91

Fonte: autora da dissertação.

Por meio da constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir (b) foi possível calcular o fator de separação adimensional (R_L). Com o parâmetro de R_L , pode-se avaliar se a adsorção dos componentes em solução aquosa foi favorável ou não. Quando R_L é menor que 1 a isoterma é classificada como favorável.

O valor obtido de R_L foi menor do que 1, desta forma, pode se dizer que a isoterma de adsorção foi favorável.

Os parâmetros Q_0 : capacidade máxima de adsorção e b: constante de interação adsorvato/adsorvente apresentaram valores altos para a oxitetraciclina, devido ao antibiótico ter alta correspondência com o modelo de Langmuir.

O estudo de SILVA (2012) empregando a remoção de 4 antibióticos (amoxicilina, ampicilina, cefalexina e ciprofloxacina) da água por meio do processo de adsorção em carvão ativado foi utilizado para comparar com os resultados obtidos da oxitetraciclina. Na pesquisa, as isotermas apresentaram melhor correlação com o modelo de Langmuir, uma vez que os coeficientes de Pearson para os quatro antibióticos foram todos acima de 0,98, conforme observado na Tabela 17.

Tabela 17 – Dados publicados com parâmetros de Langmuir para a amoxicilina, ampicilina, cefalexina, ciprofloxacina e oxitetraciclina.

Modelo	Antibióticos					
Langmuir	Parâmetros	Amoxicilina	Ampicilina	Cefalexina	Ciprofloxacina	Oxitetraciclina
	q (mg.g ⁻¹)	50,5032	59,1712	32,6829	62,8934	104,17
	b (L.g ⁻¹)	0,1476	0,5652	0,2319	0,061	0,87
	R ²	0,9836	0,9829	0,987	0,9926	0,97
	R _L	0,1193	0,034	0,0797	0,2469	0,004
Fonte: SILVA, 2012.						Fonte: autora da dissertação.

Com relação ao modelo de Freundlich, os ensaios realizados com a oxitetraciclina apresentaram baixo valor de R². Já os ensaios realizados por SILVA, apresentaram valores de R² acima de 0,93, Tabela 18.

Tabela 18 – Dados publicados com parâmetros de Freundlich para a amoxicilina, ampicilina, cefalexina, ciprofloxacina e oxitetraciclina.

Freundlich	Parâmetros	Amoxicilina	Ampicilina	Cefalexina	Ciprofloxacina	Oxitetraciclina
	K _F (mg.g ⁻¹)	6,5659	15,4128	5,9346	3,8713	79,43
	n (g.L ⁻¹)	1,6818	1,978	2,0738	1,3586	14,08
	R ²	0,9746	0,943	0,9352	0,967	-0,37
Fonte: SILVA, 2012.						Fonte: autora da dissertação.

De acordo com a literatura, em média, a adsorção favorável tende a ter o valor de n entre 1 e 10. Os ensaios realizados com a oxitetraciclina apresentaram o parâmetro n, do modelo de Freundlich, maior que 10 indicando um processo não favorável a interação do adsorvente pelo adsorbato ou seja, sugere que não há afinidade das moléculas do antibiótico pela superfície do adsorvente, além disso, o coeficiente de Pearson (R²) ter apresentado um valor negativo, vem a ratificar a não correspondência com o modelo. Em literatura, os demais antibióticos estudados, apresentaram o parâmetro n, valores entre 1 e 10, indicando um processo favorável à interação do adsorvente pelo adsorbato (NAMASIVAYAM et al., 2001).

O parâmetro k_f é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich e apresentou valor de 79,43 mg.g⁻¹ indicando que embora apresente baixa

concordância com o modelo de Freundlich grande parte da oxitetraciclina foi adsorvida pelo catalisador.

O modelo de R-P também apresentou alto valor de R^2 igual a 0,91, para a oxitetraciclina. Os ensaios de COSTA (2019), utilizando tetraciclina e o carvão ativado, comprovaram que a isoterma de Redlich-Peterson foi a equação que melhor descreveu os dados experimentais. Assim como os ensaios realizados por Rheinheimer (2016) utilizando adsorção em carvão ativado para remoção de paracetamol, Tabela 19.

Tabela 19 – Parâmetros de R-P para o paracetamol, oxitetraciclina e tetraciclina.

Modelo	Fármacos			
R-P	Parâmetros	Paracetamol	Oxitetraciclina	Tetraciclina - Carvão (35 °C)
	k_r (L.mg ⁻¹)	1,752	0,02	0,07
	a_r (L.mg ⁻¹)	1,012	0,93	0,0003
	R^2	0,99	0,91	0,997
Fonte: RHEINHEIMER, 2016.			Fonte: autora da dissertação.	Fonte: COSTA, 2019.

