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

**Utilização de TiO₂ microestruturado em processos de fotodecomposição solar
de enrofloxacin e oxitetraciclina de águas contaminadas**

FERNANDA MAICHIN

**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 de TiO₂ microestruturado em processos de fotodecomposição solar
de enrofloxacina e oxitetraciclina de águas contaminadas**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

FERNANDA MAICHIN

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:

MAICHIN, F. ***Utilização de TiO₂ microestruturado em processos de fotodecomposição solar de enrofloxacina e oxitetraciclina de águas contaminadas.*** 2020. 87 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)

Maichin, Fernanda

Utilização de TiO₂ microestruturado em processos de
fotodecomposição solar de enrofloxacina e oxitetraciclina de
águas contaminadas / Fernanda Maichin; orientadora Nilce
Ortiz. -- São Paulo, 2020.

87 p.

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

1. Fotodecomposição. 2. Enrofloxacina. 3. Oxitetraciclina.
4. Biomoldagem. I. Ortiz, Nilce , orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: Fernanda Maichin

Título: Utilização de TiO₂ microestruturado em processos de fotodecomposição solar de enrofloxacina e oxitetraciclina de águas contaminadas

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do
Grau de Mestre em Tecnologia
Nuclear – Materiais

Data: 03/11/2020

Banca examinadora

Prof. Dra.: Juliana de Carvalho Izidoro

Instituição: Faculdade Oswaldo Cruz

Julgamento: Aprovada

Prof. Dr.: Yvan Jesus Olortiga Asencios

Instituição: Universidade Federal de São Paulo

Julgamento: Aprovada

Prof. Dra.: Nilce Ortiz

Instituição: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Julgamento: Aprovada

Dedico este trabalho a todas as pessoas que me apoiaram e que estiveram ao meu lado nesse longo processo de aprendizado e batalhas diárias. Em especial a minha mãe, Lucília Maichin, que sempre acreditou que eu estudaria e que realizaria meus sonhos. Ao meu amado Vitor Schneider, que sempre teve uma paciência infinita para me ajudar e me confortar em todos os momentos. A minha irmã Vanessa Maichin, por sempre ter me cobrado que eu lesse e desenvolvesse o hábito de escrever e me expressar. Ao meu pai Claudio Maichin e irmã Claudia Maichin por estarem ao meu lado apesar de tudo. E a minha gatinha Mimi que me fez companhia em muitas horas de escrita e pesquisa incessante.

AGRADECIMENTOS

Um especial agradecimento à Dra. Nilce Ortiz pela orientação, dedicação, compreensão e por sempre acreditar em nossa pesquisa.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares e ao Centro de Química e Meio Ambiente.

À banca examinadora.

À toda equipe da Secretaria de Pós-Graduação do IPEN.

Aos amigos e colegas de trabalho do IPEN e do Centro de Química e Meio Ambiente por trabalharmos em equipe, um especial agradecimento para Lúcia Antunes e Nathalia Luigia por sempre me ajudar nos ensaios.

Agradeço a todos que de alguma forma fizeram parte na realização desse trabalho.

E a Deus acima de tudo.

*“A humildade científica não reside na conquista de verdades universais, mas sim,
na renúncia delas.”*

Alejandro Knaesel Arraba

RESUMO

MAICHIN, F. ***Utilização de TiO_2 microestruturado em processos de fotodecomposição solar de enrofloxacina e oxitetraciclina de águas contaminadas.*** 2020. 87 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

Os antibióticos utilizados na medicina humana e veterinária foram detectados em várias matrizes (águas superficiais, efluentes, águas subterrâneas, solos e sedimentos) e a presença deste poluente no ambiente aquático prejudica o tratamento de água, além de promover o aumento da resistência de bactérias, tornando alguns antibióticos ineficazes no tratamento de diversas doenças. A fotodecomposição solar pode ser empregada na quebra das moléculas de antibióticos de forma que eles se tornem subprodutos menos agressivos até a completa mineralização em CO_2 e água. A energia solar é um recurso natural, abundante e renovável, adicionalmente o TiO_2 tem sido amplamente utilizado como fotocatalisador dos processos de decomposição. No entanto, para que a reação ocorra eficientemente é necessário o uso de um semicondutor com elevada área superficial. A síntese do TiO_2 utilizando cultura de leveduras como biomolde promove a obtenção do TiO_2 microestruturado com maior área superficial e porosidade, e o aumento da eficiência do processo de decomposição. No presente estudo, foram escolhidos os principais antibióticos veterinários em uso na indústria brasileira de proteína animal, devido ao elevado consumo e descarte, a oxitetraciclina e a enrofloxacina. O TiO_2 sintetizado foi analisado por análise termogravimétrica (TGA), análise granulométrica por Brunauer-Teller-Emmett (BET), microscópio eletrônico de varredura (MEV), difratometria de raios X (DRX) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS). Pela análise TGA obteve-se a temperatura ideal de secagem com a manutenção das propriedades fotocatalíticas do TiO_2 , de 150°C . O método BET confirmou a área superficial de $134,3 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e os resultados de DRX apresentaram preponderância da fase cristalina anatase. As micrografias feitas por MEV resultaram nas medidas do tamanho dos poros que ficaram entre $2,24 \text{ }\mu\text{m}$ e $2,68 \text{ }\mu\text{m}$ e o EDS indicou que a amostra possui grande

porcentagem de titânio com pequenos traços de oxigênio, carbono, alumínio, enxofre e fósforo. Em condições laboratoriais, o estudo da fotodecomposição das soluções dos antibióticos foi iniciado com as soluções simples atingindo 84% de remoção de oxitetraciclina e 70% de remoção de enrofloxacina. Calculou-se a correlação com os modelos cinéticos, pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem, Elovich, a difusão Intrapartícula, Langmuir-Hinshelwood e as isothermas. O antibiótico oxitetraciclina apresentou maior correlação com a cinética de pseudo-primeira ordem e a enrofloxacina com a cinética de pseudo-segunda ordem. O modelo de Langmuir- Hinshelwood comprovou para ambos os antibióticos que o processo de fotodecomposição foi favorável. A quantidade de TiO_2 microestruturado ideal para o desenvolvimento da decomposição foi de 0,1 g. A decomposição binária realizada com a mistura dos antibióticos em diferentes proporções mássicas mantiveram as correlações cinéticas, porém alcançaram percentuais de degradação inferiores, sendo que a maior taxa de decomposição da oxitetraciclina foi de 78% e a enrofloxacina foi 66%, este efeito antagonista pode ser atribuído a presença de mais moléculas complexas, os antibióticos e seus produtos de decomposição parcial, na competição por um sítio ativo na superfície do fotocatalisador. A luz solar utilizada como fonte de irradiação sustentável é abundante nos países tropicais durante todo o ano, tem se apresentado como excelente insumo energético, boa opção para ser aplicada no tratamento de água para decompor os poluentes farmacêuticos. O estudo mostra que a fotodecomposição solar é uma tecnologia de tratamento eficiente para a remoção de antibióticos da água contaminada, mesmo em misturas binárias, com a vantagem de usar um recurso sustentável, promovendo a obtenção e utilização de TiO_2 microestruturado por biomoldagem.

Palavras-chave: fotodecomposição; biomoldagem; enrofloxacina; oxitetraciclina.

ABSTRACT

MAICHIN, F. ***Use of microstructured TiO₂ in enrofloxacin and oxytetracycline solar photodecomposition processes of contaminated water***. 2020. 87 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

The detection of the antibiotics used in human and veterinary medicine was in several matrices (surface waters, effluents, groundwater, soils, and sediments), and the presence of this pollutant in the aquatic environment harms water treatment, in addition to promoting increased resistance of bacteria, making some antibiotics ineffective in treating some diseases. The use of solar photodecomposition to break down antibiotic molecules allows them to have less aggressive by-products until complete mineralization in CO₂ and water. Solar energy is a natural, abundant, and renewable resource. Besides, the photocatalyst TiO₂ is already in use for many decomposition processes. However, for the reaction to occur, it is efficiently necessary to use a semiconductor with a high surface area. As a biomold for the synthesis, yeast culture results in greater surface area and porosity in the microstructured TiO₂, enhancing the decomposition efficiency. In the present study, the election of main veterinary antibiotics' oxytetracycline and enrofloxacin was the Brazilian animal protein industry with high consumption and disposal. The analyses of the synthesized TiO₂ was by thermogravimetric analysis (TGA), granulometric analysis by Brunauer-Teller-Emmett (BET), scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD) and energy dispersion spectroscopy (EDS). By TGA analysis, the determination of the ideal drying temperature with the maintenance of the photocatalytic properties of TiO₂, 150°C. The BET method confirmed a surface area of 134.3 m².g⁻¹, and the XRD results show the preponderance of the crystalline phase anatase. The micrographs made by SEM resulted in the pore size measurements; they were between 2.24 µm and 2.68 µm, and the EDS indicated that the sample has a large percentage of titanium with small traces of oxygen, carbon, aluminum, sulfur and phosphorus. In laboratory conditions, the study started with different antibiotic solutions' and the simple solutions reaching 84% removal of

oxytetracycline and 70% removal of enrofloxacin. The correlation with the kinetic models, pseudo-first-order, pseudo-second-order, Elovich, intraparticle diffusion, Langmuir-Hinshelwood and isotherms were calculated. The antibiotic oxytetracycline showed a higher correlation with the pseudo-first-order kinetics and enrofloxacin with the pseudo-second-order kinetics. The Langmuir-Hinshelwood model proved for both antibiotics that the photodecomposition process was favorable. The ideal amount of microstructured TiO_2 for the development of the decomposition was 0.1 g. The binary decomposition carried out with the mixture of antibiotics in different mass proportions maintained the kinetic correlations, but reached lower degradation percentages, with the highest rate of decomposition of oxytetracycline was 78 and enrofloxacin was 66%. The presence of the partial decomposition complex molecules promotes the antagonistic effect in competition for an active site on the photocatalyst's surface. The sunlight used as a source of sustainable irradiation is abundant in tropical countries throughout the year. It is an excellent energy input, an option to water treatment to decompose pharmaceutical pollutants. The study shows that solar photodecomposition is an efficient treatment technology for removing antibiotics from contaminated water, even in binary mixtures, with the advantage of using a sustainable resource, promoting the obtaining and use of microstructured TiO_2 by biotemplating.

Key words: Photodecomposition; biotemplating; oxytetracycline; enrofloxacin.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC	Banda de condução
BET	Brunauer-Teller-Emmett
BV	Banda de Valência
CEQMA	Centro de Química e Meio Ambiente
DRX	Difratometria de raios X
EDS	Espectroscopia por dispersão de energia
ENRO	Enrofloxacina
ETE	Estação de tratamento de esgoto
EUA	Estados Unidos da América
HPLC	<i>High performance liquid chromatography</i>
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
L-H	Langmuir – Hinshelwood
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
OMS	Organização Mundial da Saúde
OXI	Oxitetraciclina
POA	Processos Oxidativos Avançados
POLI	Escola Politécnica
TGA	Análise Termogravimétrica
USP	Universidade de São Paulo
UV-VIS	Ultravioleta - visível
R ²	Coeficiente de Pearson

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estudos envolvendo processos de fotodecomposição de antibióticos.....	28
Tabela 2 – Área superficial dos TiO_2 vendidos comercialmente.....	30
Tabela 3 – Ensaio de decomposição solar com o antibiótico oxitetraciclina.....	47
Tabela 4 – Correlação entre concentração inicial do antibiótico e sua porcentagem de remoção.....	48
Tabela 5 – Constantes e Coeficientes de Pearson para equações de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.....	48
Tabela 6 – Constantes e Coeficientes de Pearson para equações de Elovich e difusão intrapartícula.....	49
Tabela 7 – Constantes e Coeficiente de Pearson para a equação de Langmuir Hinshelwood.....	51
Tabela 8 – Ensaio de decomposição solar com o antibiótico enrofloxacin.....	53
Tabela 9 – Correlação entre concentração inicial do antibiótico e sua porcentagem de remoção.....	54
Tabela 10 – Constantes e Coeficientes de Pearson para equações de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.....	54
Tabela 11 – Constantes e Coeficientes de Pearson para equações de Elovich e difusão intrapartícula.....	55
Tabela 12 – Constantes e Coeficiente de Pearson para a equação de Langmuir Hinshelwood.....	56
Tabela 13 – Valores de q_e e C_e utilizados na isoterma de Langmuir para o antibiótico oxitetraciclina.....	58
Tabela 14 - Valores de q_e e C_e utilizados na isoterma de Freundlich para o antibiótico oxitetraciclina.....	59
Tabela 15 – Valores de q_e e C_e utilizados na isoterma de Redlich-Peterson para o antibiótico oxitetraciclina.....	59
Tabela 16 – Valores de q_e e C_e utilizados na isoterma de Langmuir para o antibiótico oxitetraciclina.....	60
Tabela 17 – Valores de q_e e C_e utilizados na isoterma de Freundlich para o antibiótico enrofloxacin.....	60

Tabela 18 – Valores de q_e e C_e utilizados na isoterma de Redlich-Peterson para o antibiótico enrofloxacin.	61
Tabela 19 – Constantes e R^2 's das isotermas Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para os antibióticos oxitetraciclina (OXI) e enrofloxacin (ENRO).	62
Tabela 20 – Porcentagens e concentrações dos antibióticos enrofloxacin e oxitetraciclina utilizados nos ensaios binários de decomposição.	63
Tabela 21 – Ensaio 1 de decomposição solar com o antibiótico enrofloxacin e oxitetraciclina.	63
Tabela 22 – Ensaio 2 de decomposição solar com o antibiótico enrofloxacin e oxitetraciclina.	63
Tabela 23 – Ensaio 3 de decomposição solar com o antibiótico enrofloxacin e oxitetraciclina.	64
Tabela 24 – Correlação entre concentração inicial do antibiótico e sua porcentagem de remoção.	64
Tabela 25 – Constantes e Coeficientes de Pearson para a equação de pseudo-primeira ordem no sistema binário.	65
Tabela 26 – Constantes e Coeficientes de Pearson para a equação de pseudo-segunda ordem no sistema binário.	66
Tabela 27 – Constantes e Coeficientes de Pearson para a equação de difusão intrapartícula no sistema binário.	67
Tabela 28 – Constantes e Coeficientes de Pearson para a equação de Elovich no sistema binário.	68
Tabela 29 – Proporção de antibiótico por porcentagens máximas de degradação.	70
Tabela 30 – Constantes e Coeficientes de Pearson para a equação de Langmuir Hinshelwood no sistema binário.	71
Tabela 31 – Quadro de resultados dos cálculos e das correlações cinéticas.	74
Tabela 32 – Porcentagens de Remoção do antibiótico oxitetraciclina encontrados na literatura.	75
Tabela 33 – Porcentagens de Remoção do antibiótico enrofloxacin encontrados na literatura.	75
Tabela 34 – Resultados isotermas.	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fórmula molecular da oxitetraciclina.....	24
Figura 2 – Fórmula molecular da enrofloxacin.....	25
Figura 3 – Passagem de um elétron da banda de valência para a banda de condução.....	26
Figura 4 – Mapa solar brasileiro, média anual de radiação solar.....	29
Figura 5 – Esquema ilustrativo do processo de produção do material biomoldado.....	40
Figura 6 – Esquema ilustrativo do processo de fotodecomposição dos antibióticos.....	41
Figura 7 – Micrografias de leveduras com ampliação original de 400x no microscópio óptico a) micrografia com menos contraste b) micrografia com contraste aumentado para realçar as formas.....	42
Figura 8 – Análise térmica da amostra de TiO ₂ biomoldado.....	43
Figura 9 – Difratoograma do TiO ₂ biomoldado com leveduras.....	44
Figura 10 – Ficha cristalográfica do TiO ₂ anatase.....	44
Figura 11 – Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura a) leveduras com 1000x magnificação original, b) leveduras com 5000x magnificação original c) Material seco TiO ₂ biomoldado com 5000x de ampliação original – visão geral e d) Material seco TiO ₂ biomoldado com 5000x de ampliação original indicando as medidas dos diâmetros dos poros entre 2,24µm até 2,68µm	45
Figura 12 – Caracterização química por EDS dos compostos presentes na amostra TiO ₂ biomoldado pelas leveduras.....	46
Figura 13 – Modelo de pseudo-primeira ordem para os ensaios com a oxitetraciclina.....	48
Figura 14 – Modelo de pseudo-segunda ordem para os ensaios com a oxitetraciclina.....	49
Figura 15 – Modelo de Elovich para os ensaios com a oxitetraciclina.....	50
Figura 16 – Modelo de difusão intrapartícula para os ensaios com a oxitetraciclina.....	50
Figura 17 – Modelo cinético de Langmuir Hinshelwood para os ensaios de oxitetraciclina.....	51

