



**TERMO DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAÇÃO
 NO REPOSITÓRIO DIGITAL DO IFG - ReDi IFG**

Com base no disposto na Lei Federal nº 9.610/98, AUTORIZO o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, a disponibilizar gratuitamente o documento no Repositório Digital (ReDi IFG), sem ressarcimento de direitos autorais, conforme permissão assinada abaixo, em formato digital para fins de leitura, download e impressão, a título de divulgação da produção técnico-científica no IFG.

Identificação da Produção Técnico-Científica

- | | |
|--|---|
| <input type="checkbox"/> Tese | <input type="checkbox"/> Artigo Científico |
| <input checked="" type="checkbox"/> Dissertação | <input type="checkbox"/> Capítulo de Livro |
| <input type="checkbox"/> Monografia – Especialização | <input type="checkbox"/> Livro |
| <input type="checkbox"/> TCC - Graduação | <input type="checkbox"/> Trabalho Apresentado em Evento |
| <input type="checkbox"/> Produto Técnico e Educacional - Tipo: _____ | |

Nome Completo do(a) Autor(a):

Matrícula:

Título do Trabalho:

Restrições de Acesso ao Documento

Documento confidencial: Não Sim, justifique: _____

Informe a data que poderá ser disponibilizado no ReDi/IFG: ____/____/____

O documento está sujeito a registro de patente? Sim Não

O documento pode vir a ser publicado como livro? Sim Não

DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA

O/A referido/a autor/a declara que:

- i. o documento é seu trabalho original, detém os direitos autorais da produção técnico-científica e não infringe os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade;
- ii. obteve autorização de quaisquer materiais inclusos no documento do qual não detém os direitos de autor/a, para conceder ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás os direitos requeridos e que este material cujos direitos autorais são de terceiros, estão claramente identificados e reconhecidos no texto ou conteúdo do documento entregue;
- iii. cumpriu quaisquer obrigações exigidas por contrato ou acordo, caso o documento entregue seja baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás.

Goiânia, 01/10/2018.
 Local) Data

Juliano Naura Marciel da Silva
 Assinatura do(a) Autor(a) e/ou Detentor dos Direitos Autorais

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
IFG CÂMPUS GOIÂNIA
MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS

Juliany Naura Marciel da Silva

**ANÁLISE DA FOTODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS UTILIZAN-
DO Nb₂O₅ E TiO₂ COMO CATALISADOR**

Goiânia, 2018.

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
IFG CÂMPUS GOIÂNIA
MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS

Juliany Naura Marciel da Silva.

**ANÁLISE DA FOTODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS UTILIZAN-
DO Nb₂O₅ E TiO₂ COMO CATALISADOR**

Programa de Pós-Graduação stricto sensu em Tecnologia de Processos Sustentáveis do IFG (PPG-TPS- IFG) - Dissertação de Mestrado Profissional. Área de Concentração: Tecnologia de Sistemas de Produção Limpa. Linha de Pesquisa: Gerenciamento de resíduos.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Schmidt

Goiânia, 2018.

Si381a Silva, Juliany Naura Maciel da.

Análise da fotodegradação de compostos orgânicos utilizando Nb₂O₅ e TiO₂ como catalisador / Juliany Naura Maciel da Silva. – Goiânia: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, 2018.
61 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Schimidt.

Dissertação (Mestrado) – Mestrado em Tecnologia de Processos Sustentáveis, Coordenação do Programa de Mestrado em Tecnologia de Processos Sustentáveis, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás.

1. Recursos hídricos. 2. Fotodegradação – fármacos. 3. Fotocatálise. I. Schimidt, Fernando (orientador). II. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás. III. Título.

CDD 628.1

Ficha catalográfica elaborada pela Bibliotecária Karol Almeida da Silva Abreu CRB1/ 2.740
Biblioteca Professor Jorge Félix de Souza,
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Campus Goiânia.

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
IFG CÂMPUS GOIÂNIA
MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS

Juliany Naura Marciel da Silva

**ANÁLISE DA FOTODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS UTILIZAN-
DO Nb_2O_5 E TiO_2 COMO CATALISADOR**

Programa de Pós-Graduação stricto sensu em Tecnologia de Processos Sustentáveis do IFG (PPG-TPS- IFG) - Dissertação de Mestrado Profissional. Área de Concentração: Tecnologia de Sistemas de Produção Limpa. Linha de Pesquisa: Gerenciamento de resíduos.

Prof. Dr. Fernando Schimidt - Orientador (IFG – Campus Goiânia)

Prof. Dr. Fernando Pereira de Sá - Avaliador interno (IFG – Campus Inhumas)

Prof. Dr. José Daniel Ribeiro de Campos - Avaliador externo (UEG – Campus Anápolis)

Aprovado em: ___/___/___

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, pois foi ele quem me fortaleceu e me deu saúde e inteligência para terminar mais essa etapa da minha vida. Dedico também ao meu esposo Fábio Barbosa, que não mediu esforços em me apoiar e me ajudar, e que sempre me incentivou em ser uma pessoa melhor, agradeço a Deus por ter te colocado em minha vida.

Dedico também a minha mãe Elieth Naura que também sempre esteve ao meu lado me apoiando e me ajudando de todas as maneiras possíveis. Exemplo de mulher guerreira, que não desiste de seus sonhos, obrigada por tudo.

AGRADECIMENTOS

A conclusão de mais essa etapa em minha vida teve a participação de muitas pessoas, algumas muito especiais.

Primeiramente quero agradecer a Deus por me guiar e me dar paciência e inteligência para concluir este trabalho.

Agradecer a meu orientador Dr. Fernando Schimidt exemplo de pessoa e profissional que não mediu esforço para me ajudar, dedicando seu tempo em todas as etapas do curso, sendo para mim um exemplo a seguir.

Ao professor Dr. Fernando de Sá que com paciência cedeu o equipamento utilizado no trabalho me ajudando e orientando nessa fase importantíssima.

A meu marido Fábio Barbosa da Silva que não mediu esforços para me ajudar, sem ele eu não teria chegado tão longe, ao meu filho Bruno Henrique que mesmo pequeno foi peça fundamental na finalização do projeto.

A minha mãe Elieth Naura que me educou como cidadã, me fazendo sempre querer crescer mais como pessoa, como profissional, como mãe.

Ao professor Dr. Leonardo Lopes que também foi peça muito importante na conclusão do meu trabalho.

A todos, o meu MUITO OBRIGADO!

**TÍTULO: ANÁLISE DA FOTODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS UTILIZANDO Nb₂O₅ E TiO₂ COMO CATALISADOR.
AUTOR: JULIANY NAURA MARCIEL DA SILVA
ORIENTADOR: Prof. Dr. FERNANDO SCHIMIDT**

RESUMO

A água doce é um recurso natural finito, cuja qualidade vem piorando. Os contaminantes emergentes (CE) são poluentes ambientais considerados persistentes e refratários que só começaram a ser investigados nas últimas décadas. A fotocatalise heterogênea é um exemplo de Processos Oxidativos Avançados, no qual em alguns casos pode-se usar a radiação solar como fonte de energia. O objetivo deste trabalho consiste em avaliar a potencialidade dos processos oxidativos avançados, através da análise da fotodegradação de compostos orgânicos utilizando como catalisador o Nb₂O₅ (Pentóxido de Níbio) e TiO₂ (Dioxido de Titânio). A fotodegradação dos fármacos Oxitetraciclina e Triclosan foram feitas via fotólise e fotocatalise utilizando TiO₂ e Nb₂O₅, como catalisador e variando o pH do meio para ácido (pH 3). O tempo total das reações foi de 75 minutos e durante o processo de fotodegradação foram retiradas alíquotas em intervalos de tempo de: 3, 6, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 75 min, o comprimento de onda em que foi feita a análise da absorbância para a Oxitetraciclina foi de 355 nm, já para o Triclosan foi de 280 nm. As soluções em meio ácido na presença dos catalisadores degradaram de forma mais rápida. A técnica de fotodegradação é viável e promissora na degradação dos fármacos estudados. O Nb₂O₅ se destacou, pois, além de apresentar quase as mesmas características é derivado do Níbio que é um metal abundante em solo brasileiro, é também pouco solúvel quando disposto em sua forma anatase, podendo ser reutilizado em outros processos. Sendo assim, novos trabalhos podem ser realizados utilizando esta técnica e este catalisador na degradação de outros fármacos.

PALAVRAS-CHAVE: fármacos, fotodegradação, catalisador.

TITLE: ANALYSIS OF THE PHOTODEGRADATION OF ORGANIC COMPOUNDS USING Nb₂O₅ AND TiO₂ AS CATALYST.

AUTHOR: JULIANY NAURA MARCIEL DA SILVA

ADVISER: Prof. Dr. FERNANDO SCHIMIDT

ABSTRACT

Freshwater is a finite natural resource whose quality has worsened. Emerging contaminants (EC) are persistent and refractory environmental pollutants that have only begun to be investigated in recent decades. Heterogeneous photocatalysis is an example of advanced oxidative processes, in which in some cases solar radiation can be used as an energy source. The objective of this work is to evaluate the potential of advanced oxidative processes by analyzing the photodegradation of organic compounds using Nb₂O₅ (Niobium Pentoxide) and TiO₂ (titanium dioxide) as catalysts. Photodegradation of the drugs oxytetracycline and triclosan were done via photolysis and photocatalysis using TiO₂ and Nb₂O₅ as a catalyst and by varying the pH of the medium for acid (pH 3). The total reaction time was 75 minutes and during the photodegradation process aliquots were drawn at time intervals of: 3, 6, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 75 min, the wavelength at which it was the analysis of the absorbance for Oxytetracycline was 355 nm, whereas for Triclosan it was 280 nm. The acid solutions in the presence of the catalysts degraded more rapidly. The technique of photodegradation is feasible and promising in the degradation of the drugs studied. Nb₂O₅ has been highlighted because, besides presenting almost the same characteristics, it is derived from the niobium, which is an abundant metal in Brazilian soil, is also poorly soluble when disposed in its anatase form and can be reused in other processes. Thus, new work can be performed using this technique and this catalyst in the degradation of other drugs.

KEYWORDS: pharmaceuticals, photodegradation, catalyst.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Distribuição da água no planeta terra.	17
Figura 2: Principais classes farmacêuticas encontradas no meio ambiente, de acordo com o número de fármacos.....	19
Figura 3: Possíveis rotas de descarte de fármacos do meio ambiente.	22
Figura 4: Estrutura química da Tetraciclina (TC).....	24
Figura 5: Estrutura Química da Oxitetraciclina.	24
Figura 6: Fórmula estrutural do Triclosan.	26
Figura 7: Esquema representando as possíveis fototransformações do TCS.	27
Figura 8: Mecanismo de ativação de um catalisador.	28
Figura 9: Formas Cristalográficas do TiO_2 : a) Anatase, b) Rutilo c) Brookita.	31
Figura 10: Mecanismo simplificado para a fotoativação do catalisador TiO_2	32
Figura 11: Esquema do mecanismo de geração de radicais livres que ocorre na superfície do TiO_2 causada pela irradiação eletromagnética, na presença de água e/ou O_2	33
Figura 12: Representação esquemática da estrutura cristalina (cela unitária) do Pentóxido de Níbio Nb_2O_5	34
Figura 13: Imagem do minério Columbita-Tantalita.	34
Figura 14: Representação esquemática do fotoreator.	36
Figura 15: Padrão Oxitetraciclina.	39
Figura 16: Padrão Oxitetraciclina com TiO_2	40
Figura 17: Degradação da Oxitetraciclina por Fotólise.	41
Figura 18: Degradação da Oxitetraciclina em meio ácido utilizando TiO_2	43
Figura 19: Degradação da Oxitetraciclina em meio ácido utilizando Nb_2O_5	44
Figura 20: Degradação da Oxitetraciclina com Nb_2O_5 sem alterar o pH	45
Figura 21: Degradação da Oxitetraciclina com TiO_2 sem alterar o pH.	46
Figura 22: Espectro de absorção do padrão Triclosan.	47
Figura 23: Degradação Triclosan (Fotólise).	48
Figura 24: Degradação do Triclosan com TiO_2	49
Figura 25: Degradação do Triclosan com Nb_2O_5	49
Figura 26: Degradação Triclosan em meio ácido (pH 3) sem catalisador.	50
Figura 27: Degradação Triclosan em meio ácido (pH 3) com catalisador Nb_2O_5	51
Figura 28: Curva de degradação da Oxitetraciclina s/ catalisador s/ variar o pH.	52

Figura 29: Curva de degradação da Oxitetraciclina com Nb_2O_5 s/ variar o pH.....	53
Figura 30: Curva de degradação da Oxitetraciclina com TiO_2 s/ variar o pH.	53
Figura 31: Curva de degradação do Triclosan s/ alterar o pH.	54
Figura 32: Curva de degradação do Triclosan com Nb_2O_5 s/ variar o pH.....	54
Figura 33: Curva de degradação do Triclosan em meio ácido (pH 3).	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores do IQA classificados em faixas, que variam entre estados Brasileiros.	18
Tabela 2: Métodos convencionais de tratamento de água.	20
Tabela 3: Propriedades Físico-químicas do Triclosan.	26

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANA-Agência Nacional Meio Ambiente

BRM's-Biorreatores com Membranas

CE-Contaminantes Emergentes

CONAMA-Conselho Nacional do Meio Ambiente

DMSO-Dimethyl Sulfoxide

ETE's-Estações de Tratamento de Esgoto

Fe₂O₃-Óxido de Ferro

GC-Cromatografia Gasosa

H₂-Gás Hidrogênio

H₂O-Água

H₂O₂-Peroxido de Hidrogênio

HCl-Ácido Clorídrico

IQA-Índice de Qualidade da Água

LC-Cromatografia Líquida

MS-Espectrometria de Massas

N-Nitrogênio

NaOH-Hidróxido de Sódio

Nb₂O₅-Pentóxido de Níbio

O₂-Gás Oxigênio

O₃-Ozônio

OTC-Oxitetraciclina

POA's-Processos Oxidativos Avançados

TC-Tetraciclina

TiO₂-Dióxido de Titânio

UV-Ultra Violeta

ZnO-Óxido de Zinco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	OBJETIVO GERAL	16
1.2	OBJETIVO(S) ESPECÍFICO(S)	16
2	REFERENCIAL TEÓRICO	17
2.1	CONTAMINAÇÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS.....	17
2.2	CONTAMINANTES EMERGENTES	20
2.2.1	FÁRMACOS.....	21
2.3	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA'S).....	27
2.3.1	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	29
2.4	CATALISADOR	30
2.4.1	DIOXIDO DE TITÂNIO	31
2.4.2	PENTÓXIDO DE NIÓBIO	33
3	CAPÍTULO II – DESENVOLVIMENTO DA PESQUISA	35
3.1	MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1.1	REAGENTES	35
3.1.2	EQUIPAMENTOS	35
3.1.3	FOTOREATOR	35
3.1.4	SÍNTESE DOS NANOTUBOS DE TITÂNIO	36
3.2	ESTUDOS FOTOCATALÍTICOS	37
3.2.1	FOTODEGRADAÇÃO	37
3.2.2	ESTUDO DO EFEITO DO PH	37
3.2.3	ESPECTROFOTÔMETRO UV/VIS	37
3.2.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	38
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
3.3.1	ESTUDO DA DEGRADAÇÃO	38
3.3.2	ESTUDO DA DEGRADAÇÃO SEM ALTERAR O PH	44
3.3.3	ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO TRICLOSAN	46
3.4	CURVAS DE DEGRADAÇÃO	52
3.5	CONCLUSÃO	56
3.6	REFERÊNCIAS	57

1 INTRODUÇÃO

Com o avanço da industrialização as alterações sócio espaciais se intensificaram bastantes, ocasionando profundos impactos nos recursos naturais, aumentando assim o quadro de contaminação atmosférica, do solo e dos recursos hídricos em todo o mundo (VALVERDE et al., 2016).

A água doce é um recurso natural finito, cuja qualidade vem piorando. Estima-se que aproximadamente doze milhões de pessoas morrem anualmente por problemas relacionados com a qualidade da água. O comprometimento da qualidade da água para fins de abastecimento doméstico é decorrente da poluição causada por diferentes fontes, tais como efluentes domésticos, industriais, hospitalares e deflúvio superficial urbano e agrícola (MERTEN; MINELLA, 2002)

O monitoramento de fármacos residuais no meio ambiente vem ganhando grande interesse desde a década de 70, devido ao fato de muitas dessas substâncias serem frequentemente encontradas em efluentes de Estações de Tratamento de Esgoto (ETE's) e águas naturais, em concentrações na faixa de $\mu\text{g/L}$ e ng/L . Os fármacos são desenvolvidos para ser persistentes, mantendo suas propriedades químicas o bastante para servir a um propósito terapêutico. A presença desses fármacos residuais na água pode causar efeitos adversos na saúde, seja humana ou de outros organismos presentes nas águas, como os peixes. Um desses efeitos é a contribuição no desenvolvimento de bactérias resistentes (BILA; DEZOTTI, 2003).

O esgoto hospitalar, especificamente, libera uma variedade de substâncias além de antibióticos, tais como fármacos, desinfetantes, anestésicos, metais pesados e drogas não metabolizadas por pacientes. Que, por sua vez, podem causar infecções em diversos sítios do corpo humano, particularmente em pacientes imuno comprometidos (FUENTEFRÍA et al., 2008).

A preocupação quanto à preservação dos ecossistemas aquáticos tem incentivado estudos com o objetivo de identificar e quantificar resíduos para que se possa minimizar o descarte e desenvolver processos eficientes para removê-los. No Brasil, o foco está principalmente nos tratamentos de esgotos domésticos, que infelizmente ainda é deficitário (MELO et al., 2009).

Os contaminantes emergentes (CE) são poluentes ambientais considerados persistentes e refratários que só começaram a ser investigados nas últimas décadas. Dentre esses compostos pode-se citar: produtos químicos antropogênicos (derivados da atividade humana), produtos farmacêuticos e de higiene pessoal e seus metabólitos, drogas ilícitas, nano materiais artificiais e genes de resistência a antibióticos, que por sua vez estão presentes em diferentes matrizes ambientais em baixas concentrações, não são usualmente monitorados, mas apresentam riscos potenciais à saúde humana e do meio ambiente.

Dentre as principais consequências pode-se ressaltar a disfunção no sistema endócrino e reprodutivo de seres humanos e dos animais, abortos espontâneos, distúrbios metabólicos e incidência de neoplasias malignas, além da indução de bactérias mais resistentes. Além de resistentes aos processos de tratamento de água e esgoto convencionais os CE podem ser encontrados também em: efluentes industriais, solos, sedimentos, emissões gasosas, amostras biológicas (urina, sangue, leite, saliva, tecidos, etc.), alimentos e até ovos de pássaros (SILVA; COLLINS, 2011).