As reações estudadas para a oxitetraciclina apresentaram correlação com a isoterma de Redlich-Peterson confirmado pelo de R^2 acima de 0,9 e em relação ao parâmetro a_r , quanto mais próximo de zero, maior é o grau de heterogeneidade na superfície de adsorção. Os cálculos realizados indicaram o a_r bem próximo de 1 sendo mais um indicativo da homogeneidade da superfície do semiconductor.

7.11 Resultados da termodinâmica

Os valores encontrados para os parâmetros termodinâmicos estão na Tabela 20 e indicam que as reações foram:

- endotérmicas, ou seja, entalpia ΔH maior que 0;
- sistema desorganizado, ou seja, entropia ΔS menor que 0; e
- espontâneo, ou seja, energia livre de Gibbs ΔG menor que 0.

Tabela 20 – Parâmetros termodinâmicos.

Temperatura (K)	Energia livre de Gibbs (ΔG) KJ.mol ⁻¹	Entropia (ΔS) KJ.mol ⁻¹	Entalpia (ΔH) KJ.mol ⁻¹
323,05	-5,61	-0,26	29,17
318,95	-5,54	-0,26	28,79
317,15	-5,51	-0,26	28,64
314,15	-5,46	-0,26	28,36
313,15	-5,44	-0,26	28,27

Fonte: autora da dissertação.

O processo de adsorção ocorre usualmente com diminuição da energia livre superficial e da desordem do sistema, isto é, as moléculas adsorvidas perdem graus de liberdade com a diminuição de entropia do sistema. Este comportamento é característico de fenômeno espontâneo (ORTIZ, 2000).

Os processos de adsorção são de um modo geral, endotérmicos e em sistemas fechados e sob pressão constante, o aumento da temperatura aumenta o seu desenvolvimento. O aumento de temperatura em alguns sistemas com adsorção química promove o aumento das colisões entre espécies na superfície do material adsorvedor, promovendo o processo de adsorção (ORTIZ, 2000).

6.13 Fotodecomposição com radiação solar natural

Os ensaios exploratórios, em área aberta com radiação solar natural, foram realizados próximo às dependências do laboratório do CEQMA, Figura 25, para confirmação dos parâmetros de processo com iluminação natural.

Os primeiros resultados demonstraram remoções acima de 84%, Tabela 21, mesmo em um dia nublado com temperatura máxima de 21 °C e presença de sombreamento. Os parâmetros utilizados foram os mesmos adotados no laboratório, porém com a radiação natural.

Figura 25 - Ensaios realizados com radiação natural nas dependências do CEQMA.

Fonte: autora da dissertação.

Tabela 21 – Diferentes concentrações de oxitetraciclina em ensaios realizados com radiação solar natural em dia nublado.

Concentração (g.L ⁻¹)	Massa biocarvão (g)	Massa de TiO ₂ (g)	pH	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Remoção (%)	Período	Tempo
0,25	0,05	0,6	2,5	5	40,9	55,23	tarde	sol entre nuvens
0,5	0,05	0,6	2,5	5	39,7	84,33	manhã	nublado
0,75	0,05	0,6	2,5	5	39,9	70,7	tarde	sol entre nuvens
1	0,05	0,6	2,5	5	39,8	83,84	manhã	nublado

Fonte: autora da dissertação.

Novos ensaios foram realizados em dia ensolarado, com temperatura máxima de 27 °C, Figuras 26A e 26B, para comparação da eficiência da fotodecomposição, Tabela 22.

Figura 26A - Ensaios realizados com radiação natural. Figura 26B - Destaque para as soluções em fotodecomposição.

Fonte: autora da dissertação.

Tabela 22 – Avaliação da fotodecomposição solar da oxitetraciclina em ensaios realizados em área aberta e demais parâmetros analisados em dia ensolarado.

Concentração (g.L ⁻¹)	Massa biocarvão (g)	Massa de TiO ₂ (g)	pH	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Remoção (%)	Período	Tempo
1	0,05	0,6	2,5	5	39,5	95,43	manhã	sol
1	0,05	0,6	4,5	5	39,03	99,22	manhã	sol

Fonte: autora da dissertação.

Como esperado, os resultados de remoção da oxitetraciclina foram melhores no dia ensolarado se comparado com os ensaios realizados em período nublado. Além disso, o ensaio realizado sem ajuste de pH apresentou melhor remoção.

Quando foi feita uma comparação entre os valores de remoção obtidos em condições controladas no ambiente laboratorial com os valores obtidos em área aberta observa-se os maiores resultados para a área aberta. Este efeito pode ser atribuído a maior participação da radiação UV na área aberta, que tende a aumentar a eficiência do processo de fotodecomposição.