Figura 18 – Comparação das concentrações de cada ensaio ensaios com oxitetraciclina ao longo do tempo de experimento.....	52
Figura 19 – Relação entre q_e e a concentração inicial dos ensaios com oxitetraciclina.....	53
Figura 20 – Modelo de pseudo-primeira ordem para os ensaios com a enrofloxacin.....	54
Figura 21 – Modelo de pseudo-segunda ordem para os ensaios com a enrofloxacin.....	55
Figura 22 – Modelo de Elovich para os ensaios com a enrofloxacin.....	55
Figura 23 – Modelo de difusão Intrapartícula para os ensaios com a enrofloxacin.....	56
Figura 24 – Langmuir Hinshelwood para os ensaios de enrofloxacin.....	57
Figura 25 – Comparação das concentrações dos ensaios com oxitetraciclina ao longo do tempo de experimento.....	57
Figura 26 – Relação entre q_e e a concentração inicial dos ensaios com enrofloxacin.....	58
Figura 27 – Isoterma de Langmuir para o antibiótico oxitetraciclina.....	59
Figura 28 – Isoterma de Freundlich para o antibiótico oxitetraciclina.....	59
Figura 29 – Isoterma de Redlich-Peterson para o antibiótico oxitetraciclina.....	60
Figura 30 – Isoterma de Langmuir para o antibiótico enrofloxacin.....	60
Figura 31 – Isoterma de Freundlich para o antibiótico enrofloxacin.....	61
Figura 32 – Isoterma de Redlich-Peterson para o antibiótico enrofloxacin.....	61
Figura 33 – Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para a enrofloxacin no sistema binário.....;	65
Figura 34 – Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para a oxitetraciclina no sistema binário.....	65
Figura 35 – Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para a enrofloxacin no sistema binário.....	66
Figura 36 – Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para a oxitetraciclina no sistema binário.....	66
Figura 37 – Modelo cinético de difusão intrapartícula para a enrofloxacin no sistema binário.....	67

Figura 38 – Modelo cinético de difusão intrapartícula para a oxitetraciclina no sistema binário.....	67
Figura 39 – Modelo cinético de Elovich para a enrofloxacin no sistema binário..	68
Figura 40 – Modelo cinético de Elovich para a oxitetraciclina no sistema binário.	68
Figura 41 – Modelo cinético de Langmuir Hinshelwood para a oxitetraciclina em sistema binário.....	71
Figura 42 – Modelo cinético de Langmuir Hinshelwood para a oxitetraciclina em sistema binário.....	71
Figura 43 – Correlação das concentrações dos antibióticos pelo tempo do experimento 1.....	72
Figura 44 – Correlação das concentrações dos antibióticos pelo tempo do experimento 2.....	72
Figura 45 – Correlação das concentrações dos antibióticos pelo tempo do experimento 3.....	73
Figura 46 – Diagrama de porcentagem de degradação dos antibióticos pela prelação mássica entre eles.....	73

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
2	OBJETIVOS.....	21
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1	Contaminação de águas pela presença de antibióticos.....	22
3.1.1	Oxitetraciclina e Enrofloxacin.....	24
3.2	Fotodecomposição.....	25
3.2.1	Dióxido de titânio.....	29
3.3	Biotemplate.....	30
3.4	Cálculos cinéticos, difusão, isothermas e L-H.....	32
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
4.1	Infraestrutura disponível.....	37
4.2	Materiais e Equipamentos.....	38
4.2.1	Centro de Química e Meio Ambiente (CEQMA).....	37
4.2.2	Escola Politécnica.....	37
4.3	Reagentes.....	38
4.4	Métodos.....	38
4.4.1	Obtenção do material biomoldado.....	38
4.4.2	Ensaio de Fotodecomposição.....	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
5.1	Caracterização do material.....	42
5.2	Ensaio de Fotodecomposição.....	46
5.2.1	Ensaio de Fotodecomposição simples.....	46
5.2.2	Ensaio de Fotodecomposição binários.....	62
6	CONCLUSÕES.....	77
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	79

1 INTRODUÇÃO

A humanidade tem enfrentado muitos problemas na manutenção e preservação ambiental, principalmente relacionados com o despejo de poluentes nos recursos hídricos, o descarte incorreto de lixo sólido comum, os resíduos da indústria agropecuária dentre outros casos (PAVAN *et al.*, 2009). De acordo com *World Health Statistics reports* de 2019, o Brasil tem como principal alicerce da atividade econômica a produção de proteína animal e em breve deverá rever e reconsiderar o manejo sustentável desta atividade que tem resultado em considerável aumento de descarte de fármacos nos meios hídricos, e em particular os antibióticos de uso veterinário.

Estudos publicados, tem relatado o aparecimento de fármacos como poluentes de água subterrânea, tendo como origem a aplicação de fertilizantes de origem animal que utilizaram medicamento veterinário, principalmente antibióticos que conseguem permear o solo e atingir o lençol freático (SARMAH *et al.*, 2006).

As consequências do descarte *in natura* dessa quantidade de fármacos são diversas, como a perda de espécies, da diversidade da fauna e uma das consequências mais alarmantes é o aumento da resistência das bactérias a estes medicamentos presentes em concentrações no meio hídrico, cada vez maiores. Desta forma, algumas doenças erradicadas e de tratamento simples ficam difíceis de serem combatidas de acordo com dados da Organização Mundial da Saúde. A indústria farmacêutica tem se adaptado a este novo problema, apresentado medicamentos com mais de uma formulação antibiótica, que garantam os resultados desejados.

Estudos realizados em UBS Paulista e que foram publicados recentemente demonstram a presença de bactérias resistentes *Klebsiella pneumoniae* que antigamente eram apenas observadas no ambiente de infecção hospitalar tem sido detectada em infecções urinárias simples (CUNHA, 2014). Essa bactéria é considerada uma superbactéria típica por produzir uma enzima capaz de combater os medicamentos mais potentes usados apenas para tratar de infecções graves (MIRANDA *et al.*, 2018).

Os antibióticos são utilizados mundialmente, e nos países em desenvolvimento esse número é maior, devido a precariedade do saneamento básico e por causa da

dificuldade de acesso a saúde básica, neste caso deve ser considerado também a atual situação de esgotamento sanitário e coleta e descarte de resíduos sólidos. Além do consumo humano, os antibióticos também são amplamente utilizados na agropecuária para cuidar dos animais que também estão suscetíveis as doenças, principalmente na situação de desenvolvimento confinado em áreas superlotadas e muitas vezes com alimentação inapropriada (ORTIZ *et al.*, 2018).

Os compostos fármacos podem ter como destino os recursos hídricos de superfície de diversas formas, como já vimos resultante do tratamento dos animais, mas também do descarte incorreto de cápsulas, efluentes industriais e dejetos humanos pelo descarte do esgoto doméstico *in natura*.

Dois antibióticos muito prescritos na área veterinária são a enrofloxacin e a oxitetraciclina, sendo que esse último pode ser usado na medicina humana também (PETRIE *et al.*, 2015). Devido à grande atividade agropecuária que existe no mundo é de suma importância a busca por métodos preventivos e que minimizem a presença desses poluentes altamente estáveis no meio ambiente. Os tratamentos convencionais de água por lodo ativado não eliminam as moléculas estáveis dos fármacos existentes na água de captação, em especial os antibióticos.

Nesse trabalho foi desenvolvido um fotocatalisador a partir da síntese de TiO₂ com uma cultura de levedura empregada como biomolde (Li *et al.*, 2015). Estas estruturas biológicas apresentam composição química estável, inerte e eficiente no aumento de área superficial e presença de poros que favorecem a fotodecomposição solar de moléculas orgânicas estáveis, como os antibióticos de uso veterinário. Os parâmetros de processo foram estudados e otimizados para se obter produtos menos tóxicos promovendo a melhoria da qualidade de água de captação, reduzindo os custos gerais e as possibilidades de tratamento de água. A fotodecomposição solar deve ser priorizada pois o Brasil apresenta um grande potencial de energia solar durante o ano todo (NAEIMI *et al.*, 2017). Buscou-se apresentar uma alternativa para a problemática da presença dos antibióticos poluentes empregando um recurso natural, sustentável e abundante na maioria das regiões brasileiras.

O estudo foi direcionado para a otimização da eficiência do tratamento de águas contaminadas com os antibióticos, em específico nesse trabalho a enrofloxacin e a oxitetraciclina, expostos a radiação solar na presença de um semicondutor

sintetizado com o auxílio de biomolde para catalisar a reação de quebra das moléculas. Buscou-se aprimoramento do semicondutor que é utilizado para catalisar a fotodecomposição, no caso o TiO_2 , devido a sua eficiência e baixo custo. Uma forma de conseguir melhorá-lo é aumentando sua área superficial por biomoldagem com leveduras servindo de molde ao TiO_2 .

Todo o trabalho foi baseado em literatura e aplicado em ensaios laboratoriais, primeiramente de confecção do material microestruturado, seguido por sua caracterização e posteriormente a realização de ensaios de fotodecomposição para otimização dos parâmetros de processo. Todos os resultados experimentais foram analisados e realizados os cálculos cinéticos de todo o processo.

O trabalho atrela três pontos principais, que são: a confecção de um semicondutor com maior área superficial para melhorar o processo de decomposição dos antibióticos, a retirada de antibióticos de águas residuais para se evitar a criação de bactérias super resistentes utilizando o método de fotodecomposição e a utilização de um recurso natural abundante no Brasil que é a energia solar.

2 OBJETIVO

O objetivo desse estudo é sintetizar o dióxido de titânio - TiO_2 microestruturado a partir da hidrólise do isopropóxido de titânio em meio ácido empregando a cultura de leveduras, *Saccharomyces cerevisiae*, como biomolde. Para que o material semiconductor apresente microestruturas e propriedades favoráveis para o desenvolvimento da fotodecomposição solar dos antibióticos enrofloxacina e oxitetraciclina por fotocatalise heterogênea.

Objetivos específicos:

1. Aperfeiçoar o processo de reprodução das culturas de leveduras para a obtenção do melhor arranjo microestrutural.
2. Determinar a rota de obtenção de dióxido de titânio microestruturado a partir de precipitação aquosa sol-gel do isopropóxido de titânio na presença da cultura de leveduras em crescimento.
3. Otimizar os parâmetros de secagem/calцинаção do TiO_2 biomoldado usando os resultados da análise termogravimétrica (TGA). Caracterizar a amostra utilizando o microscópio eletrônico de varredura (MEV) e verificar o aumento de área superficial da amostra pelo método BET (Brunauer-Teller-Emmett). Por difratometria de raios X (DRX) encontrar qual a fase cristalina em que o material se encontra e caracterizar quimicamente o material por espectroscopia por energia dispersiva (EDS).
4. Realizar o processo de fotodecomposição solar em ambiente controlado de laboratório, com o TiO_2 microestruturado obtido, primeiramente com soluções simples de oxitetraciclina e enrofloxacina e em seguida com misturas binárias. Quantificar e controlar o processo de fotodecomposição por espectrofotometria UV-vis (ultravioleta-visível) determinando a concentração dos antibióticos durante os diferentes ensaios e tempos de decomposição e o percentual do antibiótico decomposto. Estudar a interferência da presença de um antibiótico na decomposição do outro, ou seja, efeitos antagonistas e sinérgicos em soluções binárias.
5. Calcular as constantes cinéticas das reações por meio das equações de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich, difusão intrapartículas, isothermas e equação L-H.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A presença de antibióticos em recursos hídricos

A presença de fármacos nos recursos hídricos de superfície já é bem conhecida, mas o que tem causado maior preocupação é a presença de antibióticos como uma das causas mais complexas de deterioração da qualidade da água (MARQUES *et al.*, 2005). Os fármacos descartados e que têm como destino o meio ambiente, possuem alta estabilidade química, pouca variação de composição e estrutura, e representam risco potencial à saúde e ao meio ambiente. Estes compostos são de difícil tratamento, e a sua persistência no meio ambiente pode significar permanente contaminação do solo e da água (PAVAN *et al.*, 2009) e consequentemente de toda a biota, sendo compostos bioacumuladores em organismos animais e seres humanos. Ao redor do mundo muitas análises de água e esgoto detectam presença de diversos fármacos em sua composição.

Os antibióticos estão entre os principais fármacos presentes no meio ambiente, mais especificamente em recursos hídricos poluídos por esgoto doméstico ou efluentes de pastagem e tratamento de animais (TERNES *et al.*, 1998). A presença desses compostos em água pode interferir significativamente na fisiologia, no metabolismo e no comportamento das espécies aquáticas, causando efeitos secundários que alteram a defesa imunológica de organismos tornando-os mais suscetíveis à presença de parasitas e doenças (REIS FILHO *et al.*, 2007). Podem induzir o aumento de resistência às linhagens microbiológicas, causando graves problemas de saúde pública e desequilíbrios nos ecossistemas microbianos. É apontado que cerca de 30 a 70% da dose dos antibióticos são descartados inalterados dos organismos devido à má absorção desses (JIN *et al.*, 2016).

Métodos analíticos de monitoramento da presença de fármacos em água de superfície que determinam com precisão as substâncias encontradas na faixa de $\mu\text{g.L}^{-1}$ no solo, sedimentos, lodo biológico e efluente de estação de tratamento de esgoto (ETE), são um desafio para muitos pesquisadores (BILA *et al.*, 2003). A presença de tais compostos na água evidencia a ineficiência dos tratamentos de água convencionais, e com o contínuo crescimento da demanda de água potável,

fazem-se necessários novos estudos com a presença de tecnologias que possibilitem a remoção e tratamento destes poluentes da água (MARQUES *et al.*, 2009).

Uma grande quantidade de antibiótico encontrado em recursos hídricos advém da agropecuária. O uso de antibióticos veterinários tem grande relevância na exportação de proteína animal no Brasil e em muitos outros países, além disso, o seu uso garante o abastecimento dos mercados internos; fornecendo alimentos como carne, leite e ovos, que é a base da dieta humana. A agropecuária é considerada a principal fonte de contaminação indireta de recursos hídricos superficiais por produtos farmacêuticos e antibióticos específicos, pois o efluente animal tem como destino os cursos de água e o estrume é utilizado para fertilizar terras agrícolas. Esse fertilizante contaminado, contendo produtos farmacêuticos e metabólitos administrados em excesso, quando disperso no solo podem ser lixiviados contaminando as águas superficiais, as águas profundas e os solos (SARMAH *et al.*, 2006).

O cenário mundial atual mostra que o Brasil está entre os países que mais produzem e exportam proteínas animais. Em 2016, a exportação de produtos agrícolas representou 48% da receita de exportação do país, que totalizou US \$ 185,2 bilhão. No mesmo ano, o segundo maior rebanho bovino do mundo estava no território brasileiro (219 milhões de cabeças), correspondendo a 22,1% do rebanho mundial. O primeiro lugar pertenceu à Índia, com um rebanho de 302 milhões de cabeças de gado de acordo com *World Health Statistics reports* de 2019.

O Brasil é o terceiro maior usuário de antibióticos na produção animal, atrás apenas da China e dos Estados Unidos da América (EUA). Até 2030, estima-se que o consumo de antibióticos veterinários aumente em 50%, aproximando-se de 9 milhões toneladas/ano, os EUA continuarão em segundo lugar, com pouco mais de 10 milhões de toneladas/ano, mas estima-se que a China dobrará o uso atual, superior a 30 milhões de toneladas/ano (HOMEM, 2011).

A OMS – Organização Mundial da Saúde, alertou em muitas ocasiões o número decrescente de antibióticos efetivos no mundo. "O uso inadequado e excessivo de antibióticos é a principal causa de maior resistência antimicrobiana ", disse Suzanne Hill, diretora de medicamentos e produtos essenciais de saúde da

OMS, em um comunicado. "Sem antibióticos eficazes, perderemos nossa capacidade de tratar infecções simples como a pneumonia"(RAY *et al.*, 2017) (JIN *et al.*, 2016). Dois dos antibióticos mais prescritos no Brasil na área veterinária são a oxitetraciclina e a enrofloxacin.

3.1.1 Oxitetraciclina e Enrofloxacin

Na clínica veterinária é frequente o uso da oxitetraciclina para tratamento de vacas, bois, ovelhas, carneiros e aves infectados com uma variedade de bactérias. Este antibiótico, figura 1, pertence ao grupo das tetraciclinas e possui o nome comercial de Terramicina apresentando largo espectro de eficácia contra doenças do trato respiratório, urinário, gastroentérico, doenças oftálmicas bacterianas e ajuda a combater diversas infecções. Possui alta solubilidade em água sendo muito utilizado na avicultura, gado e para consumo humano (ORTIZ *et al.*, 2018) (PETRIE *et al.*, 2015).