Um dos fatores que influencia a taxa de degradação e remoção de compostos orgânicos é a estrutura química. Compostos simples possuem cadeia curta, e são facilmente degradados em tratamentos biológicos. Por outro lado, alguns fármacos possuem estruturas complexas, ou seja, a presença de anéis aromáticos faz com que essas substâncias se tornem recalcitrantes ao tratamento, não sendo removidas por processos biológicos (SILVA, 2011).

Uma vez detectada a presença dos CE em rios e águas oriundas de estações de tratamento de efluentes (ETE) é necessário agregar novas formas de tratamentos aos processos convencionais já utilizados. Um que vem se destacando na degradação desses contaminantes são os Processos Oxidativos Avançados (POA) (HUBER et al., 2003).

Os (POA's) fundamentam-se na geração do radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$) fortemente oxidante, que permite a rápida e indiscriminada degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos, muitas vezes permitindo a sua completa mineralização (TIBURTIUS et al., 2005).

A fotocatalise heterogênea é um exemplo de POA's que tem mostrado uma excelente potencialidade para a rápida degradação de substratos resistentes a outro tipo de tratamento, no qual em alguns casos pode-se usar a radiação solar como fonte de energia (MORAIS; SIRTORI; PERALTA-ZAMORA, 2006). O TiO_2 (Dióxido de Titânio) é o semicondutor mais utilizado em fotocatalise, preferencialmente em sua fase anatase devido a sua alta fotosensibilidade (ZIOLLI; JARDIM, 1998).

O objetivo deste trabalho consiste em avaliar a utilização dos catalisadores Pentóxido de Níbio e Dióxido de Titânio na fotodegradação dos fármacos Triclosan e Oxitetraciclina, avaliando a potencialidade dos processos oxidativos avançados.

1.1 OBJETIVO GERAL

- ✓ Este trabalho tem como objetivo avaliar a utilização dos catalisadores Pentóxido de Níbio e Dióxido de Titânio na fotodegradação dos fármacos Triclosan e Oxitetraciclina, utilizando um fotoreator de baixo custo visando uma futura aplicação no tratamento de águas superficiais.

1.2 OBJETIVO(S) ESPECÍFICO(S)

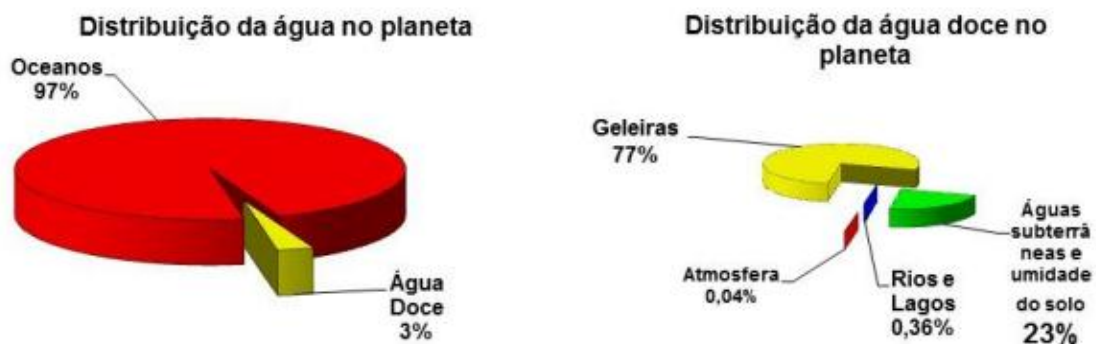
- ✓ Estudar o processo de fotodegradação dos fármacos Triclosan e Oxitetraciclina, caracterizando a cinética de degradação;
- ✓ Avaliar a influência do pH do meio e da concentração do catalisador.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 CONTAMINAÇÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS

A água ocupa quase três quartos de toda a superfície da Terra, sendo um dos principais recursos que propiciam a vida. Aproximadamente 97,13% de toda água mundial é salgada e apenas 2,87% é doce, onde 78,05% concentram-se em geleiras; 21,32% em solos e 0,63% na atmosfera, rios e lagos. Cerca de 80% de toda água doce presente no Brasil encontra-se na Amazônia, onde mora apenas 5% de toda a população brasileira e os 20% que restam, abastecem o restante da população do país (BENEDETTI, 2013). Na Figura 1 está representado o consumo de água pela população humana.

Figura 1: Distribuição da água no planeta terra.



Fonte: Agência Nacional das Águas (2008)

Além de representar a principal constituinte de todos os seres vivos, é também utilizada em todo o mundo com distintas finalidades, entre as quais se destacam o abastecimento de água, a geração de energia, a irrigação, a navegação, a aquicultura e a harmonia paisagística. Ao longo da década de 70 e mais acentuadamente na de 80, a sociedade começou a despertar para as ameaças a que estaria sujeita se não mudasse de comportamento quanto ao uso de seus recursos hídricos. O Brasil ainda possui a vantagem de dispor de abundantes recursos hídricos. Porém, possui também a tendência desvantajosa de desperdiçá-los (MORAES; JORDÃO, 2002).

A Agência Nacional de Águas (ANA) criada pela lei nº 9.984 de 2000 vinculado ao Ministério do Meio Ambiente monitora a qualidade das águas superficiais e subterrâneas do país, com base nos dados fornecidos pelos órgãos estaduais gestores de recursos hídricos.

Segundo a ANA o Índice de Qualidade das Águas (IQA) é o principal indicador qualitativo usado no país. Foi desenvolvido para avaliar a qualidade da água para o abastecimento

público, após o tratamento convencional. É calculado com base nos seguintes parâmetros: temperatura da água, pH, oxigênio dissolvido, resíduo total, demanda bioquímica de oxigênio, coliformes termotolerantes, nitrogênio total, fósforo total e turbidez. O cálculo do IQA é feito por meio do produtório ponderado dos nove parâmetros, que são classificados em faixas, que variam entre os estados brasileiros (tabela abaixo).

Tabela 1: Valores do IQA classificados em faixas, que variam entre estados Brasileiros.

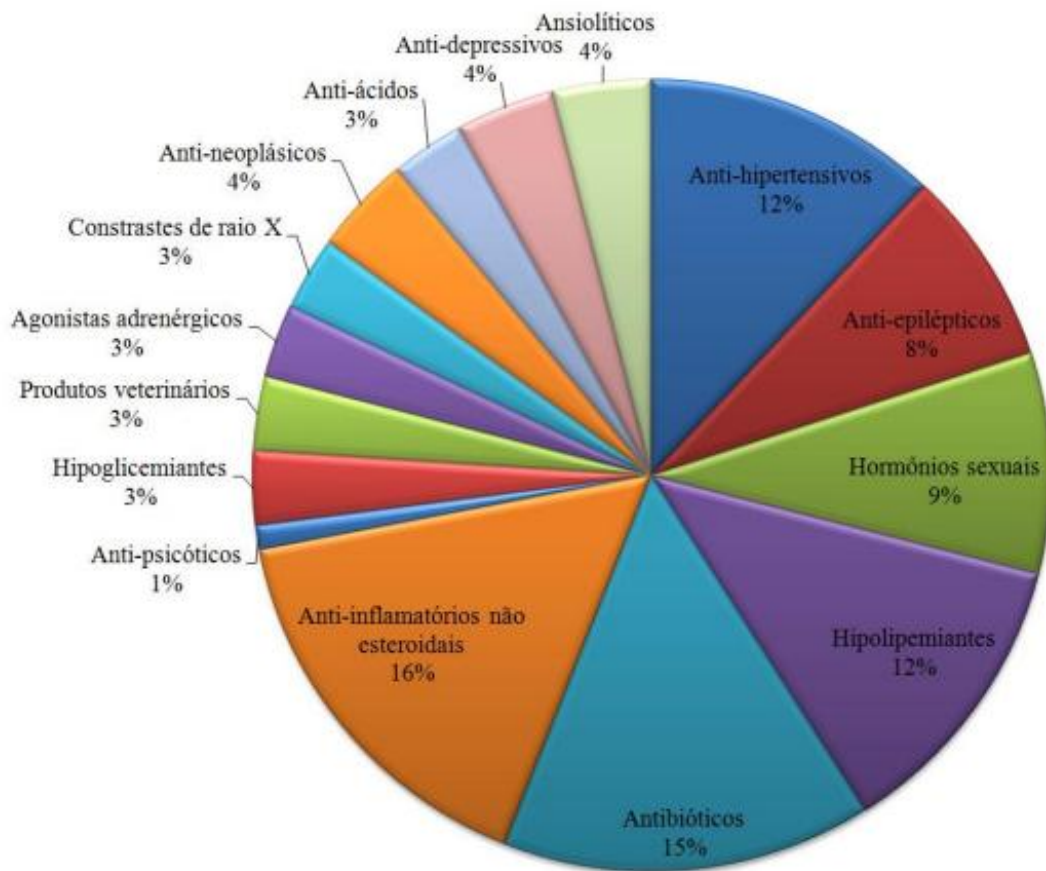
Faixas de IQA utilizadas nos seguintes Estados: AL, MG, MT, PR, RJ, RN, RS.	Faixas de IQA utilizadas nos seguintes Estados: BA, CE, ES, GO, MS, PB, PE, SP.	Avaliação da Qualidade da Água
91-100	80-100	Ótima
71-90	52-79	Boa
51-70	37-51	Razoável
26-50	20-36	Ruim
0-25	0-19	Péssima

Fonte: ANA, 2008.

O Brasil de acordo com o censo de 2010 representa um país com dimensões demográficas extensas, com uma área equivalente a 8 514 215,3 km², composto por 5.565 municípios e com mais de 21 cidades metropolitanas (IBGE, 2010) e que no ano de 2017 apresentou uma população de 208,9 milhões de pessoas (IBGE, 2017).

No ano de 2012 existiam aproximadamente 11 milhões de substâncias químicas artificiais conhecidas no planeta. Deste total, cerca de 100.000 foram produzidas deliberadamente, e 3.000 produzidas em larga escala, atingindo níveis de mais de 500.000 kg anuais (SODRÉ, 2012). Na Figura a seguir está representado as principais classes farmacêuticas encontradas no meio ambiente, de acordo com o número de fármacos.

Figura 2: Principais classes farmacêuticas encontradas no meio ambiente, de acordo com o número de fármacos.



Fonte: FREITAS, 2014.

As atividades agrícolas juntamente com a crescente expansão demográfica e industrial ao longo dos anos contribuíram muito para a contaminação das águas dos rios, reservatórios e lagos. Com todas as alterações, os recursos hídricos passaram a trazer risco à saúde da população devido à má qualidade, sendo um veículo transmissor de diversos agentes químicos e biológicos (MELO; OLIVO, 2016). A coleta e tratamento de esgotos, no Brasil, não abrangem as zonas rurais, deixando por conta do proprietário rural a destinação dos dejetos, que quase sempre se dá por meio de fossa negra.

As estações de tratamento de efluentes, conhecidas como ETE foram criadas com o intuito de tratar a água utilizada (contaminada), tanto em redes domésticas, quanto industriais. De acordo com a Resolução 357, de março de 2005, do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) em seu art.2º, inciso XV, classifica esse sistema como “corpo hídrico superficial que recebe o lançamento de um efluente” sendo que de acordo com o inciso VII - carga poluidora é quantidade de determinado poluente transportado ou lançado em um corpo de

água receptor, expressa em unidade de massa por tempo (BRASIL, 2005). As ETE's têm como principal função tratar o esgoto, com o intuito de reintegrá-los na natureza. Esse tipo de tratamento inclui diversas operações (físicas, químicas ou biológicas) que removem as substâncias indesejáveis, ou transformá-las em outras, com o intuito de torná-las menos perigosas ao meio ambiente, conforme a Tabela 2 abaixo:

Tabela 2: Métodos de tratamento de água.

Tratamentos Físicos	Tratamentos Químicos
Adsorção por carvão ativado	Catálise
Centrifugação	Hidrólise
Destilação	Neutralização
Filtração	Oxidação
Floculação	Redução
Sedimentação	Precipitação
Ultrafiltração	Fotólise
Eletrodialise	Ozonólise
Troca iônica	Tratamentos Biológicos
Adsorção em material polimérico	Lodo ativado
Osiose reversa	Lagoa aerada
Arraste a ar	Tratamento enzimático
Extração líquido-líquido	Digestão anaeróbia

Fonte: GAMA; 2012.

Os avanços dos recursos tecnológicos são de primordial importância para o crescimento e desenvolvimento econômico no País, mas as consequências geradas pela poluição química desses recursos sobre a população devem ser avaliadas e vistoriadas com o intuito de promover a preservação do meio ambiente favorecendo a sobrevivência dos seres humanos.

Muitas substâncias químicas presentes em águas naturais são oriundas de águas residuárias industriais, agrícolas e municipais. Dentre os tipos de substâncias possíveis de serem encontradas destacam-se os chamados contaminantes emergentes. Que foram estabelecidos como um novo grupo de poluentes de preocupação ambiental (SILVA et al., 2016).

2.2 CONTAMINANTES EMERGENTES

Contaminantes emergentes são restos de produtos químicos industrializados que são excretadas nos rios e aquíferos decorrentes da atividade humana, através dos vasos sanitários, ou

arrastados pela chuva, etc. Estudos demonstram que a desvantagem da produção e utilização destes produtos químicos está nos resíduos que são gerados. Várias dessas substâncias são persistentes no meio ambiente e não são completamente removidas nas ETE's, ou seja, resistem a vários processos de tratamento. São exemplos de contaminantes emergentes: fármacos, produtos de higiene pessoal, retardantes de chama, surfactantes e metabolitos, aditivos industriais, hormônios, aditivos de gasolina e pesticidas (SILVA, 2011).

Os contaminantes emergentes são amplamente definidos pela comunidade científica como poluentes que não são incluídos nos programas de monitoramento de rotina, e que podem ser candidatos para regulamentação futura, dependendo de pesquisas sobre sua toxicidade, efeitos potenciais sobre a saúde, e a ocorrência em várias matrizes ambientais e públicas (GLASSMEYER, 2007).

A associação da cromatografia gasosa (GC) ou líquida (LC) à espectrometria de massas (MS) permitiu a aplicação de técnicas instrumentais hífenadas (GC-MS, LC-MS, GC-MS/MS, LC-MS/MS), na detecção de novos CE no meio ambiente. O que contribuiu para a detecção de compostos com concentrações na ordem dos ng.L^{-1} ou menores (GAFFNEY et al., 2014)

Os fármacos que possam surgir nas águas brutas e na água de consumo humano possuem as seguintes propriedades específicas: elevada estabilidade química, baixa biodegradabilidade, elevada solubilidade em água e baixos coeficientes de absorção/adsorção (GAFFNEY et al., 2014)

As indústrias farmacêuticas aparecem atualmente como uma das maiores geradoras de fármacos que são descartados no meio ambiente através de efluentes líquidos sem tratamento adequado. Atualmente pouco se tem estudado e só a partir dos anos 90 que se tornou real os fármacos como poluentes (NAPOLEÃO, 2011)

2.2.1 FÁRMACOS

Fármaco deriva do termo grego *phm*, que tanto pode significar veneno, como remédio, literalmente “aquilo que tem o poder de transladar as impurezas”. Para avaliar o impacto desses poluentes nos ecossistemas aquáticos, é necessário caracterizar a sua ecotoxicidade (FERREIRA, 2015).

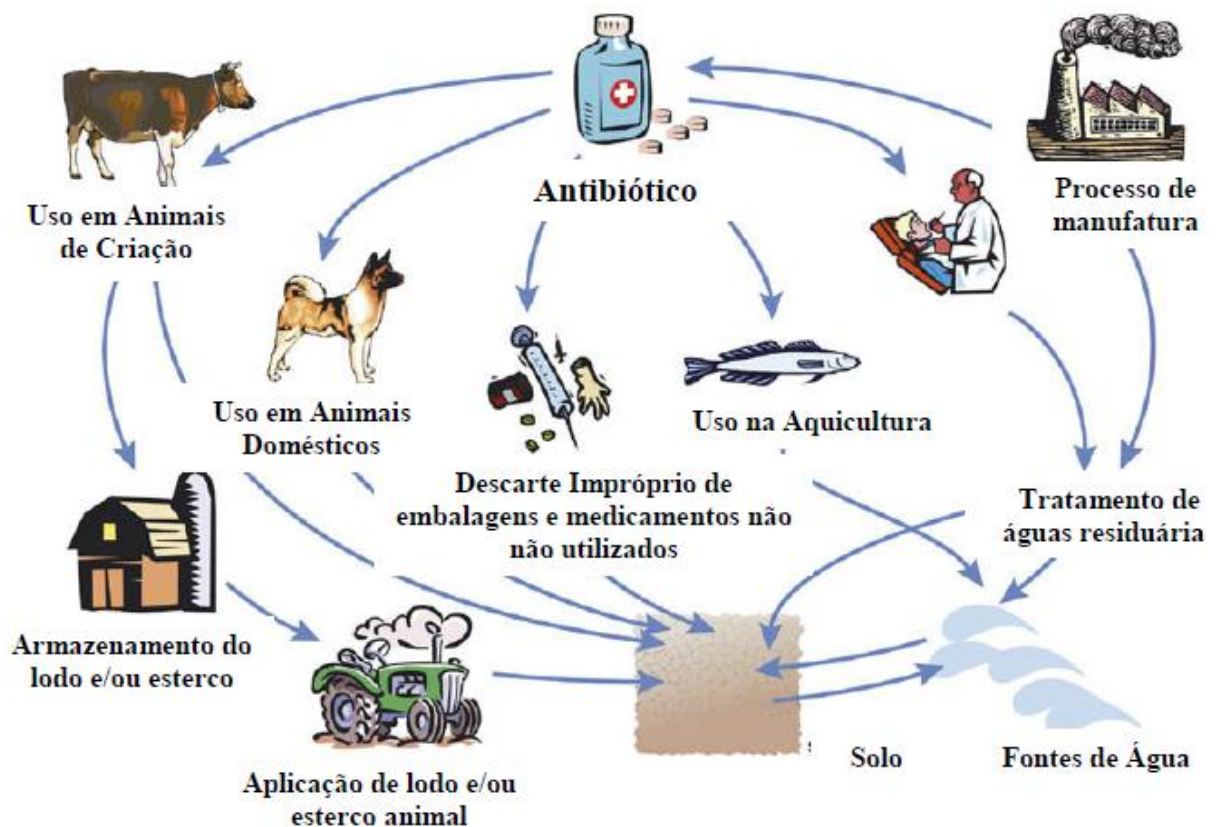
Certos produtos farmacêuticos (ou seus metabólitos) são altamente solúveis em água, os fármacos biologicamente ativos presentes no ambiente, interagem com a biota do meio en-

trando no ambiente aquático causando alterações na defesa imunológica de organismos vivos tornando-os mais suscetíveis a doenças (DIETRICH et al, 2002).

Outra consequência que se pode relatar é o aparecimento de bactérias patogênicas resistentes. Em relação aos humanos, hormônios que causam disfunções no sistema endócrino, cânceres de testículo, mama, próstata e ovário, além de produção de espermatozoides defeituosos (BELISÁRIO et al., 2009).