A média de iluminância para os ensaios na área aberta com a presença de irradiação solar constante ficou acima de 2.000 lux enquanto em período nublado não passou de 1.438 lux e nos ensaios de laboratório os valores ficavam na média de 1.000 a 1.200 lux. A Figura 27 demonstra a influência da iluminância na remoção da oxitetraciclina. Os resultados indicam a relação direta entre a eficiência da decomposição com a iluminância. O sistema mostra maior eficácia em iluminâncias mais altas.

Figura 27 – Efeito da iluminância na remoção da oxitetraciclina.

Fonte: autora da dissertação.

Os ensaios em área aberta foram realizados no período de 10:00 às 12:30 h, com o tempo ensolarado e na última coleta o índice ultravioleta chegou ao nível alto, Figura 28. Porém, grande parte do ensaio foi realizado com baixo índice UV. Vale ressaltar que os ensaios em área aberta ocorreram no final do inverno e início da primavera, espera-se que no verão, maiores porcentagens de remoção sejam alcançadas em menor tempo de exposição.

Figura 28 – Índice ultravioleta da cidade de São Paulo no dia 25/09/2020.

Fonte: INPE, 2020.

O índice ultravioleta (IUV) é um padrão internacional de medição da força de raios ultravioleta. Esse índice foi concebido como uma escala linear diretamente proporcional à intensidade de radiação que causa queimaduras na pele.

O IUV é apresentado como um número inteiro. De acordo com recomendações da Organização Mundial da Saúde, esses valores são agrupados em categorias de intensidades, conforme mostra a Tabela 23.

Tabela 23 – Categorias do índice ultravioleta.

Categoria	Índice Ultravioleta
Baixo	< 2
Moderado	3 a 5
Alto	6 a 7
Muito alto	8 a 10
Extremo	> 11

Fonte: adaptado de INPE, 2020.

A Tabela 24 apresenta a concentração da oxitetraciclina durante os ensaios realizados em área aberta.

Tabela 24 – Concentração da oxitetraciclina durante as coletas de amostras nos ensaios com radiação natural.

Horário das coletas	Índice UV	Ensaio 1 Concentração (mg.L ⁻¹)	Ensaio 2 Concentração (mg.L ⁻¹)
10:00	Baixo	211,23	86,23
10:30	Baixo	193,10	54,35
11:00	Baixo	12,06	65,81
11:30	Baixo	12,06	38,10
12:00	Moderado	5,50	12,06
12:30	Alto	1,65	3,93

Fonte: autora da dissertação.

Ao realizar os cálculos cinéticos do ensaio que apresentou melhor remoção em área aberta, confirmou-se que a pseudo-segunda ordem foi o modelo que mais houve correspondência ($R^2 = 0,998$), Figura 29, assim como nos ensaios laboratoriais.

Figura 29 – Cinética de pseudo-segunda ordem.

Fonte: autora da dissertação.

6.14 Fotodecomposição em campo

Um ensaio exploratório foi realizado utilizando um protótipo de fototratamento solar realizado em campo. O sistema foi desenvolvido empregando uma placa de madeira de 0,012 m de espessura e com as dimensões de 1,10 m de comprimento por 1,10 m de largura. Sobre esta placa foi instalado um tubo transparente de 5 m de comprimento e 0,018 m de diâmetro, para a circulação do efluente a ser tratado. Uma bomba de imersão foi adicionada ao sistema para a circulação do efluente, Figura 30.

Figura 30 - Instalação experimental de sistema de tratamento de efluentes por recirculação.

Fonte: autora da dissertação.

Foi observado que o ângulo de inclinação da placa tem influência sobre o processo fotocatalítico e na intensidade de radiação que atinge a placa. Em literatura, foi indicado que o ângulo de inclinação da placa com a horizontal deverá ser igual à latitude do local em que for instalado, para maximizar o aproveitamento da energia solar e evitar sombreamento (ZOMER, 2014).

Os experimentos foram realizados com efluente proveniente de atividade de pecuária. O seu posicionamento levou em consideração a não existência de sombreamento ocasionado por edificações e vegetação próximas, para assegurar a utilização de luz solar como fonte de radiação.

Antes do sistema de bombeamento ser ativado, o catalisador em pó foi adicionado em um tanque reservatório localizado na parte inferior do sistema, próximo à saída da bomba de água. Quando o sistema foi acionado, o catalisador passou a circular com o efluente a ser tratado, promovendo a fotodecomposição.

Após o tratamento, o catalisador foi separado por um sistema de filtro antes do descarte do efluente tratado na água de superfície.

Os principais desafios no desenvolvimento de reatores fotocatalíticos em escala industrial são a distribuição uniforme de luz em todo o reator e garantir elevadas áreas superficiais para o catalisador, por unidade de volume do reator (MUKHERJEE e RAY, 1999).

As Figuras 31 e 32 ilustram o esquema do experimento de fotodecomposição realizado.

