

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JOELMA RIBEIRO DE MELO

**FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA APLICADA À REMOÇÃO DO  
SULFAMETOXAZOL E N<sup>4</sup>-ACETILSULFAMETOXAZOL**

Maringá - PR - BRASIL  
Fevereiro de 2018

JOELMA RIBEIRO DE MELO

**FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA APLICADA À DEGRADAÇÃO DO  
SULFAMETOXAZOL E N<sup>4</sup>-ACETILSULFAMETOXAZOL**

Joelma Ribeiro de Melo  
Engenheira Química, FATEB, 2011  
M. Sc. Engenharia Química, UEM, 2014  
Orientador: Prof. Dr. Marcelino Luiz  
Gimenes  
Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Nádia Regina  
Camargo Fernandes

Tese de Doutorado submetida à  
Universidade Estadual de Maringá, como  
parte dos requisitos necessários à obtenção  
do Grau de Doutor em Engenharia  
Química, área de Desenvolvimento de  
Processos.

Maringá - PR - BRASIL  
Fevereiro de 2018

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por Joelma Ribeiro de Melo perante a Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química em 27 de fevereiro de 2018.

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes  
Orientador / Presidente



Prof.ª Dr.ª Nádia Regina Camargo Fernandes Machado  
Coorientadora



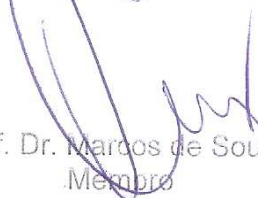
Prof.ª Dr.ª Rubiane Ganascim Marques  
Membro



Prof.ª Dr.ª Ana Maria Ferrari Lima  
Membro



Prof.ª Dr.ª Juliana Carla Garcia Moraes  
Membro



Prof. Dr. Marcos de Souza  
Membro

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
(Biblioteca Central – UEM, Maringá, PR, Brasil)

M528f Melo, Joelma Ribeiro de  
Fotocatálise heterogênea aplicada à remoção de sulfametoxazol e N<sup>4</sup>-acetilsulfametoxazol / Joelma Ribeiro de Melo. -- Maringá, 2018.  
163 f.: il., color., figs., tabs., quadros.

Orientador: Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes.  
Co-orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Nádia Regina Camargo Fernandes.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação Em Engenharia Química - Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos, 2017.

1. Fotocatálise heterogênea. 2. TiO<sub>2</sub>/ZnO. 3. Imobilização. 4. Caracterização fotoeletroquímica. 5. Sulfametoxazol. 6. N<sup>4</sup>-acetilsulfametoxazol. I. Gimenes, Marcelino Luiz, orient. II. Fernandes, Nádia Regina Camargo, orient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação Em Engenharia Química - Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos. IV. Título.

CDD 21.ed. 660.2995

AHS-CRB-9/1065

## AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida e cuidados que teve comigo. Hoje, mais do que nunca, eu sei que Ele está e sempre esteve presente em minha vida.

Ao meu pai (*in memoriam*) Noé Ribeiro de Melo, por ensinar-me a batalhar pelos meus ideais, mas principalmente pelo exemplo de ser humano que foi e sempre será em minha vida! À minha mãe Angela da Silva Martins pelo amor, paciência e incentivo. Aos meus irmãos Silmara, Noeli e Agnaldo pelo companheirismo e força. À minha querida tia Vera Lucia, pelas orações e conselhos nos momentos mais difíceis. À minha família, pelas orações e apoio, principalmente durante a caminhada na vida acadêmica.

À família Rodríguez Mora, senhora Laida, Jesus e Adriana, pelo acolhimento quando precisei de um lar e de uma família. Em especial e com carinho, a Jesus Alberto pela amizade, confiança e cuidado.

Aos meus orientadores, ao estimado Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes pela confiança no trabalho, sugestões na pesquisa e apoio. À querida Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Nádia Regina Camargo Fernandes pela orientação em todas as etapas do trabalho, sendo o suporte fundamental no desenvolvimento desta pesquisa de doutorado. Por me apoiar, acolher e apresentar ao mundo da Fotocatálise.

À professora Martha E. Niño Gómez, pela disponibilidade em me receber no seu grupo de pesquisa e compartilhar conhecimentos importantes na área de fotoeletroquímica. À professora Liane Maldaner pelas informações concedidas a respeito da análise e solução dos problemas encontrados na análise por HPLC. Ao Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho por gentilmente ceder o uso da coluna HPLC. Aos engenheiros do DEQ, Valmir e Luiza, pelo ensinamento técnico de laboratório, colaboração e momentos de alegria. Donizete, Fernando e Guerra pela ajuda na manutenção da unidade reacional e *dip-coating*; vocês são os responsáveis para que os nossos projetos de engenharia saiam do papel! À COMCAP/UEM, DFI/UEM e seus técnicos pelas análises concedidas, que foram fundamentais para o desenvolvimento desta pesquisa.

À Bruninha, Bianca, Carol, Bruna e Hanny, célula Fileos e 4G da Igreja Batista São, pelos ensinamentos, orações e companheirismo. Andrés Fabian, María Isabel, Jerffersson, Damiã, Sebastian, Wendy e Natalia, pelo carinho e boas horas de trabalho compartilhadas. Aos amigos de longa data, aos que conheci durante o doutorado (Brasil e

Colômbia) e do laboratório em geral, pela troca de conhecimento, apoio e momentos de descontração. Afinal, os amigos são a família que nos permitiram escolher.

À Universidade Estadual de Maringá e ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química pela oportunidade de realizar este trabalho e poder obter o título de Doutora em Engenharia Química.

Por fim, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro, na forma de bolsa de estudos, doutorado e doutorado sanduíche no exterior (PDSE).

De coração, muito obrigada!

# FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA APLICADA À REMOÇÃO DE SULFAMETOXAZOL E N<sup>4</sup>-ACETILSULFAMETOXAZOL

Autor: Joelma Ribeiro de Melo

Orientador: Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Nádia Regina Camargo Fernandes

Tese de Doutorado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46-09; CEP 87020-900 – Maringá-PR, Brasil, defendida em 27 de fevereiro de 2018. 162p.

## RESUMO

A contaminação de ambientes aquáticos por poluentes de qualquer natureza desperta atenção devido à extrema importância da água. Os antibióticos têm recebido atenção especial devido à capacidade de desenvolvimento de genes de resistência em bactérias patogênicas no meio ambiente e ao caráter de persistência e bioacumulação. Este trabalho teve como objetivo aplicar a fotocatalise heterogênea no tratamento de efluente sintético contendo o antibiótico sulfametoxazol (SMX) e o metabólito n<sup>4</sup>-acetisulfametoxazol (AcSMX) na presença do catalisador formado por dois óxidos multifuncionais: o óxido de zinco e o dióxido de titânio. ZnO foi sintetizado a partir de dois precursores diferentes, o nitrato (ZnO-A) ou acetato de zinco (ZnO-B) e, o butóxido de titânio para a obtenção do TiO<sub>2</sub>. O catalisador foi obtido a partir da síntese do ZnO particulado seguido da mistura à solução do precursor de TiO<sub>2</sub>. A imobilização via *dip-coating* foi realizada em lâminas de vidro previamente tratadas por lixamento. Os catalisadores foram primeiramente caracterizados para identificar as propriedades estruturais por difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman. Análise química por espectroscopia no infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET) para análise morfológica. A composição química foi avaliada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e fotoeletrônica por raios X (XPS). Análise óptica por espectroscopia fotoacústica (PAS) para determinação da energia de *band gap*. A determinação das propriedades semicondutoras e eletrônicas foi pela caracterização fotoeletroquímica em potencial a circuito aberto (PCA), voltametria (linear e cíclica) e cronoamperometria. A atividade fotocatalítica foi avaliada em relação à remoção do SMX e AcSMX em água, na concentração de 6,00 mg.L<sup>-1</sup>, utilizando radiação artificial UV-Vis (15 W), durante 4 h e

como catalisadores:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$  e  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-B}$ ; imobilizados em lâminas de vidro. O efeito do pH (4,0, 7,0 e 9,0) na remoção dos contaminantes e na estabilidade química do ZnO também foi avaliado. O catalisador com melhor desempenho foi utilizado em reações de 4 h e 12 h, avaliando a ecotoxicidade do efluente final com sementes de alface (*Lactuca sativa*) e microcrustáceo (*Artemia salina*). A presença de ZnO na fase *wurtzita* e o  $\text{TiO}_2$  na fase *anatase* foram identificadas na heteroestrutura formada, sendo observada em todas as caracterizações realizadas, indicando a interação entre os óxidos formados. O tipo do ZnO adicionado ao  $\text{TiO}_2$ , afetou as propriedades eletrônicas do material heteroestruturado  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , apesar de ter sido adicionada a mesma quantidade de ZnO (mesma proporção). Em pH 4,0, a remoção do SMX foi mais efetiva, alcançando valores de 59,04% ( $\text{TiO}_2$ ), 61,04% ( $\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$ ) e 40,24% ( $\text{TiO}_2/\text{ZnO-B}$ ), mas ZnO não foi estável quimicamente, apresentando indícios de lixiviação em solução ao final da reação (4 h) para os catalisadores  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ . Entre os óxidos estudados na degradação dos compostos, em pH 7,00,  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$  foi o catalisador mais eficiente, alcançando 56,17% (SMX) e 31,36% (AcSMX) em 4 h de reação e 88,76% (SMX) e 51,66% (AcSMX) em 12 h de reação. Este resultado foi atribuído ao sinergismo da heterojunção dos óxidos sobre as propriedades eletrônicas do material, pois apresentou o maior tempo de vida e a menor taxa recombinação do par foto gerado. AcSMX mostrou ser resistente à remoção, gerando subprodutos com potencial tóxico, como o SMX, identificado em análise cromatográfica, sendo necessário um tempo muito elevado para que fosse possível sua completa eliminação, indicando a inviabilidade do processo fotocatalítico nas condições avaliadas.

**Palavras-chave:** Fotocatálise heterogênea;  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ ; imobilização; caracterização fotoeletroquímica; sulfametoxazol; n<sup>4</sup>-acetilsulfametoxazol.



## **HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS APPLIED TO SULFAMETHOXAZOLE AND N<sup>4</sup>-ACETYLSULFAMETHOXAZOLE REMOTION**

Author: Joelma Ribeiro de Melo

Supervisor: Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes

Cosupervisor: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Nádia Regina Camargo Fernandes

Doctoral Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; Staty University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46-09; CEP 87020-900 – Maringá-PR, Brazil, presented on 27<sup>th</sup> february 2018. 162p.

### ***ABSTRACT***

Contamination of aquatic environments by pollutants of any kind arouses attention due to the extreme importance of water. Antibiotics have received special attention because of the ability to develop resistance genes in pathogenic bacteria in the environment and to the character of persistence and bioaccumulation. This work aimed to apply heterogeneous photocatalysis in the treatment of synthetic effluent containing the antibiotic sulfamethoxazole and the metabolite n<sup>4</sup>-acetylsulfametoxazole in the presence of the catalyst formed by two multifunctional oxides: zinc oxide and titanium dioxide. ZnO was synthesized from two different precursors, the zinc nitrate (ZnO-A) or zinc acetate (ZnO-B) and the titanium butoxide to obtain the TiO<sub>2</sub>. The catalyst was obtained from the isolated ZnO powder synthesis followed by adding to the solution of the TiO<sub>2</sub> precursor. The immobilization by dip-coating was performed on glass slides previously treated by sanding. The catalysts were first characterized to identify structural by X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. The chemical analysis was done by infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM) and microscopy electron transmission (MET) for morphological analysis. The chemical composition was evaluated by dispersive energy (EDS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), for superficial chemical composition. Optical analysis by photoacoustic spectroscopy (PAS) was done to determine band gap energy. The determination of the semiconductor and electronic properties was by photoelectrochemical characterization in open circuit potential (OCP), voltammetry (linear and cyclic) and chronoamperometry. The photocatalytic activity was evaluated by the removal of SMX and AcSMX in water, at a concentration of 6.00 mg.L<sup>-1</sup>, using UV artificial radiation (15 W) for 4 h and as catalysts: TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/ZnO-A e TiO<sub>2</sub>/ZnO-B

immobilized on glass slides. The effect of pH (4.0, 7.0 and 9.0) on removal of contaminants and chemical stability of ZnO was evaluated too. The best performance catalyst was used in 4 h and 12 h reactions, evaluating the ecotoxicity of the final effluent with lettuce seeds (*Lactuca sativa*) and microcrustacean (*Artemia salina*). The presence of ZnO in the wurtzite phase and the TiO<sub>2</sub> in the anatase phase were identified in the formed heterostructure, being observed in all characterizations performed, indicating the interaction between the oxides formed. The type of ZnO added to TiO<sub>2</sub> affected the electronic properties of the TiO<sub>2</sub>/ZnO heterostructured material, although the same amount of ZnO (same ratio) was added. At pH 4.0, the SMX removal was more effective, reaching values of 59.04% (TiO<sub>2</sub>), 61.04% (TiO<sub>2</sub>/ZnO-A) and 40.24% (TiO<sub>2</sub>/ZnO-B), but ZnO was not chemically stable, showing signs of leaching at the end of the reaction (4 h) for TiO<sub>2</sub>/ZnO catalysts. Among the studied oxides, at pH 7.0, TiO<sub>2</sub>/ZnO-A was the most efficient catalyst, reaching 56.17% (SMX) and 31.36% (AcSMX) in 4 h of reaction and 88.76% (SMX) and 51.66% (AcSMX) in 12 h of reaction. This result was attributed to the synergism of the heterojunction of the oxides on the electronic properties of the material, since it presented the longest life time and the lowest recombination rate of the photogenerated pair. The AcSMX showed to be resistant to photocatalytic removal, generating degradation products with toxic potential, such as SMX, identified in chromatographic analysis, requiring a very high time for its complete elimination under the conditions evaluated, indicating the inviability of the photocatalytic process under the conditions evaluated.