A concentração desse fármaco em águas superficiais é significativamente maior do que as águas subterrâneas. Com isso nota-se a importância para o meio ambiente, o desenvolvimento de técnicas que consiga extrair esses fármacos presentes no meio aquático. A Figura 3 abaixo mostra um esquema que indica vários possíveis exemplos de descartes de antibióticos no meio ambiente.

Figura 3: Possíveis rotas de descarte de fármacos do meio ambiente.



Fonte: CUNHA, 2011.

Dentre os diversos tipos de fármacos, merece destaque os anti-inflamatórios e os antibióticos. Os anti-inflamatórios são medicamentos utilizados para amenizar os sinais e sintomas de um estado inflamatório, sendo que existe no mercado mais de 20 tipos. Os anti-

inflamatórios não esteróides (AINE ou AINES) são uma das classes de medicamentos mais usadas no mundo, sendo especialmente eficazes no tratamento das inflamações a nível osteo-articular. A definição clássica de um antibiótico é um composto produzido por um microrganismo que mata ou inibe o crescimento de bactérias. Os antibióticos podem ser bactericidas, quando destroem diretamente as bactérias, ou bacteriostáticos, quando impedem a multiplicação das mesmas, facilitando o trabalho do nosso sistema imune no controle da infecção (MD SAÚDE, 2010).

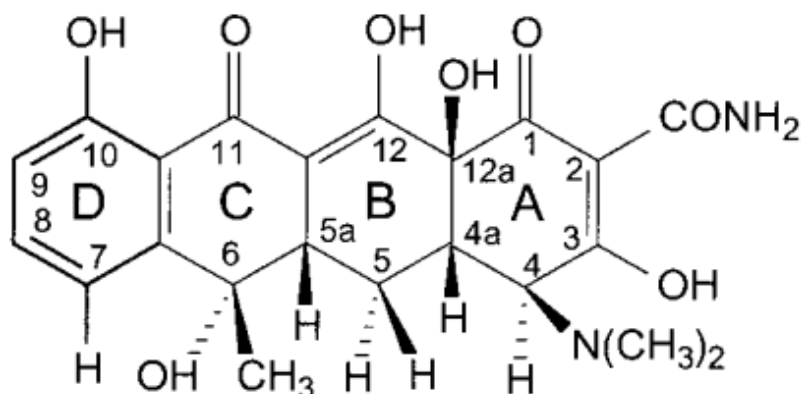
Em águas de superfície, os fármacos podem ser degradados através de diferentes processos que podem eliminar completamente tais poluentes ou converte-los em produtos que são menos prejudiciais à saúde humana e ao ambiente aquático. Pode-se destacar os biorreatores com membranas (BRM's) e os processos oxidativos avançados (POA's) ou adsorção em carvão ativado. Como os efeitos provocados por resíduos não são ainda muito conhecidos é difícil avaliar qual concentração será prejudicial e para que tipo de organismos. Dessa forma, não existe legislação estabelecida quanto aos limites permitidos dessas substâncias no ambiente (FERREIRA, 2015).

2.2.1.1 TETRACICLINA (TC) / OXITETRACICLINA (OTC)

As Tetraciclina constituem um grupo de substâncias cristalinas de natureza anfotérica, que contêm um esqueleto comum, hidronaftacénico (COUTO; MONTENEGRO; REIS, 2000). Que se desfazem facilmente porque podem sofrer fotólise direta convertendo-se em vários produtos (HALLING et al., 2002). São solúveis em ácidos, bases, álcoois e solventes orgânicos apolares, possuem baixa estabilidade sob condições fortemente alcalinas ou ácidas, formando epímeros reversíveis (JÚNIOR, 2015). É estável ao ar, escurece quando exposto a ação da luz solar intensa, em presença de umidade. Seus aspectos físicos são: pó cristalino, inodoro, de sabor amargo e levemente higroscópico. A fórmula química $C_{22}H_{24}N_2O_8 \cdot HCl$, a massa molar é $480,92 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (FERREIRA, 2015).

Pertencem quimicamente aos poliketídios, a Figura 4 mostra a fórmula estrutural das tetraciclina. Os anéis têm as letras A e D da direita para a esquerda e os números começam na parte inferior do anel A. As substituições podem ocorrer na posição C-1 e C-12. Tais compostos incluindo as tetraciclina são geralmente bastante estáveis aos ácidos, mas bastante sensível ao alcalino (HALLING-SORENSEN et al., 2002). Sua fórmula estrutural está apresentada na Figura 4:

Figura 4: Estrutura química da Tetraciclina (TC).

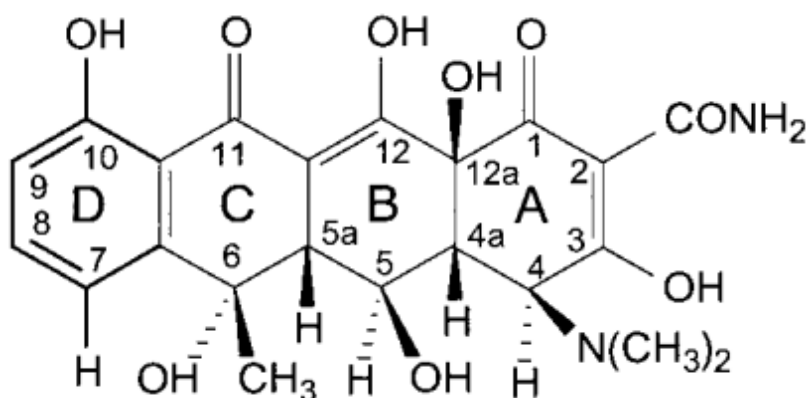


Fonte: HALLING et al., 2002.

O uso indiscriminado da Tetraciclina nas últimas décadas se intensificou bastante ocasionando o aparecimento de bactérias denominadas de primeira geração, descobertas no período compreendido entre 1950 e 1970. As tetraciclina apresentam diversas propriedades favoráveis, tais como amplo espectro de ação, baixa toxicidade, baixo custo, e podem ser na maioria dos casos, administradas por via oral (MAIA et al., 2010).

Dentre os derivados da tetraciclina que são empregados como antibióticos pode-se destacar: Oxitetraciclina. A Oxitetraciclina (Figura 5) é um fármaco antimicrobiano de largo-espectro de eficácia, aplicável a uma ampla gama de bactérias gram-positivas e gram-negativas e de certos protozoários. Amplamente utilizados na medicina veterinária para tratar doenças entéricas e respiratórias, está presente na alimentação na faixa de g.kg^{-1} e é encontrada nos resíduos animais na ordem das mg.kg^{-1} (OLIVEIRA, 2013).

Figura 5: Estrutura Química da Oxitetraciclina.



Fonte: HALLING et al., 2002.

Quando disponíveis na forma de cloridratos, estes são mais estáveis, solúveis e ácidos. A OTC é um dos antibióticos mais usados na agricultura e na medicina veterinária, conhecido comercialmente como terramicina (cloridato de oxitetraciclina). É indicada no combate de doenças tais como: sinusite, acne, cólera, bronquite, leptospirose, infecções urinárias entre outras (CUNHA, 2011).

A oxitetraciclina apresenta alta solubilidade em água, dissolve-se em ácidos diluídos e soluções alcalinas e tem sua potência diminuída em soluções com pH inferior a 2. Decompõe-se a temperaturas superiores a 180 °C e pode escurecer quando exposta à luz solar intensa ou temperaturas superiores a 90 °C, na presença de umidade (JÚNIOR, 2015).

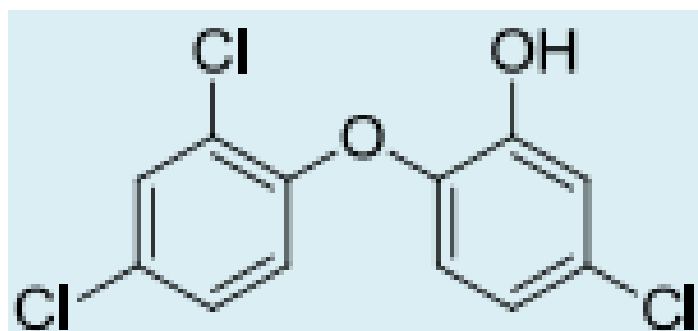
2.2.1.2 TRICLOSAN

Triclosan (TCS) (5-cloro-2- (2,4-diclorofenoxi) fenol), introduzido pela primeira vez no mercado em 1964, membro da classe de produtos farmacêuticos e cuidados pessoais (PPCPs), atua como um antimicrobiano de amplo espectro e agente conservante. Aproximadamente 1500 t de TCS são produzidos anualmente em todo o mundo, e até 96% do TCS é lavado no esgoto durante o uso normal, eventualmente entrando no ambiente aquático (ZHANG et al., 2014).

Estudos mostraram que processos de tratamento convencionais de água potável e águas residuais não são eficazes para remoção de TCS (5-cloro-2- (2,4-diclorofenoxi) fenol), que é um agente bacteriostático, antifúngico de amplo espectro, de odor levemente aromático, pertencente ao grupo dos fenoxifenóis policlorados. Que age por mecanismos previamente indeterminados, devido a sua ação antimicrobiana é utilizado cada vez mais em produtos de higiene pessoal como sabonetes bactericidas, desodorantes, enxagatatórios bucais, cremes dentais, como conservante em produtos cosméticos como shampoos e cremes hidratantes para pele e cabelos e também como aditivo em filmes de embalagens de alimentos para prevenir o crescimento bacteriano e estender a vida do polímero (TIBURTIUS; SCHEFFER, 2014).

O TCS é um composto orgânico, lipofílico de baixa volatilidade, que possui massa molecular de 289,5 g.mol⁻¹, e que para sua diluição em água necessita do uso de solventes como etanol ou DMSO (Dimethyl sulfoxide), recomendado pelo fabricante (Merck). Sua estrutura química é apresentada na Figura 6 e as principais propriedades físico-químicas são mostradas na Tabela 3 (PUSCEDDU, 2009).

Figura 6: Fórmula estrutural do Triclosan.



Fonte: TIBURTIUS; SCHEFFER, 2014.

Tabela 3: Propriedades Físico-químicas do Triclosan.

<i>Propriedade</i>	<i>Valor</i>
coeficiente de partição octanol /água	k_{ow} 4,8 a pH 7
massa molar	289,5 $gmol^{-1}$
pka	8,14
pressão de vapor	4×10 mmHg a $20^{\circ}C$
solubilidade em água	10 $mg.L^{-1}$

Fonte: TIBURTIUS; SCHEFFER, 2014.

Sua remoção nas ETE's é incompleta, e o Triclosan pode permanecer tanto no efluente como no lodo gerado, seus derivados são mais tóxicos do que o próprio TCS, e o seu valor de dose letal mediana (LD) diminui quando o número de substituições de cloro neles aumenta (YUEH; TUKEY, 2016). O Triclosan impede a síntese dos ácidos graxos pela inibição da enzima ENR, enoil (proteína carreadora de acila), além de inibir a biossíntese de ácidos graxos e lipídios em outros organismos, promovendo o desenvolvimento de resistência concomitante a outros antimicrobianos. Se aplicado em terras agrícolas, o lodo contendo Triclosan podem causar efeitos negativos no crescimento de plantas (TIBURTIUS; SCHEFFER, 2014).

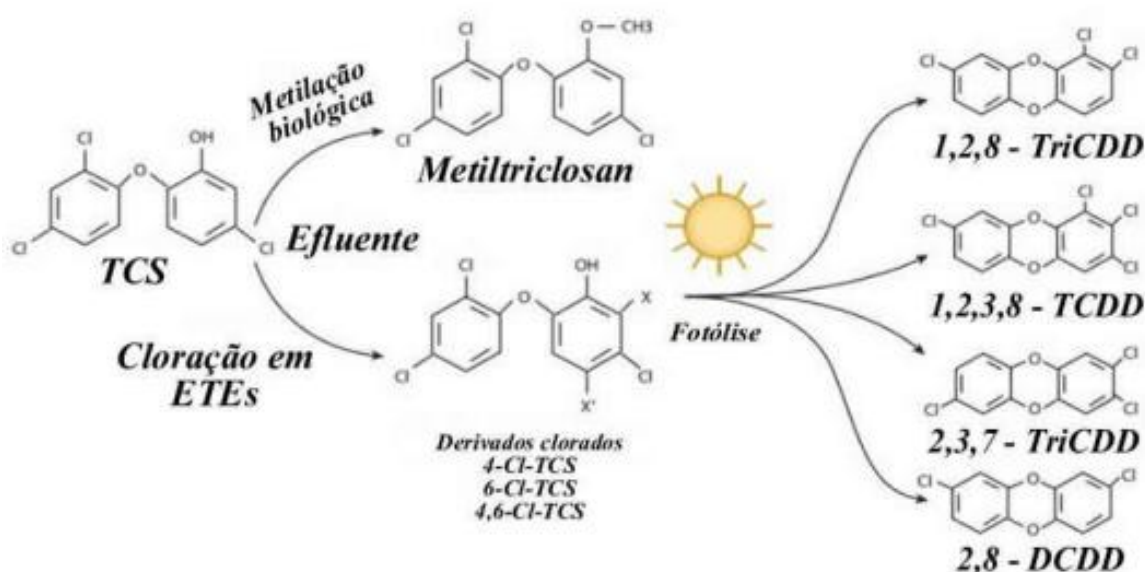
A ANVISA por meio de sua resolução nº 79 de 28 de agosto de 2000 estipula que o limite máximo de Triclosan em produtos comerciais seja de 0,3% (m/m) (ANVISA, 79/00).

A natureza aromática do TCS e seu alto teor de cloro o tornam resistente à degradação e persistente no ambiente. Durante o processo de tratamento de águas residuais, o TCS pode converter para outros derivados: pode ser biologicamente metilado em metiltriclosan e/ou ser transformado durante a desinfecção de águas residuais com cloro livre em derivados de TCS

clorados, que possuem um maior grau de persistência ambiental do que o composto original devido à sua lipofilia e resistência à biodegradação (YUEH; TUKEY, 2016).

A degradação do TCS por fotólise pode gerar derivados de maior toxicidade, como dioxinas e clorofenóis, que de acordo com o CONAMA a concentração máxima de 2,4-diclorofenol em águas doces é de 0,3 µg/L (YUEH; TUKEY, 2016; STOSKI, 2016). De acordo com Buth et al. (2009), o TCS presente em efluentes e corpos d'água também está sujeito a reagir com cloro residual gerando os seguintes derivados clorados: 4,5-dicloro-2-(2,4-diclorofenoxi)fenol (4-Cl-TCS), 5,6-dicloro-2-(2,4-diclorofenoxi)fenol (6-Cl-TCS) e 4,5,6-tricloro-2-(2,4-diclorofenoxi)fenol (4,6-Cl-TCS). Estes derivados clorados, quando expostos à radiação ultravioleta do sol, são degradados fotoquimicamente, propiciando a formação das dioxinas 2,3,7-triclorodibenzo-p-dioxina (2,3,7-TCDD), 1,2,8-triclorodibenzo-p-dioxina (1,2,8-TCDD), e 1,2,3,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina (1,2,3,8-TeCDD), respectivamente. Pelo mesmo tipo de reação de substituição fotoquímica intramolecular, o próprio TCS também gera a 2,8-diclorodibenzo-p-dioxina.

Figura 7: Esquema representando as possíveis fototransformações do TCS.



Fonte: KOSERA, 2017.

2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA's)

Os Processos Oxidativos Avançados aparecem como boa alternativa para o tratamento de resíduos persistentes, pois além de serem processos limpos são não seletivos, ou seja, podem degradar inúmeros compostos independente da presença de outros. Uma das principais características é a mineralização da maioria dos compostos orgânicos. Existem dois tipos de

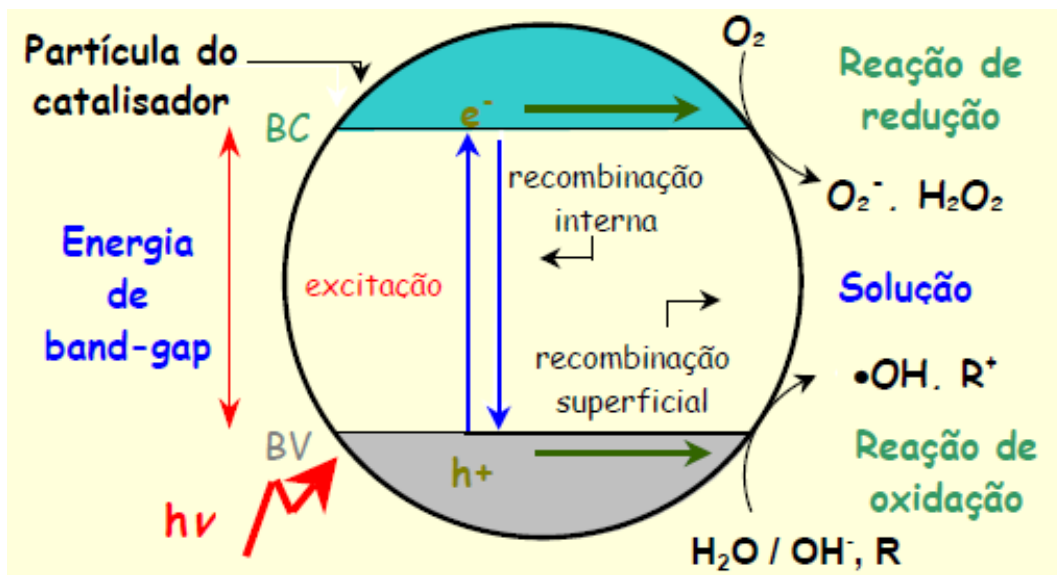
POA's: os processos heterogêneos e os processos homogêneos, na presença ou ausência de catalisadores sólidos (JUNIOR, 2014).

Segundo ARAÚJO et al., 2016 os principais POA's são Químicos (processo Fenton), Fotoquímicos (incluindo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Foto-Fenton, Fotocatálise heterogênea), Sonoquímicos (incluindo US, O_3/US , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$, Fotocatálise/US, Sono-Fenton), e Eletroquímicos (incluindo Oxidação Anódica, Eletro-Fenton, Fotoeletro-Fenton, Sonoeletroquímico, Sonoeletro-Fenton).

A oxidação dos alvos leva à redução da toxicidade dos mesmos, embora subprodutos de reação mais tóxicos que os parentais também possam ser gerados (GAMA, 2012).

Uma das vantagens dos POA é que durante o tratamento os poluentes são destruídos e não apenas transferidos de uma fase para outra como ocorre em alguns processos de tratamento convencionais. Dentre os POA destaca-se a fotocatálise heterogênea, processo que envolve reação redox induzida pela radiação de semicondutores minerais (catalisadores) (FERREIRA, 2005). O principal mecanismo dos POA é a geração de radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$), em especial o radical hidroxil ($\cdot\text{OH}$) que são livres e altamente reativos (Fig. 8). (SAFARZADEH-AMIRI; BOLTON; CATER, 1997) (BRITO; SILVA, 2012) (MARTINS et al., 2011).