Figura 31 - Representação esquemática do experimento de fotodecomposição - vista lateral.

Fonte: autora da dissertação.

O efluente da pecuária, após limpeza do curral, conterá resíduos de fezes e urina que serão direcionados para o sistema de tratamento. Poderá ser empregado um pré-tratamento com leito de areia, para retenção dos sólidos, por meio de sedimentação, antes do efluente ser bombeado para a fotodecomposição solar.

Figura 32 - Representação do sistema.

Fonte: autora da dissertação.

A utilização da luz solar é uma alternativa eficiente no tratamento de efluentes, considerando o ponto de vista econômico quanto ecológico (FERREIRA, 2005).

O semicondutor pode ser facilmente removido após decantação e filtração, com a utilização de filtros de papel. Após esse processo, o efluente poderá ser lançado em cursos d'água sem que haja comprometimento da qualidade de água do recurso hídrico.

O processo permite ainda utilização de um kit de placa solar, conversor, bateria e lâmpada UV LED para a continuidade do tratamento dos efluentes no período noturno ou em dias nublados. Além disso, poderá ser associada à utilização de uma placa de energia solar para a alimentação dos equipamentos e o funcionamento da bomba, desenvolvendo um sistema autônomo de tratamento de efluentes.

Com materiais e equipamentos simples e acessíveis é possível implantar esse sistema de tratamento em fazendas de pecuária e áreas rurais remotas.

7 CONCLUSÕES

A visita a campo em uma fazenda de produção de leite serviu de base para avaliar o tipo e quantidade de antibióticos ministrado tipicamente nos animais e do direcionamento de efluentes gerados. Por meio desta avaliação foi possível a concepção de um projeto de tratamento de efluentes e remoção de composto antibiótico veterinário amplamente utilizado, a oxitetraciclina.

Os resultados confirmam que a utilização de TiO_2 , preparado a partir da hidrólise do isopropóxido de titânio, microestruturado com biocarvão de eucalipto, preparado sinteticamente em laboratório, resultou em um material com excelentes propriedades para ser empregado como semicondutor em processos de fotodecomposição solar.

Diversos ensaios realizados permitiram a otimização dos parâmetros do processo de fotodecomposição solar resultando na remoção de 97% do antibiótico oxitetraciclina em laboratório e 99% de remoção em área aberta com radiação natural.

A apresentação dos resultados no desenvolvimento do projeto pretende promover o uso da fotodecomposição solar como um processo de tratamento de efluentes natural, abundante e eficiente para tratar e reduzir a contaminação por antibióticos nos recursos hídricos de superfície.

Com base nos resultados obtidos, o processo fotocatalítico se apresenta como uma alternativa para tratamento de efluentes da pecuária, destacando-se sua eficiência promovendo o descarte dos efluentes gerados sem comprometimento da qualidade de água do corpo receptor.

Os resultados que apresentaram melhores porcentagens de remoção da oxitetraciclina, confirmaram que a cinética de pseudo-segunda ordem foi mais correspondente, apresentando os maiores valores de coeficiente de Pearson.

A isoterma de Langmuir foi o modelo que mais se ajustou aos ensaios e por meio da análise termodinâmica foi possível identificar que as reações foram endotérmicas, espontâneas e apresentaram desordem do sistema.

As micrografias obtidas no MEV demonstraram que o biocarvão, adicionado durante a hidrólise do isopropóxido de titânio, foi eficiente ao reduzir a formação de aglomerados de dióxido de titânio e promoveu uma melhor adsorção

de superfície com o aumento dos poros. O EDS indicou que a amostra possui composição química preponderante de titânio com oxigênio e carbono. O difratograma da estrutura cristalina do TiO_2 preparado com adição do biocarvão indicou maior cristalinidade da fase anatase, conteúdo amorfo e possivelmente o maior desenvolvimento da área superficial do TiO_2 .

De acordo com os resultados obtidos, o efluente final apresentou remoções acima de 90% da solução sintética de oxitetraciclina preparada em laboratório. Mesmo não havendo limites de descarga de antibióticos em águas superficiais e subterrâneas na legislação brasileira e nem para a presença de antibióticos em solo, pode-se considerar que o tratamento foi eficiente e se configura como uma excelente alternativa para tratamento e remoção de antibióticos lançados no meio ambiente pela pecuária.

Os ensaios realizados em área aberta, com a radiação solar natural, tanto em dia nublado quanto ensolarado, comprovaram a eficiência do sistema com remoções que chegaram a 99%, resultado ainda melhor que nos ensaios laboratoriais devido a maior participação de radiação UV nas áreas abertas.

Foi possível desenvolver um sistema de tratamento que poderá ser utilizado em fazendas de pecuária e área rurais, utilizando materiais e equipamentos simples e acessíveis.