**Keywords:** Heterogeneous Photocatalysis; TiO<sub>2</sub>/ZnO; immobilization; photoelectrochemical characterization; sulfamethoxazole; n<sup>4</sup>-acetylsulfamethoxazole.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Representação das bandas de energia para o semicondutor, sem excitação óptica (bandas planas). BC: banda de condução; BV: banda de valência;  $E_{BG}$ : energia de band gap;  $E_F$ : nível de Fermi. Fonte: Adaptado de Linsebigler et al. (1995) e Herrmann (2010a)..... 6
- Figura 2** – Diagrama do nível de energia para semicondutor: (a) tipo-n e (b) tipo-p.  $E_C$  e  $E_V$  representam as energias mínima e máxima das bandas de condução e valência, respectivamente.  $E_A$  e  $E_D$  os níveis de energia relativos às espécies aceptoras e doadoras. .... 8
- Figura 3** – Mecanismo básico de um processo fotocatalítico a partir do volume de um semicondutor para superfície. (i) absorção de fótons e geração dos portadores de carga (e-/h+); (ii) separação de cargas e difusão até a superfície do catalisador; (iii) reações de oxiredução nos sítios ativos, e (iv) recombinação das cargas no volume e na superfície do semicondutor. Fonte: adaptado de Serp e Machado (2015) e Linsebigler et al. (1995)..... 10
- Figura 4**- Efeito do pH sob o estado de ionização da superfície do fotocatalisador. Fonte: Adaptado de Zha (2007)..... 17
- Figura 5**– Principais estruturas cristalinas do  $TiO_2$ : (a) anatase; (b) rutilo e (c) brookita. Fonte: adaptado de Moellmann et al. (2012). .... 24
- Figura 6**– Esquema mostrando os níveis de energia e o potencial redox de algumas reações que ocorrem na superfície do  $TiO_2$  (anatase) em pH 7. Adaptado de Jaeger e Bard (1979). .... 25
- Figura 7**– Estruturas hexagonal (a) wurtzita e cúbicas; (b) blenda de zinco e (c) sal rocha. Fonte: adaptado de Balachandran et al. (2015). .... 25
- Figura 8**– O antibiótico sulfametoxazol (SMX) e principais metabólitos. Adaptado de Bonvin et al. (2013). .... 37
- Figura 9** - Degradação dos contaminantes ( $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ) em (a) água, (b) efluente sintético e (c) efluente doméstico com  $TiO_2$  imobilizado usando simulador solar. Adaptado de Miranda-García et al. (2011) ..... 46
- Figura 10**– Caminho de degradação por fotólise e fotocatalise do SMX em efluente sintético proposto por Dlugosz et al. (2015). (\*) subprodutos detectados exclusivamente na presença do  $TiO_2$ ..... 48
- Figura 11** – Solução sintetizada dos catalisadores: (a)  $TiO_2$ ; (b)  $TiO_2/ZnO-A$ ; e (c)  $TiO_2/ZnO-B$ . .... 56
- Figura 12**– Aspecto físico da lâmina de vidro usada como suporte para o catalisador: (a) sem tratamento; e (b) com tratamento mecânico por lixamento..... 57
- Figura 13**– Representação esquemática do processo de deposição do filme de revestimento fotocatalítico pelo mecanismo de imersão dip-coating. .... 58
- Figura 14** – Lâminas de vidro com catalisador imobilizado..... 58
- Figura 15**– Célula eletroquímica com eletrodos acoplados e fonte de iluminação. .... 68
- Figura 16**– Célula de microeletrólise utilizada nos experimentos..... 69
- Figura 17**– Unidade para caracterização eletroquímica dos catalisadores composta por: (1) computador para processamento dos dados utilizando software Nova 1.1; (2) potenciostato AUTOLAB PGSTAT modelo 302N; e (3) caixa de madeira para isolamento de radiação. .... 70
- Figura 18**- Representação da unidade reacional com vista: (a) lateral e tampa aberta e (b) lateral com tampa fechada. .... 73

<b>Figura 19 - Difratoograma de raios X (DRX) dos catalisadores de ZnO particulado obtidos a partir de diferentes precursores de Zn. Linhas de difração segundo ICSD card n.º 01-079-2205.....</b>	<b>80</b>
<b>Figura 20 – Difratoograma de raios X (DRX) dos catalisadores em lâmina de vidro. Linhas de difração segundo ICSD card n.º 00-001-0562.....</b>	<b>81</b>
<b>Figura 21 - Visão ampliada do plano [101] no difratograma de raios X (DRX) dos catalisadores: (—) TiO<sub>2</sub>; (---) TiO<sub>2</sub>/ZnO-A; e (-•-) TiO<sub>2</sub>/ZnO-B. ....</b>	<b>83</b>
<b>Figura 22 – Espectro Raman dos catalisadores de ZnO particulado. ....</b>	<b>84</b>
<b>Figura 23 – Espectro Raman dos catalisadores imobilizados em vidro: (—) TiO<sub>2</sub>; (---) TiO<sub>2</sub>/ZnO-A; e (-•-)TiO<sub>2</sub>/ZnO-B. ....</b>	<b>85</b>
<b>Figura 24– Espectro FTIR do ZnO sintetizado a partir do nitrato de zinco (ZnO-A) e acetato de zinco (ZnO-B).....</b>	<b>87</b>
<b>Figura 25 - Comparação das bandas do espectro infravermelho para os catalisadores depositados em lâmina de vidro: (—) TiO<sub>2</sub>; (---) TiO<sub>2</sub>/ZnO-A; e (-•-) TiO<sub>2</sub>/ZnO-B. ....</b>	<b>88</b>
<b>Figura 26 – Espectro FTIR das bandas de absorção na região de 1000 a 400 cm<sup>-1</sup> para os catalisadores depositados em lâmina de vidro: (—) TiO<sub>2</sub>; (---)TiO<sub>2</sub>/ZnO-A; e (-•-)TiO<sub>2</sub>/ZnO-B. ....</b>	<b>90</b>
<b>Figura 27– Micrografia de varredura e transmissão nanopartículas do ZnO sintetizado a partir do precursor: nitrato de zinco, (a) e (c); e acetato de zinco (b) e (d); com magnificações de 20.000 vezes e 100 nm, respectivamente; com a análise EDS realizada na imagem inteira em (e) e (f), para síntese com nitrato e acetato de zinco, respectivamente.....</b>	<b>92</b>
<b>Figura 28 – Micrografia eletrônica dos catalisadores imobilizados em lâmina de vidro. Para o TiO<sub>2</sub> com magnificações de 200 vezes (a) e 30.000 vezes (d). Para o TiO<sub>2</sub>/ZnO-A com magnificações de 200 vezes (b) e 30.000 vezes (e). E para TiO<sub>2</sub>/ZnO-B, com magnificações de 200 vezes (c) e 30.000 vezes (f). ....</b>	<b>93</b>
<b>Figura 29 – Micrografia de transmissão para os catalisadores imobilizados em vidro: (a) TiO<sub>2</sub>; (b) TiO<sub>2</sub>/ZnO-A; e (c) TiO<sub>2</sub>/ZnO-B. Escala em 100 nm. ....</b>	<b>93</b>
<b>Figura 30 - Espectros de energia dispersiva (EDS) para os catalisadores imobilizados: (a) TiO<sub>2</sub>; (b) TiO<sub>2</sub>/ZnO-A; (c) TiO<sub>2</sub>/ZnO-B; e (d) vidro. ....</b>	<b>94</b>
<b>Figura 31 – Espectro de XPS no modo varredura para os catalisadores: (a) ZnO-A; (b) ZnO-B.....</b>	<b>95</b>
<b>Figura 32 – Espectro de XPS no modo varredura para os catalisadores: (a) TiO<sub>2</sub>; (b) TiO<sub>2</sub>/ZnO-A; (c) TiO<sub>2</sub>/ZnO-B.....</b>	<b>96</b>
<b>Figura 33 – Espectro de absorção fotoacústica UV-Vis dos catalisadores ZnO mássicos.....</b>	<b>98</b>
<b>Figura 34 – Espectro de absorção fotoacústica UV-Vis dos catalisadores imobilizados em lâminas de vidro: (—) TiO<sub>2</sub>; (- - -)TiO<sub>2</sub>/ZnO-A; e (-•-)TiO<sub>2</sub>/ZnO-B. Em adição, encontra-se o espectro de absorção do vidro ("""). ....</b>	<b>99</b>
<b>Figura 35 – Energia de band gap dos catalisadores imobilizados em lâminas de vidro: (●) TiO<sub>2</sub>; (▲) TiO<sub>2</sub>/ZnO-A; e (◆) TiO<sub>2</sub>/ZnO-B. ....</b>	<b>100</b>
<b>Figura 36- Curva transiente de decaimento de potencial em condições de potencial a circuito aberto (PCA) para os catalisadores (de baixo para cima): (—) TiO<sub>2</sub>; (- - -) TiO<sub>2</sub>/ZnO-A; (.....) TiO<sub>2</sub>/ZnO-B; (····) ZnO A; (·-·) ZnO-B. [NaClO<sub>4</sub>]=0,10 mol.L<sup>-1</sup>; pH=7,00±0,2; I<sub>0</sub> = 60,00 mV.cm<sup>-2</sup>.....</b>	<b>102</b>

- Figura 37- Comportamento do tempo de vida do elétron nos catalisadores TiO<sub>2</sub> (preto), TiO<sub>2</sub>/ZnO-A (vermelho) TiO<sub>2</sub>/ZnO-B (azul). ..... 104
- Figura 38 – Constante de recombinação de cargas nos catalisadores de TiO<sub>2</sub> (—), TiO<sub>2</sub>/ZnO-A (- - -) TiO<sub>2</sub>/ZnO-B (.....). ..... 105
- Figura 39 – Voltamograma cíclico para os catalisadores de ZnO-A (- - -) e ZnO-B (.....). [NaClO<sub>4</sub>] = 0,10 mol.L<sup>-1</sup>; pH=7,00±0,2; v=20,00 mV.s<sup>-1</sup>. ..... 106
- Figura 40 – Voltametria linear (LSV) para os catalisadores: (—) TiO<sub>2</sub>; (- - -) TiO<sub>2</sub>/ZnO-A; (.....) TiO<sub>2</sub>/ZnO-B. [NaClO<sub>4</sub>]=0,10 mol.L<sup>-1</sup>; pH=7,00 ±0,2; v=20,00 mV.s<sup>-1</sup>. ..... 107
- Figura 41– Cronoamperometria para os catalisadores de TiO<sub>2</sub> (preto), TiO<sub>2</sub>/ZnO-A (vermelho) e TiO<sub>2</sub>/ZnO-B (azul). [NaClO<sub>4</sub>]=0,10 mol.L<sup>-1</sup>; V=0,40 V; pH=7,00±0,2..... 108
- Figura 42 – Gráficos de Mott-Schottky para os catalisadores: (■) ZnO-A; (▲) ZnO-B; (●) TiO<sub>2</sub>. [NaClO<sub>4</sub>]=0,10 mol.L<sup>-1</sup>; pH=7,00±0,2; v=20 mV.s<sup>-1</sup>; f =100 Hz. .... 110
- Figura 43 – Estrutura de bandas para a heterojunção do TiO<sub>2</sub>/ZnO, sob iluminação e em condições de equilíbrio, ilustrando a separação e transferência das cargas fotogeradas na heteroestrutura do tipo II. Defeitos e estados interfaciais atuam como doadores de elétrons. .... 113
- Figura 44 – Diagrama de potencial de níveis de energia dos catalisadores em pH = 7,00 ±0,2 e NaClO<sub>4</sub> (0,1 mol.L<sup>-1</sup>). As linhas tracejadas (0 V e 1,23 V) são referentes ao potencial de oxidação de O<sub>2</sub> e redução de H<sub>2</sub>. Escalas de energia estão em relação ao vácuo e ao eletrodo padrão de hidrogênio... 115
- Figura 45 – Ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>) dos catalisadores imobilizados em lâminas de vidro: (a) TiO<sub>2</sub>; (b) TiO<sub>2</sub>/ZnO-A; (c) TiO<sub>2</sub>/ZnO-B. Na figura (d): (■)TiO<sub>2</sub>; (◆) TiO<sub>2</sub>/ZnO-A; e (▲)TiO<sub>2</sub>/ZnO-B. Condições experimentais: t = 24 h; [NaCl] = 0,01 mol.L<sup>-1</sup> e 0,20 mg de catalisador..... 117
- Figura 46 – Espectro de emissão das lâmpadas: (a) actínica (LUCMAT) e (b) germicida (OSRAM). ..... 118
- Figura 47 – Espectro de absorção UV-Vis do efluente contendo o antibiótico sulfametoxazol e o metabólito. [SMX/AcSMX] = 6,00 mg.L<sup>-1</sup>; pH = 7,00 ±0,2. .... 119
- Figura 48 – Intensidade das radiações em μW.cm<sup>-2</sup> conforme a posição do reator dentro da unidade reacional emitidas pelas lâmpadas: (a) actínica; e (b) germicida. .... 120
- Figura 49– Intensidade da radiação emitida pelas lâmpadas: (■) actínica; (▲) germicida. .... 120
- Figura 50 – Testes de adsorção para determinação do tempo de equilíbrio para (a) SMX e (b) AcSMX em pH: (★) 4,00±0,2, (■) 7,00±0,2 e (●) 9,00±0,2. [TiO<sub>2</sub>]≈1,00 mg.cm<sup>-2</sup>; [contaminante] = 6,00 mg.L<sup>-1</sup>; T=25°C ±2; v<sub>ar</sub> = 0,40 mL.s<sup>-1</sup> ±0,05. .... 122
- Figura 51 – Fotólise do SMX com lâmpada (a) germicida e (b) actínica em pH: (★) 4,00±0,2; (■) 7,00±0,2; e (●) 9,00±0,2. [SMX]=6,00 mg.L<sup>-1</sup>; P<sub>lâmp</sub>=15 W; T=25°C ±2; v<sub>ar</sub> = 0,40 mL.s<sup>-1</sup> ±0,05..... 123
- Figura 52 – Fotólise do AcSMX com lâmpada (a) germicida e (b) actínica em função do pH: (★) 4,00±0,2; (■) 7,00±0,2; e (●) 9,00±0,2. [AcSMX]=6,00 mg.L<sup>-1</sup>; P<sub>lâmp</sub>=15 W; T=25°C ±2; v<sub>ar</sub> = 0,40 mL s<sup>-1</sup> ±0,05. .... 123

- Figura 53** – Fotocatálise SMX variando o pH em: (★)  $4,00 \pm 0,2$ ; (■)  $7,00 \pm 0,2$ ; e (●)  $9,00 \pm 0,2$ .  $V=50,00$  mL;  $[\text{TiO}_2] \approx 1,00$  mg.cm<sup>-2</sup>;  $[\text{SMX}] = 6,00$  mg.L<sup>-1</sup>;  $P_{\text{lamp}} = 15$  W;  $T = 25^\circ\text{C} \pm 2$ ;  $v_{\text{ar}} = 0,40$  mL.s<sup>-1</sup>  $\pm 0,05$ . ..... 124
- Figura 54** – Fotocatálise SMX variando o pH: (★)  $4,00 \pm 0,2$ ; (■)  $7,00 \pm 0,2$ ; e (●)  $9,00 \pm 0,2$ .  $V=50,00$  mL;  $[\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}] \approx 1,00$  mg.cm<sup>-2</sup>;  $[\text{SMX}] = 6,00$  mg.L<sup>-1</sup>;  $P_{\text{lamp}} = 15$  W;  $T = 25^\circ\text{C} \pm 2$ ;  $v_{\text{ar}} = 0,40$  mL s<sup>-1</sup>  $\pm 0,05$ . ..... 125
- Figura 55** – Fotocatálise SMX variando o pH: (★)  $4,00 \pm 0,2$ ; (■)  $7,00 \pm 0,2$ ; e (●)  $9,00 \pm 0,2$ .  $V = 50,00$  mL;  $[\text{TiO}_2/\text{ZnO-B}] \approx 1,00$  mg.cm<sup>-2</sup>;  $[\text{SMX}] = 6,00$  mg L<sup>-1</sup>;  $P_{\text{lamp}} = 15$  W;  $T = 25^\circ\text{C} \pm 2$ ;  $v_{\text{ar}} = 0,40$  mL s<sup>-1</sup>  $\pm 0,05$ . ..... 125
- Figura 56** – Fotocatálise para remoção do (a) SMX e (b) AcSMX utilizando lâmpada actínica (★) com catalisadores: (\*)TiO<sub>2</sub>; (+) TiO<sub>2</sub>/ZnO-A; (■) TiO<sub>2</sub>/ZnO-B.  $V = 50,00$  mL;  $[\text{catalisador}] \approx 1,00$  mg.cm<sup>-2</sup>;  $[\text{contaminante}] = 6,00$  mg.L<sup>-1</sup>;  $P_{\text{lamp}} = 15$  W;  $T = 25^\circ\text{C} \pm 2$ ;  $v_{\text{ar}} = 0,40$  mL.s<sup>-1</sup>  $\pm 0,05$ . ..... 129
- Figura 57** – Remoção do SMX e AcSMX na presença do catalisador TiO<sub>2</sub>/ZnO-A.  $V = 50,00$  mL;  $[\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}] \approx 1,00$  mg.cm<sup>-2</sup>;  $[\text{SMX}] = 6,00$  mg.L<sup>-1</sup>;  $P_{\text{lamp}} = 15$  W;  $T = 25^\circ\text{C} \pm 2$ ;  $v_{\text{ar}} = 0,40$  mL.s<sup>-1</sup>  $\pm 0,05$ . ..... 130
- Figura 58** – Cromatograma das reações fotocatalíticas (TiO<sub>2</sub>/ZnO-A) para os compostos: (a) AcSMX e (b) SMX; (\*)subproduto encontrado na remoção de AcSMX. .... 132
- Figura 59** – Curva dose-resposta para avaliação da toxicidade frente à *Artemia salina* para: (a) SMX e efluente tratado; (b) AcSMX e efluente tratado. .... 135
- Figura 60** – Cromatograma dos compostos: sulfametoxazol (SMX) e N<sup>4</sup>-acetilsulfametoxazol (AcSMX). .... 162
- Figura 61** – Curva analítica para o padrão de sulfametoxazol (SMX). .... 163
- Figura 62** – Curva analítica para o padrão de N<sup>4</sup>-acetilsulfametoxazol (AcSMX). .. 163