Figura 1 – Fórmula molecular da oxitetraciclina.

Fonte: Ortiz *et al.*, 2018.

A enrofloxacin é produzida e consumida em grandes quantidades devido a sua atividade antibacteriana e alta solubilidade em água. Este antibiótico é um antimicrobiano pertencente ao grupo das fluoroquinolonas e pode ser utilizada tanto em animais domésticos como, cães e gatos quanto em animais de grande porte. É empregado no tratamento da diarreia neonatal bovina (DIAS, 2013) e indicada para tratamento de infecções respiratórias, gastrointestinais, urinárias, dermatites, otites, entre outros processos infecciosos. A fluoroquinolona apresenta características farmacológicas favoráveis ao seu uso como a ação rápida, amplo espectro, excelentes concentrações no sangue e nos tecidos, figura 2.

Figura 2 – Fórmula molecular da enrofloxacin.

Fonte: Adaptado de Dias, 2013.

Ambos são amplamente prescritos pelo fato de terem baixo custo se comparado com outros medicamentos veterinários, servem para tratar uma vasta gama de doenças, além de serem usados preventivamente para evitar algumas doenças e para induzir o ganho de peso nos animais.

No Brasil, não existem limites estabelecidos para a presença de antibióticos no meio ambiente (solo, esterco animal, água subterrânea, água de superfície, água potável, sedimentos etc.) (NUNES *et al.*, 2017) (YANG, 2011) (AL ZUBAIDI, 2016). Assim, devido à crescente preocupação com a qualidade das águas superficiais, o desenvolvimento de tecnologias economicamente viáveis para tratamento de água e remoção de medicamentos efluentes é essencial. Um método que tem sido amplamente estudado é a fotodecomposição solar.

3.2 Fotodecomposição

A fotodecomposição solar consiste em um método utilizado para tratamento e decomposição de poluentes orgânicos, e envolve a geração e consumo de espécie química altamente oxidante e não seletiva, destacando-se, principalmente o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Esta decomposição é um processo eficiente, limpo e não seletivo, podendo degradar os compostos, independente da presença de outros ou ainda em uma matriz complexa (TEIXEIRA *et al.*, 2002). Para a realização da fotodecomposição, há o emprego de radiação incidente na faixa do ultravioleta, ou ainda do espectro visível sobre a superfície de um semicondutor, em que este irá acelerar a fotoreação, e ao empregar um catalisador sólido essa reação é conhecida como fotocatalise heterogênea.

Alguns semicondutores são fotocatalisadores e sua presença acelera a reação por meio da diferença entre a banda de valência preenchida e a banda de condução vazia. Os materiais que possuem essa característica promovem a

formação de radicais livres responsáveis pela degradação de compostos orgânicos poluentes.

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 (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). 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. O elétron, sob irradiação, é promovido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), como mostrado na figura 3 formando sítios oxidantes e redutores que catalisam reações químicas, oxidando compostos orgânicos até a mineralização (CO₂ e H₂O) (FERREIRA *et al.*, 2005). As equações 1, 2 e 3 descrevem a formação de radicais.

Figura 3 – Passagem de um elétron da banda de valência para a banda de condução.

Fonte: Adaptado de BACCARO, 2017.

Reações catalíticas com geração de radicais:

Resumidamente 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 decompondo.

O principal radical gerado para a quebra de compostos orgânicos é a hidroxila, porém outros radicais também podem ser criados como $O_2^{\cdot-}$, $HO_2^{\cdot}$ e vacâncias originando o peróxido de hidrogênio, onde esse se degrada rapidamente devido a presença de luz (NOGUEIRA e JARDIM, 1997).

Alguns semicondutores como óxidos e sulfuretos são utilizados nestes processos de decomposição, entre os quais o CdS, ZnO, TiO_2 , WO_3 , SnO_2 , Fe_2O_3 e o Ag_2O são comumente utilizados para as reações químicas de interesse ambiental. Pode-se ver na tabela 1 alguns estudos realizados com o emprego de fotodecomposição.

Em uma fotocatalise heterogênea o emprego de mais um aditivo faz com que o processo ocorra com mais eficiência, como por exemplo ao se utilizar H_2O_2 , peróxido de hidrogênio. Isso ocorre porque o H_2O_2 é um oxidante que é capaz de captar elétrons que eventualmente no processo de passagem da camada de valência para a camada de condução retornam no meio do caminho para a camada de valência e o peróxido de hidrogênio impede que isso aconteça e o leva para a banda de condução (BUTH, 2019). No estudo de BUTH (2019) ao se empregar o H_2O_2 na decomposição de tetraciclina a porcentagem de degradação triplicou.

Porém ao se utilizar um aditivo além do semicondutor ocorre o consumo de mais um produto químico que deverá ser adicionado ao processo e estudado a sua interferência no meio assim como toda a sua cadeia de produção, busca-se por processos que seja efetivo com poucos produtos químicos. A ideia é que um processo de degradação de poluentes orgânicos traga benefícios para todo sistema ambiental, e para isso deve-se sempre levar em consideração toda a cadeia de produção dos reagentes envolvidos, para que se melhore a qualidade de água, mas que isso não cause o aumento da fabricação de produtos químicos que podem gerar outros tipos de efluentes danosos ou que cause aumento considerável do consumo de energia elétrica.

A utilização luz solar promove: alta eficiência de remoção de poluentes em diferentes matrizes aquosas (Tabela 1), sustentabilidade ambiental,

economicamente viável e capaz de mitigar os perigos de contaminantes farmacêuticos liberados no meio ambiente promovendo a manutenção da qualidade da água de captação, antes dos processos de tratamento convencionais.

Tabela 1 – Estudos envolvendo processos de fotodecomposição de antibióticos.

Antibiótico	C _i (mg.L ⁻¹)	Matriz	Parâmetros da fotodecomposição	Conclusão
Amoxicilina	42	Efluente WWTP	Foto-Fenton Radiação solar H ₂ O ₂ , pH=2,5 oxalato de ferro ou nitrato de ferro III.	Total degradação obtida após 10 minutos de irradiação
Amoxicilina	1 a 100	Água destilada	Fotocatálise heterogênea pH= 3-9 radiação solar TiO ₂ ou TiO ₂ dopado com C e Fe.	85% de remoção foi obtida com pH neutro e com TiO ₂ dopado com 37% de C.
Tetraciclina	24	WWTP, água de rios e água deionizada	Foto-Fenton, H ₂ O ₂ Luz UV e luz solar oxalato de ferro ou nitrato de ferro III, pH=2,5.	Total degradação após 1 minuto, a luz artificial foi favorecida pelo uso de nitrato de ferro III, e a luz solar pelo oxalato de ferro.
Tetraciclina	40	Água deionizada	Fotocatálise heterogênea luz solar.	Degradação total após 120 minutos de irradiação.

Fonte: Adaptado de HOMEM, 2011.

O processo de fotodecomposição é ainda muito pouco explorado no Brasil, apesar das condições favoráveis em todas as estações do ano. A figura 4 mostra o mapa de radiação solar do Brasil no plano horizontal (HOFFMANN *et al.*, 1995) (LASHEEN, 2012). A resolução espacial dos dados utilizados para gerar o mapa foi de 1km x 1 km. A escala de cores do mapa define a radiação solar diária média local. A sombra predominantemente laranja indica a média radiação diária anual em 5,0 KWh/m², e há lugares em que podemos encontrar a média diária atingindo 5,8 KWh/m².

A energia solar tem alto potencial para atender às demandas dos tratamentos de águas residuais e as perspectivas são mais atraentes para países com altas taxas de insolação, como o Brasil, com energia solar disponível em todo o país ao

longo do ano também em áreas rurais distantes (NAEIMI *et al.*, 2017) (SINGANAN, 2013).

Figura 4 – Mapa solar brasileiro, média anual de radiação solar.

Fonte: Atlas Brasileiro de Energia Solar, 2017 .

Os processos de fotocatalise por radiação solar provaram ser eficientes no tratamento de águas contaminadas com antibióticos (MICHAEL-KORDATOU *et al.*, 2018) (ZHONGYI *et al.*, 2013). A massa e a área superficial do catalisador empregado em processos heterogêneos de fotocatalise influenciam diretamente na eficiência do processo.

3.2.1 Dióxido de titânio

O TiO_2 tem sido apontado como um dos semicondutores mais promissores para o emprego em processos de fotodecomposição possuindo elevada atividade fotocatalítica, estabilidade química, abundância mineralógica e não toxicidade. A escolha de uso desse semicondutor se dá pelo fato de ser química e biologicamente inerte e estável à corrosão e à fotocorrosão química (ABREU, 2008). Os outros semicondutores com atividade fotocatalítica, como o CdS e os óxidos de ferro são instáveis em diferentes valores de pH e sofrem processo de fotocorrosão (HOFFMAN *et al.*, 1995).

O titânio é o nono elemento mais abundante da crosta terrestre. A sua forma mais estável, como óxido, apresenta três estruturas cristalinas: rutilo, anatase e broquite. A forma cristalina anatase é a que apresenta características mais importantes para fotodegradação, como alta estabilidade e bom desempenho (TERAN *et al.*, 2014) (ZHONGYI *et al.*, 2013) (KRAJINA *et al.*, 2018). Na natureza a obtenção o dióxido de titânio é em jazidas mineralógicas de ilmenita, que é um minério composto por ferro, titânio e oxigênio(FeTiO_2), as indústrias extraem e beneficiam o minério separando o ferro do titânio, produzindo o TiO_2 na estrutura cristalina requerida comercialmente(BALTAR *et al.*, 2008), essa estrutura pode ser confirmada pelo método de difratometria de raios X.

Existem diversos tipos de TiO_2 vendidos comercialmente, com diferentes percentuais de pureza e misturas de estruturas cristalinas. Na tabela 2 são encontradas algumas marcas de TiO_2 comumente utilizadas para processos fotocatalíticos e suas respectivas áreas superficiais.

Tabela 2 – Área superficial dos TiO_2 vendidos comercialmente.

Material	Estrutura cristalina	Área Superficial obtida por BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
P25 – Evonik	80% anatase, 20% rutilo	52
1077 – Kronos	100% anatase	11
A-HR – Huntsman	100% anatase	12

Fonte: Adaptado de BIANCHI, 2015.

De modo geral, os processos de beneficiamento para a obtenção comercial do TiO_2 se limitam a pureza química e não promovem aumento da área superficial ou porosidade, somente conseguem converter o material em nanométrico se requerido, como é o caso do material P25. O aumento de eficiência do processo fotocatalítico otimizado inclui a obtenção de um catalisador com maior área superficial, aumentando o contato com a solução contaminante, mais eficiente que o material encontrado para venda.

3.3 Biotemplate

Os biotemplates são gabaritos que usam estruturas orgânicas como moldes de elevada área superficial para o desenvolvimento do material de interesse (NOMURA *et al.*, 2015) (MICHAEL-KORDATOU *et al.*, 2018). Vários materiais micrométricos e nanométricos têm sido obtidos a partir de biotemplates. O uso

desses materiais associados está ligado à sua morfologia e microestrutura complexa, que coloca esses materiais em posição de destaque na química de materiais principalmente as no emprego de bactérias e fungos. A elevada reprodutibilidade das culturas, associada à grande variedade de estruturas de alto controle morfológico, tornam esses materiais uma alternativa para suprir as limitações microestruturais dos materiais convencionais (SILVESTRI, 2015) (Li *et al.*, 2015).

O uso de biotemplates aliado à precipitação homogênea de óxido/hidróxido de titânio promove a formação de microestrutura ordenada com elevada área superficial e maior eficiência na decomposição de fármacos e compostos orgânicos estáveis, como os antibióticos. Trabalhos publicados confirmam o uso de TiO₂ poroso microestruturado obtido por meio de biotemplate de levedura, como por exemplo, pode-se citar o trabalho de Wen He (2011) onde foram utilizadas as leveduras *Saccharomyces cerevisiae*, cujo objetivo foi estudar a performance fotocatalítica do TiO₂ pela fotodegradação de efluentes da indústria de papel, cujos resultados chegaram a 80,3% de remoção.

Usualmente a fotocatalise envolve o uso de TiO₂ unidimensional, no entanto o emprego do método de biotemplate promove a formação de estruturas tridimensionais que tomam a forma da matriz orgânica com a precipitação seletiva seguida por hidrólise e queima resulta no semiconductor TiO₂ bioestruturado (ALMEIDA *et al.*, 2016).

Um estudo realizado por Li (2015), onde o objetivo foi sintetizar TiO₂ por biotemplate para aplicação como ânodo de baterias de íon sódio, apresentaram amostras de TiO₂ anatase porosa obtidas empregando cultura de leveduras *Saccharomyces cerevisiae*. O TiO₂ poroso resultante apresentou resultados promissores em processo de fotodecomposição atribuído principalmente à estrutura porosa hierárquica, que aumentou significativamente o acesso e contato dos reagentes aos sítios ativos dos cristais de TiO₂.

Diversos materiais podem ser usados como biotemplates: madeira, fibras, celulose, papel, folhas, juta, algodão, fungos, bactérias, casca de ovo etc. Geralmente são materiais de custo acessível e disponíveis em escala comercial (CUI *et al.*, 2009).

O método de biomoldagem mais utilizado para a formação de TiO_2 é o Sol-gel aonde o isopropóxido de titânio é hidrolisado em meio ácido e a suspensão formada é agitada por algumas horas com o biotemplate escolhido. A suspensão final é então transformada em gel. O gel obtido é separado, seco em estufa e resulta no TiO_2 microestruturado (BAGHERI *et al.*, 2014), a temperatura ideal de secagem é obtida por análise termogravimétrica. As leveduras têm sido usadas como biotemplates devido ao custo acessível, por não causar impactos ambientais, ter condições simples de crescimento e tempo de geração de cultura curto podendo ser realizada também em escala industrial (NOMURA *et al.*, 2015). Para confirmar a área superficial obtida por biomoldagem e o tamanho de seus poros costuma-se utilizar o microscópio eletrônico de varredura e o porosímetro por adsorção BET.

3.4 Cálculos cinéticos, difusão, isotermas e L-H

O estudo cinético do processo de fotodecomposição solar visa determinar as taxas de reações químicas e os fatores de influência nas velocidades. Reações catalíticas heterogêneas envolvem vários processos de transporte físico que podem influenciar na velocidade global da reação. No geral, um processo fotocatalítico acontece seguindo as determinadas etapas (VAZZOLER, 2019):

- 1) Difusão dos reagentes em água, formação de uma camada limite ou filme adjacente à superfície do catalisador sólido.
- 2) Difusão dos reagentes no interior dos poros do catalisador até o sítio ativo (difusão intrapartícula).
- 3) Adsorção dos reagentes na superfície do catalisador.
- 4) Reação nos sítios ativos específicos da superfície do sólido seguido pelo processo de dessorção.
- 5) Difusão dos produtos pelos poros do sólido até a superfície externa (difusão intrapartícula).
- 6) Difusão dos produtos pela camada limite exterior até o fluido sair da região do sólido catalisador.

A cinética química efetiva da transformação e quebra das moléculas ocorre entre as etapas 3 e 4, porém as outras etapas também podem influenciar no processo, no geral a etapa mais demorada é a que limita a reação, então é dessa etapa que se traçará o perfil reacional. Por conseguinte, os modelos de adsorção são geralmente utilizados também para interpretar os dados cinéticos de

fotodecomposição obtidos. Os estudos de cinética de adsorção fornecem informações valiosas sobre os modelos cinéticos: pseudo-primeira ordem (equação I), pseudo-segunda ordem (equação II), difusão intrapartícula (equação III) e Elovich (equação IV) (VAZZOLER, 2019).

Equação de pseudo-primeira ordem:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - (K_1/2,303) t \quad (I)$$

Onde: K_1 é a constante de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) e q_e (mg.g^{-1}) é a massa decomposta experimental em equilíbrio t , ou seja, é a variação entre a maior concentração e a menor, dividida pela massa do catalisador, multiplicado pelo volume da solução. O q_t (mg.g^{-1}) é a variação da maior 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.

O cálculo da pseudo-primeira ordem foi proposto por Lagergren, em 1898 e representa o logaritmo das espécies reagentes pelo tempo de reação; K_1 mais alto indica rápido consumo de reagente e tempo de reação curto, ou seja, se encontra mais produtos no meio reacional. Estudos indicam melhor correspondência de acordo com os valores de pH da reação mudando de pseudo-primeira ordem em condições ácidas e neutras para pseudo-segunda ordem em níveis alcalinos mais altos (NUNES *et al.*, 2017) (YANG, 2011). Reações com esse perfil podem ter maior limitação na fase de difusão dos reagentes na superfície do catalisador do que para o processo de adsorção (ARAUJO, 2014)

Equação de pseudo-segunda ordem:

$$t/q_t = 1/K_2 + (1/q_e)t \quad (II)$$

Onde: K_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) é a constante de decomposição cinética, os valores da equação linear de t/q_t são plotados para t (min). K_2 pode ser calculado 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). A equação cinética de

pseudo-segunda ordem foi proposta por BLANCHARD, MAUNAYE e MARTIN, (1984).