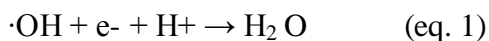
Figura 8: Mecanismo de ativação de um catalisador.



Fonte: MONTAGNER et al., 2005.

Os mesmos reagem de forma rápida e não seletiva com quase todos os compostos orgânicos para promover uma degradação mais efetiva do poluente a ser tratado. O resultado dessas reações é a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando assim início

a uma série de reações de degradação, que podem resultar em espécies inócuas, como CO₂ e H₂O (eq. 1) (SAFARZADEH-AMIRI; BOLTON; CATER, 1997) (BRITO; SILVA, 2012).



O radical é responsável por iniciar reações em cadeia, sendo utilizado em tratamentos de águas contaminadas, uma vez que atua como iniciador dos processos de purificação (ARAÚJO; et al., 2016). Nos processos oxidativos avançados (por exemplo, a química de Fenton, fotólise e fotocatalise, sonólise, além das tecnologias de oxidação eletroquímica) os compostos que não foram totalmente mineralizados são transformados em compostos mais facilmente degradáveis a processos biológicos e também menos tóxicos tornando sua transferência de fase em processos convencionais menos problemáticos (COSTA, 2016).

Um critério importante a ser levado em conta na avaliação de tecnologias de tratamento é a formação potencial de poluentes orgânicos persistentes (POP's) e outros subprodutos tóxicos. A produção do radical hidroxila pode ocorrer por aplicação da radiação UV ou utilização de agentes oxidantes fortes como ozônio (O₃) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂). O radical hidroxila possui potencial padrão de redução (E₀) superior aos das demais espécies oxidantes (ARAÚJO et al., 2016).

2.3.1 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

O termo fotocatalise (fotoquímica + catalise) pode ser definido como a aceleração de uma foto reação pela presença de um catalisador (VALVERDE; MORAIS; CAIXETA, 2016). A fotocatalise heterogênea é um método que conduz a degradação de uma boa parte dos poluentes orgânicos, a ativação do semicondutor ocorre através da luz solar ou artificial, podendo incluir uma grande variedade de reações (GAYA; ABDULLAH, 2008) (HOUAS et al., 2001) (KRAHL et al., [s.d.]) (NASCIMENTO, 2015). Pode ser realizada em sistemas homogêneos e heterogêneos, no qual ocorre geração do radical hidroxila com ou sem radiação ultravioleta (BOLZON, 2007).

Quando um fóton com energia igual ou superior a energia do band-gap incide sobre a superfície de um semicondutor, ocorre a promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, com a geração concomitante de um buraco (h⁺) na banda de valência (LOPES, et al., 2015). Na banda de valência os elétrons não possuem movimento livre, já na banda de condução os elétrons estão livres para se moverem (VALVERDE; MORAIS; CAIXETA, 2016).

Foi desenvolvida na década de 70 por Fujishima e Honda (1972), que observaram, em um trabalho pioneiro, que uma suspensão de TiO_2 em H_2O , quando irradiada em uma célula eletroquímica, promovia a sua oxidação, gerando H_2 e O_2 , esta técnica vem sendo aplicada desde a década de 80 em estudo em nível de laboratório na degradação de compostos recalcitrantes (BRITO; MARINHO SILVA, 2012) (LOPES et al., 2015).

Segundo LOPES et al., 2015 a fotocatalise heterogênea pode ocorrer por dois principais mecanismos: oxidação direta ou indireta. O mecanismo de oxidação direta ocorre quando, em uma etapa inicial, o contaminante é adsorvido no semicondutor e ocorre a oxidação deste diretamente pelo buraco na banda de valência do semicondutor. Já no mecanismo de oxidação indireta, após o par elétron/buraco ser formado, o buraco migra para a superfície do semicondutor oxidando grupos superficiais, como as hidroxilas ligadas ao metal (M-OH), água adsorvida e outros, formando radicais livres. As espécies radicalares comumente formadas são $\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$ e $\text{O}_2\cdot$ – que, ao migrarem para a solução, são capazes de oxidar os contaminantes orgânicos.

A fotocatalise heterogênea apresenta algumas vantagens no tratamento de efluentes, como por exemplo, o oxigênio necessário na reação é obtido da atmosfera; a oxidação de substâncias é completa; a redução dos metais dissolvidos na água pode ocorrer ao mesmo tempo em que se dá a oxidação de contaminantes orgânicos; o catalisador é barato, e pode ser reutilizado (VALVERDE; MORAIS; CAIXETA, 2016).

A fotodegradação heterogênea pertence à classe dos POA, o processo é baseado na geração de radicais por irradiação de luz ultravioleta fotocatalisada, geralmente, por um semicondutor inorgânico tal como TiO_2 , ZnO , CdS , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , cuja energia do fóton é maior ou igual a energia do band-gap destes semicondutores para provocar a transição eletrônica (BOLZON et al., 2007).

A implementação destes processos em escala industrial apresenta alguns problemas, como por exemplo, o uso da luz ultravioleta que encarece o tratamento, visto que a construção de estações que utilizem luz solar continua sendo um desafio.

2.4 CATALISADOR

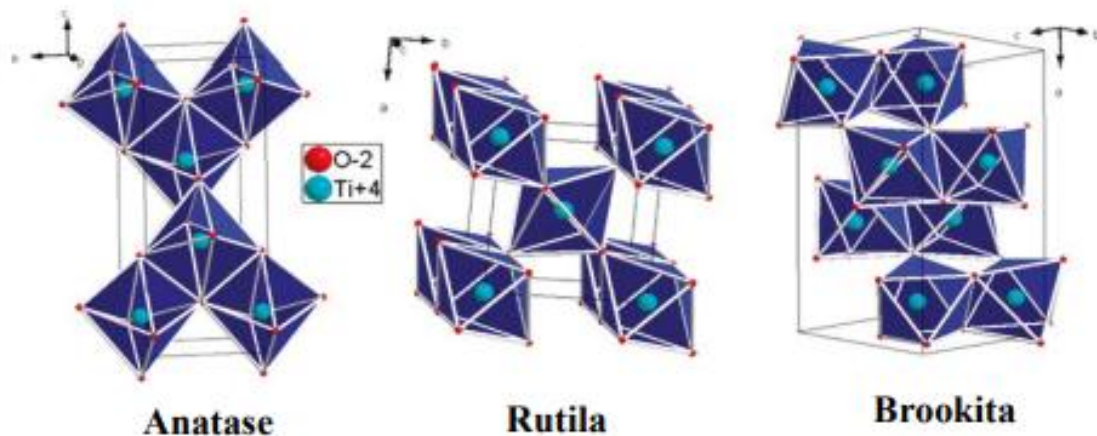
A palavra catalisador vem do Grego, *katálysis*, que significa "decomposição", "dissolução". Ou seja, é uma substância que reduz a energia de ativação de uma reação química aumentando sua velocidade de reação, sem serem consumidos nela. A eficiência da degradação depende muito do tipo de catalisador utilizado no processo, um bom catalisador deve ser ati-

vo, seletivo, estável em relação às condições térmicas do processo e à natureza do substrato, suficientemente resistente ao atrito, pouco friável, possuir uma atividade longa (vida útil longa) e se, por qualquer fenômeno, perdê-la, ser possível restaurá-la ao nível inicial, economicamente, por meio de uma reação química facilmente exequível (FAJARDO, 2004).

2.4.1 DIOXIDO DE TITÂNIO

O TiO_2 é um dos catalisadores mais utilizado atualmente, pois possui propriedades vantajosas como: alta sensibilidade, natureza não toxica, elevada estabilidade química, ótimo valor de “band-gap” para ser usado com radiação UV, podem empregados a temperatura e pressão ambiente, dispensa o uso de reagentes coadjuvantes, apresenta custo baixo. O TiO_2 pode ser encontrado em três formas alotrópicas: anatase, rutilo e brookita, sendo a fase anatase a mais ativa, a forma rutilo é a mais comum de ser encontrada, o rutilo e a anatase possuem estrutura tetragonal (Figura 9) e a brookita ortorrômbica, estrutura de grande complexidade (COSTA, 2007).

Figura 9: Formas Cristalográficas do TiO_2 : a) Anatase, b) Rutilo c) Brookita.

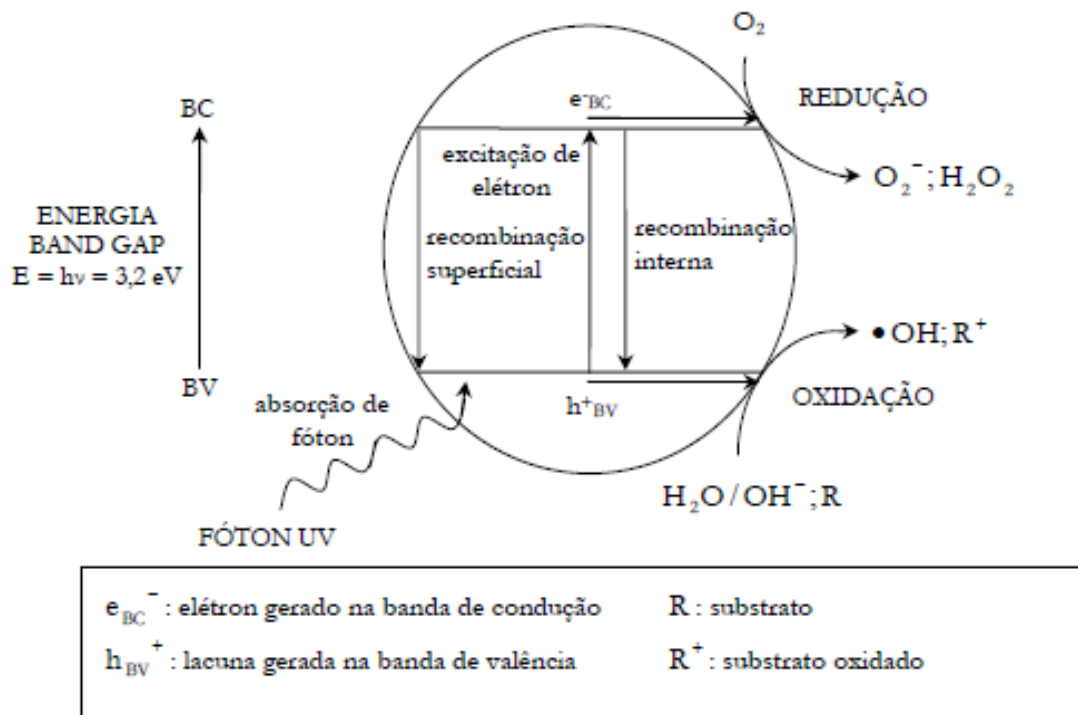


Fonte: DAMBOURNET; BELHAROUAK; AMINE, 2010.

A forma anatase é a que apresenta melhor desempenho para a formação do radical $\cdot\text{OH}$, e isso se deve ao fato das demais configurações não conseguirem adsorver o oxigênio, levando assim a uma elevada taxa de recombinação dos elétrons com a vacância. É formada em temperaturas menores que 600°C , favorecendo a formação de partículas com grande área superficial e grande densidade de sítios (BUTH, 2009). Após a fotodegradação, o nível de TiO_2 em suspensão na água é muito grande, isso ocorre por que o TiO_2 na água apresenta um hidroco-

lóide com alta estabilidade, o que dificulta a separação deste catalisador da água, dificultando a recuperação e reaplicação deste catalisador em outra fotodegradação (COSTA; PRADO, 2009).

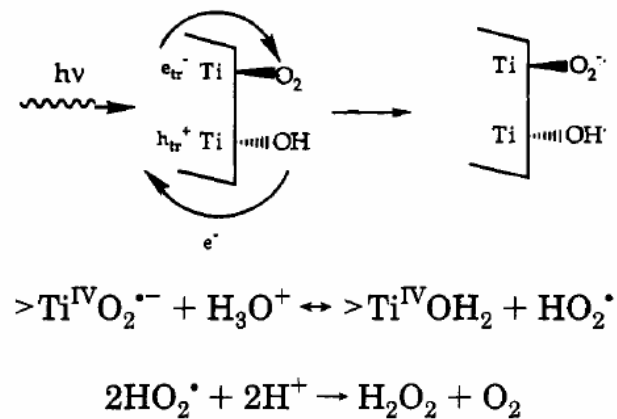
Figura 10: Mecanismo simplificado para a fotoativação do catalisador TiO_2 .



Fonte: FERREIRA, 2005.

Quando irradiado com fótons (h) de energia igual ou superior energia de "band-gap" (3,2 eV), ocorre uma excitação eletrônica e o elétron promovido da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron/lacuna. Esse par pode sofrer recombinação interna ou migrar para a superfície do catalisador. Na superfície, ele pode sofrer recombinação externa ou participar de reações de óxido-redução, com absorção de espécies como H_2O , OH^- , O_2 e compostos orgânicos (COSTA, 2007). Um mecanismo simplificado para a fotoativação do dióxido de titânio está ilustrado na Figura11 abaixo:

Figura 11: Esquema do mecanismo de geração de radicais livres que ocorre na superfície do TiO₂ causada pela irradiação eletromagnética, na presença de água e/ou O₂.



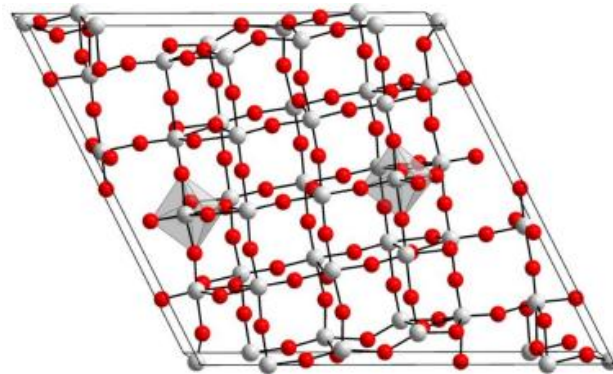
Fonte: COSTA, 2007.

2.4.2 PENTÓXIDO DE NIÓBIO

O Nióbio foi descoberto em 1801, pelo químico inglês Charles Hatchett, que o denominou Colúmbio por ter sido encontrado no mineral columbita (Figura 13). Na tabela periódica correspondente ao elemento de número 41, os principais países produtores são: Brasil, Nigéria, Canadá e Zaire. Um dos metais mais abundantes em solo brasileiro é o nióbio que possui propriedades físicas e mecânicas muito parecidas com as do titânio como alto ponto de fusão, boa resistência mecânica e etc.

O Brasil possui 90% do nióbio mundial em suas reservas, possui boa estabilidade química podendo ser utilizado para eliminação de contaminantes industriais em longo prazo. O nióbio, assim como o titânio é um material que apresenta alta afinidade com o oxigênio podendo formar, por exemplo, o Nb₂O₅, NbO₂ e NbO, sendo destes o Nb₂O₅, o mais estável. Tanto o nióbio puro quanto o óxido de nióbio são materiais que apresentam boa biocompatibilidade e resistência à corrosão. O Pentóxido de Nióbio é um sólido branco, estável insolúvel em água, que pode ser sintetizado em atmosfera livre e também em menores temperaturas, é um material menos reativo e possui um ponto de fusão menor do que o nióbio metálico. Uma cela unitária do Nb₂O₅ está ilustrada na Figura 12 (BONADIO, 2014) (BOLZON, 2007).

Figura 12: Representação esquemática da estrutura cristalina (cela unitária) do Pentóxido de Níbio Nb_2O_5 .



Fonte: BONADIO, 2014.

Figura 13: Imagem do minério Columbita-Tantalita.



Fonte: BOLSON, 2007.

O níbio pertence à família 5A da tabela periódica, sua massa atômica é 92,9064 u. É um metal prateado brilhante com estrutura cúbica de corpo centrado, apresenta todos os estados de oxidação de +5 até -1, no entanto o estado de oxidação +5 é o mais estável. Possui 5 grandes classes de compostos: fosfatos, carbetos, sulfetos, nitretos e óxidos. É o elemento menos eletropositivo da família 5A, característica que favorece sua aplicação em catálise heterogênea como suporte devido à sua forte ligação com a fase ativa. É largamente usado na indústria de equipamentos eletrônicos para fabricação de capacitores, filamentos e suporte de filamento (LOPES et al., 2015) (BOLSON, 2007).

3 CAPÍTULO II – DESENVOLVIMENTO DA PESQUISA

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1.1 REAGENTES

Os reagentes utilizados neste trabalho foram: TiO_2 anatase (Acros), Nb_2O_5 , substância padrão dos Fármacos Triclosan PA e Oxitetracilina PA, H_2SO_4 (Ácido Sulfúrico 4M) PA (Vetec), Metanol (PA) . Todos os reagentes foram utilizados sem prévia purificação.

3.1.2 EQUIPAMENTOS

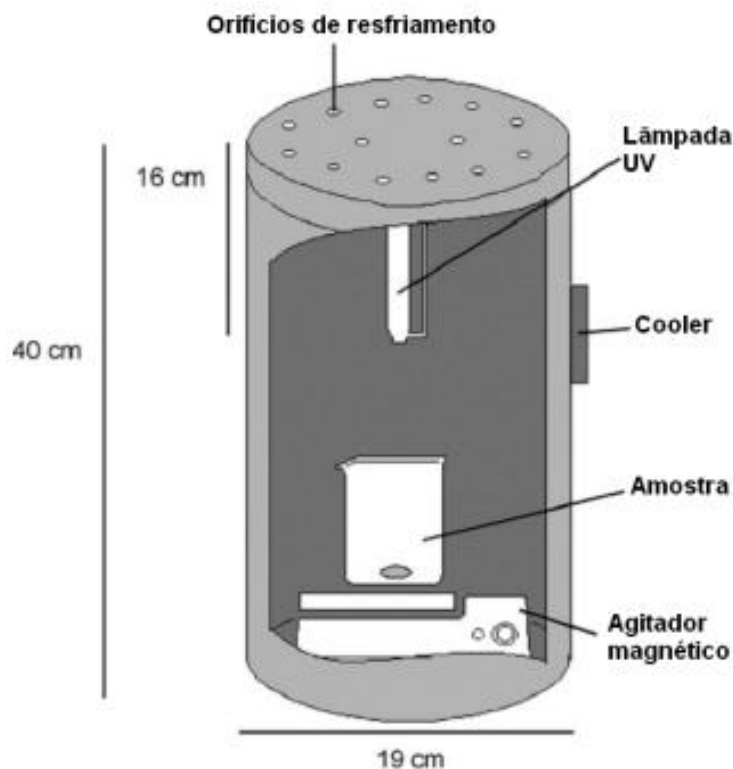
Os equipamentos utilizados foram balança analítica precisão (marca Shimadzu, modelo AUY 220), espectrofotômetro UV-Vis do IFG-Inhumas (marca BEL Photonics, modelo UV-M51), agitador magnético e um fotoreator.