## LISTA DE TABELAS E QUADROS

<b>Quadro 1 – Concentrações médias do antibiótico SMX presente em ambientes aquáticos. ....</b>	<b>38</b>
<b>Quadro 2 – Efeitos agudos e subcrônicos do sulfametoxazol em diferentes organismos da cadeia trófica e tempos de exposição.....</b>	<b>40</b>
<b>Quadro 3 – Degradação fotocatalítica de fármacos pelo TiO<sub>2</sub> e ZnO. ....</b>	<b>42</b>
<b>Quadro 4 – Nome, número CAS, fórmula e estrutura química, pK<sub>a</sub> e log K<sub>ow</sub> dos compostos que serão estudados .....</b>	<b>71</b>
<b>Quadro 5 – Condições utilizadas nos experimentos para avaliação da atividade fotocatalítica .....</b>	<b>74</b>
<b>Tabela 1 – Massa de catalisador TiO<sub>2</sub> imobilizado no suporte de vidro .....</b>	<b>79</b>
<b>Tabela 2 – Valores de tamanho médio de cristalito para os materiais sintetizados ....</b>	<b>83</b>
<b>Tabela 3 – Resultados da análise XPS relativo à porcentagem dos elementos Ti, Zn, O, C nos catalisadores .....</b>	<b>95</b>
<b>Tabela 4 – Propriedades eletrônicas dos catalisadores .....</b>	<b>101</b>
<b>Tabela 5 – Valores de N<sub>D</sub> e V<sub>FB</sub> estimados a partir da equação de Mott-Schottky (MS).....</b>	<b>110</b>
<b>Tabela 6 – Energias de band gap, níveis energias calculados para a posição da banda de condução e banda de valência dos catalisadores.....</b>	<b>112</b>
<b>Tabela 7 – Ponto de carga zero dos catalisadores imobilizados .....</b>	<b>117</b>
<b>Tabela 8 – Cinética da reação de pseudo-primeira ordem com lâmpada actínica (UV-vis) .....</b>	<b>129</b>
<b>Tabela 9 – Taxa de germinação e comprimento das raízes de alface (<i>L. sativa</i>).....</b>	<b>133</b>
<b>Tabela 10 – Porcentagem de <i>Artemia salina</i> viva ao final da exposição a diferentes diluições do efluente inicial e tratado por processo fotolítico e fotocatalítico das soluções de antibiótico (SMX) e metabólito (AcSMX).....</b>	<b>135</b>
<b>Tabela 11 – Equações do ajuste linear da curva analítica obtida por cromatografia. ....</b>	<b>162</b>

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	III
<b>RESUMO</b> .....	V
<b>ABSTRACT</b> .....	VII
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	IX
<b>LISTA DE TABELAS E QUADROS</b> .....	XIII
<b>SUMÁRIO</b> .....	XIV
<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1. Organização da tese.....	4
<b>CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	5
2.1. Fotocatálise heterogênea: princípio, modelo de bandas e processo de transferência eletrônica.....	5
2.2. Mecanismo de reação do processo fotocatalítico .....	9
2.3. Parâmetros que afetam o processo fotocatalítico .....	13
2.3.1. Radiação .....	13
2.3.2. Intensidade de luz .....	14
2.3.3. Concentração do catalisador .....	15
2.3.4. Concentração inicial do contaminante .....	15
2.3.5. Efeito do pH .....	16
2.3.6. Efeito da temperatura .....	18
2.3.7. Agentes Oxidantes/Aceptores de elétrons.....	18
2.4. Cinética da reação fotocatalítica .....	20
2.5. Catalisador: o semicondutor .....	22
2.5.1. Dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> ).....	23
2.5.2. Óxido de zinco (ZnO) .....	25
2.5.3. TiO <sub>2</sub> /ZnO .....	27
2.5.4. Síntese de catalisadores .....	28
2.5.5. Imobilização do catalisador .....	29
a) Suporte .....	31
b) <i>Dip-coating</i> .....	33
<b>CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	34
3.1. Fármacos residuais em ambiente aquático .....	34
3.1.1. Sulfametoxazol (SMX) .....	36
3.1.2. Ecotoxicidade .....	39
3.2. Degradação fotocatalítica de Sulfametoxazol (SMX) e N <sup>4</sup> -acetilsulfametoxazol (AcSMX).....	41
3.3. Considerações da revisão bibliográfica .....	50
<b>CAPÍTULO 4 – OBJETIVO DA TESE</b> .....	51
4.1. Objetivos específicos.....	51
4.2. Justificativa .....	51
4.3. Contribuição da pesquisa.....	52



<b>CAPÍTULO 5 – METODOLOGIA .....</b>	<b>54</b>
<b>5.1. Preparação dos catalisadores .....</b>	<b>54</b>
5.1.1. Síntese ZnO .....	54
5.1.2. Solução de TiO <sub>2</sub> .....	55
5.1.3. Solução do nanocompósito TiO <sub>2</sub> /ZnO .....	55
<b>5.2. Imobilização do catalisador .....</b>	<b>56</b>
5.2.1. Suporte para o catalisador.....	57
5.2.2. Procedimento de deposição do catalisador.....	57
5.2.3. Eficiência da imobilização do catalisador .....	59
<b>5.3. Caracterização dos catalisadores .....</b>	<b>59</b>
5.3.1. Difração de Raios-X (DRX) .....	59
5.3.2. Espectroscopia Raman .....	60
5.3.3. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	61
5.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura com a Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS) .....	61
5.3.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	62
5.3.6. Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios X (XPS) .....	62
5.3.7. Espectroscopia Fotoacústica (PAS).....	62
5.3.8. Ponto de carga nula (pH <sub>PCZ</sub> ).....	64
5.3.9. Espectrometria de absorção atômica .....	64
<b>5.4. Caracterização fotoeletroquímica .....</b>	<b>65</b>
<b>5.5. Caracterização do módulo reacional .....</b>	<b>70</b>
<b>5.6. Fármaco e metabólito .....</b>	<b>70</b>
5.6.1. Preparo de soluções padrão .....	71
5.6.2. Análise Cromatográfica .....	72
<b>5.7. Testes fotocatalíticos .....</b>	<b>73</b>
5.7.1 Reator fotocatalítico .....	73
5.7.2. Reações de fotodegradação .....	74
<b>5.8. Testes preliminares.....</b>	<b>75</b>
<b>5.9. Cinética da degradação fotocatalítica.....</b>	<b>75</b>
<b>5.10 Ecotoxicidade .....</b>	<b>75</b>
5.10.1. Sementes de alface ( <i>Lactuca sativa</i> ).....	76
5.10.2. <i>Artemia salina</i> .....	77
<b>CAPÍTULO 6 – RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>79</b>
<b>6.1. Imobilização do catalisador .....</b>	<b>79</b>
<b>6.2 Caracterizações dos catalisadores.....</b>	<b>80</b>
6.2.1. Análise estrutural .....	80
6.2.2. Análise química.....	86
6.2.3. Análise morfológica e de composição química.....	90
6.2.4. Análise óptica .....	97
6.2.5. Propriedades semicondutoras e fotoeletroquímicas.....	101
6.2.6 Diagrama de bandas e mecanismo fotocatalítico.....	109
6.2.7. Carga superficial do catalisador .....	116
<b>6.3. Caracterização do módulo reacional .....</b>	<b>118</b>
<b>6.4. Testes fotocatalíticos.....</b>	<b>121</b>
6.4.1. Testes iniciais .....	121
6.4.2. Efeito do pH na remoção do SMX sob radiação UV-vis.....	124

6.4.3. Cinética da remoção do SMX e AcSMX sob radiação UV-vis .....	128
6.4.4. Remoção dos compostos em reação fotocatalítica de 12 h.....	130
6.4.5. Subprodutos formados .....	131
6.4.6. Ecotoxicidade .....	132
a) Fitotoxicidade - Sementes de alface ( <i>Lactuca sativa</i> ).....	133
b) Citotoxicidade - <i>Artemia salina</i> .....	134
<b>CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES.....</b>	<b>137</b>
<b>CAPÍTULO 8 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>139</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>140</b>
<b>APÊNDICE 1 – ANÁLISE CROMATOGRÁFICA.....</b>	<b>162</b>

## CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Os fármacos são substâncias químicas, prescritas na medicina para servir a um propósito terapêutico. Contudo, nos últimos anos, o aumento da produção e do consumo de fármacos tem provocado grande aporte desses compostos ao ambiente, tornando-se um novo problema ambiental.

A contaminação de ambientes aquáticos por poluentes de qualquer natureza desperta atenção devido à extrema importância da água. Os fármacos, que acabam tendo como destino o ambiente, são considerados microcontaminantes emergentes, designados de “fármacos residuais” (ARAÚJO et al., 2010).

O problema destes microcontaminantes está relacionado ao caráter de persistência e bioacumulação, mesmo quando detectados em concentrações da ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$  ou  $\text{ng L}^{-1}$ . Além disso, não se sabe ao certo quais são os efeitos tóxicos causados individualmente ou sinergicamente destes contaminantes (AQUINO; BRANDT; CHENICHARO, 2013).

Os antibióticos têm recebido atenção especial devido à sua ampla aplicação na medicina humana ou veterinária, mas principalmente pelo desenvolvimento de genes de resistência em bactérias patogênicas no meio ambiente (ZHANG et al., 2009; KÜMMERER, 2004). Resíduos de antibióticos podem ter efeitos quimioterápicos na biota de estações de tratamento de efluentes. A adaptabilidade da biota aos fármacos é preocupante devido ao risco de desenvolvimento de superbactérias, com microrganismos muito resistentes à ação desses antibióticos. Deste modo, o problema ultrapassa a questão ambiental, tornando-se num problema de saúde pública.

Uma grande quantidade destes compostos é consumida anualmente e, após a administração do medicamento os princípios ativos são absorvidos e parcialmente metabolizados; uma parte significativa desses fármacos é excretada na forma não metabolizada ou como metabólitos ativos através da urina e fezes (TERNES et al., 2004; SHARMA, 2008). Subsequentemente, juntamente com outros constituintes orgânicos e inorgânicos seguem para as estações de tratamento de esgoto (ETEs) por meio de efluentes.

Entretanto, tem sido demonstrado, que os tratamentos convencionais a que esses efluentes são submetidos, não são tão eficientes para de degradá-los ou eliminá-los completamente, pois a presença destas substâncias vem sendo constantemente relatada em diversas matrizes ambientais, como em esgoto e águas naturais (HERNANDO et al.,

2006), o que representa um alerta para a necessidade de se desenvolver tecnologia de tratamento adequada.

Uma alternativa para o tratamento de efluentes contendo fármacos seria o emprego de Processos Oxidativos Avançados (POAs). O interesse nestes processos se deve ao fato de possuírem natureza não seletiva com relação ao composto contaminante, tratando uma grande variedade de compostos químicos, recalcitrantes ou não.

Dentre os POAs destaca-se a fotocatalise heterogênea. A degradação fotocatalítica promove a mineralização da matéria orgânica, isto é, o composto não é apenas transferido de fase, mas destruído e transformado em  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , ânions inorgânicos e compostos intermediários biodegradáveis (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). O processo catalisado por um semicondutor irradiado se baseia na formação de espécies com alto poder oxidante, tais como os radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), hidroperoxila ( $\bullet\text{HO}_2^-$ ) e superóxido ( $\bullet\text{O}_2^-$ ), capazes de promover a degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos (LOPES et al., 2015).

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é o semicondutor mais utilizado em processos de fotocatalise heterogênea (MOURÃO et al., 2009). Contudo, estudos têm sido desenvolvidos com grande interesse em se investigar materiais alternativos ao uso do  $\text{TiO}_2$ . O óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) apresenta características físicas e químicas que permitem sua utilização em processos fotocatalíticos e, por este motivo, tem sido estudado como semicondutor alternativo ao  $\text{TiO}_2$  (HERNÁNDEZ-RAMÍREZ; MEDINA-RAMÍREZ, 2015).

No entanto, alguns fatores limitam o uso destes fotocatalisadores, como o fato de serem geralmente ativados com luz na região UV do espectro eletromagnético (SOARES et al., 2011) e a recombinação elétron/lacuna, a qual é um dos fatores limitantes da velocidade de reações fotocatalíticas, o que reduz a eficiência quântica.

Dentre os métodos utilizados para melhoria da eficiência de catalisadores, diminuindo a recombinação das cargas fotogeradas, aumentar a faixa de absorção de luz, está o acoplamento entre semicondutores, dopagem com metais ou não metais, sensibilização de corantes entre outros. Os óxidos de metais são destacados nesses estudos, pois eles possuem uma excelente combinação de atividade fotoquímica, térmica e estabilidade mecânica (ANSARI et al., 2014).

O acoplamento de dois semicondutores pode produzir uma heterojunção na interface, resultando em uma banda de compensação de carga que promove a separação de cargas mais eficiente na interface (HENDERSON, 2011). Além de mudar a absorção de luz para a região do visível e/ou para diminuir o tempo da recombinação elétron/lacuna (DI PAOLA et al., 2012).

Muitos trabalhos na literatura avaliaram o efeito da heterojunção entre  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  ou o efeito da porcentagem adicionada de um dos óxidos na heteroestrutura. Entretanto, poucos estudos foram realizados sobre a síntese e a caracterização de heteroestruturas com o propósito de investigar as propriedades semicondutoras e eletrônicas resultantes da possível sinergia obtida a partir da interação entre dois óxidos. Com base nestas relações, é possível identificar quais propriedades limitam o desempenho do processo e racionalmente melhorar ou projetar um novo material ou sistema.

Um dos principais interesses e vantagens da catálise heterogênea frente à homogênea é a possibilidade de separação do catalisador ao final do processo catalítico. Entretanto, materiais na forma de pó, dispersos em solução, apesar de apresentarem melhores resultados no desempenho fotocatalítico, podem formar suspensões coloidais que apresentam uma alta estabilidade em meio aquoso, o que resulta em uma difícil separação ao final do processo (MOURÃO et al., 2010). Dessa forma, estratégias de imobilização dos semicondutores, em suporte estável tornam-se importantes devido à facilidade de recuperação do material após o processo.

Apesar de a fotocatalise heterogênea remover várias classes de contaminantes, pode haver formação de subprodutos pela oxidação parcial, os quais podem ser menos reativos e mais tóxicos do que o composto original (MUGGLI et al., 1998). É necessário provar que não apenas os poluentes originais são reduzidos a um nível aceitável, mas também que os intermediários ou subprodutos são suficientemente inócuos (CHUN; YIZHONG, 1999).