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

Equação de difusão intrapartícula:

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

Onde: K_{id} ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$) é uma taxa de adsorção cinética. Fazendo-se a regressão linear de qt e $t(\text{min})$ é possível achar K_{id} pelo coeficiente angular (AL ZUBAIDI, 2016) (HOFFMANN *et al.*, 1995).

A equação de Elovich é usada em reações irreversíveis que sofrem adsorção química com o objetivo de determinar a heterogeneidade da superfície do catalisador, ou seja, se constatar que nem todos os sítios ativos possuem a mesma energia. Foi proposta por Roginsky e Zeldovich em 1934(LIU, 2008).

Equação de Elovich:

$$qt = 1/\beta \ln(\alpha\beta) + 1/\beta \ln(t) \quad (IV)$$

Onde: α é a vazão cinética inicial, $\text{min}^{-1}.\text{mg.g}^{-1}$; β é o grau de cobertura da superfície de TiO_2 biomoldado e a energia de ativação de quimioissorção (g.mg^{-1}).

O modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H) foi criado por Irving Langmuir em 1921 é aplicado para descrever as reações de fotodecomposição de compostos orgânicos de uma forma simplificada, não será possível identificar qual etapa é a limitante na reação, a equação engloba tanto a adsorção quanto a degradação, por isso para se estudar a linearidade da decomposição é um bom método (equação V). Utiliza-se o conceito de que as superfícies estão providas por sítios ativos com energia constante (LANGMUIR, 1921).

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 prevê que quanto mais material precisa ser fotocatalisado mais rapidamente se satura o catalisador, fazendo com que a decomposição seja menos eficiente, pois os produtos gerados acabam também competindo para serem quebrados. No início há uma grande quebra das moléculas dos reagentes, porém com o tempo a tendência é que se diminua.

Equação de Langmuir-Hinshelwood:

$$\ln(C_0/C) = k_{app}.t \quad (V)$$

Onde: C representa a concentração em solução do composto que está sendo degradada (mg L^{-1}), C_0 é a concentração inicial do composto e K_{app} (min^{-1}) é a constante aparente da taxa de reação.

Para complementar o estudo cinético é importante calcular as isotermas de adsorção do processo estudado, elas irão ajudar a reafirmar algumas informações como heterogeneidade ou homogeneidade da superfície do catalisador e trazer informações novas.

A adsorção de um material ocorre até que o equilíbrio do sistema seja alcançado (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Ao se colocar o material a ser adsorvido, o adsorvato, com o adsorvente as moléculas desse primeiro tendem a fluir no meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração do adsorvato permaneça constante, ou seja atingindo o equilíbrio e seu máximo de degradação naquele sistema. A partir desse ponto de equilíbrio não ocorrerá mais adsorção no catalisador e cessará as reações de quebra do antibiótico tornando possível calcular a massa decomposta experimental. No equilíbrio a velocidade de adsorção e de dessorção são iguais.

As isotermas relacionam informações obtidas experimentalmente nesse ponto de equilíbrio, como a massa decomposta experimental(q_e) e a concentração de equilíbrio (C_e), mantendo sempre a temperatura constante nos ensaios (NASCIMENTO, 2014).

Existem alguns modelos de isotermas que podem ser usadas para fotodecomposição, podendo-se citar as isotermas de: Langmuir(equação VI), Freundlich (equação VII) e Redlich-Peterson (R-P) (equação VIII) (ORTIZ, 2018).

A isoterma de Langmuir é uma equação que leva em consideração alguns pressupostos: a superfície do catalisador é homogênea, a adsorção ocorre em monocamada e cada sítio ativo comporta apenas uma molécula adsorvida.

Isoterma de Langmuir:

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

Onde: C_e é a concentração de soluto no equilíbrio(mg.L^{-1}), q_e é a massa decomposta experimental no equilíbrio(mg.g^{-1}), Q_0 é capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}) e b constante de interação adsorvato/adsorvente (L.mg^{-1}).

O modelo proposto por Freundlich leva em consideração características empíricas. Este modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, com superfícies heterogêneas, ou seja, que possuem diferentes energias adsorptivas e adsorção em multicamada. (NASCIMENTO *et al.*, 2014)

Isoterma de Freundlich:

$$\text{Log}(q_e) = \text{log}(K_f) + 1/n.\text{log}(C_e) \quad (VII)$$

Onde: K_f é constante de capacidade de adsorção de Freundlich e $1/n$ é uma constante relacionada à heterogeneidade da superfície.

Quando o valor de $1/n$ for maior do que a unidade, o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, sugerindo que há uma forte atração intermolecular entre os dois (DELLE-SITE, 2001).

A equação empírica de Redlich-Peterson pode ser aplicada para catalisadores homogêneos ou heterogêneos e em amplas faixas de concentração.

Isotermas de Redlich-Peterson:

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

Onde: g é o expoente entre 0 e 1(adimensional) e K_r é constante de capacidade de adsorção (L.g^{-1})(ORTIZ *et al.*, 2018).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Infraestrutura disponível

O estudo foi desenvolvido nas dependências do Centro de Química e Meio Ambiente (CEQMA) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). As análises complementares visando à caracterização completa dos materiais de estudo foram realizadas em colaboração a Escola Politécnica (Poli/USP-SP).

4.2 Materiais e Equipamentos

4.2.1 Centro de Química e Meio Ambiente (CEQMA)

- Centrífuga de bancada, modelo NT 810, display digital e ajuste de velocidade até 5000 rpm.
- Termômetro Digital Interno/Externo, modelo Max&Min Digital com display.
- Espectrofotômetro de bancada modelo Cary 1E UV/Visible Spectrophotometer.
- Balança analítica de 4 casas. Mod ATX224.
- Banho ultrassônico modelo SSBu 3,8L.
- Agitador Magnético Com Aquecimento modelo 752 A.
- Estufa de esterilização e secagem modelo 10031.
- Estufa de secagem modelo 515/A.
- Forno mufla modelo Q-318M24.
- Fotômetro Medidor De Lumens digital modelo HS1010A.
- logurteira modelo IOG100.
- Microscópio óptico modelo de bancada.
- Câmara de luz construída na Oficina do Centro de Química e Meio Ambiente 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. Possui dois agitadores magnéticos com aquecimento, fotômetro acoplado na parede da câmara, garras para suporte do tubo de quartzo onde se processa as reações e lâmpada para crescimento de plantas do tipo fluorescente com 65W de potência, simulando a luz solar localizada a cerca de 15 cm da solução.
- Análise termogravimétrica modelo TGA / SDTA 851.

4.2.2 Escola Politécnica

- Microscópio eletrônico de varredura, modelo Fesem 1530.
- Porosímetro por adsorção volumétrica, modelo ASAP 2010.

Os manuais consultados para a utilização dos equipamentos constam nas referências bibliográficas.

4.3 Reagentes

Soluções de enrofloxacina e oxitetraciclina foram preparadas a partir de cápsulas dos medicamentos vendidos ao público. A levedura e o melado de cana empregados foram obtidos comercialmente. Toda a vidraria usada pertence ao material de laboratório do Centro de Química e Meio Ambiente, o isopropóxido de titânio, ácido acético, ácido clorídrico e demais reagentes empregados foram adquiridos com elevado teor de pureza e grau analítico.

4.4 Métodos

4.4.1 Obtenção do material biomoldado

Primeiramente para a obtenção da cultura de leveduras foi estudada a melhor taxa de reprodução, e esta taxa foi obtida diluindo-se 1g de leveduras *Saccharomyces cerevisiae* liofilizadas em solução contendo 20 ml de melado de cana e 125 ml de água destilada em recipientes previamente esterilizados em estufa. Após 1 hora a reprodução já foi obtida e a cultura foi analisada em microscópio óptico, os parâmetros da estrutura foram comparados com micrografias disponibilizadas em literatura para verificação da quantidade das leveduras, formato de levedura mãe e broto e os espaçamentos entre elas. Paralelamente foi preparada solução de 200ml de água destilada com 5ml de isopropóxido de titânio e 5ml de ácido acético para estabilizar o isopropóxido e promover a hidrólise dentro da capela de segurança. Em seguida, a cultura de leveduras em reprodução foi adicionada lentamente à suspensão de hidrólise do isopropóxido que resultou no hidróxido de titânio microestruturado que permaneceu em agitação por 4h. Esse método é conhecido como sol-gel descrito em literatura (STREITWIESER *et al.*, 2005) (RAMBO *et al.*, 2004).

Após a agitação de 4h a suspensão formada decantou por 24h, onde foi possível observar o estado sol-gel do precipitado formado, o líquido sobrenadante foi retirado e o precipitado(gel) foi levado para secagem. A temperatura ideal de

secagem/queima foi escolhida tomando como base os resultados obtidos na análise termogravimétrica (TGA).

Com o material seco na temperatura ideal foi feita a caracterização microestrutural por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura - MEV após a preparação da amostra com a deposição de grafite empregando o eletroevaporador. Nesta etapa, a micrografia obtida permitiu a medida do tamanho de poros nas micrografias de TiO_2 com e sem a adição do biomolde no processo de síntese. Em seguida, foi realizada a análise química superficial do TiO_2 sintetizado empregando a técnica EDS, a DRX foi utilizada para a confirmação da fase cristalina do material microestruturado e o método BET foi importante na determinação da área superficial do material formado com o biomolde.

Figura 5 – Esquema ilustrativo do processo de produção do material biomoldado.

Fonte: A autora.

4.4.2 Ensaios de Fotodecomposição

Após a caracterização do TiO_2 microestruturado foram iniciados os estudos de fotodecomposição solar com soluções de enrofloxacin a e de oxitetraciclina em valores de concentração equivalentes aos reportados em literatura para contaminação de recursos hídricos (GIANNAKIS *et al.*, 2018). Foram preparadas soluções estoques dos dois antibióticos, e essas soluções foram diluídas em diversas concentrações a fim de se obter diversas composições das misturas.

O procedimento experimental se iniciou no preparo das soluções dos antibióticos em soluções simples e em diferentes concentrações. Adicionou-se a

massa do TiO_2 microestruturado em diferentes ensaios com a mesma concentração inicial de antibiótico para a otimização da massa do fotocatalisador (TiO_2 microestruturado), desta forma a massa do TiO_2 foi o primeiro parâmetro otimizado. A solução formada de antibiótico diluído e a massa de TiO_2 foi levada para o banho ultrassônico para dispersão das partículas por 5 min, com aquecimento em torno de 40°C para posteriormente ser levada para a câmara de luz solar artificial dentro de tubos de quartzo para agitação no escuro por 30 min com as condições de temperatura, pH e luz solar incidente controladas.

Os parâmetros do processo de fotodecomposição controlados seguiram o projeto de experimentos com 3 parâmetros e dois graus de liberdade: intensidade de radiação solar artificial (iluminância), pH e temperatura foram mantidas constantes, otimizando as concentrações iniciais, o tempo de agitação e a massa de TiO_2 microestruturado. O tempo de agitação foi de 3 a 4h30min após os 30 minutos iniciais no escuro, para ocorrer a adsorção seguida pela fotodecomposição do antibiótico na superfície do catalisador. O desenvolvimento do processo foi verificado por meio da coleta de várias alíquotas da suspensão a cada 30 min.

Após a coleta, as alíquotas foram lidas empregando a espectrofotometria UV-vis, desta forma determinou-se as concentrações dos antibióticos ao longo de toda a reação. A utilização de uma curva de calibração previamente construída de cada antibiótico permitiu calcular a concentração e a porcentagem de degradação de cada antibiótico separadamente. Após a leitura as amostras eram devolvidas para o tubo de quartzo para que o volume não diminuísse, assim como uma placa de gelo foi colocada em cima do tubo para que não evaporasse água do sistema, para que a diferença de volume não interferisse nas concentrações lidas.

Após a realização de vários testes com os antibióticos separados e constatada as taxas de fotodegradação, foram feitos testes utilizando os dois antibióticos juntos em misturas binárias com diferentes porcentagens mássicas. Este estudo visou a determinação de efeito sinérgico ou antagonista resultante da presença de um antibiótico no processo de decomposição do outro. Depois de todos os testes laboratoriais foram calculadas as constantes cinéticas das reações durante o processo de fotocatalise em sistema simples e binário e suas isotermas.

Para ilustrar o processo, tem-se a figura 5, que mostra a parte de produção do catalisador e sua caracterização e a figura 6 ilustra a parte da fotodecomposição solar.

Figura 6 – Esquema ilustrativo do processo de fotodecomposição dos antibióticos.

Fonte: A autora.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização do material

A cultura de leveduras obtida foi analisada por microscópio óptico inicialmente para a melhoria das etapas de crescimento e reprodução. As figuras 7a e 7b mostram o arranjo obtido. Pode-se observar a presença das leveduras mãe e leveduras brotos, que são as leveduras de menores dimensões, comprovando a existência de condições favoráveis ao crescimento e obtenção da cultura (TEIXEIRA, 2015).

Figura 7— Micrografias de leveduras com ampliação original de 400x no microscópio óptico a) micrografia com menor contraste b) micrografia com contraste aumentado para realçar as formas.

Fonte: A autora.

Após a formação do TiO_2 microestruturado pela reação sol-gel, ele foi separado, seco, triturado e encaminhado para a caracterização.

A caracterização se iniciou com medidas de análise termogravimétrica (TGA) do TiO_2 biomoldado para determinação de melhor temperatura de secagem, seguidas pelas análises com a microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por dispersão de energia (EDS), difratometria de raios X (DRX) e análise granulométrica por BET.

A figura 8 mostra os resultados da análise térmica do TiO_2 biomoldado, o ensaio foi realizado entre 25°C e 750°C com uso de gás nitrogênio para que os gases gerados na secagem não reagissem com a atmosfera ao redor interferindo na massa registrada. Os resultados de TGA indicam que a temperatura de secagem ideal é 150°C e a decomposição e transição de fase cristalina ocorre a 325°C com perda de massa de 62,7%. Nesta temperatura o material está calcinado e perde a estrutura ideal para fotodecomposição de maior área superficial. Os resultados de

BET confirmam que ocorre a mudança de fase e diminuição de poros após a calcinação a 500°C por 3h.

Figura 8 – Análise térmica da amostra de TiO₂ biomoldado.

Fonte: A autora.

Para identificar a estrutura cristalina do material produzido realizou-se análise por difratometria de raios X e obteve-se a figura 9, o difratograma indica preponderância da fase cristalina anatase, o ensaio foi feito com escâner contínuo, detector HyPix-400 MF (2D HPAD), com energia de 30kV, 15mA e 1000deg/min. A linha base teve pequeno deslocamento para cima não prejudicando a identificação dos picos característicos do material, que foram comparados com os picos da ficha cristalográfica da anatase ICDD nº 01-084-1286 na figura 10 (FILHO, 2012). Esse deslocamento pode ser devido a amostra possuir alguma composição amorfa (SILVA, 2013), muito provavelmente devido a presença das leveduras. O principal pico de difração da forma cristalina anatase ocorre em $2\theta=25,28$ (GRANOSKI, 2020).

Figura 9 – Difratoograma do TiO₂ biomoldado com leveduras.

Fonte: A autora.

Figura 10 – Ficha cristalográfica do TiO₂ anatase.

Fonte: FILHO, 2012.

O material foi também caracterizado empregando a técnica BET, a preparação da amostra se inicia com a desgaseificação com equipamento VacPrep 061, a 150°C e com vácuo de 95 mTorr. As condições de análise empregaram o gás nitrogênio a 77K com P/Po de 0,05 a 0,20 e tempo de equilíbrio de 5 segundos. Os resultados BET apresentam que o material seco possui área superficial de 134,3m² g⁻¹ enquanto o material calcinado tem 98,5 m² g⁻¹. Uma indicação que o processo de calcinação resulta em um material com menor área superficial aparentemente desfavorável ao desenvolvimento da fotodecomposição. O TiO₂

vendido comercialmente possui área superficial de 11 a 52 m² g⁻¹, conforme a tabela 2. Isso indica que o material obtido em laboratório com o biomolde obteve área superficial maior que o material comercializado.