Considerando que a fotocatalise heterogênea do TiO_2 BC, apresentou ótimos resultados de remoção para a oxitetraciclina em laboratório e com radiação natural, sugere-se implantar um reator em uma fazenda de pecuária e avaliar os resultados *in loco*.

O sistema de tratamento desenvolvido permite ainda o emprego da energia solar para energização dos equipamentos e em especial o funcionamento da bomba de circulação de água no período noturno e em dias nublados com excelentes taxas de remoção do antibiótico dos efluentes, tornando o sistema autônomo e mais econômico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBARICI, V. C.; ***Síntese e caracterização de pós de $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ e $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$*** . 2004. 80 p. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química. Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.

Atlas Brasileiro de Energia Solar. 2ª. ed. São José dos Campos: INPE, 2017. Disponível em:

<http://ftp.cptec.inpe.br/labren/publ/livros/Atlas_Brasileiro_Energia_Solar_2a_Edicao.pdf>. Acesso em: 03 jun. 2019.

ARAUJO, E. M. ***Avaliação da degradação fotocatalítica do gás sulfídrico em tecidos de algodão impregnados com nanopartículas de TiO_2*** . 2014. 134 p. Dissertação de mestrado. Santa Catarina. Florianópolis.

BAUTITZ, I.R., NOGUEIRA, R.F.P., Degradation of tetracycline by photo-Fenton process – Solar irradiation and matrix effect. ***Journal of Photochemistry and Photobiology***. 2007, p. 33-39.

BEKBÖLET, M.; ARAZ, C. V. Inactivation of Escherichia coli by photocatalytic oxidation. ***Chemosphere***, v.32, n.5, p.959-65, 1996.

BUTH, D. F. ***Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando TiO_2 suportado***. 2009. 84 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.

CÁCERES, L.; ESCUDEY, M.; FUENTES, E.; BÁEZ, M.E. Modeling the sorption kinetic of metsulfuron-methyl on Andisols and Ultisols volcanic ash-derived soils: Kinetics parameters and solute transport mechanisms. ***Journal of Hazardous Materials***, 2010. v.179, p.795–803.

CAMBUIM, K. B. ***Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com H_3PO_4 e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização e aplicações***. 2009. 137 p. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

CANDAL, R. J.; RODRÍGUEZ, J.; CÓLON, G.; GELOVER, S.; SANTOS, E. V.; GONZÁLEZ, A. J.; BLESÁ, M. A. ***Materiales para fotocátalisis y electrofotocatálisis. In: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea***. 2001. Ed. Miguel A. Blesa. Red CYTED VIII-G. Cap.7, p. 143-63.

CHAYID, M. A., & AHMED, M. J. Amoxicillin adsorption on microwave prepared activated carbon from arundo donax Linn: Isotherms, Kinetics and thermodynamics studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 1592-1601, 2015.

CORDEIRO, A. C. de S; LEITE, S. G. F; DEZOTTI, M. Inativação por oxidação fotocatalítica de *Escherichia coli* e *Pseudomonas* sp.. **Química Nova** [online]. 2004, vol.27, n.5, pp.689-694.

COSTA, L. R. de C. **Avaliação da adsorção de tetraciclina em adsorvente convencional e modificado com cloreto de ferro, sulfato de cobre e peróxido de hidrogênio: análise regenerativa e aplicação em matriz aquosa real**. 2019. 125 p. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

DÍAZ-CRUZ, M. S.; LÓPEZ DE A., M. J.; BARCELÓ, D. Environmental behaviour and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge. **Trends Anal.** [S.I.]. 2003.

DUARTE, L. C.; JUCHEM, P. L.; PULZ, G. M.; BRUM, T. M. M.; CHODUR, N.; LICCARDI, A.; FISCHER, A. C.; ACAUAN, R. B. Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, v. 30, n. 2, p. 3-15, 2003.

EMBRAPA. **Carne em número**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/qualidade-da-carne/carne-em-numeros>>. Acesso em: 01 set. 2020.

ENIOLA, J. O.; Kumar, R.; Mohamed, O. A.; Al-Rashdi A. A.; Barakat., M.A.. Synthesis and characterization of CuFe₂O₄/ NiMgAl-LDH composite for the efficient removal of oxytetracycline antibiotic. **Journal of Saudi Chemical Society**.v. 23, p. 139-150, 2019.

FEBRIANTO, Jonathan et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 616-645, 2009.

FELTRIN, J. SARTOR, M. N.; DE NONI JR, A.; BERNARDINI, A. M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A. **Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade**. 2013. Cerâmica 59. p. 620-632.

FERREIRA, I. V. L. (2005). **Fotocatálise heterogênea com TiO_2 aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário**. 2005. 160 p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

FOX, M. A.; DULAY, M. T. Heterogeneous Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v.93, p.341-57, 1993.