A aplicação de testes de toxicidade fornece informações sobre a potencialidade de uma substância química apresentar ou não efeitos tóxicos, o tipo do efeito e seu grau de toxicidade (DEZOTTI, 2008). Assim, como uma alternativa à complementação da caracterização física e química, recomenda-se a avaliação toxicológica.

As informações de toxicidade e monitoramento dos subprodutos formados são de grande importância para garantir a efetividade e segurança da aplicação do processo

fotocatalítico para o tratamento de efluentes líquidos (SILVA; COLLINS, 2011; AQUINO; BRANDT; CHENICHARO, 2013).

No presente trabalho o desenvolvimento de uma nova metodologia de síntese para os catalisadores nanoestruturados  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , variando o precursor de ZnO foi estudada e avaliada quanto ao efeito da sinergia dos óxidos. A imobilização do catalisador foi realizada via técnica *dip-coating* em lâmina de vidro. A atividade fotocatalítica foi avaliada frente à remoção do antibiótico sulfametoxazol e do metabólito  $n^4$ -acetilsulfametozazol. A ecotoxicidade do efluente após processo fotocatalítico foi avaliada frente a testes de fitotoxicidade (*Lactuca sativa*) e citotoxicidade (*Artemia salina*).

### 1.1. Organização da tese

O presente trabalho está organizado em sete capítulos, além da introdução. Inicialmente, no capítulo 2, é apresentada a fundamentação teórica sobre a fotocatalise heterogênea, abordando o processo fotocatalítico, as reações envolvidas, os parâmetros que afetam o processo e os semicondutores, assim como a imobilização do catalisador.

Uma revisão bibliográfica a respeito da presença de fármacos residuais no ambiente, com foco em antibióticos e uma breve revisão a respeito da ecotoxicidade deste fármaco é apresentada no capítulo 3.

No capítulo 4, são identificados o objetivo do estudo da tese de doutorado e os objetivos específicos para o desenvolvimento da pesquisa, justificando a importância do trabalho, juntamente com as contrinuições alcançadas.

O capítulo 5 traz uma descrição da metodologia utilizada, apresentando o método de preparação e imobilização dos catalisadores, a caracterização, a unidade reacional e a metodologia de avaliação dos resultados obtidos referente à remoção do SMX e AcSMX, na qual foram avaliadas a eficiência do processo e o grau de toxicidade no efluente gerado.

O capítulo 6 apresenta os resultados da imobilização e caracterização dos catalisadores, além da aplicação na remoção dos contaminantes. A análise dos resultados de ecotoxicidade está dividida em duas seções, as quais contêm: efeitos à fauna (*Artemia salina*); e os efeitos à flora (*Lactuca sativa*). Por fim, no capítulo 7, são apresentadas as conclusões e considerações finais sobre o estudo e sugestões para trabalhos futuros.

## CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1. Fotocatálise heterogênea: princípio, modelo de bandas e processo de transferência eletrônica

A fotocatalise heterogênea é um processo que envolve um conjunto de fotoreações mediadas por um catalisador ativado pela absorção de luz (KISCH, 1989) solar ou artificial (UV ou visível). O catalisador está presente como um sólido e as interações ocorrem na interface sólido-fluido (BYRNE et al., 2015).

O processo convencional baseia-se no uso de materiais semicondutores, particularmente atrativos pela capacidade de absorver luz e gerar cargas elétricas que trafegam pelo material sob excitações de formas diversas (óptica, térmica e elétrica) (BAI et al., 2015).

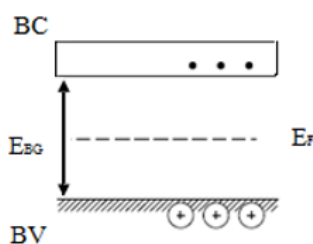
As propriedades de um semicondutor podem ser discutidas considerando o modelo de bandas, uma extensão da Teoria dos Orbitais Moleculares (ZIMAN et al., 1972; ATKINS e JONES, 2012). Neste caso, considerando o semicondutor como uma enorme molécula, ‘infinitos’ orbitais atômicos se superpõem, formando um enorme número de orbitais moleculares com energias tão próximas entre si que formam bandas de energia quase contínuas.

A estrutura eletrônica de um semicondutor é caracterizada por uma banda de valência (BV), uma banda de condução (BC), a *band gap* ( $E_{BG}$ ) e o nível de Fermi ( $E_F$ ) (SZE, 2001). BV é formada por orbitais moleculares de maior energia ocupados por elétrons (*HOMO*, *Highest Occupied Molecular Orbital*), enquanto que BC é a banda de orbitais disponíveis de menor energia (*LUMO*, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Como os orbitais vizinhos têm energias muito próximas, eles precisam de pequena energia adicional para excitar um elétron do orbital *HOMO* para o orbital vazio localizado logo acima, *LUMO* (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2001). São ditos orbitais moleculares de fronteira, localizados nas bordas da banda fundamental, onde as reações químicas efetivamente ocorrem.

Existe uma separação entre as bordas de ambas as bandas, um intervalo de banda proibida para o elétron a *band gap* ( $E_{BG}$ ). O nível de Fermi ( $E_F$ ) é o nível mais energético ocupado em um sistema quântico fermiônico à temperatura de zero absoluto

(HERNÁNDEZ-RAMÍREZ; MEDINA- RAMÍREZ, 2015). Marca a divisão entre os níveis de energia ocupados e vazios; do ponto de vista estatístico, é definido como a energia na qual a probabilidade de o nível ser ocupado por um elétron é 50% (SZE, 2001). O conceito de energia de Fermi é extremamente importante para compreensão das propriedades elétricas de sólidos, pois do ponto de vista termodinâmico, está relacionado ao potencial eletroquímico de um elétron em um semicondutor. Para os semicondutores, o nível de Fermi reside na região da banda proibida e está relacionado com a concentração dos portadores de cargas (FINKLEA, 1988).

A estrutura da banda é muito importante para um catalisador baseado em semicondutores, pois determina as propriedades elétricas e de absorção de luz, bem como a capacidade redox do semicondutor. A Figura 1 representa o modelo de bandas para o semicondutor, em uma estrutura energética não excitada, com bandas planas de energia.



**Figura 1 – Representação das bandas de energia para o semicondutor, sem excitação óptica (bandas planas). BC: banda de condução; BV: banda de valência;  $E_{BG}$ : energia de band gap;  $E_F$ : nível de Fermi. Fonte: Adaptado de Linsebigler et al. (1995) e Herrmann (2010a).**

A presença de uma banda de energia essencialmente preenchida, separada de uma banda quase vazia, conduz a uma fotossensibilidade nos semicondutores. Dessa forma, o semicondutor somente pode ser ativado ao absorver fótons com energia ( $h\nu$ ) igual ou maior do que a sua energia de *band gap* ( $E_{BG}$ ) característica.

Durante a fotoativação, acontece uma transição eletrônica entre as bandas energéticas a qual resulta na excitação do elétron ( $e^-$ ) na BV para BC (LINSEBIGLER et al., 1995; HERRMANN, 1999). Para cada fóton absorvido, apenas um  $e^-$  é promovido para BC. O excesso de energia do fóton, relativa à  $E_{BG}$ , é transformado em calor pela interação com fônons (vibração atômica da estrutura cristalina do composto) e defeitos da rede cristalina (BUBE, 1960).



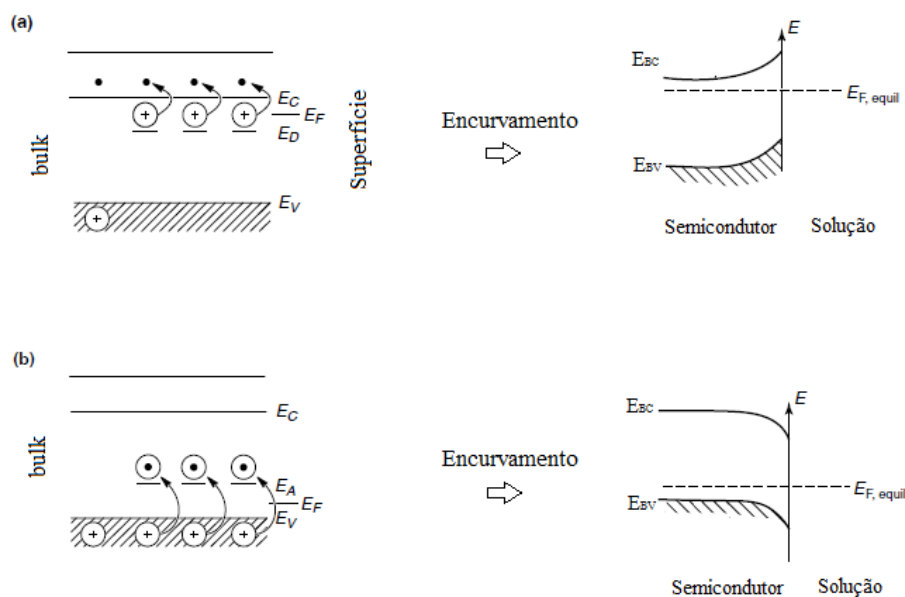
Um campo elétrico interno é formado no semicondutor devido à redistribuição de cargas no material sob foto-excitação (BAI et al., 2015). A ação de um campo elétrico cria uma velocidade de deriva que se sobrepõe à velocidade térmica (HU, 2010), suficiente para separar cargas elétricas que se atraem (KROEMER, 2001; SZE, 2001). Como consequência do movimento do  $e^-$ , mais níveis de energia na BV estão desocupados, criando lacunas de carga elétrica positiva ( $h^+$ ) tratada como uma partícula (SWART, 2008).

Além disso, diversos processos ocorrem na interface semicondutor-solução, causando mudanças nas propriedades eletrônicas do semicondutor próximo à superfície (BAI et al, 2015). Isso acontece porque cada fase apresenta um potencial eletroquímico diferente e para que o equilíbrio termodinâmico seja atingido é necessário que ocorra a transferência de cargas do interior do semicondutor até a superfície, na interface com a solução, até que o potencial eletroquímico de ambos seja equivalente. Esta região de redistribuição de cargas espaciais é conhecida como camada de depleção (TAN et al., 1994). Depois de alcançar o equilíbrio, um gradiente de potencial e um campo elétrico estarão presentes em ambas as fases. Esse processo gera o encurvamento das bandas (MÖNCH, 2001) e um deslocamento do  $E_F$  (RAJESHWAR, 2003).

Modificações na superfície (ex. dopagem, espécies intersticiais etc) podem alterar a estrutura eletrônica da banda, pois alteram o número de portadores de carga, criando estados superficiais localizados na *band gap* os quais atuam como aceptores (tipo p) ou doadores (tipo n) de elétrons (SEKER et al., 2000). Defeitos na rede cristalina, como vacâncias de oxigênio em óxidos também podem produzir semicondutores do tipo p ou n (MAYRINCK et al., 2014; SCHMAL, 2011).

A Figura 2 apresenta a estrutura energética de semicondutores foto-excitados com encurvamento das bandas pelo deslocamento das cargas, onde as posições dos níveis de Fermi estão identificadas.

Para um semicondutor do tipo-n, sob excitação luminosa, o nível de Fermi se desloca próximo à banda de condução (FINKLEA, 1988) e o acúmulo de elétrons na superfície do semicondutor conduz a um encurvamento da borda da banda para cima (denominado *band bending*) (BAI et al., 2015) (Figura 2a); enquanto que  $E_F$  se desloca próximo a banda de valência para semicondutores do tipo p (FINKLEA, 1988) e o excesso de lacunas na superfície causam o encurvamento da borda da banda para baixo (BAI et al., 2015).



**Figura 2 – Diagrama do nível de energia para semicondutor: (a) tipo-n e (b) tipo-p.  $E_C$  e  $E_V$  representam as energias mínima e máxima das bandas de condução e valência, respectivamente.  $E_A$  e  $E_D$  os níveis de energia relativos às espécies aceptoras e doadoras.**

O transporte das cargas foto geradas ( $e^-/h^+$ ) em um semicondutor é feito por lacunas no topo da borda de absorção da BV (máximo da banda de valência,  $E_V$ ) e elétrons livres na borda inferior de absorção da BC (mínimo da banda de condução,  $E_C$ ), ambas com um determinado número de portadores de carga ( $e^-$  ou  $h^+$ ) (Figura 2).

A natureza da transição eletrônica que o  $e^-$  sofre ao passar da BV para BC pode ser revelada pela dependência do coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) com a energia do fóton (SWART, 2008). Conforme apresentado na Figura 1, a energia do *band gap* é constante e característica, controlando a absorção de luz pelo material semicondutor. A intensidade da absorção de fótons para um dado semicondutor depende do seu coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) e as transições eletrônicas podem ser diretas ou indiretas (KITTEL, 2006).

O que distingue um tipo de transição da outra é o fato de que o processo de transição eletrônica indireta envolve fótons e fônons, pois neste caso, o mínimo da BC e máximo da BV não estão alinhados e estão associados a valores diferentes do momento ( $k$ ) do cristal (KITTEL, 2006, SZE, 2001). Isto quer dizer que a transição de um elétron ocorre com a emissão e absorção simultânea de um fônon, para conservar o *momentum* do cristal (SWART, 2008). Nas transições eletrônicas diretas as bordas da BV e BC estão alinhadas e apenas a absorção de fótons com energia  $h\nu \geq E_{BG}$  é suficiente para promover a excitação de

elétrons da BV para a BC, estando associadas ao mesmo momento ( $k$ ) do cristal (KITTEL, 2006; SWART, 2008).

Depois da fotoexcitação, os elétrons e as lacunas se separam e migram para a superfície, formando sítios redutores e oxidantes reagindo com espécies adsorvidas na superfície (LINSEBIGLER et al., 1995). No entanto, ainda pode acontecer a recombinação dos portadores de carga no interior do semicondutor em níveis da superfície ou internamente com defeitos do cristal, em níveis profundos de energia que agem como armadilhas aprisionando elétrons e lacunas (HU, 2010; LINSEBIGLER et al., 1995).

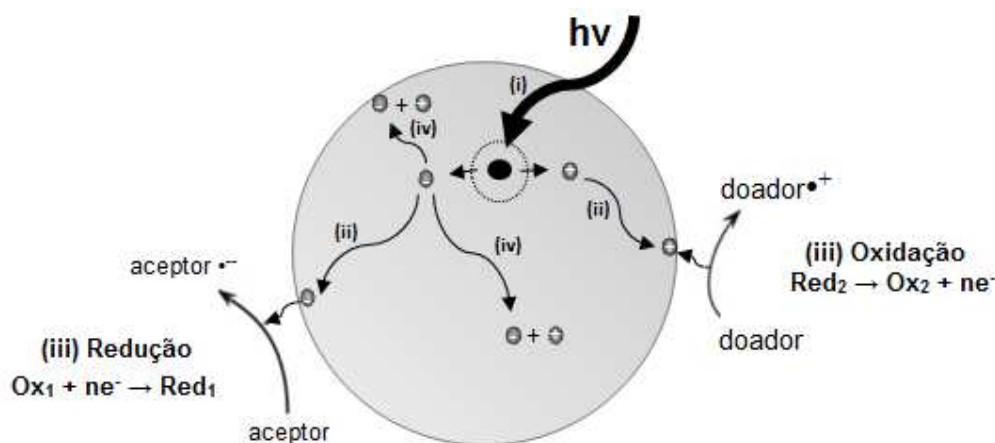
Qualquer que seja o mecanismo de criação do par elétron-lacuna, o processo não é estático, é dinâmico. Elétrons vão para a BC, deixando lacunas na BV, com certa taxa ( $g$ ), que representa o número de pares gerados por unidade de volume e por unidade de tempo. Simultaneamente, elétrons recombinam com lacunas a uma taxa de recombinação ( $r$ ) (REZENDE, 2004; HU, 2010), desfazendo o par elétron-lacuna e a energia inerente a este estado, deixando de promover as reações que resultam no processo de oxirredução. Estas cargas são altamente instáveis, sua recombinação pode ocorrer rapidamente, na ordem de nanosegundos (HU, 2010).