3.1.3 FOTOREATOR

O fotoreator é um instrumento que utiliza radiação ultravioleta em ensaios fotocatalíticos, o tratamento foi feito pelo processo de fotólise e fotocatalise. O equipamento é compacto e de fácil manutenção, sendo uma alternativa promissora no tratamento de compostos orgânicos, pois na prática utiliza energia solar limpa que representa uma economia de gastos de operação.

É constituído de um tubo cilíndrico feito em aço de 40 cm de altura e 19 cm de diâmetro (Figura 14). A lâmpada (250 W) de vapor de Mercúrio sem o bulbo é afixada na parte superior do tubo cilíndrico, gerando radiação na faixa do ultravioleta na amostra contendo os compostos orgânicos. Alguns orifícios foram feitos na parte superior do tubo para facilitar a saída do ar quente de dentro do fotoreator e na lateral do tubo foi instalado um cooler de 12 V também com o intuito de resfriar a parte interna do fotoreator. Na base do corpo cilíndrico é colocado um pequeno agitador magnético e um becker contendo a amostra. O objetivo do agitador é fazer com que a solução a ser fotodegradada fique sempre homogênea e também que haja a movimentação do catalisador na solução favorecendo com isso a reação.

Figura 14: Representação esquemática do fotoreator.



Fonte: COSTA; 2009.

3.1.4 SÍNTESE DOS NANOTUBOS DE TITÂNIO

A síntese dos nanotubos de TiO_2 foi feita em um trabalho anterior de conclusão de mestrado, realizado pelo prof. Mestre Tiago Moreira de Lacerda juntamente com o prof. Dr. Leonardo Lopes da Costa.

Foram colocados 4g de TiO_2 em pó na fase anatase e 50 mL de uma solução de NaOH 10 mol L^{-1} em uma autoclave que consiste em um frasco de teflon e um frasco de aço vedado, com o objetivo de se aumentar a pressão. O sistema foi colocado em uma estufa (Biopar) e aquecido a uma temperatura de 170°C por 72h. Em seguida, após o sistema atingir a temperatura ambiente o produto foi lavado com água e filtrado a vácuo. Ao produto final foi adicionado 500 mL de uma solução aquosa de HCl com um pH igual a 2 sob agitação durante 4 horas. O pó resultante contendo os nanotubos foi seco a temperatura ambiente (LACERDA, 2016).

3.2 ESTUDOS FOTOCATALÍTICOS

3.2.1 FOTODEGRADAÇÃO

A fotodegradação dos fármacos (Oxitetraciclina e Triclosan) foi realizada de diferentes maneiras. Primeiro foi realizado a degradação dos fármacos por fotólise, ou seja, sem a presença de catalisador. Logo após, a degradação ocorreu por fotocatalise na presença de dois catalisadores (TiO_2 e Nb_2O_5), sem alterar o pH do meio. Feito isso foi realizado uma nova degradação dos fármacos com os catalisadores, agora alterando o pH do meio (pH 3) adicionado na amostra H_2SO_4 .

Preparou-se duas solução padrão de 1L a uma concentração de $0,01 \text{ g.L}^{-1}$ cada, sendo uma de Oxitetraciclina e outra de Triclosan. Para a realização dos ensaios fotocatalíticos pipetou-se 100 mL a partir das soluções padrão para degradar sob constante agitação em um fotoreator. O tempo de reação foi de 75 minutos e durante o processo de fotodegradação foram retiradas alíquotas em intervalos de tempo de: 3, 6, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 75 min.

As variáveis pH do meio, e mudança de catalisador foram alteradas seguindo o planejamento experimental, cujo objetivo foi encontrar resultados satisfatórios para que fosse possível avaliar qual a melhor condição para a fotólise e fotocatalise.

Utilizando o espectrofotômetro UV/Vis realizaram-se as leituras de absorbância das alíquotas coletadas na faixa de comprimento de onda entre 190-700 nm, com isso foi possível determinar a degradação dos fármacos. Para a Oxitetraciclina comprimento de onda analisado foi o de 355 nm, já para o Triclosan o comprimento de onda analisado foi de 280 nm.

3.2.2 ESTUDO DO EFEITO DO PH

Para a degradação dos fármacos em meio ácido foi utilizado 0,1 g de TiO_2 e Nb_2O_5 , que foi dissolvido em 100 mL da solução padrão. Os valores de pH foram ajustados através da adição de 4 gotas de H_2SO_4 (4M) obtendo um pH ácido (pH 3) monitorado pelo papel indicador universal de pH. As soluções ficaram sob constante agitação e irradiação UV durante 75 minutos e a quantidade degradada foi determinada através de um espectrofotômetro UV/Vis.

3.2.3 ESPECTROFOTÔMETRO UV/VIS

A análise da absorbância foi realizada no laboratório de Energia e Meio Ambiente no Instituto Federal de Goiás Câmpus Inhumas, em um espectrofotômetro, no qual foram traçados espectros na zona de UV-Visível. As cubetas utilizadas foram de quartzo, com um cami-

nho óptico de 1 cm. Quando a radiação incide sobre a substância, uma parte é absorvida seletivamente pela substância conforme a sua estrutura molecular e atômica. Todas as substâncias possuem níveis de energia que são uma característica específica das moléculas que a constituem. Quando a radiação correspondente à energia igual à diferença entre a energia do estado fundamental e a energia do estado excitado incide sobre um semicondutor, os elétrons no estado fundamental são transferidos para o estado excitado e a parte da energia da radiação correspondente aquele comprimento de onda é absorvida. A absorção de radiação eletromagnética na região do UV-Visível por parte de compostos orgânicos tem por base, sobretudo, transições eletrônicas. Na monitorização dos ensaios de degradação por espectrofotometria de absorção UV-visível, os espectros foram traçados num intervalo de varredura entre 190 nm a 700 nm.

3.2.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

As medidas de difração de raios-X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Bruker D8 Discover. Utilizou-se radiação monocromática de um tubo com anodo de cobre acoplado a um monocromador Johansson para $K\alpha_1$ operando em 40 KV e 40 mA. Utilizou-se a configuração Bragg-Brentano θ - 2θ , com detector unidimensional Lynxeye®, no intervalo em 2θ de 2° a 80° , com passo de $0,005^\circ$. As amostras foram mantidas em rotação de 15 rpm durante a medida para minimizar os efeitos de orientação preferencial. A análise de Raios-X foi realizada no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI) (LACERDA, 2016).

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

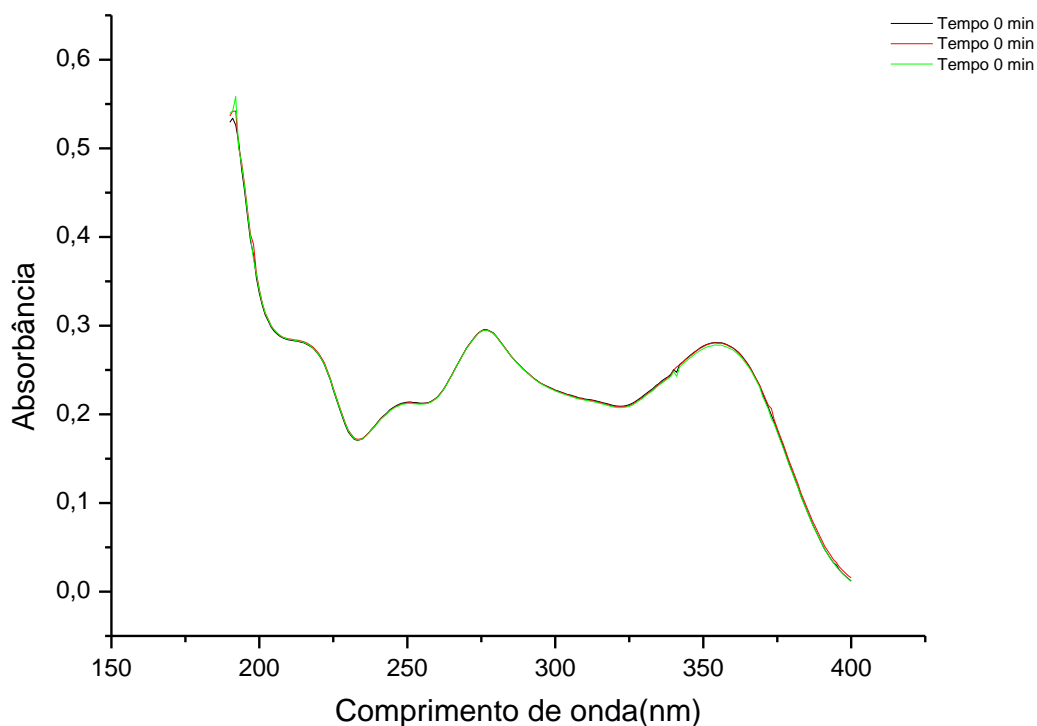
3.3.1 ESTUDO DA DEGRADAÇÃO

Segundo CUNHA (2011), a lâmpada de 250 W demonstra maior desempenho na degradação de fármacos. Isso ocorre por que essa potência de lâmpada emite em um determinado intervalo de tempo, uma maior quantidade de fótons, levando a uma maior formação de radicais hidroxilas, e conseqüentemente fazendo com que a reação ocorra mais rapidamente.

Sabe-se que as energias são dependentes do comprimento de onda, e por isso deve-se verificar a faixa de absorção molecular da tetraciclina (BUTH, 2009). A Figura 15 representa o espectro da análise realizada a partir da solução padrão de Oxitetraciclina, que apresenta uma

absorção de radiação mais proeminente nos comprimentos de onda equivalente a 276 nm e 355 nm.

Figura 15: Espectro UV do padrão Oxitetraciclina isolado.



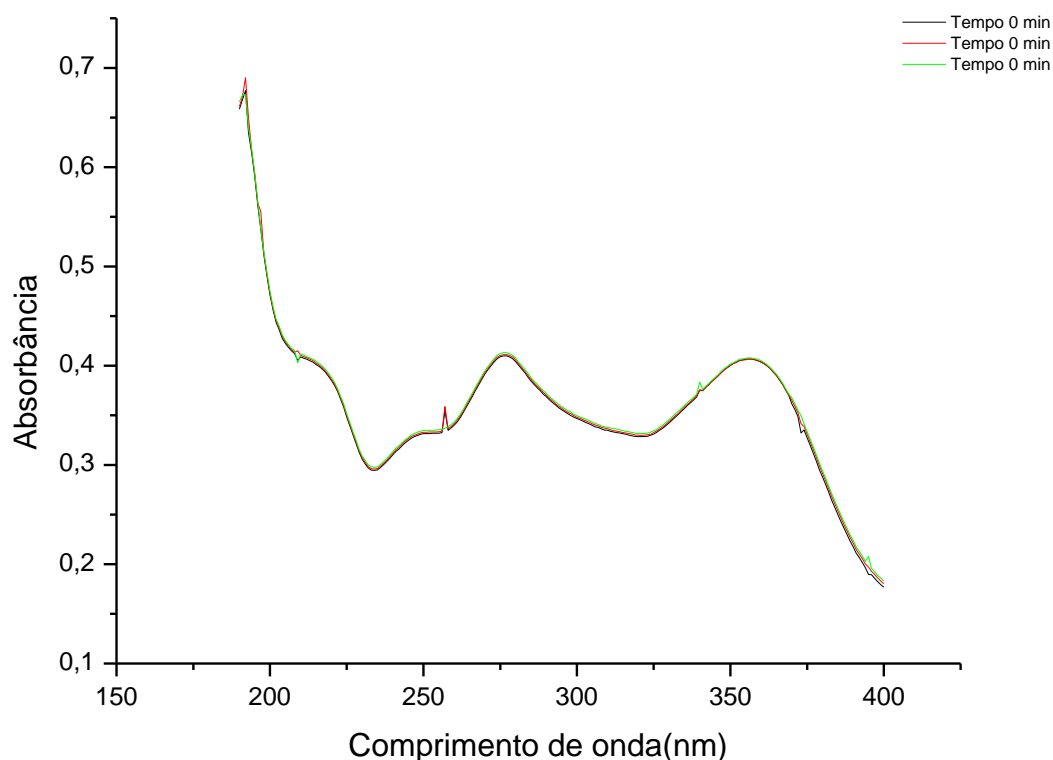
Segundo OLIVEIRA (2013) o decaimento a 355 nm é sempre superior ao verificado a 276 nm, onde há um maior afastamento nas curvas de decaimento da absorbância aos dois comprimentos de onda.

De acordo com (Wang et al., 2011) nas tetraciclina, a banda a 276 nm está associada à estrutura aromática do anel A (Figura 4), enquanto que a banda a 355 nm está relacionada com a estrutura composta pelos outros 3 anéis B, C e D. Deste modo, a diferença de comportamento observada aos dois comprimentos de onda deverá estar relacionada com uma ordem de degradação mais rápida da estrutura formada pelos 3 anéis. Sendo assim, o comprimento utilizado para demonstrar melhor a degradação do fármaco foi o de 355 nm.

Se compararmos o espectro da Figura 15 com a Figura 16 nota-se que a presença do catalisador (TiO_2) na solução não interferiu na análise, pois o espectro apresenta as mesmas bandas características. Ou seja, a função do catalisador é apenas aumenta a velocidade de uma

reação química sem estar sendo consumido por ela oferecendo uma rota mais rápida para o mesmo destino.

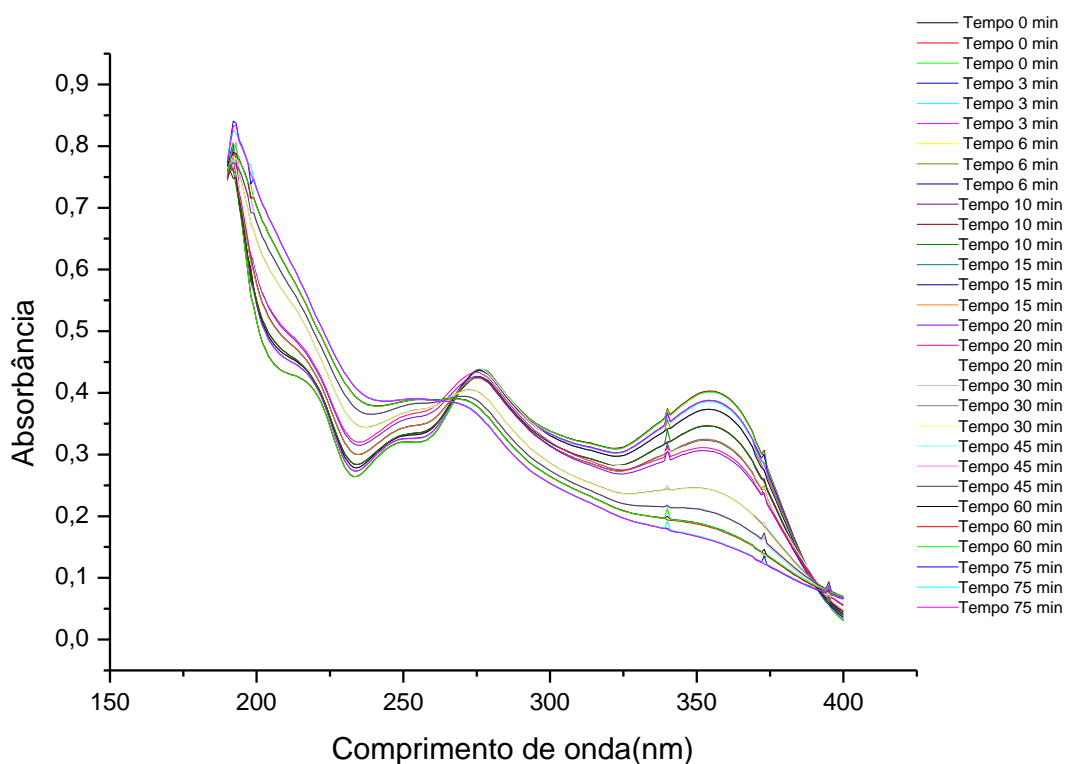
Figura 16: Espectro UV do padrão Oxitetraciclina com TiO_2 .



A fotólise pode ser definida como uma reação de decomposição que ocorre na presença de uma fonte de radiação. Quando a luz visível ou ultravioleta é absorvida por uma molécula, o resultado pode ser que a molécula se comporte como se fosse uma espécie inteiramente nova, com propriedades químicas que são diferentes das moléculas de origem (STÜLP; CARVALHO, 2015).

Para o estudo da degradação da Oxitetraciclina foram realizados cinco ensaios fotocatalíticos. Na Figura 17 a degradação ocorreu por fotólise, de acordo com o espectro da solução padrão (Figura 15) pode-se notar um elevado índice de degradação da Oxitetraciclina, onde verifica-se um decaimento nas bandas de absorbância, que fica mais evidente entre os comprimentos de onda de 350 nm a 400 nm. O comprimento de onda da Oxitetraciclina que mostra melhor esse comportamento encontra-se a 355 nm, nesse comprimento a Oxitetraciclina absorve mais radiação, ocasionando em uma maior degradação do fármaco.

Figura 17: Degradação da Oxitetraciclina por Fotólise.



3.3.1.1 ESTUDO DO pH DA SOLUÇÃO

O pH do meio é um parâmetro de análise complexo, pois está relacionado com o estado de ionização da superfície catalítica. As tetraciclina apresentam caráter anfótero, com um ponto isoelétrico entre 4 e 6, ou seja, podem se comportar como ácido ou como base quando o valor do pH estiver próximo a este ponto. Deste modo, esta molécula existe na forma catiônica em valores de pH mais ácidos e na forma aniônica com valores de pH mais alcalinos, e na forma dipolar em valores de pH mais próximos ao ponto isoelétricos. São relativamente estáveis em meio ácido e instável em meio básico (MARTELLI, 2016).