FRANCO, M. A. E., CARVALHO, C. B., BONETTO, M. M., SOARES, R. P., & FÉRIS, L. A. Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column: kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modeling. **Journal of Cleaner Production**, 161, 947-956, 2017.

GÁLVEZ, J. B.; RODRÍGUEZ, S. M.; GASCA, C. A. E.; BANDALA, E. R.; GELOVER, S.; LEAL, T. **Purificación de aguas por fotocatálisis heterogênea: estado del arte. In: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea**, 2001. Red CYTED VIII-G. Ed. Miguel A. Blesa. Cap. 3, p.51-76.

GUIMARÃES, J. R.; BARRETO, A. S. Photocatalytic inactivation of *Clostridium perfringens* and coliphages in water. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.20, n.4, p.403-11, 2003.

HOFSTADLER, K.; BAUER, R.; NOVALIC, S.; HELSLER, G. New reactor design photocatalytic wastewater treatment with TiO_2 immobilized on fused-silica glass fibers: photomineralization of 4-chlorophenol. **Environmental Science and Technology**, v.28, n.4, p.670-74, Apr, 1994.

HOFFMANN, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. 1995. **Chemical Review** 95, 69-96.

HOMEM, V. M. F. C. **Tecnologias Alternativas de Remoção de Antibióticos de Águas Contaminadas**. 2011. 305 p. Tese de Doutorado - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Porto.

HUANG, C., RENEW, J. E., PINKSTON, K.; SEDLAK, D. L. Occurrence and fate of antibiotic compounds in municipal wastewater and animal waste. **Conference Proceeding**, The Water Environment Federation 74th Annual Conference (WEFTEC) October 13–17, Atlanta, GA, 2001.

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS – INPE. **Índice ultravioleta**. Disponível em: <<http://satelite.cptec.inpe.br/uv/>>. Acesso em: 25 set. 2020.

INYANG, H. I.; ONWAWOMA, A.; BAE, S. The Elovich equation as a predictor of lead and cadmium sorption rates on contaminant barrier minerals. **Soil & Tillage Research**, v. 155, p. 124-132, 2016.

IZIDORO, J. C. **Estudos sobre a remoção de íons metálicos em água usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão**. 2008. 93 p. Dissertação de Mestrado - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/USP. São Paulo.

IRELAND, J. C.; KLOSTERMANN, P.; RICE, E. W.; CLARK, R. M. Inactivation of *Escherichia coli* by titanium dioxide photocatalytic oxidation. **Applied and Environmental Microbiology**, v.59, n.5, p.1668-70, May, 1993.

JIN, X.; XU, H.; QIU, S.; JIA, M.; WANG, F.; ZHANG, A.; JIANG, X. Direct photolysis of oxytetracycline: Influence of initial concentration, pH and temperature. 2016. Journal of Photochemistry and Photobiology A: **Chemistry Journal**. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/jphotochem>. Acesso em: 25 set. 2020.

KLEVEN, R. M., MORRISON, M. A., NADLE, J. **Invasive methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* infections in the United States**. 2007. J. Am. Med. Assoc., 298 (15), 1763–1771.

KLAUSON, D., BABKINA, J., STEPANOVA, K., KRICHEVSKAYA, M., PREIS, S., 2010. **Aqueous photocatalytic oxidation of amoxicillin**. Catal. Today 151, 39-45

LI, X. Z.; ZHANG, M.; CHUA, H. Disinfection of municipal wastewater by sensitized photooxidation. 1996. **Water Science and Technology**, v.33, n.3, p.111-18.

LIU, Y.; HE, X.; FU, Y.; DIONYSIOU, D. Kinetics and mechanism investigation on the destruction of oxytetracycline by UV-254 nm activation of persulfate. 2015. **Journal of Hazardous Materials**. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/jhazmat>. Acesso em: 30 maio 2020.

LUIZ, A. M. **Como Aproveitar a Energia Solar**. São Paulo. Editora Edgard Blücher Ltda., 191 p. 1985.

MAGDALENA, C. P. **Adsorção de corante reativo remazol vermelho RB de solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão e avaliação da toxicidade aguda com *Daphnia similis***. 2010. 134 p. Dissertação de mestrado - IPEN/USP. São Paulo.

Manual Técnico do Espectrofotômetro Cary. Disponível em: <<https://www.agilent.com/cs/library/usermanuals/Public/G6860-99001.pdf>>. Acesso em: 28 set. 2020.

Manual Técnico Termômetro Digital Interno/Externo. Disponível em: <<https://www.incoterm.com.br/media/2019/05/man-maxmin-7665-02-0-00-2017-rev00.pdf>>. Acesso em: 28 set. 2020.