A análise da microestrutura por MEV é mostrado na Figura 11 com as micrografias obtidas por elétrons retroespalhados com detector Everhart-Thornley. A imagem 11a tem aumento original de 1000x e está indicado o modelo da cultura de levedura seca apresentando a formação de um edifício estruturado e organizado da cultura de leveduras ainda sem o TiO₂. A Figura 11b é a mesma micrografia com 5000x de magnificação e apresenta os detalhes da cultura de leveduras formada e a presença de microestrutura organizada. Na 11c tem-se o material biomoldado com as leveduras, é o TiO₂ microestruturado após a secagem, onde as leveduras se desintegram formando os edifícios porosos. E na 11d é possível ver os tamanhos dos poros obtidos.

Figura 11 – Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura a) leveduras com 1000x magnificação original, b) leveduras com 5000x magnificação original c) Material seco TiO₂ biomoldado com 5000x de ampliação original – visão geral e d) Material seco TiO₂ biomoldado com 5000x de ampliação original indicando as medidas dos diâmetros dos poros entre 2,24 µm até 2,68 µm.

Fonte: A autora.

A análise por MEV permitiu a caracterização química superficial complementar por EDS dos elementos químicos presentes na amostra de TiO_2 microestruturado, e o resultado está apresentado na figura 12, a amostra é composta basicamente por titânio com pequena presença de carbono, oxigênio, alumínio, enxofre e fósforo. O pequeno pico verificado ao lado do pico de titânio é apenas uma interferência na leitura, de acordo com o técnico operador do aparelho.

Figura 12 — Caracterização química por EDS dos compostos presentes na amostra TiO_2 biomoldado pelas leveduras.

Fonte: A autora.

5.2 Ensaios de Fotodecomposição

5.2.1 Ensaios de Fotodecomposição em sistema simples

Após o material ser caracterizado foram realizados os testes de fotodecomposição solar em câmara de luz com lâmpada de crescimento de plantas do tipo fluorescente que simula a luz solar, sob parâmetros controlados, primeiramente com o antibiótico oxitetraciclina e posteriormente com a enrofloxacin em amostras separadas (sistema simples) e depois com os antibióticos juntos (sistema binário).

Os resultados indicam 0,10g de TiO_2 microestruturado em 200mL se suspensão como melhor valor de massa para a decomposição de ambos os antibióticos, valores de massa maiores tornam a suspensão turva e passam a interferir na incidência solar das suspensões antibióticas (LASHEEN, 2012).

O valor de pH 3 apresentou melhor eficiência nos sistemas estudados. Os melhores resultados foram obtidos na mistura de antibiótico por 30 minutos primeiro no escuro para o processo de adsorção e depois na câmara com irradiação solar artificial com a coleta de diferentes alíquotas, pois antes da fotodecomposição ocorre adsorção na superfície do semiconductor (MARCELLO, 2015).

Na tabela 3 são apontados os resultados de 4 ensaios com a oxitetraciclina que obtiveram as maiores porcentagens de remoção, com pH igual a 3 por período de 270 min com a massa de 0,1g de TiO₂ microestruturado e com a temperatura fixa e controlada em torno de 40°C, as temperaturas de ensaio foram escolhidas baseadas nas temperaturas de exposição direta ao sol encontrados em países tropicais, no geral processos de fotodecomposição podem ser realizados entre 20°C e 80°C, e temperaturas abaixo ou acima interferem mais expressivamente na taxa de reação (RODRIGUES-SILVA *et al.*, 2014). A leitura das amostras foi feita no espectrofotômetro UV-vis e a absorbância da oxitetraciclina é determinada em λ 364nm (GUERRA, 2015). Para cálculo da porcentagem de remoção de cada ensaio foi utilizada a equação 1:

$$\% \text{ de remoção} = 100\% - \frac{(\text{Concentração final} \cdot 100\%)}{\text{concentração inicial}} \quad (1)$$

Os ensaios foram realizados em condições de radiação de luz solar entre 1045 e 1129 Lux.

Tabela 3 – Ensaios de decomposição solar com o antibiótico oxitetraciclina.

Tempo (min)	Concentração (mg.L ⁻¹)			
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4
0	79,771	217,063	130,604	147,479
30	74,146	181,021	112,896	131,438
60	67,063	164,979	102,688	126,646
90	61,646	136,229	92,896	94,146
120	44,354	112,896	98,104	92,271
150	53,104	91,854	117,688	70,604
180	37,271	76,021	88,104	66,854
210	32,479	68,313	46,438	63,521
240	17,896	48,104	32,063	48,313
270	17,895	35,813	28,313	43,104

Fonte: A autora.

Na tabela 4 está indicado para cada ensaio, a concentração inicial e a porcentagem de remoção ao longo de 270 minutos de agitação. Essas concentrações iniciais foram escolhidas baseadas na literatura, onde é possível encontrar em águas superficiais poluídas concentrações variando entre 11,5 – 84,5 mg.L⁻¹ e em efluentes sanitários, água do mar e dejetos de agropecuária varia no intervalo entre 16 – 527 mg.L⁻¹ (TEIXEIRA, 2014).

Tabela 4 – Correlação entre concentração inicial do antibiótico e sua porcentagem de remoção.

Ensaio	C _{inicial} (mg.L ⁻¹)	% de remoção
1	79,771	77,58
2	217,063	83,5
3	130,604	78,32
4	147,479	70,77

Fonte: A autora.

Para os ensaios de decomposição simples foram calculadas as constantes cinéticas dos modelos de: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich, difusão intrapartícula, Langmuir-Hinshelwood e as isotermas. Na tabela 5 estão apontadas as constantes cinéticas para pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem e os gráficos correspondentes, sendo a figura 13 a pseudo-primeira ordem e na figura 14 a pseudo-segunda ordem com as equações de reta e os coeficientes de Pearson, que quanto mais próximo de 1 for maior é a correlação com a reação química.

Tabela 5 – Constantes e Coeficientes de Pearson para equações de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

ensaio	Pseudo - Primeira Ordem		Pseudo - Segunda Ordem	
	K1 (min ⁻¹)	R ²	K2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²
1	0,00714	0,9642	0,40265	0,2787
2	0,01105	0,9776	2,2701	0,8891
3	0,01059	0,7076	0,8826	0,0998
4	0,01312	0,9626	1,00432	0,1449

Fonte: A autora.

Figura 13 – Cálculos cinéticos de pseudo-primeira ordem para a fotodecomposição da oxitetraciclina.

Fonte: A autora.

Figura 14– Cálculos de pseudo-segunda ordem para a fotodecomposição da oxitetraciclina.

Fonte: A autora.

Na tabela 6 estão os resultados da equação de Elovich e Intrapartícula, na figura 15 pode ser observado as equações de retas referente às equações de Elovich de cada ensaio e na figura 16 as equações de difusão Intrapartícula.

Tabela 6 – Constantes e Coeficientes de Pearson para equações de Elovich e difusão intrapartícula.

ensaio	Elovich			Intrapartícula	
	α ($\text{mg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)	β ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$)	R^2	Kid ($\text{mg} \cdot \text{min}^{-1/2} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2
1	1,663	0,0184	0,9177	8,351	0,9011
2	5,9039	0,0073	0,9524	23,346	0,9667
3	2,9342	0,0132	0,7834	15,445	0,8519
4	3,1891	0,0117	0,9401	23,051	0,5302

Fonte: A autora.

Figura 15– Cálculo de Elovich para a fotodecomposição da oxitetraciclina.

Fonte: A autora.

Figura 16– Modelo de difusão intrapartícula para os ensaios com a oxitetraciclina.

Fonte: A autora.

A maior correlação entre as equações dos modelos e os resultados experimentais foi obtida com a equação de pseudo-primeira ordem, em correspondência direta do processo de fotodecomposição com o consumo de oxitetraciclina da suspensão, com coeficiente de Pearson de aproximadamente 0,983. Esses valores obtidos também indicam que a velocidade da reação de fotodecomposição pode ser limitada pela difusão do antibiótico na superfície do catalisador.

O parâmetro K1, é a constante de pseudo-primeira ordem, que variou entre 0,00714 e 0,01312 min⁻¹, quanto maior for esse valor mais rápida é a reação, no caso da oxitetraciclina ela se degradou em t=270min.

O valor do coeficiente de Pearson obtido para a equação de Elovich apresenta tendência de heterogeneidade do catalisador, ou seja, sítios ativos com energias variadas. A constante α é a vazão cinética inicial, que é a velocidade com que o antibiótico é adsorvido no catalisador, e esses valores variaram entre 1,6630 e 5,9039, essa variação se deu devido ao material ser heterogêneo e consequentemente a vazão variou significativamente. O grau de cobertura da superfície de TiO₂ biomoldado é representado por β , cujos valores ficaram entre 0,0073 e 0,0184, não sofreram muitas variações de um experimento para o outro, ou seja, a aderência da oxitetraciclina na superfície do catalisador foi semelhante.

A difusão intrapartícula parece não afetar muito a fotodecomposição conforme os valores de R² obtidos.

Após os cálculos cinéticos e de difusão foram realizados os cálculos para a fotodegradação, equação de Langmuir Hinshelwood, tabela 7 e na figura 17.

Tabela 7 – Constantes e R²'s das equações de Langmuir Hinshelwood.

ensaio	Kapp (min ⁻¹)	R ²
1	0,0058	0,9414
2	0,0064	0,9835
3	0,0057	0,8496
4	0,0046	0,9792

Fonte: A autora.

Figura 17 – Modelo cinético de Langmuir Hinshelwood para os ensaios de oxitetraciclina.

Fonte: A autora.

Na figura 17 pode ser observado que as retas mantiveram um padrão alcançando o maior R^2 de 0,983, o que indica que o processo apresenta resultados experimentais com elevada aderência ao modelo L-H fotodecomposição, ou seja, o processo estudado corresponde a um modelo de fotodegradação.

As concentrações de oxitetraciclina são comparadas ao longo do tempo do experimento, figura 18. Todas as retas foram descendentes, com pequenas variações, onde o maior R^2 encontrado foi de 0,977. O resultado é esperado, pois no começo há uma maior redução nos valores de concentração e depois a tendência é uma estabilização ou diminuição da velocidade de queda, pois o catalisador começa a se saturar.

Figura 18 — Comparação das concentrações de cada ensaio ensaios com oxitetraciclina ao longo do tempo de experimento.

Fonte: A autora.

A variação de massa no processo de fotodecomposição foi analisada experimentalmente, em equilíbrio t (q_e) em relação a quantidade inicial do antibiótico no sistema. Na Figura 19 a curva obtida é uma sigmoidal de grau 2 com Qui^2 de 955,325, que indica uma redução na massa com o aumento da concentração inicial do antibiótico de forma não linear.

Figura 19 – Relação entre q_e e a concentração inicial dos ensaios com oxitetraciclina.

Fonte: A autora.

Após todos os ensaios de decomposição com a oxitetraciclina foram realizados os ensaios com a enrofloxacin. Nas tabelas a seguir são apontados os 4 sistemas com as maiores porcentagens de remoção com pH igual a 3 e agitação por 180 min, com a massa de 0,1g de TiO_2 microestruturado, a temperatura em torno de 40°C e a iluminância variando entre 1045 e 1129 lux. Os resultados dos experimentos estão contidos na tabela 8.

Tabela 8 – Ensaio 1 de decomposição solar com o antibiótico enrofloxacin.

Tempo (min)	Concentração($mg.L^{-1}$)			
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4
0	5,597	0,843	1,030	10,843
30	2,673	0,544	0,800	6,849
60	2,947	0,549	0,690	6,760
90	2,202	0,537	0,471	6,550
120	2,147	0,285	0,452	6,243
150	2,138	0,27	0,602	5,923
180	2,129	0,265	0,415	5,856

Fonte: A autora.

A tabela 9 apresenta a concentração inicial de enrofloxacin e as porcentagens de remoção ao longo de 180 minutos. Essas concentrações iniciais foram escolhidas baseadas na literatura, onde é possível encontrar em efluentes hospitalares, sanitários, agropecuária e águas de superfície concentrações variando entre 2 – 300 $mg.L^{-1}$ (TEIXEIRA, 2014).

Tabela 9 – Correlação entre concentração inicial do antibiótico e sua porcentagem de remoção.

ensaio	C _{inicial} (mg.L ⁻¹)	% de remoção
1	5,597	61,96
2	0,843	68,56
3	1,030	59,71
4	10,843	49,99

Fonte: A autora.

Os resultados permitiram o cálculo das constantes cinéticas, na tabela 10 estão apontadas as constantes para pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, a seguir as figuras 20 e 21 respectivamente.

Tabela 10 – Constantes e Coeficientes de Pearson para equações de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

ensaio	Pseudo - Primeira Ordem		Pseudo - Segunda Ordem	
	K1 (min ⁻¹)	R ²	K2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²
1	0,0403	0,9415	1,0779	0,9884
2	0,0302	0,8075	0,0344	0,6409
3	0,0138	0,4943	0,049	0,7581
4	0,0092	0,2567	1,2909	0,9932

Fonte: A autora.

Figura 20– Modelo de pseudo-primeira ordem para os ensaios com a enrofloxacin.

Fonte: A autora.

Figura 21– Modelo de pseudo-segunda ordem para os ensaios com a enrofloxacin.

Fonte: A autora.

Na tabela 11 estão os resultados das constantes de Elovich e difusão Intrapartícula, figuras 22 e 23 respectivamente.

Tabela 11 – Constantes e Coeficientes de Pearson para equações de Elovich e difusão intrapartícula.

ensaio	Elovich			Intrapartícula	
	α (mg.min ⁻¹ .g ⁻¹)	β (g.mg ⁻¹)	R^2	Kid (mg.min ^{-1/2} .g ⁻¹)	R^2
1	42,0318	0,5988	0,6226	0,9898	0,8175
2	0,0848	1,3335	0,7037	0,1761	0,9076
3	0,31476	2,2271	0,8315	0,1797	0,8665
4	49,4758	0,4204	0,8686	1,3837	0,8411

Fonte: A autora.

Figura 22– Modelo de Elovich para os ensaios com a enrofloxacin.

Fonte: A autora.

Figura 23– Modelo de difusão Intrapartícula para os ensaios com a enrofloxacin.

Fonte: A autora.

A reação com o antibiótico enrofloxacin teve maior tendência de correspondência com a equação de pseudo-segunda ordem, com o maior R^2 obtido de 0,989 indicação que a reação pôde ser limitada pela adsorção do antibiótico na superfície do TiO_2 microestruturado. A constante K_2 , constante de decomposição cinética, variou entre 0,0344 e 1,2909 $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$, essa variação grande de valor se deu pelo fato de se ter usado concentrações iniciais bem distintas nos ensaios realizados.

Os valores encontrados pela equação de Elovich e o valor de R^2 indicam tendência de heterogeneidade na superfície do catalisador, foram valores inferiores aos encontrados na oxitetraciclina e esse fato deve ter se dado pela necessidade de mais dados experimentais para a conclusão sobre a heterogeneidade, e para isso também foram calculadas as isothermas da reação. A difusão intrapartícula também teve baixos valores de R^2 , significando que a difusão apresentou ter pouca interferência na velocidade da reação.

Após os cálculos cinéticos e de difusão da fotodecomposição da enrofloxacin foram realizados os cálculos para a equação de Langmuir Hinshelwood de fotodecomposição como mostra na tabela 12 e na figura 24.

Tabela 12 – Constantes e Coeficiente de Pearson para a equação de Langmuir Hinshelwood.

ensaio	Kapp (min^{-1})	R^2
1	0,0015	0,7684
2	0,0058	0,8907
3	0,0045	0,8198
4	0,0012	0,9659

Fonte: A autora.

Figura 24– Langmuir Hinshelwood para os ensaios de enrofloxacin.

Fonte: A autora.

Observa-se na figura 24 que as retas mantiveram um padrão ascendente, alcançando o maior R^2 0,965, o que indica que o processo desenvolvido é muito favorável para a fotodecomposição da enrofloxacin. A figura 25 apresenta a comparação entre as concentrações de enrofloxacin ao longo do tempo em cada experimento com todas as retas descendentes, com pequenas variações, o maior R^2 encontrado foi de 0,852. Deste modo se observa que, conforme esperado, no início do experimento há redução mais acentuada da concentração e depois ela se torna menor ao longo do tempo, por causa da saturação do catalisador, pois além dos reagentes, os subprodutos da degradação também competem por sítios ativos na superfície do catalisador.

Figura 25– Comparação das concentrações dos ensaios com oxitetraciclina ao longo do tempo de experimento.

Fonte: A autora.

Analisou-se a massa de antibiótico decomposta desde o início do experimento até a condição de equilíbrio t (q_e) em relação a concentração inicial do antibiótico

em cada experimento. A figura 26, apresenta equação sigmoidal de grau 2 com Qui^2 de 684,836 e correspondente R^2 0,991, indicando que a massa de decomposição aumenta conforme aumenta a concentração inicial do antibiótico de forma não linear.