No regime estacionário, o número de pares é constante (HU, 2010). Dessa forma, para cada mecanismo de geração e recombinação de pares, as taxas de criação e recombinação são proporcionais ( $r = g$ ).

A eficiência do processo fotocatalítico dependerá da competição entre a velocidade de transferência das cargas na superfície do semicondutor e a velocidade de recombinação destas cargas (LINSEBIGLER et al., 1995; HERRMANN, 1999). Sendo assim, aumentar o tempo de vida ( $\tau$ ) dos portadores de carga é fundamental para um processo de fotodegradação mais eficiente.

## **2.2. Mecanismo de reação do processo fotocatalítico**

Geralmente na reação fotocatalítica, as etapas de ativação, adsorção e recombinação são aceitas como etapas iniciais do processo (ZIOLLI e JARDIM, 1998; HERRMANN, 2010a). A Figura 3 ilustra de maneira geral as etapas básicas do mecanismo fotocatalítico em um semicondutor.



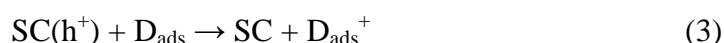
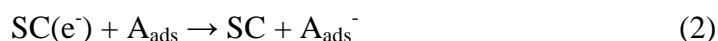
**Figura 3 – Mecanismo básico de um processo fotocatalítico a partir do volume de um semicondutor para superfície. (i) absorção de fótons e geração dos portadores de carga ( $e^-/h^+$ ); (ii) separação de cargas e difusão até a superfície do catalisador; (iii) reações de oxiredução nos sítios ativos, e (iv) recombinação das cargas no volume e na superfície do semicondutor. Fonte: adaptado de Serp e Machado (2015) e Linsebigler et al. (1995).**

O mecanismo de oxidação fotocatalítica pode seguir duas rotas reacionais distintas: a fotocatalise direta, sobre a superfície do catalisador; ou a fotocatalise indireta, via radicais em solução (KISCH, 2015; CHEN et al., 1999; ZIOLLI e JARDIM, 1998).

Na reação de ativação, o semicondutor (SC) absorve radiação ( $h\nu$ ), surgindo o par de cargas fotogeradas ( $e^-/h^+$ ), conforme equação 1.



As cargas podem migrar para a superfície do catalisador e, reagir com moléculas doadoras (D) e aceptoras (A) de elétrons adsorvidos na superfície do semicondutor ou dentro da dupla camada elétrica, que envolve partículas carregadas, participando das reações de oxidação-redução na interface sólido-fluido (LINSEBIGLER et al., 1995; HERRMANN, 1999). As reações acima citadas estão representadas pelas equações 2 e 3.



Os elétrons excitados ( $e^-$ ) e as lacunas ( $h^+$ ) podem se recombinar e dissipar a energia absorvida na forma de calor, podendo ficar aprisionados em estados superficiais metaestáveis (equação 4) (HERRMANN, 1999).



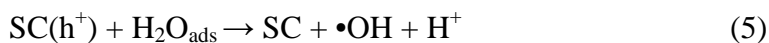
De acordo com Rothenberger et al. (1985), a energia armazenada é dissipada em poucos nanossegundos pela recombinação das cargas geradas. Caso contrário, a recombinação é evitada e reações redox posteriores podem ocorrer.

A capacidade de redução e oxidação dos  $e^-$  e  $h^+$  fotogeradas em um semiconductor é principalmente determinada pela posição da borda da BC ( $E_C$ ) e BV ( $E_V$ ) (BAI et al., 2015). As reações fotocatalíticas de redução e oxidação somente podem ocorrer se (SZE, 2001): a posição do nível de  $E_C$  for mais negativo do que potencial redox de  $H^+/H_2$  (0 V vs EPH); e  $E_V$  for mais positivo do que o potencial redox das reações  $O_2/H_2O$  (1,23 V vs EPH).

Para compreensão do processo é importante examinar o potencial redox das espécies envolvidas nas reações fotocatalíticas. As lacunas localizadas na BV mostram potenciais bastante positivos (+1,0 a +3,5 V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH), dependendo do semiconductor e do pH), isto significa, do ponto de vista termodinâmico, que praticamente qualquer composto pode ser oxidado quando exposto a esse potencial, que é suficientemente positivo para gerar radicais hidroxila ( $\bullet OH$ ) a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semiconductor, os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante (GRÄTZEL, 1989). No caso de elétrons na BC, o potencial redox está entre +0,5 a -1,5 V em relação ao EPH, sendo portanto, bons redutores do oxigênio molecular a superóxido, ou peróxido de hidrogênio.

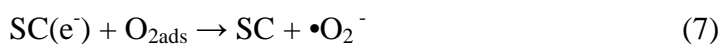
Dependendo do tipo de catalisador, das condições de oxidação, os radicais em solução podem desempenhar um papel importante nos mecanismos de reação fotocatalítica (GRÄTZEL, 1989; CHEN et al., 1999; LINSEBIGLER et al., 1995).

Uma vez que maioria das reações de fotodegradação utiliza, diretamente, o poder oxidante das lacunas (CHONG et al., 2010), moléculas de água ou íons hidróxido ( $OH^-$ ) adsorvidos na superfície do catalisador podem reagir com  $h^+$  e formar radicais  $\bullet OH$ , conforme mostram as equações 5 e 6.

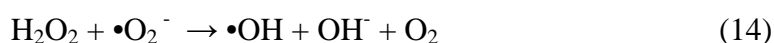
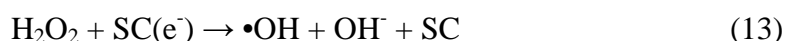
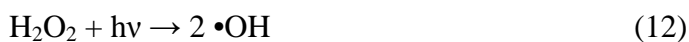


Como o elétron pode facilmente recombinar com  $h^+$  após a sua geração, a presença de uma espécie que possa ser reduzida pelos elétrons ( $e^-$ ) é vital para evitar a recombinação das cargas e para que as subseqüentes reações de fotodegradação possam ocorrer (CHONG et al., 2010).

É amplamente aceito que  $O_2$  desempenha um papel importante nestas reações. O oxigênio dissolvido funciona como receptor de elétrons na banda de condução e reage com  $e^-$  da BC para formar íons radicais  $\bullet O_2^-$  de acordo com a Equação 7. A presença do oxigênio impede a recombinação do par elétron-lacuna, enquanto permite a formação do radical  $\bullet O_2^-$  que pode ser protonado para formar o radical  $\bullet HO_2^-$  e subseqüentemente gerar peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) como mostram as equações 8 a 11 (CHONG et al., 2010; DONG et al., 2015).



$H_2O_2$  também atua como acceptor de elétrons e sua adição ao processo é mais vantajosa que o borbulhamento de oxigênio (aeração para aumentar a concentração de  $O_2$ ), porque além de evitar o arraste de compostos voláteis, ainda torna o processo mais eficiente pela geração de radicais hidroxila adicionais (MELO *et al.*, 2009). Os radicais  $\bullet OH$  podem ser gerados a partir da clivagem de  $H_2O_2$  por meio das seguintes reações, conforme Equações 12, 13 e 14 (KAAN *et al.*, 2012):



Por fim, o processo global de fotodegradação de um composto, utilizando-se semicondutores, quando ocorre a oxidação completa, pode ser representado pela Equação 15:



De acordo com Pera-titus et al. (2004), não foi possível estabelecer quais condições favorecem um ou outro caminho, mas sabe-se que uma grande concentração de moléculas contaminantes na superfície do catalisador favorece a degradação direta. A redução dos contaminantes por meio do ataque direto do  $e^-$  também é verificada, mas tem uma influência muito pequena no processo fotocatalítico geral (KONSTANTINOU e ALBANIS, 2004).

A fotocatalise é um processo de muitas variáveis, como a natureza dos contaminantes, o pH, a concentração de oxigênio no meio reacional e, ainda, a própria característica do fotocatalisador, justificando a dificuldade na determinação de qual mecanismo predomina nas reações fotocatalíticas (ZIOLLI e JARDIM, 1998).

Independente do semicondutor empregado, os parâmetros experimentais que regem o processo fotocatalítico são: radiação; concentração do catalisador e do contaminante; o pH do meio reacional; a temperatura de operação e a adição de agentes oxidantes. Estes parâmetros são brevemente discutidos abaixo.

## 2.3. Parâmetros que afetam o processo fotocatalítico

### 2.3.1. Radiação

No processo de degradação fotocatalítica, a excitação fotônica do catalisador aparece como uma etapa inicial nos sistemas fotocatalíticos (HERRMANN, 1999) e ocorre na presença de uma fonte de luz.

A luz transporta a energia necessária à ativação do catalisador sob a forma de radiação eletromagnética. O valor da energia de *band gap* ( $E_G$ ) do catalisador corresponde à energia que deve ser fornecida para que ocorra a fotoativação e em qual região do espectro eletromagnético ela se encontra (UV, visível, infravermelho (IR) etc.). Cabe ressaltar que quanto menor for o valor de  $E_G$  maior será o comprimento de onda necessário à ativação do catalisador.

As fontes de radiação mais comuns são lâmpadas de mercúrio de baixa, média e alta pressão, lâmpadas de xenônio e as lâmpadas fluorescentes (PERA-TITUS et al., 2004; LOPES e LOPES, 2010).

Atualmente, as lâmpadas de xenônio e fluorescentes são os tipos de fonte de luz mais utilizados (LOPES e LOPES, 2010). As lâmpadas de xenônio simulam bem o espectro de radiação solar se associadas com filtros para a radiação abaixo dos 300 nm e para a gama infravermelha. As principais desvantagens deste tipo lâmpada são o custo elevado e a temperatura que lhes está associada (BROWN et al., 2002 *apud* LOPES e LOPES, 2010).

As lâmpadas fluorescentes reproduzem adequadamente a radiação ultravioleta do espectro solar e devido ao seu custo reduzido, a gama de temperaturas associadas e uma área de influência relativamente grande, fazem com que este tipo de fonte de luz venha a ser cada vez mais utilizada (BROWN et al., 2002 *apud* LOPES e LOPES, 2010).

Como fonte natural de radiação o Sol fornece um fluxo de radiação UV próximo à superfície da terra de 20 a 30  $\text{W.m}^{-2}$  na região de 300 a 400 nm (MALATO et al., 2009), podendo ser a fonte de radiação necessária ao processo fotocatalítico, econômica e ambientalmente viável.

A maior parte dos trabalhos direcionados ao uso da energia solar como fonte de luz na fotocatalise apresenta-se como um método de tratamento alternativo ao uso da radiação artificial, a fim de minimizar custos do processo (PARDESHI e PATIL, 2009). No entanto, em áreas onde há menos disponibilidade de energia solar, tornam-se necessário estudar a aplicabilidade das fontes de radiação artificiais (NASUHOGLU et al., 2011).

### **2.3.2. Intensidade de luz**

As reações de degradação são claramente dependentes da intensidade luminosa (I) (WEI; WAN, 1991; CHONG et al., 2010).

Em reações com fraca iluminação, a formação do par elétron-lacuna é predominante e a recombinação pode ser desprezível. Entretanto, com o aumento na intensidade da luz, a separação do par elétron-lacuna passa a competir com a sua recombinação causando um menor efeito na velocidade da reação (REUTERGÅRDH e IANGPHASUK, 1997).



Neste caso, a reação fotocatalítica deixa de ser dependente da intensidade para depender somente da transferência de massa dentro da reação, na adsorção e dessorção dos constituintes (MALATO et al., 2009). Assim, a velocidade de reação é constante, mesmo com o aumento da intensidade de luz.

O efeito da intensidade de luz sobre a velocidade de degradação fotocatalítica deve ser determinado para assegurar a aplicação bem-sucedida do sistema fotocatalítico (AHMED et al., 2011).

### **2.3.3. Concentração do catalisador**

A velocidade da reação de fotodegradação do contaminante aumenta com o aumento da concentração de catalisador, até um valor limite, um ponto ótimo, que corresponde à completa absorção dos fótons potencialmente absorvíveis (MALATO et al., 2009).

A máxima quantidade de catalisador em que as partículas são totalmente iluminadas dependerá da geometria do reator, da fonte de radiação (comprimento de onda e potência), da concentração inicial do contaminante e das condições de trabalho do reator (TARIQ et al., 2006; MALATO et al., 2009).

Entretanto, ao atingir o ponto ótimo de concentração, a velocidade de reação diminui e, em algumas situações, torna-se independente da concentração do fotocatalisador. O uso de catalisador em excesso, acima do ponto ótimo, reduz a quantidade de fótons transferidos ao meio devido à opacidade oferecida por estas partículas. O excesso de partículas pode mascarar parte da superfície fotossensível e a turbidez impede a penetração de luz no reator, diminuindo progressivamente (embora haja o aumento do número de sítios ativos) a velocidade de degradação dos contaminantes (GOGATE e PANDIT, 2004; DEZOTTI, 2008; MALATO et al., 2009).

### **2.3.4. Concentração inicial do contaminante**

A aplicação bem-sucedida do sistema fotocatalítico heterogêneo requer a investigação da dependência da velocidade de degradação fotocatalítica com a

concentração do contaminante e, estudar esta relação é importante tanto do ponto de vista cinético como de aplicação do processo (HAQUE et al., 2012).

Na fotocatalise heterogênea, a velocidade da reação varia com a concentração inicial do contaminante e segue o comportamento de saturação. Inicialmente, o aumento da taxa de degradação ocorre na medida em que aumenta a concentração inicial do contaminante; entretanto, após atingir determinado valor crítico, a taxa de degradação não é alterada por mudanças na concentração do mesmo, torna-se independente da concentração inicial (OLLIS et al., 1991).

Freudenhammer et al. (1997) sugerem que, para elevadas concentrações iniciais do contaminante, a diminuição da velocidade de degradação deve-se à competição do contaminante e/ou dos subprodutos de oxidação, pela superfície ativa do fotocatalisador irradiado, diminuindo a sua atividade.

Outro fator que pode influenciar é a possibilidade do poluente ser capaz de absorver a radiação no mesmo comprimento de onda da fonte luminosa, reduzindo a velocidade de degradação fotocatalítica e, ainda, a possibilidade de adsorção destes poluentes na superfície do fotocatalisador, diminuindo a adsorção dos íons hidróxidos ( $\text{OH}_{(\text{ads})}^-$ ) que irão formar os radicais hidroxil no meio reacional (TARIQ et al., 2006).