Manual Técnico Forno mufla modelo Q-318M24. Disponível em: <<https://www.yumpu.com/pt/document/read/55767430/207929255-manual-da-mufla>>. Acesso em: 28 set. 2020.

MARCELINO, R. B. P.; QUEIROZ, M. T. A.; AMORIM, C. C. *Solar energy for wastewater treatment: review of international technologies and their applicability in Brazil*. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p. 762-773, 2015.

MARCELLO, B. A. **Caracterização microestrutural, morfológica e fotocatalítica de filmes finos de TiO_2 obtidos por deposição química de organometálicos em fase vapor**. 2015. 97 p. Dissertação de mestrado. IPEN – USP. São Paulo.

MARTELLI, L. F. A. **Oxitetraciclina como Antibiótico promotor de crescimento: Comportamento com substâncias húmicas e no solo empregando-se métodos espectroscópicos e LC-MS**. 2016. 117 p. Tese de Doutorado - Faculdade de Química da USP. São Paulo.

MARZO, A.; BO, L. D. **Chromatography as an analytical tool for selected antibiotic classes: a reappraisal addressed to pharmacokinetic application**. J. Chromatogr. [S.l.]. 1998.

MEDEIROS, S. R. **Antibióticos na produção animal: Restrições à vista**. 2018. Disponível em: <<https://blogs.canalrural.uol.com.br/blogdoscot/2018/11/22/antibioticos-na-producao-animal-restricoes-a-vista/>>. Acesso em: 05 jun. 2019.

MELIÁN, J. A. H. et al. **The photocatalytic disinfection of urban waste waters.** Chemosphere, v.41, p. 323-27, 2000.

MOELLMANN, J.; EHRLICH, S.; TONNER, R.; GRIMME, S. A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications. **Journal of physics: condensed matter**, v.24, p.424206, 2012.

MORAIS, W. A. **Estudos de sorção de um corante aniônico modelo em partículas de quitosana reticulada.** 2007. 107 p. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

MOREIRA, A. J.; MALDI, C. P.; FRESCHI, G. P. G. Aplicação de processo fotocatalítico mediado por dióxido de titânio para degradação de Sertralina. **Acta Brasiliensis** 3(1): 17-20, 2019.

MUKHERJEE, P. S.; RAY, A. K. Major Challenges in the Desing of a Large-Scale Photocatalytic Reactor for Water Treatment. Research News. **Chemical Engineering and Technology**, v.22, n.3, p.253-60, 1999.

MURANAKA, C. T. **Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol.** 2010. 141 p. Tese (Doutorado). Escola Politécnica/USP. São Paulo.

NAJAFIDOUST, A.; ALLAHYARI, S.; RAHEMI, N.; TASBIHIC, M. Uniform coating of TiO₂ nanoparticles using biotemplates for photocatalytic wastewater treatment. **Ceramics International**. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/ceramint>. Acesso em: 30 mar. 2020.

NAMASIVAYAM, C.; KUMAR, M.D.; SELVI, K.; BEGUM, R. A.; VANATHI, T.; YAMUNA, R. T. Wast Coir Pith – A potential biomass for the treatment of dyeing wastewaters. **Biomass & Bioenergy**, 21, 477-483, 2001.

NOGUEIRA, R. F. P.; ALBERICI, R. M.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis: An emerging technology for remediation of VOC contaminated environments. Ciência e Cultura **Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science**, v.49, n.1-2, p. 14-24, Jan./Apr. 1997.

OLIVEIRA, P. L.; ARAÚJO, D. S.; COSTA, A. C. F. M.; OLIVEIRA, L. S. C. **Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade.** 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de

Engenharia e Ciência dos Materiais 06 a 10 de novembro de 2016, Natal, RN, Brasil.

OMS. **Relatório da Organização Mundial de Saúde recomenda que agricultores e indústria alimentar parem de usar antibióticos em animais saudáveis para evitar resistência a esses medicamentos**, 2017. Disponível em: <<https://www.paho.org/bra/>>. Acesso em: 01 jul. 2020.

ORTIZ, N. **Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} , em solução**. 2000. 176 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo.

ORTIZ, N.; SILVA, A.; LIMA, G. N. S.; HYPPOLITO, F. P. Using Solar-TiO₂ and Biocarbon to Decompose and Adsorb Amoxicillin from Polluted Waters. **International Journal of Chemistry**; Vol. 10, No. 1; 2018. Disponível em: <<http://www.ccsenet.org/journal/index.php/ijc/article/view/72696>>. Acesso em: 02 mar. 2020.

ORTIZ, N.; NASCIMENTO, L.; MAICHIN, F.; AZEVEDO, I. R. C. L.; VIEIRA, M. G. Yeast-TiO₂ Biotemplate for Oxytetracycline Solar Photodecomposition. **Journal of Materials Science and Chemical Engineering**, Vol. 8, No. 7; 2020, 8, 12-26. Disponível em: <<https://www.scirp.org/journal/msce>>. Acesso em: 17 set. 2020.