Figura 26– Relação entre q_e e a concentração inicial dos ensaios com enrofloxacin.

Fonte: A autora.

Para comprovar a eficácia do catalisador foi feito ensaio com os mesmos parâmetros de processo, porém sem a adição do TiO_2 biomoldado e a porcentagem de remoção por fotodecomposição em 270 minutos de reação foi inferior a 1%. Foi realizado também um ensaio no escuro (sem a incidência de radiação solar) com apenas a adição do catalisador e a remoção foi de 30%, ou seja, comprovando a eficácia do material biomoldado na melhoria das propriedades catalíticas e que sempre foi desenvolvida a reação de fotodecomposição com a geração dos radicais hidroxila produtos de fotoreação.

A partir dos dados experimentais dos processos de fotodecomposição da Oxitetraciclina foram calculadas as isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para os ensaios simples e os parâmetros para cálculos das isotermas nas tabelas 13,14 e 15. E os gráficos correspondentes estão nas figuras 27, 28 e 29.

Tabela 13 – Valores de q_e e C_e utilizados na isoterma de Langmuir para o antibiótico oxitetraciclina.

Parâmetros		Eixo x	Eixo y
$q_e (mg.g^{-1})$	$C_e (mg.L^{-1})$	$C_e (mg.L^{-1})$	$C_e/q_e (g.L^{-1})$
123,750	17,895	17,895	0,1446
204,583	28,313	28,313	0,1383
362,500	35,813	35,813	0,0987
417,500	43,104	43,104	0,1032

Fonte: A autora.

Figura 27 – Isoterma de Langmuir para o antibiótico oxitetraciclina.

Fonte: A autora.

Tabela 14 - Valores de qe e Ce utilizados na isoterma de Freundlich para o antibiótico oxitetraciclina.

Parâmetros		Eixo x	Eixo y
qe (mg.g ⁻¹)	Ce (mg.L ⁻¹)	Log(Ce)	Log(qe) (mg.g ⁻¹)
123,750	17,895	1,252	2,0925
204,583	28,313	1,451	2,3108
362,500	35,813	1,554	2,5593
417,500	43,104	1,634	2,6206

Fonte: A autora.

Figura 28 – Isoterma de Freundlich para o antibiótico oxitetraciclina.

Fonte: A autora.

Tabela 15 – Valores de qe e Ce utilizados na isoterma de Redlich-Peterson para o antibiótico oxitetraciclina.

Parâmetros		Eixo x	Eixo y
qe (mg.g ⁻¹)	Ce (mg.L ⁻¹)	Ln(Ce) (mg.L ⁻¹)	Ln(Ce/qe) (mg.g ⁻¹)
123,750	17,895	2,884	-1,9337
204,583	28,313	3,343	-1,9776
362,500	35,813	3,578	-2,3147
417,500	43,104	3,763	-2,2706

Fonte: A autora.

Figura 29 – Isoterma de Redlich-Peterson para o antibiótico oxitetraciclina.

Fonte: A autora.

Nas tabelas 16,17 e 18 constam os parâmetros utilizados para as construções das isotermas de Langmuir (figura 30), Freundlich (figura 31) e Redlich-Peterson (figura 32) para a enrofloxacin.

Tabela 16 - Valores de q_e e C_e utilizados na isoterma de Langmuir para o antibiótico enrofloxacin.

Parâmetros		Eixo x	Eixo y
q_e (mg.g ⁻¹)	C_e (mg.L ⁻¹)	C_e (mg.L ⁻¹)	C_e/q_e (mg.g ⁻¹)
2,312	0,265	0,265	0,1146
2,461	0,415	0,415	0,1686
13,872	2,129	2,129	0,1534
19,948	5,856	5,856	0,2935

Fonte: A autora.

Figura 30 – Isoterma de Langmuir para o antibiótico enrofloxacin.

Fonte: A autora.

Tabela 17 – Valores de q_e e C_e utilizados na isoterma de Freundlich para o antibiótico enrofloxacin.

Parâmetros		Eixo x	Eixo y
q_e (mg.g ⁻¹)	C_e (mg.L ⁻¹)	$\log C_e$ (mg.L ⁻¹)	$\text{Log} q_e$ (mg.g ⁻¹)
2,312	0,265	-0,5767	0,3639
2,461	0,415	-0,3819	0,3911
13,872	2,129	0,3281	1,1421
19,948	5,856	0,7676	1,2998

Fonte: A autora.

Figura 31 – Isoterma de Freundlich para o antibiótico enrofloxacin.

Fonte: A autora.

Tabela 18 – Valores de q_e e C_e utilizados na isoterma de Redlich-Peterson para o antibiótico enrofloxacin.

Parâmetros		Eixo x	Eixo y
Q_e	C_e (mg.L ⁻¹)	$\ln C_e$ (mg.L ⁻¹)	$\ln(C_e/q_e)$ (mg.g ⁻¹)
2,312	0,265	-1,3280	-2,1661
2,461	0,415	-0,8794	-1,7800
13,872	2,129	0,7556	-1,8742
19,948	5,856	1,7674	-1,2256

Fonte: A autora.

Figura 32 – Isoterma de Redlich-Peterson para o antibiótico enrofloxacin.

Fonte: A autora.

Baseado nas equações de retas obtidas nos cálculos das isotermas foram obtidas as constantes de cada modelo como mostra na tabela 19, correlacionando com os valores de R^2 .

Tabela 19 – Constantes e R^2 's das isotermas Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson para os antibióticos oxitetraciclina (OXI) e enrofloxacin (ENRO).

	Langmuir			Freundlich			Redlich-Peterson		
	Q_0 (mg.L ⁻¹)	b (L.mg ⁻¹)	R^2	Kf	1/n	R^2	Kr (L.g ⁻¹)	g	R^2
OXI	-526,316	-0,01043	0,7917	1,8323	1,4477	0,9692	1,8321	-0,4477	0,7508
ENRO	35,971	0,22712	0,8724	5,9265	0,7719	0,9633	5,9268	0,2281	0,6959

Fonte: A autora.

Como foi explicado anteriormente, o processo de adsorção é uma das primeiras etapas da fotodecomposição e ambos os antibióticos apresentaram maior correlação com o modelo de isoterma de Freundlich, indicando que a superfície do material adsorvente é heterogênea, esta evidência está de acordo com os resultados do método de Elovich.

Os parâmetros Q_0 , capacidade máxima de adsorção, e b, constante de interação adsorvato/adsorvente ficaram com valores negativos para a oxitetraciclina, devido ao antibiótico ter baixa aderência com o modelo de Langmuir.

Os valores de 1/n representam a constante relacionada à heterogeneidade da superfície, esses valores devem ser próximos de 1, conforme obtido experimentalmente. A enrofloxacin apresentou valor inferior a 1 indicando que ela teve grande interação com a superfície do adsorvente. Kf é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich, que para a enrofloxacin apresentou valor de 5,9265, indicando que grande parte dela foi adsorvida ao catalisador.

As reações estudadas não apresentaram correlação com a isoterma de Redlich-Peterson este efeito pode ser observado no baixo valor de R^2 , por isso também o valor de g, que deveria ser um valor entre 0 e 1, foi negativo.

5.2.2 Ensaios de Fotodecomposição binários

Após a realização de todo o sistema de decomposição simples, de cada antibiótico em separado, foram feitos os ensaios com os dois antibióticos juntos, para se estudar a interferência que um pode causar na degradação do outro, efeito sinérgico ou antagonista. Foram preparadas misturas dos dois antibióticos com diferentes porcentagens mássicas no intervalo de 25% a 75%, de acordo com a tabela 20. Todos esses ensaios foram realizados com 0,1g de catalisador, em torno de 40°C, no pH igual a 3 e com iluminância variando de 1045 a 1129lux.

Tabela 20 – Porcentagens e concentrações dos antibióticos enrofloxacin e oxitetraciclina utilizados nos ensaios binários de decomposição.

Ensaio	% de um antibiótico em relação ao outro na solução	Ci (mg.L ⁻¹)
1	25% enrofloxacin	13,386
	75% oxitetraciclina	38,963
2	50% enrofloxacin	26,791
	50% oxitetraciclina	27,201
3	75% enrofloxacin	40,327
	25% oxitetraciclina	13,691

Fonte: A autora.

Nas tabelas 21, 22 e 23 estão as massas e as concentrações medidas em cada alíquota retirada com intervalos de 30 minutos ao longo do experimento.

Tabela 21 - Ensaio 1 de decomposição solar com o antibiótico enrofloxacin e oxitetraciclina.

t (min)	C enrofloxacin	Massa	C oxitetraciclina	Massa
	(mg.L ⁻¹)	Enrofloxacin (mg)	(mg.L ⁻¹)	oxitetraciclina (mg)
0	13,386	2,677	38,963	7,79
30	10,541	2,108	35,407	7,08
60	10,184	2,036	26,317	5,263
90	9,753	1,95	23,549	4,709
120	8,803	1,761	18,512	3,702
150	8,541	1,702	15,566	3,111
180	7,6207	1,524	12,691	2,538
210	7,131	1,426	9,356	1,871
240	6,911	1,382	8,809	1,762
270	6,036	1,207	8,282	1,656

Fonte: A autora.

Tabela 22 – Ensaio 2 de decomposição solar com o antibiótico enrofloxacin e oxitetraciclina.

t (min)	C enrofloxacin	Massa	C	Massa
	(mg.L ⁻¹)	enrofloxacin (mg)	oxitetraciclina (mg.L ⁻¹)	oxitetraciclina (mg)
0	26,791	5,358	27,201	5,440
30	23,332	4,666	22,563	4,513
60	22,541	4,508	20,882	4,176
90	17,732	3,546	16,470	3,294
120	15,307	3,061	14,766	2,953
150	14,302	2,860	14,254	2,851
180	12,004	2,400	11,672	2,334
210	11,982	2,396	8,905	1,781
240	11,129	2,226	7,832	1,566
270	10,548	2,109	7,272	1,454

Fonte: A autora.

Tabela 23 – Ensaio 3 de decomposição solar com o antibiótico enrofloxacin e oxitetraciclina.

t (min)	C enrofloxacin (mg.L ⁻¹)	Massa enrofloxacin (mg)	C oxitetraciclina (mg.L ⁻¹)	Massa oxitetraciclina (mg)
0	40,327	8,065	13,691	2,738
30	33,421	6,648	11,125	2,225
60	30,527	6,105	10,973	2,195
90	27,506	5,501	10,172	2,034
120	23,458	4,692	9,312	1,862
150	19,771	3,954	8,776	1,755
180	16,713	3,343	6,645	1,328
210	15,364	3,072	5,917	1,183
240	14,502	2,900	5,012	1,002
270	13,748	2,749	4,269	0,854

Fonte: A autora.

Na tabela 24 constam as concentrações iniciais de cada antibiótico e as respectivas porcentagens de degradação em mistura. De um modo geral as porcentagens de degradação da oxitetraciclina foram sempre maiores que as observadas para a enrofloxacin.

Tabela 24 – Correlação entre concentração inicial do antibiótico e sua porcentagem de remoção.

Ensaio	C _{inicial} enrofloxacin(mg.L ⁻¹)	% de decomposição	C _{inicial} oxitetraciclina(mg.L ⁻¹)	% de decomposição
1	13,386	54,91	38,963	78,74
2	26,791	60,63	27,201	73,27
3	40,327	65,91	13,691	68,82

Fonte: A autora.

Os dados experimentais permitiram os cálculos das constantes cinéticas de cada ensaio e comparar com os resultados obtidos no sistema simples. Para isso fez-se os cálculos cinéticos tanto para a enrofloxacin quanto para a oxitetraciclina em cada um dos sistemas binários. No sistema simples a oxitetraciclina teve maior correlação com a pseudo-primeira ordem e a enrofloxacin com a pseudo-segunda ordem.

Os cálculos no sistema binário foram repetidos para estudar se permanecem os mesmos modelos, ou se quando os antibióticos estão juntos a cinética se altera. Na tabela 25 pode se observar os cálculos do modelo de pseudo-primeira ordem para os dois antibióticos e os coeficientes de Pearson obtidos, a figura 33 é a representação do modelo para a enrofloxacin e a figura 34 é o modelo cinético para a oxitetraciclina.

Tabela 25 – Constantes e Coeficientes de Pearson para a equação de pseudo-primeira ordem no sistema binário.

ensaio	K1 enrofloxacin (min ⁻¹)	R ²	K1 oxitetraciclina (min ⁻¹)	R ²
1	0,0083	0,9682	0,0168	0,9346
2	0,0138	0,9565	0,0108	0,9319
3	0,0145	0,9397	0,0099	0,9467

Fonte: A autora.

Figura 33 – Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para a enrofloxacin no sistema binário.

Fonte: A autora.

Os resultados obtidos para o sistema binários permitem considerar que os sistemas apresentam maior correlação com a cinética de pseudo- primeira-ordem. Com os valores de Coeficiente de Pearson no intervalo de 0,9319 e 0,9682. Com os maiores valores de correspondência para a oxitetraciclina.

Figura 34 – Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para a oxitetraciclina no sistema binário.

Fonte: A autora.

A tabela 26 apresenta as constantes e os coeficientes de Pearson para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, na figura 35 é a representação do modelo para a enrofloxacin e a figura 36 para a oxitetraciclina.

Tabela 26 – Constantes e Coeficientes de Pearson para a equação de pseudo-segunda ordem no sistema binário.

ensaio	K2 enrofloxacin		K2 oxitetraciclina	
	(g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²	(g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	R ²
1	0,1526	0,9757	0,3525	0,2497
2	0,2876	0,9638	0,2963	0,8784
3	0,4655	0,941	0,1112	0,4948

Fonte: A autora.

Figura 35 – Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para a enrofloxacin no sistema binário.

Fonte: A autora.

Os resultados obtidos para o sistema binários permitem considerar que os sistemas apresentam maior correlação com a cinética de pseudo-segunda-ordem. Com os valores de Coeficiente de Pearson no intervalo de 0,2497 e 0,9757. Com maior concordância para a enrofloxacin.

Figura 36 – Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para a oxitetraciclina no sistema binário.

Fonte: A autora.

O modelo de difusão intrapartícula também foi calculado para o sistema binário, os resultados estão na tabela 27, na figura 37 está a representação do modelo para a enrofloxacin e na figura 38 para a oxitetraciclina.

Tabela 27 – Constantes e Coeficientes de Pearson para a equação de difusão intrapartícula no sistema binário.

ensaio	Kid enrofloxacin (mg.min ^{-1/2} .g ⁻¹)	R ²	Kid oxitetraciclina (mg.min ^{-1/2} .g ⁻¹)	R ²
1	0,8465	0,9828	4,2694	0,9604
2	2,2253	0,9513	2,5966	0,9710
3	3,5501	0,975	1,1529	0,9216

Fonte: A autora.

Figura 37 – Modelo cinético de difusão intrapartícula para a enrofloxacin no sistema binário.

Fonte: A autora.

Figura 38 – Modelo cinético de difusão intrapartícula para a oxitetraciclina no sistema binário.

Fonte: A autora.

Os resultados obtidos para o sistema binários permitem considerar que os sistemas apresentaram maior correlação com a pseudo-primeira ordem para a oxitetraciclina e pseudo-segunda ordem para a enrofloxacin, mas no sistema

binário a difusão intrapartícula também apresentou valores altos de R^2 , ou seja, essa fase também foi limitante para a reação global de fotodecomposição.

O modelo de Elovich foi calculado para estudar a heterogeneidade do material e o resultado está na tabela 28 e nas figuras 39 para a enrofloxacin e 40 para a oxitetraciclina.

Tabela 28 – Constantes e Coeficientes de Pearson para a equação de Elovich no sistema binário.

ensaio	α enrofloxacin ($\text{mg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)	β enrofloxacin ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$)	R^2	α oxitetraciclina ($\text{mg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)	β oxitetraciclina ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$)	R^2
1	0,3739	0,2424	0,8888	1,089	0,0389	0,9898
2	0,5975	0,0765	0,9533	0,7202	0,0673	0,9457
3	1,254	0,0475	0,9530	0,2955	0,1515	0,8252

Fonte: A autora.

Figura 39 – Modelo cinético de Elovich para a enrofloxacin no sistema binário.

Fonte: A autora.

Figura 40 – Modelo cinético de Elovich para a oxitetraciclina no sistema binário.

Fonte: A autora.

Os resultados obtidos para o sistema binários permitem considerar que os sistemas apresentam alta correlação com o modelo Elovich, confirmando a heterogeneidade do material. Com os valores de Coeficiente de Pearson no intervalo de 0,8252 e 0,9898. Os valores de alfa e beta sofreram variações de um experimento para outro devido a superfície do catalisador ser heterogênea e a sua cobertura na superfície não ter ocorrido linearmente.