Quando a solução em contato com o catalisador estiver em um meio com pH abaixo do ponto isoelétrico, que para o TiO_2 é de 6,8, haverá na superfície do TiO_2 uma predominância de cargas positivas. Ao contrario, em meio com pH maior que 6,8 a superfície estará carrega-

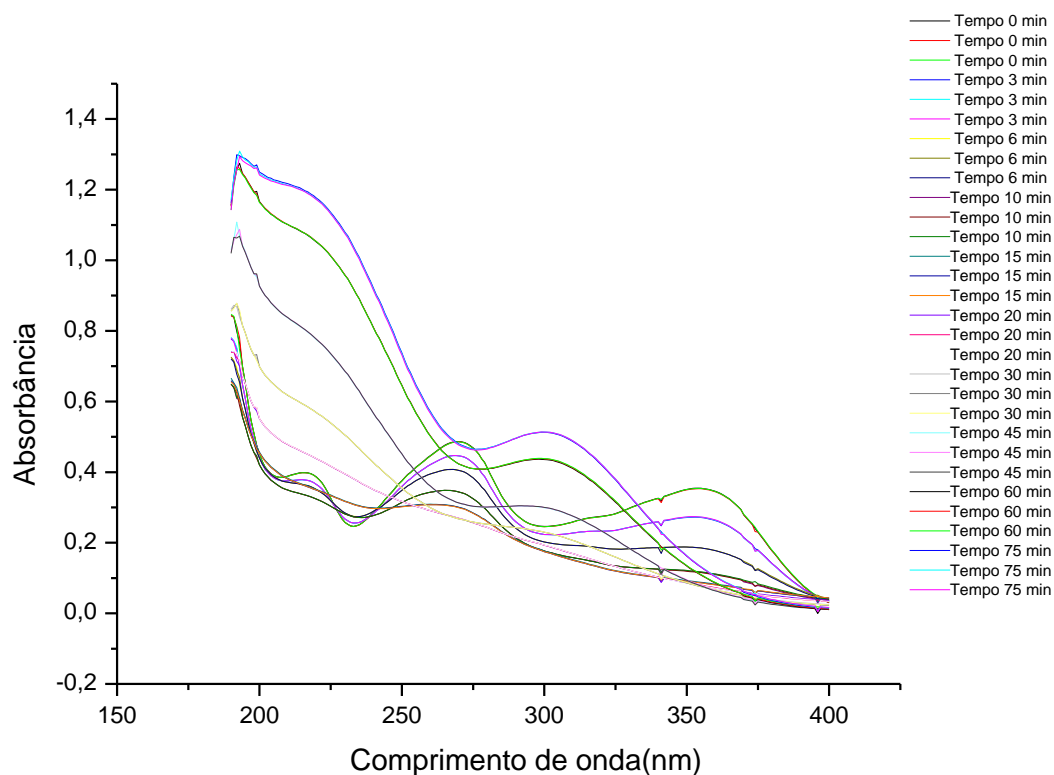
da negativamente. Esse aspecto é fundamental para a interação entre o semicondutor e a molécula-alvo a ser degradada. Se o poluente quando em solução tiver a predominância de cargas contrárias às estabelecidas na superfície do catalisador, a degradação será favorecida, de outro modo, haverá repulsão entre as moléculas orgânicas e os sítios ativos diminuindo o rendimento de degradação (HOUAS et al, 2001).

Foram realizados ensaios variando o pH para ácido (pH 3), e acrescentando na amostra catalisadores, os catalisadores utilizados no experimento foram o Nb_2O_5 e o TiO_2 (Figura 18 e 19). Os catalisadores foram acrescentados na amostra logo após modificar o pH do meio. Atualmente o TiO_2 é um dos fotocatalisadores mais eficazes para oxidação à temperatura ambiente de muitos produtos orgânicos perigosos que pode ser aplicado em diversos campos. O Nb_2O_5 apresenta características semelhantes ao do TiO_2 , principalmente no que se refere a sua energia de band-gap, a do Nb_2O_5 é 3,2 eV e a do TiO_2 é de 3,4 eV. Outra característica é que ambos são pouco porosos e apresentam valores de área específica correspondentes, além de sua excelente estabilidade, a boa resistência à corrosão que possui tanto em meio ácido quanto em meio básico (TREVISANI, 2013).

O Nb_2O_5 apresenta alta atividade, seletividade e estabilidade para reações de catálise ácidas nas quais há participação de moléculas de água. Sua introdução a óxidos mistos pode resultar em um aumento da atividade e seletividade, visto que seu potencial redox prolonga a propriedade redox de algumas espécies metálicas. Sendo assim, as regiões de alta densidade de cargas (ácida e básica) contribuem para uma interação mais efetiva com o poluente que se quer degradar (BOLZON, 2007).

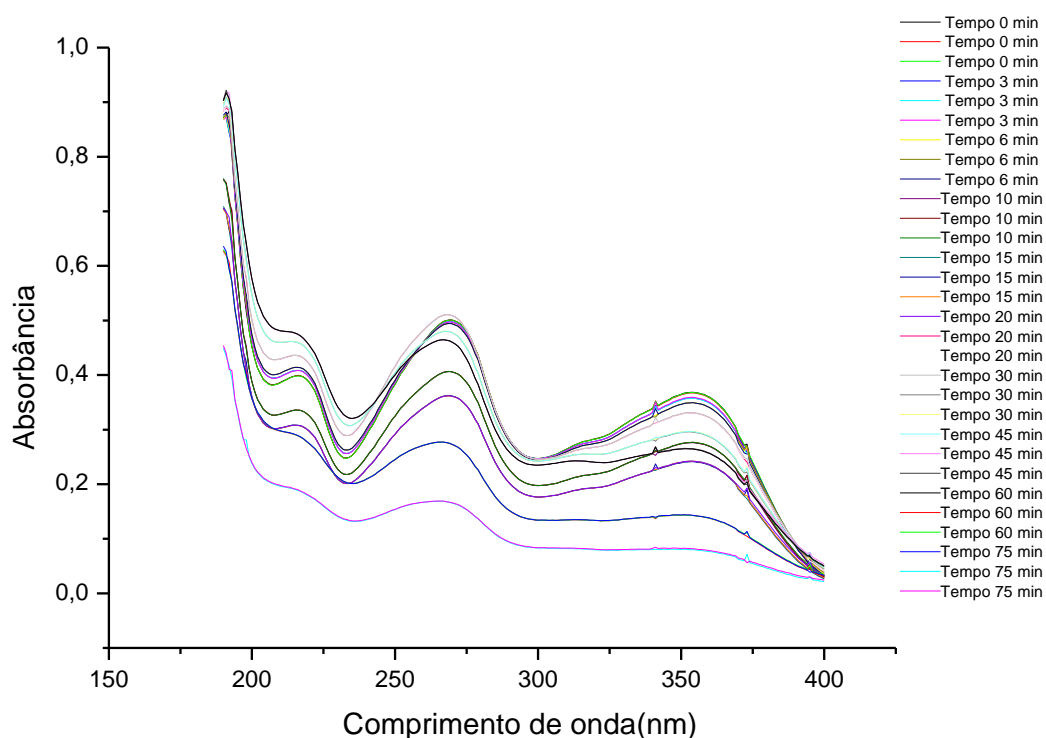
Cada intervalo de tempo foi analisado em triplicata, para uma melhor confirmação das análises. Com base no gráfico da Figura 18 e 19 nota-se um favorável desempenho fotocatalítico da Oxitetraciclina no meio (ácido) para os dois catalisadores, ocorrendo de forma mais rápida para o TiO_2 do que para o Nb_2O_5 . Onde pode-se observar de forma evidente um maior decaimento do espectro se comparado com a análise da solução padrão de Oxitetraciclina (Figura 15). Um dos fatores que pode ter influenciado nesse resultado é o fato de que o TiO_2 possui estabilidade química numa ampla faixa de pH, além de ser insolúvel em água, facilitando assim sua remoção na hora das análises.

Figura 18: Degradação da Oxitetraciclina em meio ácido utilizando TiO_2 .



Na figura 19 a degradação ficou bem evidente, nos comprimentos de onda de 276 nm e 355 nm. Isso se deve ao fato de que o catalisador (Nb_2O_5) de acordo com LOPES et al., (2015) possui também características anfotéricas, podendo ser dissolvido tanto em ácidos fortes como em bases fortes. Além disso, o Nb_2O_5 apresenta grande absorção de energia na região do ultravioleta. Esta larga absorção, associada a adequadas propriedades eletrônicas e texturais, o torna um potencial candidato para aplicações em fotocatalise heterogênea.

Figura 19: Degradação da Oxitetraciclina em meio ácido utilizando Nb_2O_5 .



3.3.2 ESTUDO DA DEGRADAÇÃO SEM ALTERAR O pH

De acordo com a Figura 20 e 21 pode-se observar que nos dois espectros ocorreu a degradação do fármaco, quando analisa-se o comportamento dos catalisadores sem variar o pH. Pode-se observar também que a solução que possui o catalisador Nb_2O_5 (Figura 20) degradou de forma mais rápida, isso ocorre por que a cinética de degradação de contaminantes orgânicos por fotocatalise heterogênea se baseia na formação de radicais com alto poder oxidante, catalisado por um semicondutor irradiado, tais como $\cdot OH$ e O_2^- capazes de promover as reações de oxirredução pertinentes ao processo fotocatalítico.

A solução com TiO_2 (Figura 21) também sofreu degradação, só que ocorreu de forma mais lenta, se comparado com a Figura 20, com isso pode-se concluir que os dois catalisadores mostraram-se eficazes na degradação do composto orgânico. Fato que fica evidente nos comprimentos de onda de 276 nm e 355 nm, para ambos os casos.

Quando se compara a degradação dos compostos levando em consideração o meio, fica evidente que os dois catalisadores tiveram um potencial de degradação maior para o meio ácido (Figura 18 e 19), ou seja, nesse meio a diminuição da concentração dos contaminantes na amostra efetivou-se em menos tempo.

Figura 20: Degradação da Oxitetraciclina com Nb_2O_5 sem alterar o pH

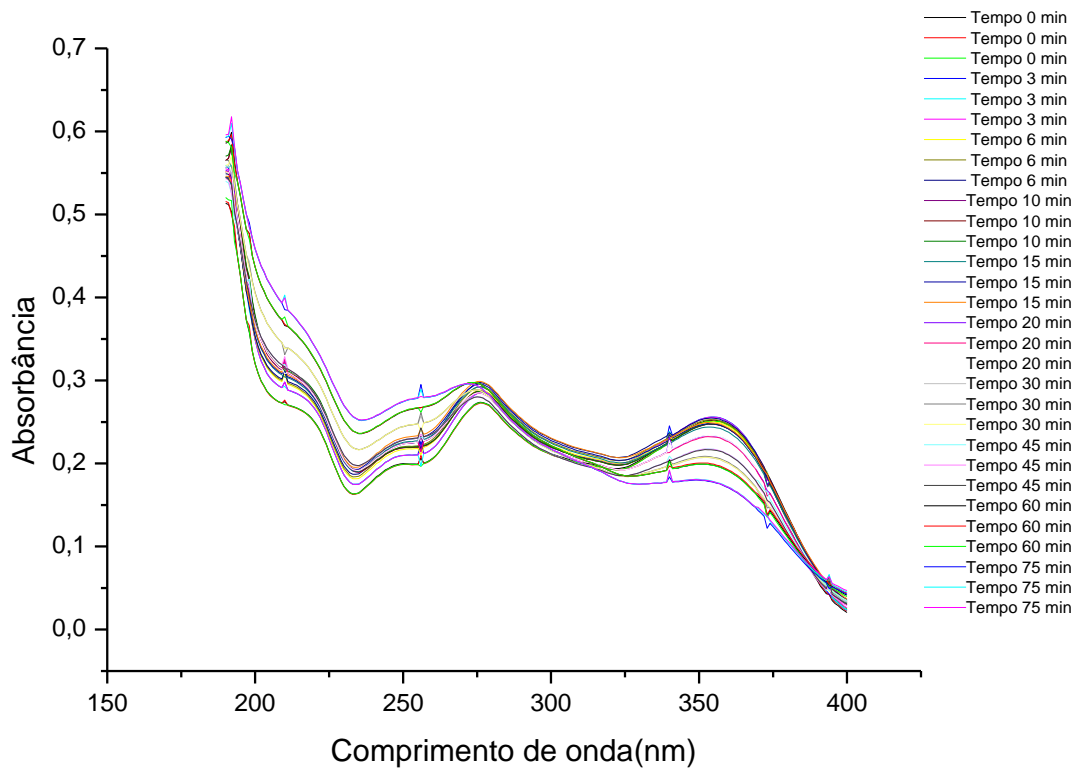
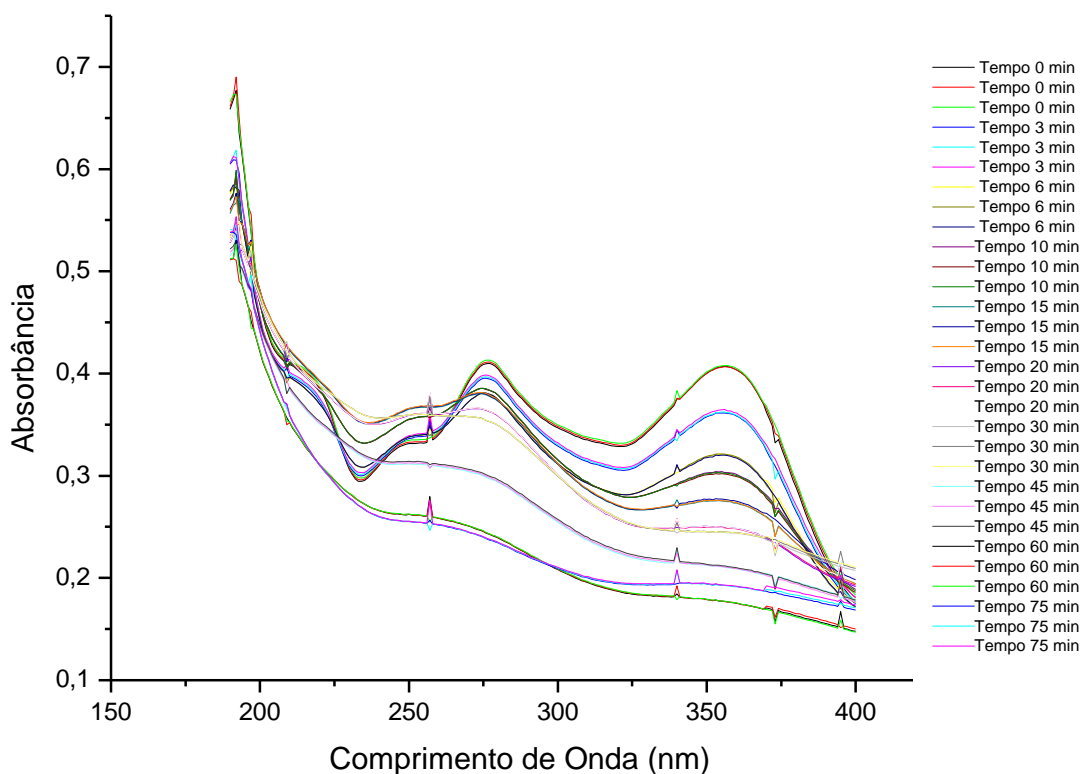


Figura 21: Degradação da Oxitetraciclina com TiO_2 sem alterar o pH.



3.3.3 ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO TRICLOSAN

A fotodegradação é um processo de transformação importante para o Triclosan no ambiente aquático, sofrendo fotodegradação direta e indireta simultaneamente. Sendo que, a degradação direta possui uma eficiência maior (QIAO et al., 2014).

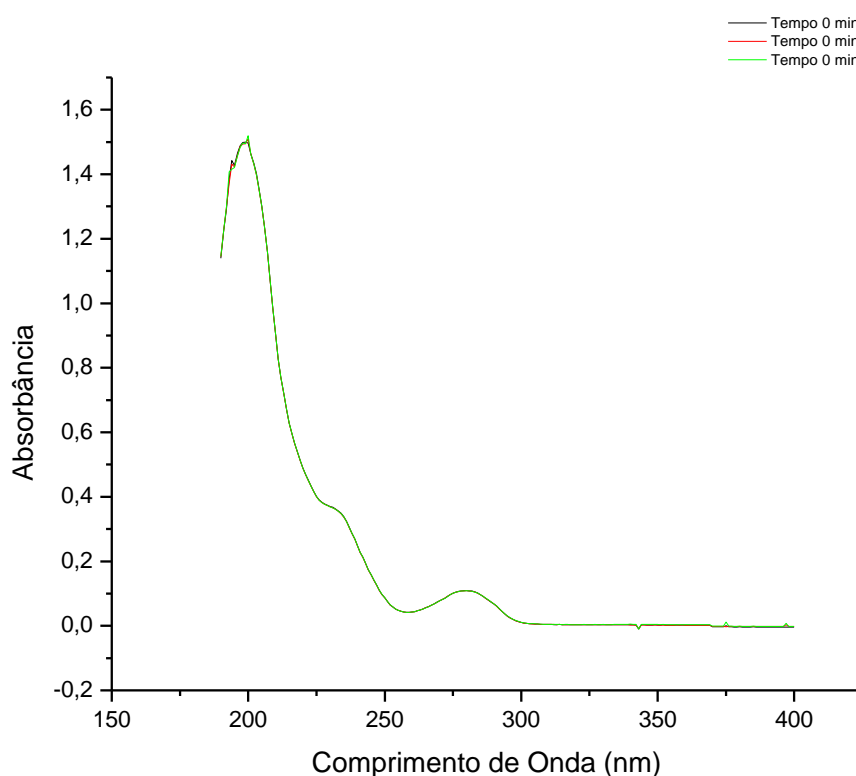
A degradação do Triclosan em solução aquosa, na presença de luz UV (fotólise) pode resultar em derivados de maior toxicidade, a clivagem das ligações de éter pode ocorrer levando à geração de dioxinas (2,7-dibenzodictloro-p-dioxina e 2,8-dibenzodictloro-p-dioxina) e clorofenóis (2,4-dictlorofenol), por exemplo. As concentrações dessas dioxinas variavam com o pH da solução, em níveis mais altos de pH, as dioxinas tem uma concentração mais alta. Quando submetido a condições de pH alcalino este torna-se aniônico, e em pH ácido torna-se catiônico. Um dos fatores que influencia de forma significativa e superior na cinética de degradação do fármaco é o pH (KOSERA, 2017; AUFIERO et al., 2012).

O Triclosan (Figura 6) caracteriza-se como sendo um composto lipofílico, ou seja, apresenta pouca solubilidade em água. Sendo assim para o preparo da solução padrão foi necessário dissolver o composto em 10 mL de Metanol.

Com base no significativo espectro de absorção UV do padrão de Triclosan Figura (22), observa-se que a amostra absorve mais radiação nos comprimentos de onda equivalente a 280 nm a quase 300 nm.

Segundo AUFIERO et al., (2012) o comprimento de onda de excitação específico do composto Triclosan é de aproximadamente 290 nm, nesse ponto pode-se determinar a concentração do composto presente na solução. Sendo assim, o comprimento que demonstrou melhor resultado na degradação do fármaco neste experimento foi o de 280 nm (ver Figuras 31, 32 e 33).