PEREIRA, E. B; MARTINS, F.R.; ABREU, S. L. de; RÜTHER, R. **Atlas Brasileiro de Energia Solar**. São José dos Campos: INPE, 2006.

PEREIRA, L. A. et al. Ocorrência, comportamento e impactos ambientais provocados pela presença de antimicrobianos veterinários em solos. **Química Nova**, v. 35, p. 129-169, 2012.

RAY, S. K.; DHAKAL, D. . K. Y. K.; LEE, S. W. Cu-alfa-NiMoO₄ photocatalyst for degradation of methylene blue with pathways and antibacterial performance. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 348, p. 18-32, 2017.

REYES, C., FÉRNANDEZ, J., FREER, J., MONDACA, M.A., ZAROR, C., MALATO, S., MANSILLA, H.D. **Degradation and inactivation of tetracycline by TiO₂ photocatalyst**. J. Photochem. Photobiol. 2006, A 184, 141-146.

RHEINHEIMER, M. O. W. **Remoção de Paracetamol por Adsorção em Carvão Ativado: Processo em Batelada e Coluna de Leito Fixo**. 2016. 45 p. Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

RUSSO, V.; TESSER, R.; TRIFUOGGI, M.; GIUGNI, M.; DI SERIO, M. A dynamic intraparticle model for fluid-solid adsorption kinetics. **Computers and Chemical Engineering**, v. 74, p. 66-74, 2015.

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, p. 725-759, 2006.

SHAHBEIG, H. et al. A new adsorption isotherm model of aqueous solutions on granular activated carbon. **World journal of modelling and simulation**, 2013. v. 9, n. 4, p. 243–254.

SILVA, N. Cristina da. **Remoção de antibióticos da água por meio do processo de adsorção em carvão ativado**. 2012. 95 p. Dissertação. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira/SP.

SPINELLI, V. A.; LARANJEIRA, M. C. M.; FAVERE, V. T.; KIMURA, I. Y. Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxianions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana. **Polímeros**, v.15, n.3, p.218-223. 2005.

SUN, L., WAN, S., & LUO, W. Biochars prepared from anaerobic digestion residue, palm bark, and eucalyptus for adsorption of cationic methylene blue dye: Characterization, equilibrium, and kinetic studies, **Bioresource Technology**. 2013. 140, 406-413.

SURI, R. P. S. et al. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. *Water Environmental Research*, v.65, n.5, p. 665-73, 1993.

TERRAMICINA: solução injetável. Responsável técnico Renato B. Ferreira. Campinas: Zoets Indústria de Produtos Veterinários Ltda, 1978. Bula do remédio.

TROVÓ, A.G., MELO, S.A.S., NOGUEIRA, R.F.P. Photodegradation of the pharmaceuticals amoxicillin, bezafibrate and paracetamol by the photo-Fenton process – application to sewage treatment plant effluent. **Journal of Photochemistry and Photobiology**, A 198, 215-220, 2008.

VAZZOLER, A. **Cálculo de reatores catalíticos gás-sólido**. Volume 1, 1ª edição, Vitória. 2019.

VEJA. Superbactérias podem matar 10 milhões por ano até 2050. **VEJA**, 2014. Disponível em: <<https://veja.abril.com.br/saude/superbacterias-podem-matar-10-milhoes-por-ano-ate-2050/>>. Acesso em: 11 jul. 2019.

WATTS, R. J.; KONG, S.; ORR, M. P.; MILLER, G. C.; HENRY, B. E. Photocatalytic inactivation of coliform bacteria and viruses in secondary wastewater effluent. **Water Research**, v.29, n.1, p.95-100, Jan, 1995.

YANG, S. *et al.* Sorption and biodegradation of sulfonamide antibiotics by activated sludge: Experimental assessment using batch data obtained under aerobic conditions. **Water Research**, v. 45, p. 3389-3397, 2011.

ZHANG, P.; SCRUDATO, R.J.; GERMANO, G. Solar catalytic inactivation of Escherichia coli in aqueous solutions using TiO₂ as catalyst. **Chemosphere**, v. 28, n.3, p. 607-611, fev. 1994.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v.21, n.3, p.319-25, 1998.

ZHONGYI, Z; HUIMIAO, C., NING, W.; YUJUN, C. Hydrogen Storage Property of Porous/Hollow TiO₂ Using Yeast as Template. **Rare Metal Materials and Engineering**, v.42, p.2467-2471. 2013.

ZOMER, C. D. **Método de estimativa da influência do sombreamento parcial na geração energética de sistemas solares fotovoltaicos integrados em edificações**. 2014. 258 p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.**