Analisando os resultados de degradação dos antibióticos em sistema binário chegou-se à conclusão de que a oxitetraciclina manteve a maior correlação com a pseudo-primeira ordem, com R^2 de aproximadamente 0,946 e K_1 variando de 0,0099 até 0,0168, valores constantes e coerentes, pois após 270 minutos de reação a degradação cessava, valores mais altos de K_1 são encontrados para reações mais rápidas. Para a enrofloxacin também foi mantida a concordância com a pseudo-segunda ordem, com R^2 de aproximadamente 0,975 e K_2 entre 0,1526 e 0,4655, essa variação se deu graças a concentrações iniciais variadas.

Os antibióticos ao se misturarem em sistemas binários não tem o seu comportamento cinético alterado. No entanto, as porcentagens de degradação binárias foram sempre menores que os valores obtidos nos sistemas simples. Este comportamento se deve a superfície do catalisador se saturar mais rapidamente nas misturas, com a competição entre as moléculas dos dois antibióticos e seus produtos de decomposição. De um modo geral, todos os ensaios de componente simples obtiveram maiores valores de remoção. Já para os ensaios dos sistemas binários a oxitetraciclina se decompôs sempre mais rapidamente que a enrofloxacin, apresentou maior dificuldade de degradação.

Pode-se perceber que a oxitetraciclina quando utilizada na proporção de 75% para 25% de enrofloxacin teve seu maior percentual de remoção chegando a 78,74%, quando a mistura foi de 50% para ambos os antibióticos a degradação dos dois foi parecida, mas a oxitetraciclina alcançou 73,27% enquanto a enrofloxacin chegou a 60,63%. Quando foi colocado a proporção de 75% de enrofloxacin para 25% de oxitetraciclina, a enrofloxacin alcançou seu maior percentual de degradação nos ensaios binários 65,91%, %, mas ainda assim a oxitetraciclina se decompôs em maior porcentagem alcançando 68,82%. Isso indica a tendência de que quanto maior for a concentração inicial do antibiótico maior será

a sua porcentagem de degradação em relação a ele mesmo na composição do sistema binário, tabela 29.

Tabela 29 – Proporção de antibiótico por porcentagens máximas de degradação das misturas binárias.

Proporção do antibiótico na mistura em %	% de degradação de enrofloxacina	% de degradação oxitetraciclina
100% oxitetraciclina 0% enrofloxacina	-----	83,5
75% oxitetraciclina 25% enrofloxacina	54,91	78,74
50% oxitetraciclina 50% enrofloxacina	60,63	73,27
25% oxitetraciclina 75% enrofloxacina	65,91	68,82
0% oxitetraciclina 100% enrofloxacina	68,56	-----

Fonte: A autora.

Embora as porcentagens de degradação alcançadas em misturas não sejam iguais aos dos ensaios simples, em que a oxitetraciclina chegou a 84% e a enrofloxacina em 70%, são valores importantes que ajudam na manutenção da qualidade de água com a diminuição da quantidade de antibiótico no meio ambiente, levando em consideração que em efluentes há muita chance de se encontrar antibióticos misturados. De acordo com Ortiz *et al.*, 2018 sistemas simples tendem a ter maior porcentual de degradação do que em sistemas binários devido ao comportamento antagonista da presença de um antibiótico no processo de fotodegradação do outro, há também indícios que o catalisador saturou mais rápido na presença de dois antibióticos.

Com os resultados do modelo de Elovich se constatou a heterogeneidade do material, com R^2 de 0,953 para a enrofloxacina e 0,989 para a oxitetraciclina. Pelo modelo de difusão intrapartícula observou-se correlação maior do que nos sistemas simples, essa etapa de difusão teve maior relevância na decomposição binária, com maior R^2 de 0,982 para a enrofloxacina e maior R^2 de 0,971 para a oxitetraciclina.

Os cálculos de decomposição do modelo de Langmuir Hinshelwood, apresentam os resultados na tabela 30, e na figura 41 para a enrofloxacina e figura 42 para a oxitetraciclina.

Tabela 30 – Constantes e Coeficientes de Pearson para a equação de Langmuir Hinshelwood no sistema binário.

Ensaio	Kapp enrofloxacin (min ⁻¹)	R ²	Kapp oxitetraciclina (min ⁻¹)	R ²
1	0,0026	0,9652	0,0062	0,9860
2	0,0036	0,9600	0,0050	0,9858
3	0,0042	0,9814	0,0041	0,9610

Fonte: A autora.

Figura 41 – Modelo cinético de Langmuir Hinshelwood para a oxitetraciclina em sistema binário.

Fonte: A autora.

Figura 42 – Modelo cinético de Langmuir Hinshelwood para a oxitetraciclina em sistema binário.

Fonte: A autora.

O potencial de degradação no sistema binário calculado pelo modelo Langmuir Hinshelwood apontou que é um processo favorável com maiores R² obtidos de 0,98 para ambos os antibióticos.

A decomposição de cada antibiótico em todos os ensaios binários foi analisada ponto a ponto, correlacionando as concentrações pelo tempo de

experimento, como pode ser visto nas figuras 43, 44 e 45, para cada um dos 3 ensaios. Em todos os ensaios pode se perceber que no início há uma maior queda da concentração e depois ela tende a ser uma reta descendente até atingir a condição de equilíbrio, se estabilizando no final, indicativo da saturação do catalisador ao decorrer do experimento.

Figura 43 – Correlação das concentrações dos antibióticos pelo tempo do experimento 1.

Fonte: A autora.

Figura 44 – Correlação das concentrações dos antibióticos pelo tempo do experimento 2.

Fonte: A autora.

Figura 45 – Correlação das concentrações dos antibióticos pelo tempo do experimento 3.

Fonte: A autora.

Adicionalmente foi feito o diagrama de percentuais de degradação dos dois antibióticos em relação a percentagem mássica dos mesmos ao longo dos 3 ensaios com misturas binárias, figura 46.

Figura 46 – Diagrama de percentagem de degradação dos antibióticos pela relação mássica entre eles.

Fonte: A autora.

Nesta figura pode-se confirmar três aspectos importantes:

1. As porcentagens de remoção de oxitetraciclina em todos os ensaios foram sempre maiores que as da enrofloxacin e acima de 65%.
2. A presença da enrofloxacin tem efeito antagonista na remoção da oxitetraciclina, quanto maior as porcentagens de enrofloxacin nas misturas, menores serão as porcentagens de remoção da oxitetraciclina. Este efeito era esperado devido a competição dos dois antibióticos pelos sítios ativos na superfície do catalisador. Outro fator importante é que presença das moléculas grandes de enrofloxacin no sistema, representam efeito estérico desfavorável na difusão e choques superficiais da oxitetraciclina na superfície do catalisador.
3. O aumento da porcentagem mássica da enrofloxacin no sistema (de 50 para 70% na composição) representou apenas um pequeno aumento na porcentagem de remoção de 60 a 67% indicando a presença de condição limítrofe de decomposição da enrofloxacin para o sistema binário em estudo.

Compilando todos os resultados dos cálculos cinéticos tem-se a tabela 31.

Tabela 31 – Quadro de resultados dos cálculos e das correlações cinéticas.

Sistema	Proporção do antibiótico	Concentração Inicial (mg.L ⁻¹)	% de degradação	Correlação Cinética e Constantes	R ²
Simples	100% OXI	79,771	77,58	Pseudo-Primeira ordem K1=0,00714 min ⁻¹	0,964
	100% OXI	217,063	83,5	Pseudo-Primeira ordem K1=0,01105 min ⁻¹	0,977
	100% OXI	130,604	78,32	Pseudo-Primeira ordem K1=0,01059 min ⁻¹	0,707
	100% OXI	147,479	70,77	Pseudo-Primeira ordem K1=0,01312 min ⁻¹	0,923
	100% ENRO	5,597	61,96	Pseudo-Segunda ordem K2=1,0779 g.mg ⁻¹ .min ⁻¹	0,988
	100% ENRO	0,843	68,56	Pseudo-Segunda ordem K2=0,0344 g.mg ⁻¹ .min ⁻¹	0,641
	100% ENRO	1,030	59,71	Pseudo-Segunda ordem K2=0,0490 g.mg ⁻¹ .min ⁻¹	0,758
	100% ENRO	10,843	49,99	Pseudo-Segunda ordem K2=1,2909 g.mg ⁻¹ .min ⁻¹	0,993
Binário	75% OXI	38,963	78,74	Pseudo-Primeira ordem K1=0,0168 min ⁻¹	0,934
	25% ENRO	13,386	54,91	Pseudo-Segunda ordem K2=0,1526 g.mg ⁻¹ .min ⁻¹	0,976
	50% OXI	27,201	73,27	Pseudo-Primeira ordem K1=0,0108 min ⁻¹	0,932
	50% ENRO	26,791	60,63	Pseudo-Segunda ordem K2=0,2876 g.mg ⁻¹ .min ⁻¹	0,964
	25% OXI	13,691	68,82	Pseudo-Primeira ordem K1=0,0099 min ⁻¹	0,947
	75% ENRO	40,327	65,91	Pseudo-Segunda ordem K2=0,4655 g.mg ⁻¹ .min ⁻¹	0,941

Fonte: A autora.

As porcentagens de remoção experimentais estão coerentes com a literatura, como podem ser encontrados na tabela 32 alguns resultados obtidos em processos semelhantes de decomposição de oxitetraciclina e na tabela 33 para a enrofloxacin, porém sem o emprego da levedura como biomolde do TiO_2 , empregando outros tratamentos. A maioria dos trabalhos encontrados sempre utilizam o peróxido de hidrogênio para obter maiores porcentagens de degradação. No entanto, deve se considerar o comprometimento ambiental que acarreta a produção destes aditivos, o P25, e principalmente o peróxido de hidrogênio.

Tabela 32 – Porcentagens de Remoção do antibiótico oxitetraciclina encontrados na literatura.

% de remoção	Sistema	Referência
50	TiO_2 P25 Degussa, 5h, meio ácido	BUTH, 2019
100	TiO_2 P25 Merck, 5h, H_2O_2 , meio ácido	BUTH, 2019
95	TiO_2 , biocarvão, meio ácido, 120min	ORTIZ <i>et al.</i> , 2019
49 - 98	TiO_2 , O_2 , 4h30min, meio ácido	GUERRA, 2015
50	TiO_2 , H_2O_2 , 75min, meio neutro	BARBIERI, 2019
98,3	TiO_2 , H_2O_2 , O_2 , 60min, meio neutro	CUNHA 2011

Fonte: A autora.

Tabela 33 – Porcentagens de Remoção do antibiótico enrofloxacin encontrados na literatura.

% de remoção	Sistema	Referência
87	TiO_2	DIAS, 2013
90	TiO_2 P25 Degussa, H_2O_2	RODRIGUES-SILVA <i>et al.</i> , 2014
74	TiO_2 e biocarvão	ORTIZ <i>et al.</i> , 2018
57	TiO_2 P25 Degussa, H_2O_2	BERNABEAU <i>et al.</i> , 2010
48	H_2O_2 sem presença de TiO_2	DIAS, 2013

Fonte: A autora.

Os resultados das isotermas dos ensaios simples realizados (temperatura em torno de 40° para todos) estão na tabela 34, onde estão apontadas as correlações de cada antibiótico com as isotermas estudadas, suas constantes calculadas e seus valores de R^2 .

Tabela 34 – Resultados isotermas

Antibiótico	Correlação	Constantes	R^2
Oxitetraciclina	Freundlich	$K_f = 1,832$ $1/n = 1,447$	0,969
Enrofloxacin	Freundlich	$K_f = 5,926$ $1/n = 0,772$	0,963

Fonte: A autora.

Um ponto importante desse estudo é que a massa de TiO_2 utilizada é muito pequena, e quando se seca o material a levedura se decompõe, ou seja, ao se

adicionar o TiO_2 na solução a ser degradada essa terá pouco acréscimo de compostos químicos, diferente de muitos processos oxidativos avançados (POA) que além de utilizar o TiO_2 usam algum aditivo como o peróxido de hidrogênio, os malefícios de se adicionar mais componentes ao processo de fotodecomposição está em toda a cadeia envolvida no processo de obtenção desses outros aditivos químicos, assim como se estudar a interação desses compostos com o efluente sendo tratado.

Grande parte dos processos de fotodecomposição encontrados em literatura utilizam algum outro composto além do semicondutor para aumentar as taxas de degradação, o presente estudo realizou o mesmo processo, porém somente com o TiO_2 biomoldado obtendo não total degradação dos antibióticos, mas valores suficientes para contribuir com a diminuição da concentração desses no meio ambiente.

6 CONCLUSÕES

A fotocatalise heterogênea foi estudada para os antibióticos enrofloxacin e oxitetraciclina em sistemas simples e binários, com o uso de TiO_2 biomoldado por cultura de leveduras *Saccharomyces cerevisiae* de forma a se obter TiO_2 microestruturado. O projeto foi desenvolvido com três pontos principais, produção de um catalisador eficiente devido seu aumento de área superficial, a otimização da fotodecomposição dos dois dos antibióticos veterinários mais prescritos na atualidade, que quando descartados no meio ambiente promovem o aumento da resistência bacteriana e o último ponto que é promover o uso de luz solar, que é uma fonte energia renovável, sustentável e bastante disponível mesmo nas áreas mais distantes

A partir dos dados experimentais pode-se confirmar que o TiO_2 produzido por biomoldagem obteve uma área de $134,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ que é uma área superior aos TiO_2 vendidos comercialmente.

Também foi possível concluir pela caracterização do material por microscopia e EDS, que o catalisador biomoldado é formado basicamente por titânio e oxigênio com pequenas interferências de carbono, oxigênio, alumínio, enxofre e fósforo. Nas micrografias feitas por MEV foram medidos os diâmetros dos poros do material que ficaram na média de $2,24 \mu\text{m}$ até $2,68 \mu\text{m}$ e por DRX confirmou que a fase cristalina obtida foi a anatase que era a fase desejada de se obter.

As reações de fotodecomposição simples da enrofloxacin tiveram o máximo de degradação em 70%, e a oxitetraciclina em 84%. Esses valores estão de acordo com a literatura que descrevem no geral, processos com maiores porcentagens de degradação, mas que utilizam mais algum componente aditivo além do TiO_2 , como o peróxido de hidrogênio com elevado valor de pegada ecológica na sua fabricação. Nesse trabalho preferiu-se adotar somente o TiO_2 e otimizar os valores de área superficial e volume de poros obtidos.

As reações de degradação por fotocatalise possuem várias etapas de transporte físico, por isso foram analisados diversos modelos cinéticos, de difusão e de fotodecomposição que poderiam descrever o perfil da reação. A oxitetraciclina apresentou maior concordância com o modelo cinético de pseudo-primeira ordem e isso significa que a etapa da reação que teve mais relevância no cálculo da

constante foi a difusão do antibiótico na superfície externa do catalisador. A pseudo-segunda ordem foi a maior correlação encontrada para a enrofloxacin, essa correlação indica que o limitante para a taxa de reação foi a etapa de adsorção superficial no catalisador.

Para obter informações complementares sobre a reação de degradação usou-se a equação de Langmuir-Hinshelwood. Em todos os ensaios foram alcançados valores elevados de R^2 . Esses valores indicam que os resultados se mantiveram consistentes indicando elevado desempenho da fotodegradação.

Na natureza há grande chance de ser encontrado efluentes que possuam mais de um antibiótico coexistindo, pelos ensaios binários constatou-se que os percentuais de degradação dos antibióticos não foram tão altos quanto nos ensaios simples, a oxitetraciclina chegou em 78% e a enrofloxacin em 66%, isso se dá pelo antagonismo entre eles; e que apesar de serem valores inferiores ainda assim ajudariam consideravelmente a diminuir a quantidade de antibiótico nos efluentes.

O estudo mostra que a utilização de luz solar para a degradação dos antibióticos é viável, principalmente para a oxitetraciclina que obteve maior porcentagem de decomposição. A produção do TiO_2 biomoldado com leveduras é um processo de fácil acesso caso no futuro haja oportunidade de ser implementado em larga escala. Com as taxas de degradação obtidas é possível aplicar o método para ajudar no tratamento de águas residuais, seria uma etapa a mais ao fim do processo de tratamento de água convencional com ajustes ao se passar da escala laboratorial para a escala macro.

Para os trabalhos futuros planeja-se fazer a análise de espectroscopia por reflectância difusa do material biomoldado, análise do tamanho do cristalito e a caracterização dos subprodutos gerados na fotodecomposição dos antibióticos enrofloxacin e oxitetraciclina por HPLC (*High performance liquid chromatography*).