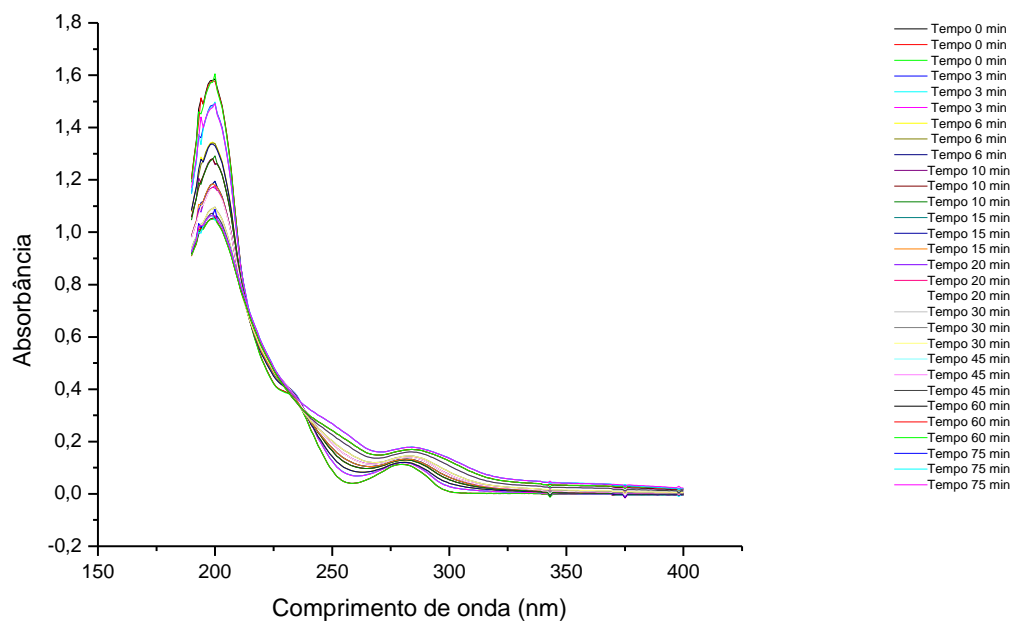
Figura 22: Espectro de absorção UV do padrão Triclosan.



A Figura 23 representa a degradação do Triclosan mediante radiação UV, às leituras de absorbância foram feitas em triplicatas. Durante o processo não houve variação do pH do meio nem o uso de catalisador. O padrão de degradação do fármaco é bastante satisfatório, sendo facilmente degradado mediante radiação UV, que ocorreu de maneira bem rápida, fato este que fica evidente nos comprimentos de onda de 205 nm e 280 nm.

Sendo que o máximo de absorvância em 205 nm está muito próximo do limite de transparência para o composto utilizado além de estar sujeito a interferências (SILVERSTEIN, 1994).

Figura 23: Degradação Triclosan (Fotólise).



3.3.3.1 ESTUDO DA DEGRADAÇÃO COM CATALISADOR SEM ALTERAR O pH

Como já foi dito o (TiO_2) é o catalisador mais utilizado, porque apresenta algumas vantagens como não ser tóxico e ser de baixo custo. Contudo o uso de Nb_2O_5 em fotocatalise heterogênea vem gerando interesse por conta de sua semelhança com o TiO_2 , principalmente em seu desempenho fotocatalítico.

Uma maior taxa de fotodegradação indica menor risco ambiental, causada diretamente pelo Triclosan, mas os subprodutos da fototransformação deste composto aumentaram as preocupações para este problema. A fotocatalise heterogênea é uma POA que vem sendo amplamente utilizada na remoção de contaminantes. Durante a degradação a geração do radical hidroxila é facilitada pelo desempenho de um catalisador, que neste experimento mostrou-se eficiente.

Com base nos espectros da Figura 24 e 25 pode-se observar uma diminuição na curva de absorvância de ambos os casos que fica evidente no comprimento de onda de 280 nm. Não foi

possível com esta análise determinar quais os subprodutos formados nas duas degradações, problemática esta poderá ser resolvida em trabalhos futuros.

Figura 24: Degradação do Triclosan com TiO_2

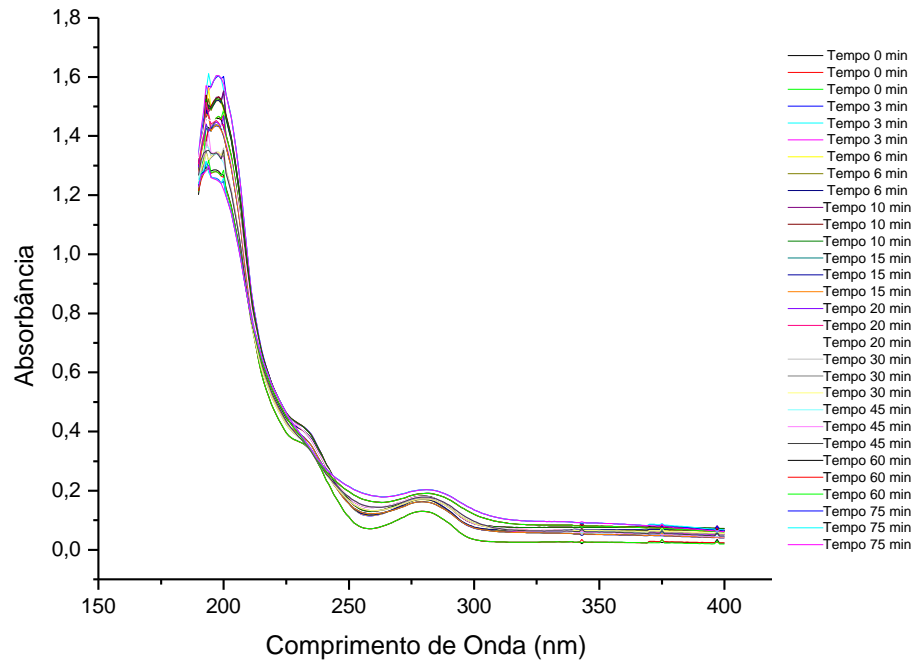
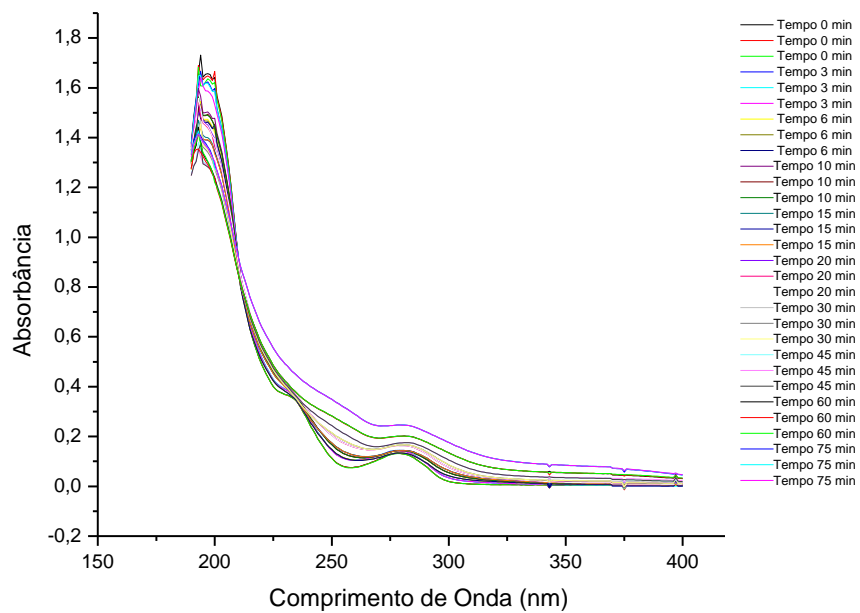


Figura 25: Degradação do Triclosan com Nb_2O_5

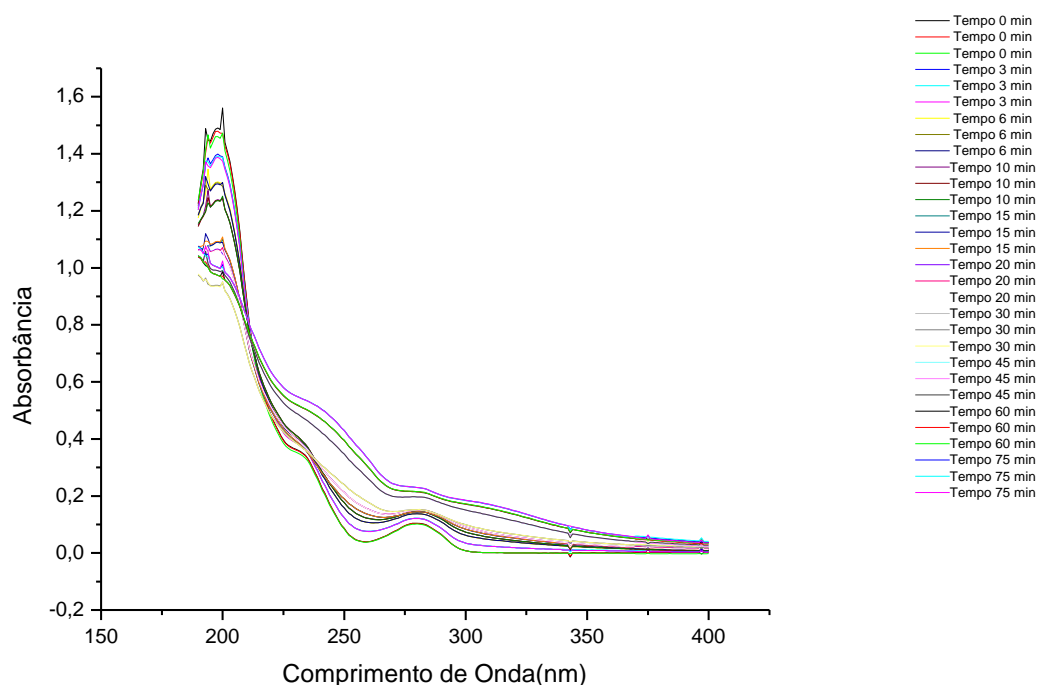


3.3.3.2 ESTUDO DA DEGRADAÇÃO EM MEIO ÁCIDO

A fotodegradação do Triclosan e a formação de 2,8- diclorodibenzo-p-dioxina ocorre independentemente do pH da amostra, mesmo a uma faixa de pH 3 (usado no trabalho) onde todo o composto está sob a sua forma molecular. Quando o pH é ácido ocorre a formação de dioxinas em todos os casos. A fotodegradação de soluções de pH básico ocorre mais rápido do que em soluções de pH ácido. Estes resultados confirmam que a forma aniônica de Triclosan é mais fotoreativa do que a forma fenólica (PRADO et al., 2006). Esse fato não interfere na eficiência de degradação do composto, somente na velocidade.

Sendo assim em qualquer caso abaixo, a degradação do Triclosan ocorre de forma considerável na faixa de pH estudado (pH 3), considerando que de acordo com a literatura pode ocorrer a formação de novos compostos.

Figura 26: Degradação Triclosan em meio ácido (pH 3) sem catalisador.



3.4 CURVAS DE DEGRADAÇÃO

A curva de degradação construída com a obtenção da absorbância em função do tempo mostrou-se de grande importância para a análise do potencial de degradação de cada composto. A cinética de fotodegradação avalia de forma quantitativa a velocidade de degradação das soluções. Como alguns processos ocorrem de maneira mais rápida do que outros, se faz necessário um estudo da cinética das reações. A cinética de redução de compostos orgânicos em soluções aquosas pode ser de primeira ordem ou ordem zero, dependendo apenas de sua concentração. A cinética será de ordem zero se houver linearidade do gráfico da concentração em função do tempo e de primeira ordem se o logaritmo da concentração diminuir linearmente com o tempo (SANTOS et al., 2012).

A cinética química é o estudo do comportamento temporal das reações químicas, ou seja, o estudo da velocidade na qual as reações químicas ocorrem. De acordo com as figuras abaixo (28, 29, 30, 31, 32 e 33) pode-se concluir que a cinética de degradação desta reação é de primeira ordem, pois ocorre uma diminuição da absorbância em função do tempo, principalmente nos primeiros 30 min, onde a concentração diminui linearmente com o passar do tempo em todos os ensaios catalíticos realizados.

Figura 28: Curva de degradação da Oxitetraciclina s/ catalisador s/ variar o pH.

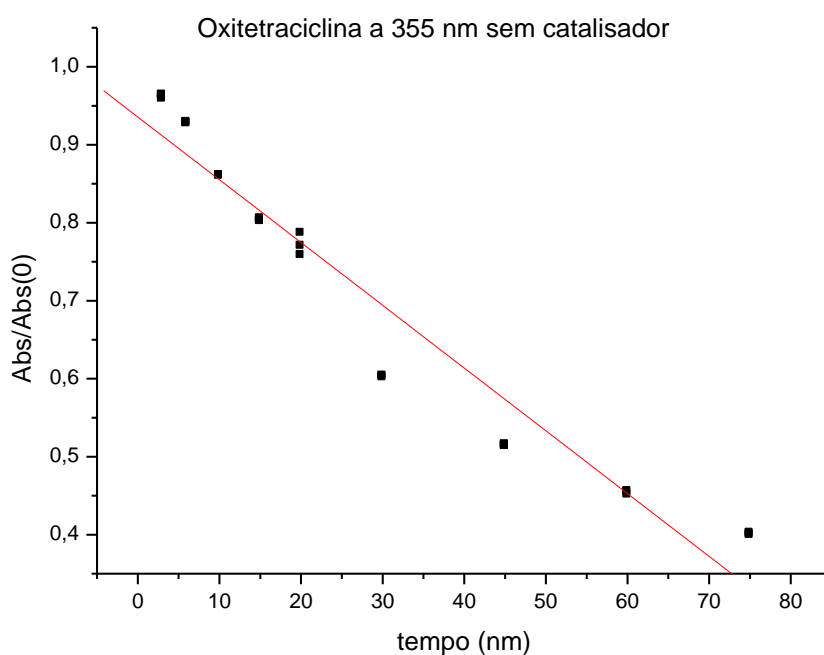


Figura 29: Curva de degradação da Oxitetraclina com Nb_2O_5 s/ variar o pH.

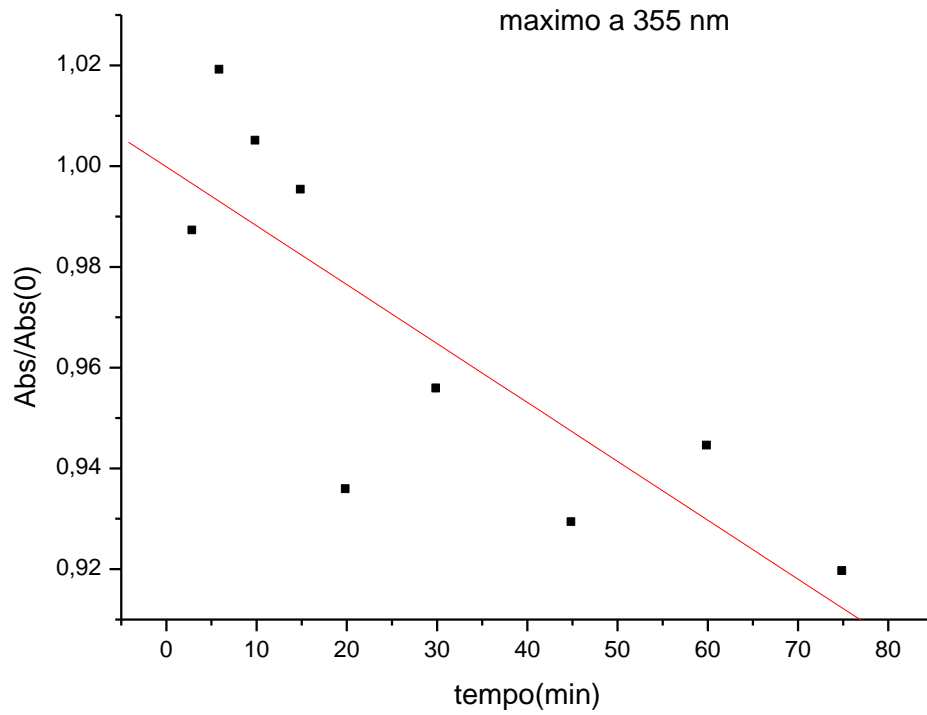


Figura 30: Curva de degradação da Oxitetraclina com TiO_2 s/ variar o pH.

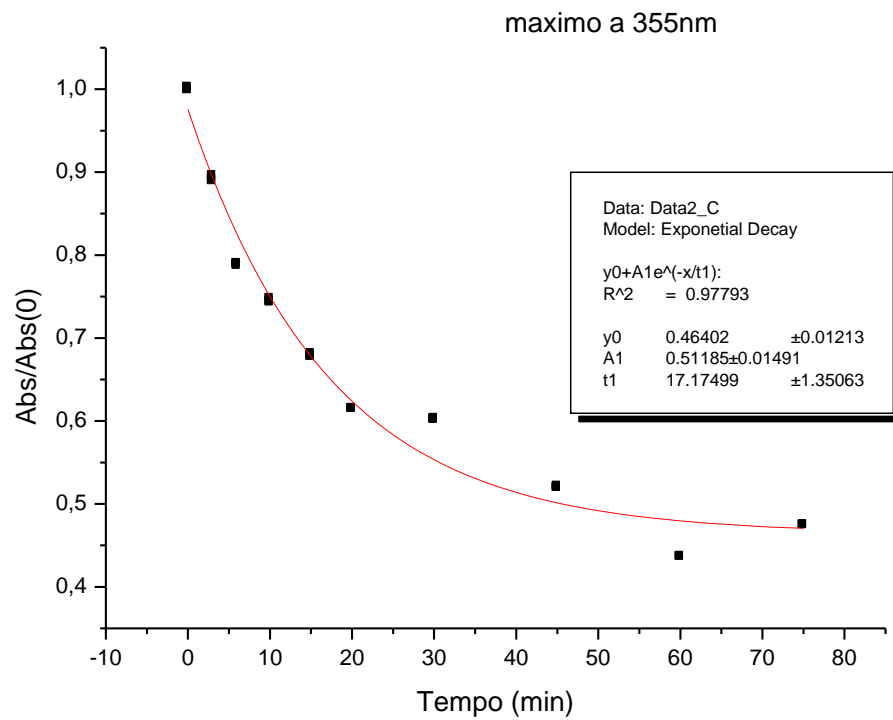


Figura 31: Curva de degradação do Triclosan s/ alterar o pH.