### **2.3.5. Efeito do pH**

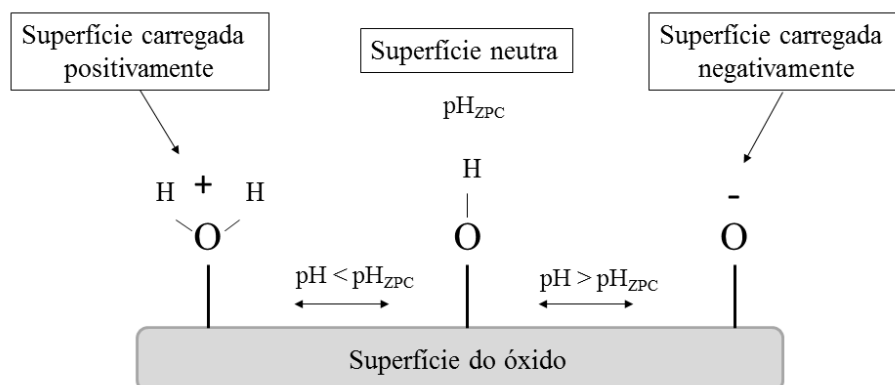
O pH do meio tem um efeito complexo sobre a interação eletrostática entre a superfície do catalisador, o contaminante, moléculas e radicais formados durante a oxidação fotocatalítica (AHMED et al., 2011).

As propriedades superficiais do catalisador, incluindo a carga das partículas, o tamanho dos agregados que são formados na superfície do catalisador e, a posição das bandas de valência e condução, são significativamente afetadas pelo pH, o que torna esta variável crucial para o processo (MILLS et al., 1993).

Como a reação fotocatalítica é um fenômeno de superfície (ZIOLLI e JARDIM, 1998), torna-se mais relevante utilizar a química de superfície para explicar o efeito do pH (SARKAR et al., 2014a), segundo o conceito de ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) (PAZ, 2006).

A carga elétrica de uma superfície sólida em solução é determinada pelo seu  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ . De acordo com Chong et al. (2010), muitos estudos têm utilizado o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  para estudar o

efeito do pH sobre o desempenho da oxidação fotocatalítica. A Figura 4 ilustra de maneira esquematizada o efeito do pH sobre o estado de ionização da superfície do fotocatalisador.



**Figura 4-** Efeito do pH sob o estado de ionização da superfície do fotocatalisador. Fonte: Adaptado de Zha (2007).

Para o caso em que o pH da solução é maior que  $pH_{PCZ}$ , a superfície do catalisador torna-se negativamente carregada e repele os compostos aniônicos em água, adsorvendo preferencialmente cátions. Se o pH da solução é igual ao  $pH_{PCZ}$ , a superfície estará balanceada e não haverá capacidade de troca (CHONG et al., 2010). No  $pH_{PCZ}$  a carga de superfície do catalisador é nula ou neutra. Já quando o pH da solução é menor que  $pH_{PCZ}$ , a superfície do catalisador torna-se positivamente carregada.

Além de afetar a adsorção de moléculas na superfície do catalisador, pH da solução reagente afeta significativamente o potencial de oxirredução do óxido. No caso do dióxido de titânio, foi observado por Najafabadi e Taghipour (2014), que o aumento do pH da solução desloca o potencial da banda de condução da titânia para valores mais negativos, favorecendo a reação de redução.

A estrutura química das substâncias e, conseqüentemente, o comportamento dos contaminantes na degradação fotocatalítica, também é afetado pelo pH da solução (AHMED et al., 2011). Dessa maneira, o pH afeta não apenas a superfície do catalisador, mas também a dissociação do contaminante (PAZ, 2006).

Como o caráter químico do contaminante também afeta o comportamento da reação fotocatalítica, isto pode ser explicado a partir da constante logarítmica de dissociação ácida ( $pK_a$ ) do contaminante (SARKAR et al., 2014a).

Em uma solução com pH abaixo do valor do  $pK_a$  do contaminante, o composto existe na forma catiônica. Acima desse valor de  $pK_a$ , o composto pode apresentar-se na forma aniônica (AHMED et al., 2011).

Em certos casos, a fotodegradação de moléculas neutras leva à formação de espécies carregadas. Se isso acontecer, o pH irá afetar principalmente a degradação dos intermediários. Nestes casos, pode-se observar um efeito do pH na taxa de mineralização, mas não sobre a fotodegradação dos reagentes neutros (PAZ, 2006).

### **2.3.6. Efeito da temperatura**

A mudança de temperatura não influencia significativamente a velocidade de reação fotocatalítica e este comportamento é típico de reações iniciadas pela absorção de fótons (GÁLVEZ et al., 2001).

Devido à atividade fotônica, os sistemas fotocatalíticos não necessitam de aquecimento. A energia de ativação real ( $E_t$ ) é nula, enquanto que a energia de ativação aparente ( $E_a$ ) é frequentemente muito pequena (poucos  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) na faixa de temperatura média de 20 a 80°C. A temperatura ótima de operação para um processo fotocatalítico está compreendida neste intervalo (HERRMANN, 1999).

### **2.3.7. Agentes Oxidantes/Aceptores de elétrons**

Na reação fotocatalítica, um problema prático encontrado com o uso do fotocatalisador é a recombinação das cargas fotogeradas ( $e^- / h^+$ ), o que diminuiu a eficiência de degradação dos poluentes por meio da dissipação de energia e da queda do rendimento quântico (TARIQ et al., 2006; MALATO et al., 1998). Uma forma de prevenir ou inibir esta recombinação é a adição de agentes oxidantes à reação (AHMED et al., 2011).

Para obter melhores resultados, os agentes oxidantes devem satisfazer os seguintes critérios: dissociar-se em subprodutos inofensivos à saúde humana e ao meio ambiente e levar à formação de radicais  $\bullet\text{OH}$  ou outros agentes oxidantes (MALATO et al., 1998).

A adição desses agentes no processo fotocatalítico melhora a eficiência do sistema, pois inibe a recombinação das cargas, aumenta a geração de radicais hidroxilas, gera mais

radicais oxidantes no meio reacional e aumenta a velocidade de degradação de compostos intermediários (AHMED et al., 2011; HAQUE et al., 2012).

Nos POAs são utilizados inúmeros oxidantes auxiliares, além do fotocatalisador e da fonte de luz. Segundo Ahmed et al. (2011), o oxigênio molecular ( $O_2$ ),  $H_2O_2$ , o bromato de potássio ( $KBrO_3$ ) e o persulfato de potássio ( $K_2S_2O_8$ ) são geralmente adicionados como aceptores de elétrons na fotodegradação. Outros oxidantes como os íons peroxidissulfato ( $S_2O_8^{2-}$ ) e prata ( $Ag^+$ ), têm sido usados com algum sucesso, mas em termos práticos, para a purificação de água, somente  $O_2$  e  $H_2O_2$  parecem ser uma escolha viável como oxidantes (DEZOTTI, 2008).

$O_2$  é o oxidante mais empregado, pois além de ser barato e não introduzir outros poluentes no sistema, não compete com o contaminante no processo de adsorção e desempenha um papel importante nas reações fotocatalíticas, pois participa da estequiometria da reação, não ocorrendo a fotomineralização sem a presença do mesmo (MILLS et al., 1993). Este agente oxidante age como receptor de elétrons gerando  $\bullet O_2^-$ , como foi visto anteriormente e, impede a recombinação de cargas na superfície do catalisador (NOGUEIRA et al., 1997). Em geral, o oxigênio é fornecido à reação por meio de aeração que, além de ser fonte econômica de oxigênio, também tem o papel de manter a mistura uniforme no reator (GOGATE e PANDT, 2004).

Além do oxigênio,  $H_2O_2$  é a escolha mais viável, em termos práticos, como oxidante auxiliar para aumentar a taxa de fotomineralização (MILLS et al., 1993). O uso de  $H_2O_2$  também apresenta algumas vantagens, tais como (LEGRINI et al., 1993): capacidade de oxidar diretamente alguns compostos; solubilidade em água; geração de dois radicais  $\bullet OH$  por molécula de  $H_2O_2$  fotolisada; estabilidade térmica; procedimentos de operação simples; possibilidade de estoque no local; inexistência de problemas de transferência de massa; e, na fotocatalise heterogênea é capaz de gerar radicais hidroxila tanto com as lacunas quanto com os elétrons.

Entretanto, a taxa de degradação do poluente é limitada pela taxa de formação dos radicais  $\bullet OH$ , dependendo da matéria orgânica presente e da quantidade de oxidante adicionado ao sistema. Além disso, tem sido investigado que  $H_2O_2$  atua como um receptor de radicais  $\bullet OH$  e, neste caso, se ele estiver em excesso, vai diminuir a eficiência da reação fotocatalítica (LEGRINI et al., 1993).

## 2.4. Cinética da reação fotocatalítica

O estudo cinético envolve a descrição experimental da variação das concentrações de reagentes e produtos com o tempo, dos mecanismos de reações químicas e da otimização dos parâmetros que favoreçam o processo.

Na tentativa de descrever quantitativamente o comportamento cinético durante o processo fotocatalítico, muitos pesquisadores encontraram uma boa correlação entre o modelo cinético de pseudo-primeira ordem com os resultados experimentais observados. Os modelos cinéticos possuem limitações e são originados a partir de condições iniciais baseadas em experimentos específicos e de suposições teóricas (OHTANI, 2010; SARKAR et al., 2014a).

A cinética do processo de fotocatalise heterogênea tem sido estudada por vários pesquisadores, com diferentes substâncias e, parece ser consenso geral que a degradação fotocatalítica de contaminantes se ajusta ao modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (KONSTANTINOU e ALBANIS, 2004; MALATO et al., 2009; OHTANI, 2010; SARKAR et al., 2014a).

O modelo cinético L-H descreve a cinética de degradação com ordem entre 0 e 1. Prevê a existência das etapas de adsorção da substância contaminante na superfície do catalisador, reação superficial e dessorção dos produtos, sendo a etapa de reação superficial a etapa elementar da reação (OHTANI, 2010; SARKAR et al., 2014a).

A equação proposta para o modelo L-H modela um mecanismo de reação em que coexistem dois parâmetros, um pré-equilíbrio de adsorção e uma reação superficial lenta. Matematicamente, ela pode ser expressa conforme equação 16 (SARKAR et al., 2014a):

$$-r_i = -\frac{dC_i}{dt} = \frac{k^n KC_i}{1 + KC_i} \quad (16)$$

em que,  $-r_i$  é a taxa de reação,  $k^n$  é velocidade específica da reação superficial,  $K$  é a constante de adsorção da substância na superfície do catalisador;  $C_i$  é a concentração da substância contaminante.

Para sistemas onde a substância contaminante encontra-se suficientemente diluída, o termo  $KC_i$  no denominador da Equação 16 é muito menor que o primeiro termo, de valor

igual a 1, podendo ser desprezado. Desta maneira, obtêm-se a Equação 17, neste caso, uma reação de pseudo-primeira ordem que, quando integrada gera a Equação 18.

$$-\frac{dC_i}{dt} = k''KC_i \quad (17)$$

$$\ln\left(\frac{C_{i0}}{C_i}\right) = k''Kt = k_{app}t \quad (18)$$

Rearranjando a Equação 18 na forma exponencial, tem-se a Equação 19:

$$C_i = C_{i0}e^{-k_{app}t} \quad (19)$$

Na Equação 18, as constantes de reação superficial ( $k''$ ) e de equilíbrio de adsorção ( $K$ ) são contidas em uma única constante,  $k_{app}$ , denominada de constante de velocidade aparente da reação de pseudo-primeira ordem ( $k_{app} = k''K$ ). A constante de velocidade aparente ( $k_{app}$ ) pode ser determinada pela inclinação da curva obtida pelo gráfico, plotando  $\ln(C_{i0}/C_i)$  em função do tempo de irradiação.

A reação de degradação pode também seguir uma cinética de ordem zero (GAYA e ABDULLAH, 2008), quando a velocidade da reação independe da concentração, caso onde a concentração do contaminante está suficientemente alta de modo que se pode desprezar a parcela 1 do denominador, face à parcela  $KC_i$ . Neste caso a Equação 16, pode ser matematicamente escrita como a equação 20:

$$-r = -\frac{dC_i}{dt} = k'' \quad (20)$$

Integrando, tem-se a equação 21:

$$C_i - C_{i0} = -k''t \quad (21)$$

Rearranjando a Equação 21 na forma normalizada, tem-se a equação 22:

$$\frac{C_i}{C_{i0}} = 1 - \frac{k''}{C_{i0}} t \quad (22)$$

O tempo de meia vida, ou seja, o tempo necessário para que a concentração do composto orgânico seja reduzida pela metade, para sistemas com cinética de pseudo-primeira ordem, é dado pela equação 23:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{app}} \quad (23)$$

A cinética de ordem zero fornece tempo de meia vida dada pela equação 24:

$$t_{1/2} = \frac{C_{0/2}}{k_{app}} \quad (24)$$

No estudo da cinética das reações, devem ser levados em consideração simultaneamente diferentes variáveis e parâmetros, tais como (GIMÉNEZ et al., 1997): as características do meio de reação (concentração dos reagentes, pH e a capacidade de absorção da solução); o catalisador (natureza do semicondutor e sua concentração); as condições fluidodinâmicas (vazão de alimentação); características do reator; e, o campo de radiação (radiação que chega ao fotorreator e os espectros de comprimento de onda).

Sarkar et al. (2014a) relatam diferentes modelos cinéticos que podem ser adotados durante a degradação fotocatalítica de fármacos em águas residuais sob irradiação UV, mas que dependeram da observação experimental.

A regressão linear é frequentemente usada para determinar o modelo cinético que melhor se adéqua aos dados experimentais obtidos (GRELUK e HUBUCKI, 2010), juntamente com análise do coeficiente de correlação ( $R^2$ ) (LIU et al., 2011).

## 2.5. Catalisador: o semicondutor

Na fotocatalise heterogênea, os catalisadores mássicos podem ser metais óxidos, óxidos mistos, zeólitas e materiais nanoestruturados (SCHMAL, 2011). Conforme



mencionado anteriormente, os sólidos semicondutores são empregados como catalisadores para a fotocatalise heterogênea devido a sua estrutura eletrônica.

Um semicondutor apropriado para a fotocatalise heterogênea deve possuir as seguintes características: elevada estabilidade química e fotoquímica; resistência à corrosão; elevada área superficial; distribuição uniforme de tamanho de partículas; eficiência na absorção de luz; atóxico e de baixo custo (GALVÉZ et al., 2001; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ e MEDINA-RAMÍREZ, 2015).

Há uma vasta gama de semicondutores sintetizados em laboratório, o que os torna uma das mais versáteis classes de materiais conhecidas pelo ser humano. Os semicondutores se apresentam em várias composições químicas e possuem uma grande variedade de estruturas cristalinas (MADELUNG, 2004).

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e o óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) são os óxidos metálicos mais utilizados como fotocatalisadores (HERNÁNDEZ-RAMÍREZ e MEDINA-RAMÍREZ, 2015) e são classificados como semicondutores do tipo n (STROPPA et al., 2008; MAYRINCK et al., 2014).

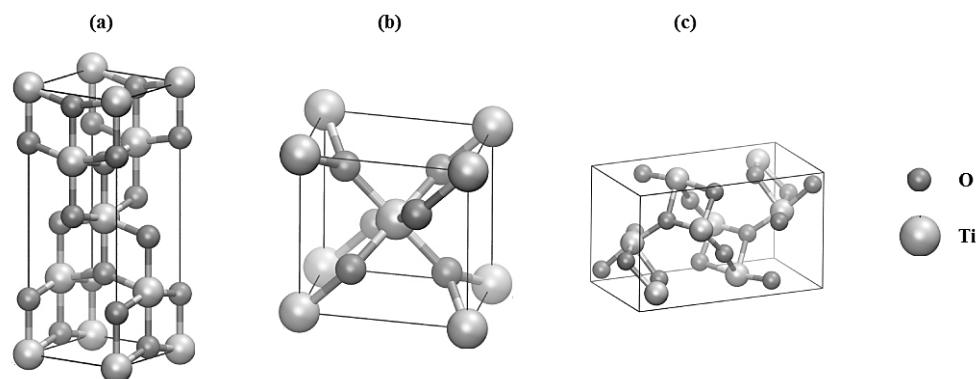
### 2.5.1. Dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ )

O  $\text{TiO}_2$  apresenta natureza não tóxica, insolubilidade em água, fotoestabilidade, estabilidade química em uma ampla faixa de pH, baixo custo e resistência à fotocorrosão (NOGUEIRA et al., 1998); além da possibilidade de imobilização sobre sólidos com alta atividade catalítica (HERNÁNDEZ-RAMÍREZ e MEDINA-RAMÍREZ, 2015).