Existem poucos trabalhos publicados sobre a identificação dos produtos para processos que não alcançam a sua total mineralização, que é quando se chega na total formação de CO_2 e H_2O . E estudar como esses subprodutos se comportam nas águas residuais e se isso ocorre naturalmente ou se precisa de mais algum processo para otimizar a quebra de suas moléculas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, C. R. F. Estudo das Possibilidades da Aplicação de Fotocatálise em processos de produção têxtil. 2008. **Dissertação de Mestrado** – Universidade do Beira Interior, Covilhã, Portugal.
- ALMEIDA, A.; BATISTAB, B.; MANGRICHC, A. S.; SCHULTZC, J.; SILVESTRIA, S.; SZPOGANICZA, B. Photocatalytic efficiency of TiO₂ in biotemplates form in the decoloration of organic dye and inhibition of *e. coli* growth. **Journal of Advances in Chemistry**, v.12, n.3, p. 4247 – 4255. 2016.
- AL ZUBAIDI, I.A.H.; AL TAMIMI, A.k.; AHMED, H. Remediation of water from crude oil spill using a fibrous sorbent. **Environmental Technology & Innovation**, p. 105-114. 2016.
- ARAUJO, E. M. Avaliação da degradação fotocatalítica do gás sulfídrico em tecidos de algodão impregnados com nanopartículas de TiO₂. 2014. **Dissertação de mestrado**. Florianópolis.
- BACCARO, A. L. B.; GUTZ, I. G. R. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. **Química nova**, v.41, p.326-339. 2017.
- BAGHERI, S.; BEE ABD HAMID, B.; RAMIMOGHADAM, D. Biotemplated Synthesis of Anatase Titanium Dioxide Nanoparticles via Lignocellulosic Waste Material. **BioMed Research International**. 2014.
- BALTAR, C.A.M.; SAMPAIO, J.A.; ANDRADE, M.C.; PINTO, D.C. Rochas e minerais industriais. 2ª edição, CETEM, p.841-863. 2008.
- BARBIERI, F. A. Estudo de degradação da tetraciclina em água empregando processos oxidativos avançados. 2019. **Trabalho de Conclusão de Curso de graduação**. Departamento Acadêmico de Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
- BERNABEAU, A.; VERCHER, R. F.; SANTOS-JUANES, L.; SIMON, P. J.; LARDIN, C.; MARTINEZ, M. A.; VICENTE, J. A.; GONZALEZ, R.; LLOSÁ, C.; ARQUES, A.; AMAT, A. M. Solar photocatalysis as a tertiary treatment to remove emerging pollutants from wastewater treatment plant effluents. **Catalysis Today**, v. 161, p. 235-240. 2011.

BIANCHI, C.L.; PIROLA, C.; GALLI, F.; STUCCHI, M.; MORANDI, S.; CERRATO, G.; CAPUCCI, V. Nano and micro TiO₂ for the photodegradation of ethanol: experimental data and kinetic modelling. **Royal Society of chemistry** – RSC adv, v.5, p. 53419–53425. 2015.

BILA, D. M., DEZZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: Efeitos e consequências. **Revista Química Nova**, v. 30, n. 3, p.651-666. 2003.

BLANCHARD, G.; MAUNAYE, M.; MARTIN, G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water research*, v. 18, n. 12, p. 1501–1507, 1984.

BUTH, D. F. Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando TiO₂ suportado. 2019. **Dissertação de mestrado**. Porto Alegre.

CUI, J., HE, W., LIUC, H., LIAOA, S. YUE, Y. Ordered hierarchical mesoporous anatase TiO₂ from yeast biotemplates. **Elsevier**, v. 74, p. 274-278. 2009.

CUNHA, C. O. Oxitetraciclina no meio ambiente: sistema eletroanalítico de detecção, degradação e sorção em solução aquosa. 2011. **Tese de doutorado**. Recife.

CUNHA, V.O. Bactérias multirresistentes *klebsiella pneumoniae* carbapenemase – enzima kpc nas infecções relacionadas à assistência à saúde (IRAS). **Monografia apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Microbiologia do Instituto de Ciências**. Universidade federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

DELLE-SITE, A. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 30, p. 187-439, 2001.

DIAS, M. Estudo da degradação da enrofloxacin em solução aquosa por meio de processos foto-oxidativos. 2013. **Dissertação de mestrado**. Escola Politécnica da USP. São Paulo.

DIAS, M.; TEIXEIRA, A. C. S. C. Fotodegradação do antibiótico enrofloxacin em meio aquoso: efeito de biosurfactantes gerados a partir de resíduos urbanos. 2013. **III Symposium on agricultural and agroindustrial waste management**. São Paulo.

DGAV – Relatório Nacional de Monitoração de consumo de antimicrobianos.
Trans: National Antimicrobial Consumption Monitoring Report. Portugal, 2011.

FERREIRA, I. V. L. Fotocatálise Heterogênea com TiO₂ Aplicada ao Tratamento de Esgoto Sanitário Secundário. 2005. **Tese de doutorado**. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos.

FILHO, A. M. Síntese e caracterização de ZnO/TiO₂ nanoestrutura. **Dissertação de mestrado**. Bauru, 2012.

GIANNAKIS, S.; LE, T-T.M.; ENTENZA, J.M.; PULGARIN, C. Solar photo-fenton disinfection of 11 antibiotic resistant bacteria (ARB) and elimination of representative AR genes. Evidence that antibiotic resistance does not imply resistance to oxidative treatment. **Water Research**, v.143, p.334-345. 2018.

GRANOSKI, R. Sistema de Spray Pirólise com Movimento Horizontal Micro-controlado para Deposição de Filmes Finos de TiO₂. **Dissertação de mestrado**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2020.

GUERRA, A. F. B. Remoção fotocatalítica de micropoluentes em meios porosos funcionalizados. 2015. **Dissertação de Mestrado**. Universidade do Minho. Portugal.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Review**, v. 95, p. 69-96. 1995.

HOMEM, V. M. F. C. Alternative Technologies for the Removal of Contaminated Water Antibiotics, Trans: Tecnologias Alternativas de Remoção de Antibióticos de Águas Contaminadas. 2011. **Tese de PhD** - University of Porto, Portugal.

JIN, X.; QIU, S.; WU, K.; JIA, M.; FANG, W.; GU, C.; ZHANG, A.; JIANG, X. The effect of Cu²⁺ chelation on the direct photolysis of oxytetracycline: A study assisted by spectroscopy analysis and DFT calculation. **Environmental Pollution**, v. 214, p.31-839. 2016.

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. **Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry**, p. 224-231. 2016.

KRAJINA, B.A.; PROCTOR, A.C.; SCHOEN, A.P.; SPAKOWITZ, A.J.; HEILSHORN, S.C. Biotemplated synthesis of inorganic materials: An emerging paradigm for nanomaterials synthesis inspired in nature. **Progress in Materials Science**, v.91, p.1-23. 2018.

LANGMUIR, I. The mechanism of the catalytic action of platinum in the reactions $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ and $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$. **Transactions of the Faraday Society**, v.17, p.621-654, 1921.

LASHEEN, M.R.; AMMAR, N.S.; IBRAHIM H.S. Adsorption/desorption of Cd II, Cu II and Pb II using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies. **Solid State Sciences**, v. 14, p. 202-210. 2012.

LI, Y.; SU, J., LV, X., LONG, Y., WEN. Yeast bio-template synthesis of porous anatase TiO_2 and potential application as an anode for sodium-ion batteries. **Electrochimica Acta**, v.182, p.596-603. 2015.

LIU, Y.; LIU, Y. Review – Biosorption Isotherms, Kinetics and Thermodynamics. **Separation and Purification Technology**, v. 61, p. 229-242, 2008.

Manual Técnico do Espectrofotômetro Cary. Disponível em:
<https://www.agilent.com/cs/library/usermanuals/Public/G6860-99001.pdf>.
Acessado em: 20/04/2019.

Manual Técnico do TGA/SDTA 851. Disponível em:
<https://manualzz.com/doc/11771687/tga-sdta851e-product-brochure--angl.->.
Acessado em: 18/09/2019.

Manual técnico Iogurteira log100. Disponível em:
<https://docplayer.com.br/17438405-Manual-do-usuario-iogurteira-naturalle-iog100.html>.
Acessado em: 09/03/2019.

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>.
Acessado em 21/02/2019.

Manual técnico Forno mufla modelo Q-318M24. Disponível em:
<https://www.yumpu.com/pt/document/read/55767430/207929255-manual-da-mufla>.
Acessado em: 17/03/2019.

Manual técnico *Estufa modelo 515/A*. Disponível em: <https://docplayer.com.br/22963114-Manual-do-usuario-estufa-de-secagem-e-esterilizacao-modelo-515-515-126-000.html>. Acessado em 22/01/2019.

MARCELLO, B. A. Caracterização microestrutural, morfológica e fotocatalítica de filmes finos de TiO₂ obtidos por deposição química de organometálicos em fase vapor. 2015. **Dissertação de mestrado**. IPEN – USP. São Paulo.

MARQUES, E. M.; ISIQUE, W. D.; MINILLO, A.; TANGERINO, E. P. Remoção de ciprofloraxina, ampicilina, amoxicilina e cefalexina da água em filtros de carvão biológico em condições de laboratório. 2009. Disponível em: <http://www.ambiente-augm.ufscar.br/uploads/A2-007.pdf>. Acessado em: 10 de janeiro de 2020.

MARQUES, M. N. Avaliação do impacto de agrotóxicos em áreas de proteção ambiental, pertencentes à Bacia Hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape, São Paulo. Uma contribuição à análise crítica da legislação sobre o padrão de potabilidade. **Tese de Doutorado**. IPEN – USP. São Paulo. 2005.

MICHAEL-KORDATOU, I.; KARAOLIA, P.; FATTA-KASSINOS, D. The role of operating parameters and oxidative damage mechanisms of advanced chemical oxidation processes in the combat against antibiotic-resistant bacteria and resistant genes present in urban wastewater. **Water Research**, v.129, p. 208-230. 2018.

MIRANDA, I.F.; SANTOS, M. L.; OLIVEIRA, W.C.S.; OLIVEIRA, M.C. Klebsiella pneumoniae: produtora de carbapenemase do tipo kpc: disseminação mundial e situação atual no Brasil. **Brazilian Journal of Surgery and Clinical Research**, Vol.25, n.2, p.113-119, 2018.

MORAIS, W. A. Estudos de sorção de um corante aniônico modelo em partículas de quitosana reticulada. 2007. **Dissertação de mestrado**. Natal.

NAEIMI, S.; FAGHIHIAN, H. Application of novel metal-organic framework MIL_3 Fe and its magnetic hybrid: for removal of pharmaceuticals pollutants, doxycycline from aqueous solutions. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 53, p. 21-132. 2017.

NASCIMENTO, R.F.; LIMA, A.C.A.; VIDAL, C.B.; MELO, D.Q.; RAULINO, G.S.C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Editora universitária, 1ª edição, p.21-44. Fortaleza, 2014.

NOMURA, T., BANDO, M., KONISHI, Y. Facile fabrication of hollow titania microparticles using wet yeast cells as templates. **Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.487, p.215-220. 2015.

NUNES, R. M.; COSTA, D; ORTIZ, N. The Use of Eucalyptus Activated Biocarbon for Water Treatment-Adsorption Processes. **American Journal of Analytical Chemistry**, v.08, p.515. 2017.

ORTIZ, N. EPs Antibiotics: Photodecomposition and Biocarbon Adsorption, Emerging Pollutants - Some Strategies for the Quality Preservation of Our Environment, Sonia Soloneski and Marcelo L. Larramendy, IntechOpen, 2018. Disponível em: <https://www.intechopen.com/books/emerging-pollutants-some-strategies-for-the-quality-preservation-of-our-environment/eps-antibiotics-photodecomposition-and-biocarbon-adsorption> Acessado em: 14/09/2020.

ORTIZ, N.; LIMA, G.N.S; NICOLAU, T. S.; REIS, A. C. S. Solar/TiO₂ Photodecomposition and adsorption of tertiary antibiotics systems. **International Journal of Latest Engineering and Management Research (IJLEMR)**, v.03, p.01 - 08. 2018.

ORTIZ, N; SILVA, A; LIMA, G. N. S; HYPPOLITO, F. P. Using Solar-TiO₂ and biocarbon to decompose and Amoxicillin from polluted Waters. **International Journal of Chemistry**, v.10, p.131. 2018.

ORTIZ, N.; LIMA, G.N.S; NICOLAU, T.H.; REIS, A.C.S. Solar/TiO₂ photodecomposition and adsorption of ternary antibiotics systems. **International journal of latest engineering and management research**, v.3, p.76-83. 2018.

ORTIZ, N.; LIMA, G.N.S.; MACEDO, M.V.L.; HYPPOLITO, F. Integrated water treatment process with Solar/TiO₂ photodecomposition and biocarbon adsorption for enrofloxacin removal from contaminated waters. **4th International conferences on ecotechnologies for wastewater treatment**. 2018.

ORTIZ, N.; GONÇALVES, G.M.; LIMA, G.N.S.; MACEDO, M.V. Water removal of oxytetracycline using titanium dioxide/solar photodecomposition and biocarbon adsorption. **Conference biochar & bioenergy**. 2019.

PAVAN, W.; MAROSTEGA, V.; TAVERNARO, R.; UEDA, J. Impacto ambiental do descarte de fármacos e estudo da conscientização da população a respeito do problema. **Monografia de graduação**. 2009.Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação – UNICAMP.

PEREIRA, E. B. Solar Energy Brazilian Map Trans. Atlas Brasileiro de Energia Solar. 2a. ed. São José dos Campos: INPE, 2017. Acessado em: 03 de junho de 2019.

PETRIE, B., BARDEN, R., KASPRZYK-HORDERN B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas, and recommendations for future monitoring. **Water Research**, v.72, p. 3-27, 2015.

RAMBO, C. R.; CAO, J.; SIEBER, H. Preparation and properties of highly porous, biomorphic YSZ ceramics. **Materials Chemistry and Physics**, v. 87, p.345– 352. 2004.

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.

REIS FILHO, R. W., BARREIRO, J. C., VEIRA, E. M., CASS, Q. B. Fármacos, ETEs e corpos hídricos. **Revista Ambi-Água**, v. 2, n. 3, p. 54-61. 2007.

RODRIGUES-SILVA, C.; MANIERO, M. G.; PERES, M. S.; GUIMARAES, J. R. Ocorrência e degradação de quinolonas por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v.37, n.5, p.868-885. 2014.

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

SILVA, A. L. Caracterização mineralógica por difração de raios X e determinação de terras raras por ICP-MS de rochas da região da Bahia. **Dissertação de mestrado**. Belo Horizonte. 2013.

SILVESTRI, S. Obtenção de placas fotocatalíticas de TiO₂ a partir de estruturas biomórficas. 2015. **Tese de doutorado**. Universidade Federal de Santa Catarina.

SINGANAN, M.; PETERS, E. Removal of toxic heavy metals from synthetic wastewater using a novel biocarbon technology. **Journal of Chemical Engineering**, v.1, p.884 - 890. 2013.

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

STREITWIESER, D. A., POPOVSKA, N., GERHARD, H. Application of the chemical vapor infiltration and reaction (CVI-R) technique for the preparation of highly porous biomorphic SiC ceramics derived from paper. **Journal of the European Ceramic Society**, v.25, p.817–828. 2005.

TEIXEIRA, D. C. Avaliação da remoção de norfloxacino em solução aquosa utilizando a ozonização. 2014. **Dissertação de Mestrado**. Belo Horizonte.

TEIXEIRA, J. A levedura *saccharomyces cerevisiae*: caracterização do gênero, domesticação e importância na composição de vinhos. 2015. **Monografia de pós graduação**. Departamento de microbiologia do Instituto de ciências biológicas. Belo Horizonte.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos. **Caderno Temático 3**. Campinas, São Paulo. 2004.

TEIXEIRA, C. R. A. B. Estudo comparativo de tipos diferentes de processos oxidativos avançados. 2002. **Tese de doutorado**. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo.

TERAN, F. Aplicação de fotocatalise heterogênea e homogênea para a remoção de cor em efluentes provenientes de indústria de processamento de couro. **Revista Monografias Ambientais – REMOA/UFSM**, v.14, n.3, p. 3316 – 3325. 2014.

TERNES, T.A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. **Water Research**, v.32, p. 3245 – 3260. 1998.

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

WEN, H.; CUI, J.; YUE, Y.; ZHANG, X.; XIA, X.; LUI, H.; LUI, S. High performance TiO₂ from baker's yeast. **Journal of colloid and interface science**, v.354, p. 109–115. 2011.

WHO Report. **WHO's annual World Health Statistics reports**. 2019.

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

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.

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.**