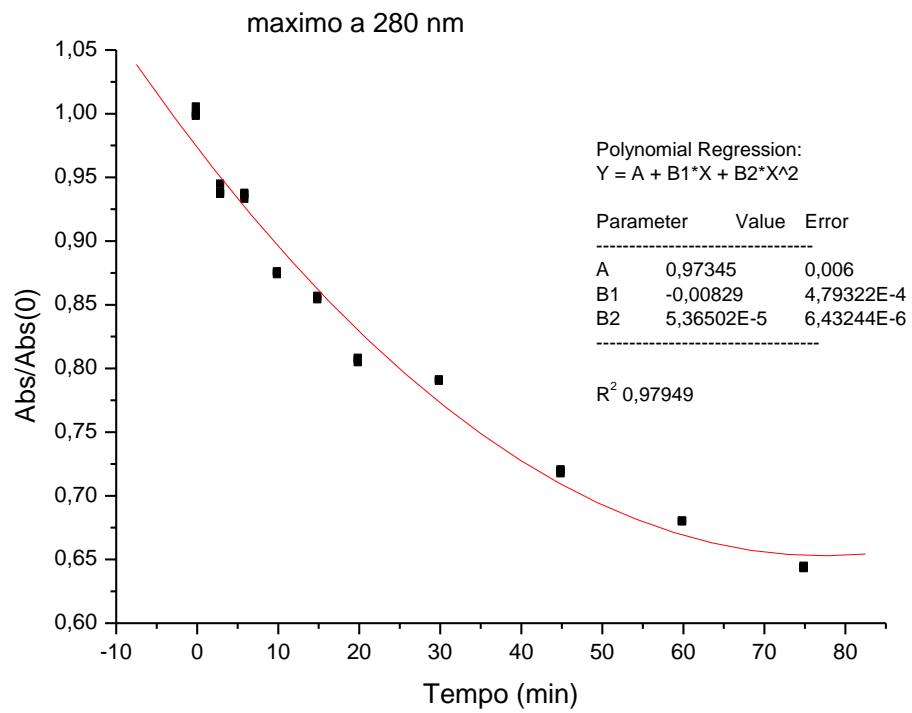
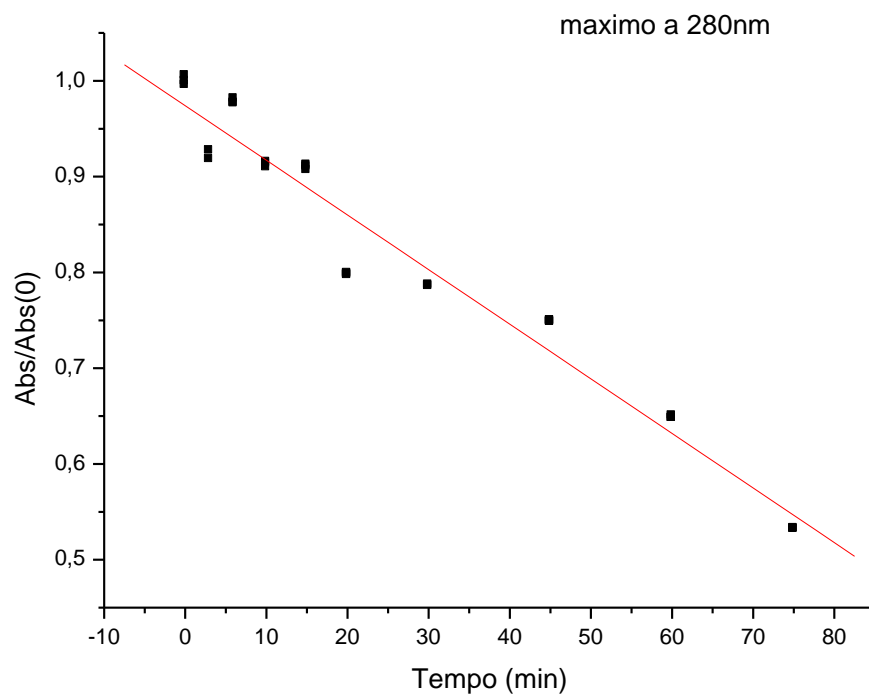
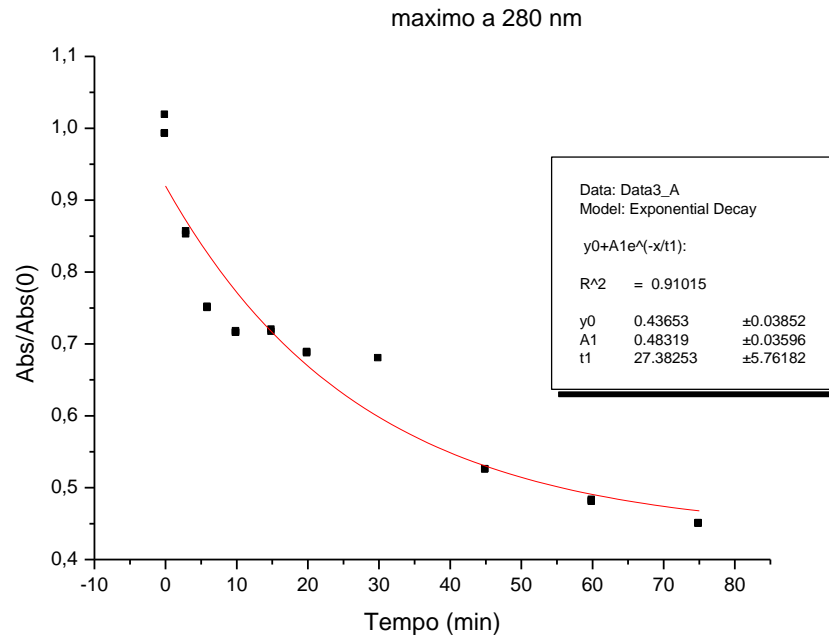
Figura 32: Curva de degradação do Triclosan com Nb_2O_5 s/ variar o pH.

Figura 33: Curva de degradação do Triclosan em meio ácido (pH 3).



3.5 CONCLUSÃO

A utilização dos catalisadores nos processos fotocatalíticos foi uma alternativa viável que mostrou um excelente desempenho para a redução dos contaminantes estudados na água. Juntamente com a lâmpada de 250 W que foi usada para facilitar a degradação. As degradações da Oxitetraciclina e do Triclosan foram satisfatórias, a presença do catalisador na solução não interferiu na análise. Contudo o comportamento dos catalisadores foi afetado com a mudança do pH para ácido. As soluções em meio ácido na presença dos catalisadores degradaram de forma mais rápida.

De acordo com alguns autores o TiO_2 e o Nb_2O_5 apresentam características semelhantes. Sendo assim, o Nb_2O_5 se destacou, pois além de apresentar quase as mesmas características é derivado do Níóbio que é um metal abundante no solo Brasileiro, é também pouco solúvel quando disposto em sua forma anatase, podendo ser reutilizado em outros processos. Sendo assim, novos trabalhos podem ser realizados utilizando esta técnica e este catalisador na degradação de outros fármacos.

3.6 REFERÊNCIAS

Agência Nacional de Água (ANA). Disponível em: <http://portalpnqa.ana.gov.br/indicadores-indice-aguas.aspx> Acesso em: 22/05/2018.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/anvisalegis/resol/2000/79_2000.pdf Acesso em: 03/03/2018.

ARAÚJO, K. S. DE et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Arquivos Brasileiros de Psicologia**, v. 66, n. 2, p. 17–35, 2016.

AUFIERO; BUTLER; JASER. An Analysis of Methods for Detecting Triclosan and Removal of Triclosan from Water Using Activated Carbon and Zeolites. Bachelor of Science Degree at Worcester Polytechnic Institute, Worcester, MA, April 26th, 2012

AUGUST 1998 Nature © Macmillan Publishers Ltd 1998 NATURE | VOL 394 | 6 AUGUST 1998

BELISÁRIO, M. et al. O emprego de resíduos naturais no tratamento de efluentes contaminados com fármacos poluentes. **Inter Science Place**, v. 10, p. 1–13, 2009.

BENEDETTI, E. Água- Fonte da vida- Considerações. *Veterinária Notícias*, Uberlândia, v. 18, n. 1, p. 1-5, jan./jun. 2013.

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

BOLZON, L. B. Nb₂O₅ como Fotocatalisador para a Degradação de Índigo de Carmina. **Instituto de Química**, v. Mestrado e, p. 72, 2007.

BONADIO, T. G. M. Biocompósitos de pentóxido de nióbio, hidroxiapatita e β- fosfato tricálcico: produção, caracterização e estudos in vivo como suportes ósseos denso e poroso. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Maringá, 2014.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 357 de 17 de Março de 2005. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 22/04/18

BRITO, N. N.; SILVA, M. V. B. Processo Oxidativo Avançado E Sua Aplicação Ambiental. **REEC - Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 3, n. 1, p. 36–47, 2012.

BUTH, D. F. Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando TiO₂ suportado. Dissertação de Mestrado, Porto Alegre, 2009.

BUTH, J.M.; GRANDBOIS, M.; VIKESLAND, P.J.; MCNEILL, K.; ARNOLD, W.A. Aquatic photochemistry of chlorinated Triclosan derivatives: potential source of polychlorodibenzo-p-dioxins. *Environ Toxicol Chem*, 28, n. 12: 2555-2563, 2009.

Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf> Acesso em: 16/07/2018.

COSTA, L. L. DA. Aplicação de dopantes em TiO_2 para fotodegradação de contaminantes. n. Figura 1, p. 1–10, 2007.

COSTA, Leonardo L. PRADO, Alexandre G.S. TiO_2 nanotubes as recyclable catalyst for efficient photocatalytic degradation of indigo carmine dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 201 (2009) 45–49.

COSTA, G. Estudo do Processo Oxidativo Avançado como uma Alternativa Tecnológica e Eficaz No Tratamento De Efluentes. Instituto de Química, Universidade de Brasília, p. 63–84, 2016.

COSTA, L. L.; PRADO, A. G. S. TiO_2 nanotubes as recyclable catalyst for efficient photocatalytic degradation of indigo carmine dye. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 201, n. 1, p. 45–49, 2009.

COUTO, C. M. C. M.; MONTENEGRO, M. C. B. S.; REIS, S. Complexação da tetraciclina, da oxitetraciclina e da clortetraciclina com o cátion cobre (II). Estudo potenciométrico. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 457–460, 2000.

CUNHA, C. DE O. Oxitetraciclina no meio ambiente: sistema eletroanalítico de detecção; degradação e sorção em solução aquosa. Universidade Federal do Pernambuco, Tese de Doutorado, 2011.

DAMBOURNET, D.; BELHAROUAK, I.; AMINE, K. (2010). Tailored Preparation Methods of TiO_2 Anatase, Rutile, Brookite: Mechanism of Formation and Electrochemical Properties. *Chemistry of Materials Article*, 22, 1173-1179.

DIETRICH D. R; S. F, W.; T, P. Hot spot pollutants: pharmaceuticals in the environment. **Toxicology Letters**, v. 131, n. 2002, p. 131(1-2):1-3, 2002.

FAJARDO, H. V. Ínstese seletiva da metil vinil cetona usando catalisadores nanoparticulados de SnO_2 e MgO . **Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. Dissertação de Mestrado**, 2004.

FERREIRA, A. P. Degradação do fármaco cloridrato de tetraciclina via processos oxidativos avançados. Engenharia Química, **Cidade Universitária- Recife – PE** 2015.

FERREIRA, I. V. L. Fotocatálise heterogênea com TiO_2 aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 9, n. 4, p. 335–342, 2005.

FREITAS, Julia Raquel Lino. Caracterização dos produtos de degradação do captopril por espectrometria de massas de alta resolução e avaliação da toxicidade após a fotocatálise heterogênea ($\text{TiO}_2/\text{uv-c}$). Universidade Federal de Ouro Preto, 2014. Dissertação de Mestrado, 94p.

FUENTEFRIA, D. B. et al. *Pseudomonas aeruginosa*: Disseminação de resistência antimicrobiana em efluente hospitalar e água superficial. **Revista da Sociedade Brasileira de Medicina Tropical**, v. 41, n. 5, p. 470–473, 2008.

GAFFNEY, V. D. J. et al. Análise de fármacos em águas por spe-uplc-esi-MS/MS. **Química**

Nova, v. 37, n. 1, p. 138–149, 2014.

GAMA, M. R. Processos fenton como alternativa na remoção de interferentes endócrinos e outros micropoluentes ambientais. **Revista Virtual de Química**, v. 4, n. 6, p. 777–787, 2012.

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 9, n. 1, p. 1–12, 2008.

GLASSMEYER, S. T. Contaminants of emerging concern. v. 9, n. 3, 2007.

HALLING-SORENSEN, B., SENGELOV G.; TJORNELUND, J.; Toxicity of tetracyclines and tetracycline degradation products to environmentally relevant bacteria, including selected tetracycline-resistant bacteria; **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**; **42** 263-271, 2002.

HOUAS, A. et al. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 31, n. 2, p. 145–157, 2001.

HUBER, M. M. et al. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 5, p. 1016–1024, 2003.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas-novoportal/sociais/habitacao/9662-censo-demografico-2010.html?=&t=o-que-e> Acesso em: 22/04/2018

JÚNIOR, L. A. D. S. Degradação de antibióticos de uso veterinário em reator de carbonização hidrotermal. p. 139, Universidade Federal de Goiás-Goiânia, Dissertação de Mestrado, 2015.

JUNIOR, L. F. N. Avaliação da atividade fotocatalítica de nanopartículas de Nb₂O₅ para degradação de pesticida. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, Goiânia – Go, 2014.

KOSERA, V. S., Estudo da degradação de Triclosan via fotocatalise heterogênea utilizando semicondutor livre e imobilizado. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Ponta Grossa – PR, 2017.

KRAHL, A. H. et al. Biologia reprodutiva e polinização em orquídeas: com ênfase em espécies brasileiras e da região amazônica – uma revisão de literatura Reproductive biology and pollination in orchids: with emphasis on Brazilian species and the Amazon region – a literature review. **Rodrigo Otávio Jordão Ramos Japiim I**, v. 153, n. 4, p. 69077–0, [s.d.].

LACERDA, T. M. Avaliação da atividade fotocatalítica de nanotubos de titânio na degradação do herbicida diuron. Dissertação de Mestrado, Instituto Federal de Ciência e Tecnologia de Goiás-Goiânia, 2016.

LOPES, O. F. et al. Óxidos de nióbio: Uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 106–117, 2015.

MARTELLI, L. F. A. Oxitetraciclina como Antibiótico promotor de crescimento: Comportamento com substâncias húmicas e no solo empregando-se métodos espectroscópicos e LC-MS. Tese de Doutorado, São Carlos, 2016.

MARTINS, L. M. et al. Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 16, n. 3, p. 261–270, 2011.

MELLO, Fabiola de Azevedo; OLIVO, Andreia de Menezes. Recursos hídricos: poluição, escassez, qualidade microbiológica e química da água. *Colloquium Vitae*, vol. 8, n. Especial, Jul–Dez, 2016, p. 36-42.

MELO, S. A. S. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188–197, 2009.

MERTEN, G. H.; MINELLA, J. P. Qualidade da água em bacias hidrográficas rurais: um desafio atual para a sobrevivência futura. **Química Nova**, v. I, n. 8, p. 1–5, 2002.

Ministério da saúde. Disponível em: <https://www.mdsaude.com/2008/11/antiinflamatrios.html>
Acesso em 22/04/18.

MONTAGNER, C.C.; PASCHOALINO, M. P.; JARDIM, W. F. Aplicação da fotocatalise heterogênea na desinfecção de água e ar. Universidade Estadual de Campinas- UNICAMP, 2005, caderno temático volume 4.

MORAES, D. S. DE L.; JORDÃO, B. Q. Degradação de recursos hídricos e seus efeitos sobre a saúde humana. **Saúde Pública**, v. 3, n. 83, p. 370–374, 2002.

MORAIS, J. L. DE; SIRTORI, C.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Tratamento de chorume de aterro sanitário por fotocatalise heterogênea integrada a processo biológico convencional. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 20–23, 2006.

NAPOLEÃO, D. C. Avaliação e Tratamento dos Contaminantes Emergentes (Ácido Acetilsalicílico, Diclofenaco e Paracetamol) utilizando Processos Oxidativos Avançados. p. 100, 2011.

NASCIMENTO, Keyte N. da S. Processos fotocatalíticos em corantes orgânicos. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Vale do São Francisco, Campus Juazeiro-BA, 2015, 90f.

OLIVEIRA, Catarina Isabel Silva. Estudo da degradação eletroquímica da oxitetraciclina. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Biotecnologia, Junho de 2013.

MAIA, P. E. C. et al. Tetraciclina e gliciliclinas: Uma visão geral. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 700–706, 2010.

PRADO et al., 2006. Monitoring the photochemical degradation of Triclosan in wastewater by UV light and sunlight using solid-phase microextraction. *Chemosphere* 65 (2006) 1338–1347.

PUSCEDDU, F. H. Avaliação Ecotoxicológica do Fármaco Triclosan para Invertebrados de Água Doce com Ênfase em Ensaios com Sedimento Marcado ('spiked sediment'). p. 126,

2009.

QIAO, X.; ZHENG, X.; XIE, Q.; YANG, X.; XIAO, J.; XUE, W.; CHEN, J.; Faster Photodegradation Rate and Higher Dioxin Yield of Triclosan induced by Cationic Surfactant CTAB. Dalian University of Technology, Linggong Road 2, Dalian 116024, P. R. Chin, 2014.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. **Water Research**, v. 31, n. 4, p. 787–798, 1997.

SANTOS, Vanessa Liliana Pereira. Estabilidade e tempo de vida útil de fármacos e medicamentos. Dissertação de Mestrado, Universidade Fernando Pessoa, Porto 2012.

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

SILVA, R. F. Avaliação da Presença de Contaminantes Emergentes em Estações de Tratamento de Esgoto do Estado de Pernambuco e sua Degradação por POA. **Universidade Federal de Pernambuco**, 2011.

SILVA, R. F.; SILVA, G. L.; SILVA, P. T. S.; SILVA, V. L. Identificação e Quantificação de Contaminantes Emergentes em Estações de Tratamento de Esgoto. *Rev. Virtual Quim*, 2016, 8 (3), 702-715.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.;MORRILL, T. C. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Editora Guanabara Koogan, 5ª edição, 1994.

SODRÉ, F. F. Interferentes endócrinos como contaminantes emergentes: uma questão de saúde pública. **Artigos temáticos do Aqqua**, v. 1, p. 1–8, 2012.

SON, H. S.; KO, G.; ZOH, K. D. Kinetics and mechanism of photolysis and TiO₂ photocatalysis of Triclosan. *Journal of Hazardous Materials* 166 (2009) 954–960.

STOSKI, Jackeline. Utilização de material a base de resina epóxi como novo sorvente para o desenvolvimento de barras sortivas e sua aplicação na pré-concentração de Triclosan e metil-Triclosan em águas e efluentes. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

STÜLP, S.; CARVALHO, L. M. Aplicação de Fotólise em Alimentos. *Rev. Virtual Quim*. 2015, 7 (1), 278-291.

TIBURTIUS, E. R. L. et al. Degradação de BTXS via processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 61–64, 2005.

TIBURTIUS, E. R. L.; SCHEFFER, E. W. O. Triclosan: Destino no Meio Ambiente e Perspectivas no Tratamento de Águas de Abastecimento Público. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 5, p. 1144–1159, 2014.

TREVISANI, L. F. Estudo Da Síntese , Caracterização e desempenho de estudo da síntese , caracterização e desempenho de Nb₂O₅. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curiti-

ba - 2013.

VALVERDE, R. P.; MORAIS, A. C; CAIXETA, L. R. Viabilidade no tratamento de efluente industrial através da utilização de reagente de fenton e fotocatalise heterogênea. REEC – Revista Eletrônica de Engenharia Civil, Vol 11 - nº 1 (2016).

YUEH, M., TUKEY, R. H. (2016). Triclosan: A Widespread Environmental Toxicant with Many Biological Effects. *The Annual Review of Pharmacology and Toxicology*, 56, 251–272.

ZHANG, G., SUN, M., LIU, Y., LIU, H., QU, J., LI, J. Ionic Liquid Assisted Electrospun Cellulose Acetate Fibers for Aqueous Removal of Triclosan. *Langmuir*, 2014.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 319–325, 1998.