Pode ser encontrado sob três formas alotrópicas: anatase (forma cristalina tetragonal), rutilo (forma cristalina tetragonal) e brookita (forma cristalina ortorrômbica), sendo as duas primeiras as mais comuns. A Figura 5 apresenta os três polimorfos do  $\text{TiO}_2$  e suas estruturas cristalinas.

A fase brookita ocorre naturalmente, mas devido à dificuldade de síntese, é raramente estudada (MOURÃO *et al.*, 2009). A fase rutilo é termodinamicamente mais estável, tanto a anatase quanto brookita são fases metaestáveis (MORO *et al.*, 2012).

Cada uma das fases apresenta diferentes valores de energia de *band gap* e atividade química. Para a fase anatase a energia de *band gap* é estimada entorno de 3,23 eV (384 nm) e a para a forma rutilo, em 3,02 eV (411 nm) (LITTER, 1999).



**Figura 5– Principais estruturas cristalinas do TiO<sub>2</sub>: (a) anatase; (b) rutilo e (c) brookita. Fonte: adaptado de Moellmann et al. (2012).**

As diferenças de estrutura e arranjo cristalino resultam num conjunto de propriedades distintas para cada fase. A atividade fotocatalítica e o desempenho do TiO<sub>2</sub> podem estar relacionados com a fase cristalina, defeitos ou impurezas/dopantes, morfologia da superfície e interface, propriedades texturais, como área específica e tamanho das partículas (FOX e DULAY, 1993); além da estrutura eletrônica e posição das bandas relativo ao potencial de oxidação (BAI et al., 2015).

A fase anatase é considerada a fase mais ativa na fotocatalise. Para o entendimento do alto poder oxidante desta fase é importante examinar o potencial redox das espécies envolvidas nas reações fotocatalíticas.

Em um estudo conduzido por Jaeger e Bard (1979), com TiO<sub>2</sub> (anatase) sendo irradiado com luz UV, determinou-se que o potencial redox das lacunas na BV da anatase era de 2,39 V em relação ao EPH em pH 7 (Figura 6). Após a reação com água e OH<sup>-</sup>, lacunas podem produzir radicais •OH, cujo potencial redox é menor 2,15 V. O potencial redox dos elétrons da BC é de -0.84 V, que é negativo o suficiente para reduzir o oxigênio molecular a •O<sub>2</sub><sup>-</sup> ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Os resultados demonstram o importante papel que as lacunas (h<sup>+</sup>) e radicais fotogerados (•OH, •OH<sub>2</sub><sup>-</sup> ou •O<sub>2</sub><sup>-</sup>) desempenham no mecanismo da reação fotocatalítica.

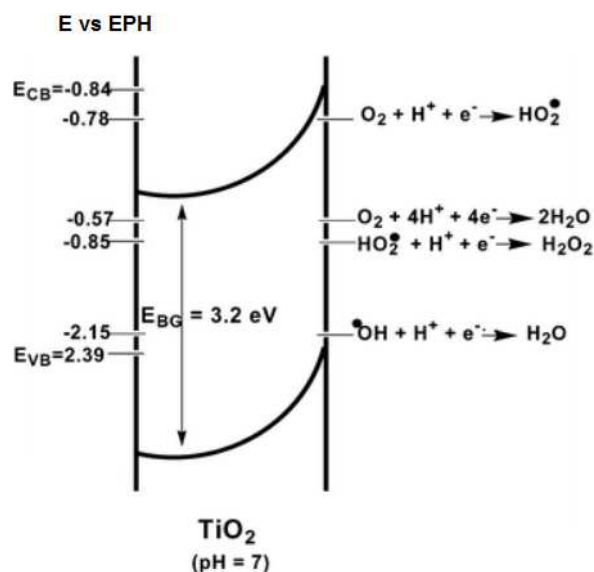


Figura 6– Esquema mostrando os níveis de energia e o potencial redox de algumas reações que ocorrem na superfície do  $\text{TiO}_2$  (anatase) em pH 7. Adaptado de Jaeger e Bard (1979).

### 2.5.2. Óxido de zinco (ZnO)

O ZnO é o segundo semiconductor mais empregado depois do  $\text{TiO}_2$  devido às suas propriedades eletrônicas, catalíticas e fotoquímicas. Assim como o  $\text{TiO}_2$ , apresenta como características principais a grande disponibilidade, baixo custo e natureza não tóxica (HERNÁNDEZ-RAMÍREZ e MEDINA-RAMÍREZ, 2015).

As estruturas cristalinas do ZnO podem ser do tipo *wurtzita*, blenda de zinco e sal rocha, conforme apresenta a Figura 7.

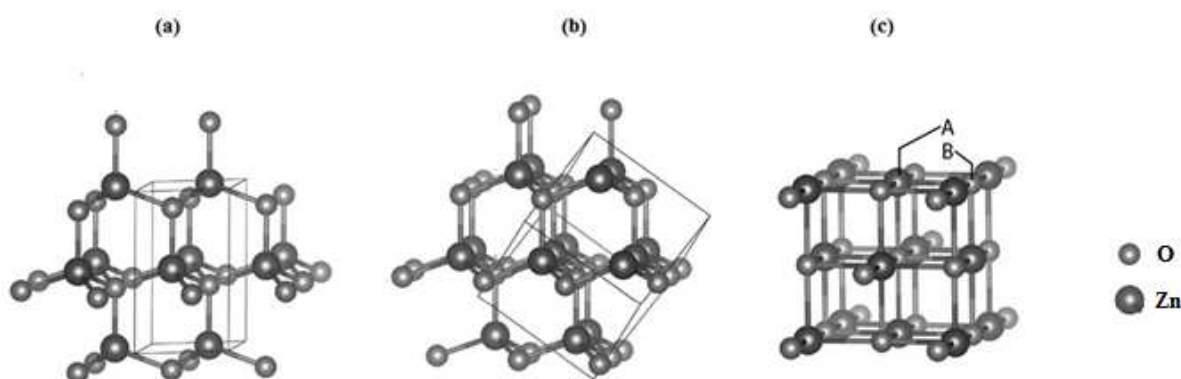


Figura 7– Estruturas hexagonal (a) wurtzita e cúbicas; (b) blenda de zinco e (c) sal rocha. Fonte: adaptado de Balachandran et al. (2015).

Das três estruturas, apenas a estrutura do tipo *wurtzita* é termodinamicamente estável (MORCOK; OZGUR, 2009), as demais estruturas são obtidas somente em

condições especiais de síntese. A estrutura blenda de zinco pode ser estabilizada somente por crescimento em substratos cúbicos e a estrutura sal rocha é mais rara, podendo ser obtida somente a uma pressão relativamente alta (ZHANG; HUANG, 2007).

A fase cristalina *wurtzita* consiste em uma estrutura hexagonal, constituída por defeitos intrínsecos, tais como átomos de zinco ( $Zn^{2+}$ ) e oxigênio ( $O^{2-}$ ) intersticiais coordenados tetraedricamente e dispostos alternadamente, na qual, na cela unitária, cada átomo de zinco ocupa o centro de um tetraedro distorcido, coordenado a quatro outros átomos de oxigênio (MAYRINCK et al., 2014). Todos os outros sítios intersticiais estão vazios e, portanto, a estrutura do ZnO pode acomodar defeitos intrínsecos (particularmente Zn intersticial) e dopantes extrínsecos (SCHMIT-MENDE; MACMANUS-DRISCOLL, 2007).

O valor da energia de *band gap* para o ZnO depende do método de preparação (HERNÁNDEZ-RAMÍREZ e MEDINA-RAMÍREZ, 2015). É relatado na literatura que o valor do *band gap* varia de 3,2 eV (MALATO et al., 2009) a 3,37 eV (SHIN et al., 2010).

Entretanto, a combinação de fotoatividade e fotoestabilidade não é muitas vezes satisfeita. Um dos problemas relacionados ao uso do ZnO é a fotocorrosão que geralmente ocorre ao ser iluminado por radiação UV, o que resulta na queda da atividade fotocatalítica em solução aquosa (LI et al., 2010); além da dissolução em meio fortemente ácido (LI e HANEDA, 2003).

Contudo, a tendência à corrosão pode ser removida mantendo-se o catalisador em soluções aquosas na escuridão. Este processo é chamado de *efeito memória*, recuperando a superfície do catalisador, o que também depende do intervalo de tempo (YASSITEPE, 2008).

Além disso, um grande número de estudos foi realizado para superar a fotocorrosão do ZnO por meio de modificações da superfície, tais como a deposição de metais (XU et al., 2008), dopagem com metais (FU et al., 2011) e não-metais (SHINDE et al., 2012); o acoplamento do ZnO a outro semicondutor (ZOOLFAKAR et al., 2012), como a heterojunção  $TiO_2/ZnO$  ou  $ZnO/TiO_2$  (KHAKI et al., in press).

A partir destas modificações, a eficiência fotocatalítica do ZnO pode ser aumentada e o efeito da fotocorrosão diminuído.

### 2.5.3. TiO<sub>2</sub>/ZnO

Comumente, a união de dois materiais é uma estratégia para melhorar as propriedades semicondutoras e eletrônicas, por aumentar a eficiência de separação espacial entre as cargas fotogeradas, maneira a minimizar sua recombinação (BAI et al., 2015).

Diferentemente da dopagem, que consiste na incorporação de átomos ou íons em um “*lattice*” da estrutura cristalina de um material por substituição a outros elementos (OHTANI, 2010), o acoplamento de materiais, produz uma heterojunção (HJ), que é a interface de dois ou mais materiais (por exemplo, semicondutores).

A interface entre as camadas pode dominar as propriedades ópticas e elétricas nestas heterojunções. Em meados da década de 70 o conceito de heteroestrutura, a união de materiais diferentes, deu grande impulso à Física, de um modo geral, influenciando muito além da área de semicondutores, pois estes poderiam ter suas propriedades ópticas e elétricas rearranjadas através da configuração e combinação destes materiais, se diferenciando dos materiais volumétricos (LAURETO et. al., 2005; SZE, 2001).

O acoplamento entre óxidos como TiO<sub>2</sub> e ZnO altera as propriedades eletrônicas e de transporte do semicondutor (HENDERSON, 2011), passando a formar uma heteroestrutura. Quando o dióxido de titânio é acoplado com outro semicondutor cuja banda de condução está em um potencial menor, os elétrons presentes na banda de condução deste podem ser transferidos para o segundo semicondutor e a taxa de recombinação decresce, melhorando as propriedades de transporte de cargas (BAI et al., 2015; WANG et al., 2013).

A junção desses materiais leva a uma descontinuidade nos perfis das bandas de condução e valência até que haja igualdade no nível de Fermi em ambos os lados (condição de equilíbrio). Os elétrons fornecidos pela camada de TiO<sub>2</sub>, deverão se alojar ao lado do ZnO, produzindo assim o encurvamento das bandas na região da interface (BAI et al., 2015; SARKAR et al., 2014b; RAMÍREZ-ORTEGA et al., 2014).

Essa região interfacial contém uma grande concentração de elétrons, onde os mesmos permanecem confinados. Com isso, há a formação de um campo elétrico não uniforme, criando assim um poço quântico como um ‘gás’ ou ‘nuvem’ de portadores com alta mobilidade eletrônica (MIKHAILOVA; MOISEEV; YAKOVLEV, 2004). Esse confinamento dos portadores de carga em poços quânticos altera a natureza do movimento

dos mesmos, modificando assim os mecanismos de espalhamento e afetando as propriedades de transporte (BAI et al., 2015; WANG et al., 2013; MIKHAILOVA; MOISEEV; YAKOVLEV, 2004).

As propriedades de uma heteroestrutura não são apenas a soma das contribuições individuais de seus constituintes inorgânicos; existe um sinergismo que dependerá também da natureza química dos segmentos que os constituem, do tamanho e morfologia das partículas (JOSÉ; PRADO, 2005), controlados e obtidos através de diferentes métodos de síntese.

#### **2.5.4. Síntese de catalisadores**

Algumas propriedades físicas, químicas e semicondutoras dependem do método de síntese. Cada método de síntese possui sua peculiaridade e deve-se avaliar qual a característica do material desejado para a escolha de qual método de síntese e condições reacionais utilizar (YU et al., 2012). O número de diferentes estruturas que podem ser obtidas alterando-se as estratégias de disposição e processamento é praticamente ilimitado e suas propriedades nem sempre previsíveis (KHAKI, in press; BAI et al., 2015; WANG et al., 2013).

Na literatura, vários trabalhos sobre a síntese do compósito TiO<sub>2</sub>/ZnO foram relatados, como por exemplo, o método hidrotérmico (LAYEK et al., 2014), solvotérmico (ZHA; NADIMICHERLA; GUO, 2015), pulverização catódica (magnetron sputtering) (BAI et al., 2013), deposição por laser pulsado (JAIN; SALIM; KAUR, 2015), deposição em camadas atômicas (KAYACI et al., 2014), spray pirólise (KHAN et al., 2018), sol-gel (PRASANNALAKSHMI; SHANMUGAM, 2017; MUKHOPADHYAY et al., 2016; GEORGAKOPOULOS et al., 2015; NASERI; YOUSEFI; MOSHFEGH, 2014), impregnação (LAKHOTIAA et al., 2010) e coprecipitação química (LIU; JIANG; LIU, 2012).

A utilização de métodos químicos por via úmida, tais como sol-gel, precursores poliméricos, co-precipitação, hidrotérmico, solvotérmico, micro-ondas e sonoquímico têm sido relatados como uma forma bem-sucedida para desenvolver semicondutores nanoestruturados (LOPES et al., 2015; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ e MEDINA-RAMÍREZ, 2015; KHAKI, in press).

Em adição a estes, o método soloquímico pode produzir materiais com alta cristalinidade, a temperaturas mais baixas, sem usar agentes direcionadores de superfície, templates ou etapas de calcinação (WAHAB et al., 2007).

O processo soloquímico é utilizado com sucesso para preparar nanoestruturas de ZnO (VAEZI e SADRNEZHAAD, 2007; WAHAB et al., 2007; AHSANULHAQ et al., 2008; GUSATTI et al., 2011; GUSATTI et al., 2013; GUSATTI et al., 2015) e também pode ser aplicado para diferentes precursores para formar outros óxidos nanoestruturados, tais como  $Mn_2O_3$  e NiO (VAEZI e SADRNEZHAAD, 2007) e heteroestruturas como ZnO/TiO<sub>2</sub> (VAEZI, 2008).

A síntese soloquímica de nanoestruturas de ZnO consiste em reações químicas entre uma solução alcalina aquecida, tais como NH<sub>4</sub>OH (VAEZI e SADRNEZHAAD, 2007) ou NaOH (GUSATTI et al., 2015) e uma solução precursora de zinco sob temperatura controlada e agitação. Com o emprego deste método, as reações ocorrem a temperaturas relativamente baixas (abaixo de 100° C) e as nanoestruturas de ZnO são obtidas em um tempo de reação rápido (~2 h) (VAEZI e SADRNEZHAAD, 2007; GUSATTI et al., 2011).

O tamanho e a morfologia das nanoestruturas de ZnO são influenciados pelo valor do pH (GUSATTI et al., 2013) ou da temperatura da reação (GUSATTI et al., 2011; 2014), onde nanopartículas arredondadas e estruturas semelhantes a bastões podem ser obtidas. Nenhum template, agente direcionador de superfície e outros aditivos são necessários para a produção de nanoestruturas de ZnO por esta técnica (GUSATTI et al., 2013; SORNOLATHA et al., 2015; WAHAB et al., 2011).

### **2.5.5. Imobilização do catalisador**

Um dos principais interesses e vantagens da catálise heterogênea frente à homogênea é a possibilidade de separação do catalisador ao final do processo catalítico e a sua reutilização por vários ciclos sem considerável perda de eficiência (LOPES et al., 2015).

A forma de uso do catalisador, independentemente dos vários tipos de reatores encontrados, pode ser em suspensão no meio reacional ou imobilizado em um suporte adequado (DEZOTTI, 2008).

O catalisador em suspensão, na forma de pó muito fino, pode formar suspensão coloidal que apresenta uma alta estabilidade em meio aquoso, o que resulta em uma difícil separação do material ao final do processo (MOURÃO et al., 2010). A forma em suspensão também necessita ser mantida em agitação ou por fluxo turbulento (HOFFMAN et al., 1995). Estes fatores aumentam os custos e a complexidade do sistema de tratamento.

Uma alternativa para contornar este problema é a utilização do semiconductor imobilizado. O catalisador quando utilizado na forma imobilizada apresenta importantes vantagens se comparado ao uso em suspensão, tais como (ENTERIA e AKBARZADEH, 2014): a redução da perda de material; eliminação de etapas subsequentes de recuperação após tratamento; e redução de custo em relação à recuperação do catalisador.

No entanto, estando o catalisador imobilizado, os volumes tratados não podem ser grandes, pois a distância entre eles e a fonte luminosa, impedem que os fótons emitidos consigam atingir a superfície catalítica, uma vez que, a imobilização reduz a área superficial disponível do fotocatalisador em relação ao material particulado (HOFFMAN et al., 1995).

Portanto, no projeto de reatores com catalisador imobilizado, alguns aspectos devem ser considerados, tais como (CANDAL et al., 2001):

- ❖ garantir adequada velocidade do líquido no reator, pois a área superficial exposta é muito menor em relação aos reatores em que o catalisador se apresenta em suspensão;
- ❖ o material suporte não deve reagir com o meio reacional;
- ❖ a aderência do catalisador ao suporte deve ser de boa qualidade, principalmente no tratamento de líquidos, pois a abrasão provocada pela água em circulação afeta significativamente a remoção do catalisador no suporte;
- ❖ a interação do material do suporte com o catalisador deve ser benéfica, ou pelo menos produzir uma diminuição mínima da atividade do catalisador;
- ❖ a estabilidade do filme deve ser adequada, de forma a manter uma atividade mesmo após processar grandes volume de água contaminada.

Para a imobilização do catalisador, primeiramente, é necessário escolher o suporte e então selecionar o método de impregnação que melhor se ajuste.



## a) Suporte

Os suportes para a imobilização têm um papel muito importante no estudo com semicondutores, pois eles servem de base ou estrutura para o componente catalítico.

Alguns fatores devem ser considerados na escolha de um material como suporte, tais como (CIOLA, 1981; POZZO et al., 1997; LASA et al., 2005): ser transparente à radiação UV; oferecer uma elevada área superficial específica; favorecer a ligação físico-química da superfície com as partículas do catalisador, mas sem afetar sua reatividade; combinar projetos de reator que facilitem os processos de transferência de massa; ser quimicamente inerte; possuir resistência ao atrito, dureza e à compressão; ter estabilidade durante as condições de operação; além de ser viável economicamente.

Na literatura, vários tipos de suporte que apresentam tais características têm sido estudados para a imobilização, dentre eles pode-se citar: aço inoxidável, cerâmica, argila, vidro (comum, pyrex, quartzo, fibra, placas, areia), carvão ativado, zeólitas, cabos de fibra ótica, membranas (microporosas e de celulose), sílica-gel e teflon entre outros materiais (POZZO et al., 1997; SONAWANE et al., 2002; CHIOU et al., 2006; PUCHER et al., 2007; CHONG et al., 2010; SHEN et al., 2012; BRITES-NÓBREGA et al., 2013).

Segundo dados da literatura, entre os diferentes materiais testados como suporte, o vidro é um material interessante e o mais utilizado para deposição de catalisadores por possuir vantagens significativas em relação às outras opções. Essa preferência é atribuída: às interações originadas entre as partículas do catalisador e a superfície do vidro após tratamento térmico (CANDAL et al., 2001); à estabilidade, podendo ser considerado inerte (VAN VLACK, 1970); ao baixo custo e fácil disponibilidade (KONSTANTINOOU et al., 2001); à transparência à luz UV, permitindo a iluminação de ambos os lados do revestimento e ao aumento da área de superfície disponível para as reações de fotocatalise (BROW; SCHMITT, 2009).

Na reação fotocatalítica é importante aumentar a área superficial do catalisador, dessa forma, se o semicondutor é suportado sobre a superfície de materiais porosos, como o vidro transparente, uma grande área superficial está disponível para ser utilizada como um campo de reação. A área da superfície pode aumentar em até  $10^5$  vezes em comparação com os materiais convencionais, além de ser facilmente moldada na forma de folhas, tubos, barras, etc (YAZAWA et al., 2009).

Em alguns casos, os suportes são pré-tratados antes de serem utilizados para assegurar a remoção completa de algumas impurezas orgânicas da superfície da amostra.

Slusarski-Santana (2006) tratou esferas de vidro por ataque básico. As esferas foram deixadas de molho por 24 h em solução de NaOH 5 mol.L<sup>-1</sup>, lavadas com água destilada e secas em estufa por 24 h a 100°C. Ao se observar as esferas de vidro após tratamento básico em microscópio óptico, verificou-se que o tratamento provocou certa rugosidade na superfície das esferas e que o método de imobilização não gerou esferas com cobertura homogênea.

Rodrigues (2007) realizou um pré-tratamento em placas de vidro por jateamento da superfície. Os ensaios mostraram que o pré-tratamento, com jato de partículas de vidro na superfície do suporte, fez com que se aumentasse a rugosidade, obtendo-se assim, uma boa impregnação. O catalisador impregnado no suporte após jateamento apresentou melhor atividade catalítica e menor perda de massa.

Dentre as modalidades de uso do catalisador imobilizado, podem-se distinguir dois grupos (CANDAL et al., 2001): catalisadores dispersos em uma matriz que serve de suporte e catalisadores em forma de recobrimento ou películas.

Do ponto de vista de revestimento, a situação ideal seria uma boa aderência do catalisador ao suporte e nenhuma redução na atividade do catalisador pelo processo de fixação (POZZO et al., 1997). A primeira qualidade é essencial, uma vez que a junção suporte/catalisador opõe-se à força derivada de interações partícula-partícula e partícula-fluido no ambiente reacional, para evitar a trituração e/ou separação das partículas de catalisador do suporte.

Ao impregnar o catalisador em suportes de vidro, um filme fino é formado sobre a superfície. Para que a impregnação seja eficiente, é necessário que haja uma alta taxa de deposição e recobrimento de grandes áreas (suporte) com composição e espessura uniformes, sem macropartículas (RODRIGUES, 2007).

A deposição de filmes sólidos pode se dar por diferentes técnicas, químicas ou não químicas, desde as mais simples até as mais sofisticadas, que podem ser classificadas de acordo com a fase do meio (sólida, líquida ou gasosa) contendo o precursor.

A técnica de deposição em fase líquida é a que vem sendo mais utilizada por ser um método rápido e de baixo custo, possibilitando o recobrimento de grandes áreas, aliado a produção de materiais mais homogêneos (SEN et al., 2005).

Geralmente envolvem a dissolução de um precursor do catalisador em um solvente adequado, seguida de sua deposição na superfície do suporte e subsequente evaporação controlada do solvente e/ou tratamento térmico (OLIVEIRA e ZARBIN, 2005).

No processo de deposição por solução, podem ser utilizadas várias técnicas de deposição, entre elas, a mais difundida e utilizada é a técnica *dip-coating*. Por meio desta, filmes finos homogêneos, com espessura e composição controladas podem ser preparados (MALENGREAUX et al., 2012).

### **b) *Dip-coating***

A técnica de *dip-coating* consiste basicamente em mergulhar perpendicularmente o suporte dentro de uma solução e depois retirá-lo da mesma.

O processo de imersão e emersão do suporte na solução deve ser realizado em equipamento específico com velocidade controlada e constante, de tal maneira que não existam vibrações ou qualquer outro tipo de interferência, seja com a solução ou com o sistema que efetua a retirada, de modo a garantir a deposição de um filme homogêneo (CARVALHO e VARELA, 2001).

O processo de deposição é dividido em 5 estágios: imersão, *start-up*, deposição, secagem e evaporação (BRINKER e SCHERER, 1990). A técnica necessita de tratamento térmico posterior, para evaporação e deposição do catalisador no suporte. Com solventes voláteis, tais como o álcool, a evaporação normalmente acompanha o *start-up*, a deposição e a drenagem.

O tempo de permanência do suporte na solução anteriormente à sua retirada também é um fator de controle importante, pois maiores tempos podem não promover uma deposição adequada sobre o suporte, podendo o material se desprender em solução (CARVALHO e VARELA, 2001; OLIVEIRA e ZARBIN, 2005).

A espessura da camada depositada do filme pode influenciar na fotoatividade pelo aumento da quantidade de catalisador. Um maior número de deposições pode aumentar a eficiência do processo (MALAGUTTI et al., 2009; VAIANO et al., 2015). No entanto, devem-se levar em consideração que outros fatores podem estar relacionados, tais como: substratos condutores, outros tipos de materiais depositados (como por exemplo, TiO<sub>2</sub> dopado) e camadas de deposição mais espessas que as estudadas.

## CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1. Fármacos residuais em ambiente aquático

A contaminação de ambientes aquáticos por poluentes de qualquer natureza desperta preocupação devido à extrema importância da água para os seres vivos.

Os fármacos são substâncias químicas, naturais ou sintéticas, prescritas na medicina para servir a um propósito terapêutico. O uso destas substâncias ativas propicia diversos benefícios para a sociedade e contribui para o aumento da expectativa de vida (WHO, 2012).

Contudo, nos últimos anos, o aumento do consumo de fármacos tem provocado grande aporte desses compostos ao meio ambiente, tornando-se um novo problema ambiental, ganhando parte da atenção que anteriormente era dada somente aos poluentes clássicos (BRAGA et al., 2005) como defensivos agrícolas, metais, subprodutos da desinfecção com o cloro e microrganismo patogênicos.

Este quadro é agravado, uma vez que os fármacos foram desenvolvidos para serem resistentes, mantendo suas propriedades químicas ao servir a um propósito terapêutico. Segundo Ueda et al. (2009), entre 50% e 90% de uma dosagem é excretada sem sofrer alterações e persiste no ambiente. Quando não liberados na forma original, esses medicamentos podem ser excretados na forma conjugada como glicuronosídeos, que são facilmente hidrolisados durante a passagem pela estação de tratamento de esgoto (ETE) disponibilizando, assim, o composto original no ambiente (MULROY, 2001).

A ocorrência de fármacos em ambiente aquático tem como principal rota de entrada o lançamento de esgoto doméstico, tratado ou não, em cursos de água (HALLING-SORENSEN et al., 1998; DAUGHTON e TERNES et al., 1999; TERNER et al., 1999; HERBER, 2002; JONES; VOULOULIS; LESTER, 2005; BRAUSCH e RAND, 2011; VULLIET; CREN-OLIVÉ, 2011).

A maior parte dos fármacos que chegam as ETE é proveniente de excreção metabólica após prescrição na medicina humana ou veterinária. Após administração, as moléculas que constituem os fármacos são absorvidas, distribuídas e excretadas pelo organismo através de fezes, urina ou bile (fluido produzido pelo fígado e armazenado na vesícula biliar) na forma não metabolizada ou como metabólitos ativos; e introduzidas a

partir do lançamento via efluentes municipais e industriais, nos corpos hídricos receptores das águas (RIVERA-UTRILLA et al., 2013). Adicionalmente, a sua pobre remoção nos sistemas de potabilização de água faz com que a exposição humana a estes poluentes seja fato bem documentado (DURIGAN et al., 2012).

No entanto, deve-se levar em consideração outras fontes antropogênicas, tais como os efluentes industriais, hospitalares, efluentes rurais e a disposição inadequada de fármacos após expiração do prazo de validade (HALLING-SORENSEN et al., 1998; HEBERER, 2002; BILA e DEZOTTI, 2003; RIVERA-UTRILLA et al., 2013), também contribuem para a chegada destas substâncias aos corpos hídricos.

Apesar da ocorrência de fármacos residuais no esgoto doméstico e águas naturais serem um importante tema de discussão nos últimos anos pelas comunidades científicas de vários países, como Estados Unidos, Canadá, Brasil, Espanha, Alemanha entre outros (BILA e DEZOTTI, 2003; AMÉRICO et al., 2012); estas substâncias não estão inseridas em legislações que regulamentem a qualidade da água ou padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos (HERNANDEZ et al., 2007; OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011).

Os grupos terapêuticos frequentemente detectados em ambientes aquáticos são classificados como: anticonvulsivantes, anti-hipertensivos, anti-inflamatórios, antiglicêmicos, analgésicos, antidepressivos, antibióticos, reguladores lipídicos e hormônios (DAUGHTON e TERNES, 1999; HEREBER, 2002; SANTOS et al., 2010; RIVERA-UTRILLA et al., 2013; QUADRA et al., 2017).

De acordo com Kümmerer (2001) alguns grupos de fármacos residuais merecem uma atenção especial, dentre eles estão os antibióticos. Os antibióticos têm sido extensivamente discutidos no meio científico devido ao potencial de desenvolvimento de resistência bacteriana, responsável pelo surgimento de superbactérias no ambiente (ZHANG et al., 2009) e pelo potencial de toxicidade (DAGHRIR et al., 2012). Assim, uma bactéria presente em um rio que contenha traços de antibióticos pode adquirir resistência a essa substância (BILA e DEZOTTI, 2003). Com isso, estima-se que daqui a alguns anos não haverá mais antibióticos capazes de tratar infecções causadas por essas super bactérias (KLATTE; SCHAEFER; HEMPEL, 2017; PHILIP et al., 2018).

Os antibióticos são caracterizados por uma grande variedade de classes, a exemplo das penicilinas, tetraciclina, sulfonamidas e fluoroquinolonas. Podem ser administrados

parenteralmente, oralmente ou topicamente. Na literatura existem dados para todas essas categorias, sendo frequentemente relatada a ocorrência de sulfametoxazol (SMX), trimetoprima (TMP) e tetraciclina (TET). Estes antibióticos são considerados medicamentos essenciais para saúde pública segundo a Relação Nacional de Medicamentos Essenciais (RENAME), estabelecido pela Política Nacional de Medicamentos, após ampla consulta a todos os segmentos da área de medicamentos do país para atender às necessidades da maioria dos problemas de saúde da população brasileira (RENAME, 2017).

Além do uso terapêutico, para prevenir ou tratar infecções, os antimicrobianos da classe das sulfonamidas são usados como aditivo alimentar para promover crescimento de animais (VAN DEN BOGAARD; STOBBERINGH, 2000). As sulfonamidas são um dos principais antimicrobianos usados em aves, suínos, bovinos, abelhas e animais de companhia (ARIAS; CARRILHO, 2012).

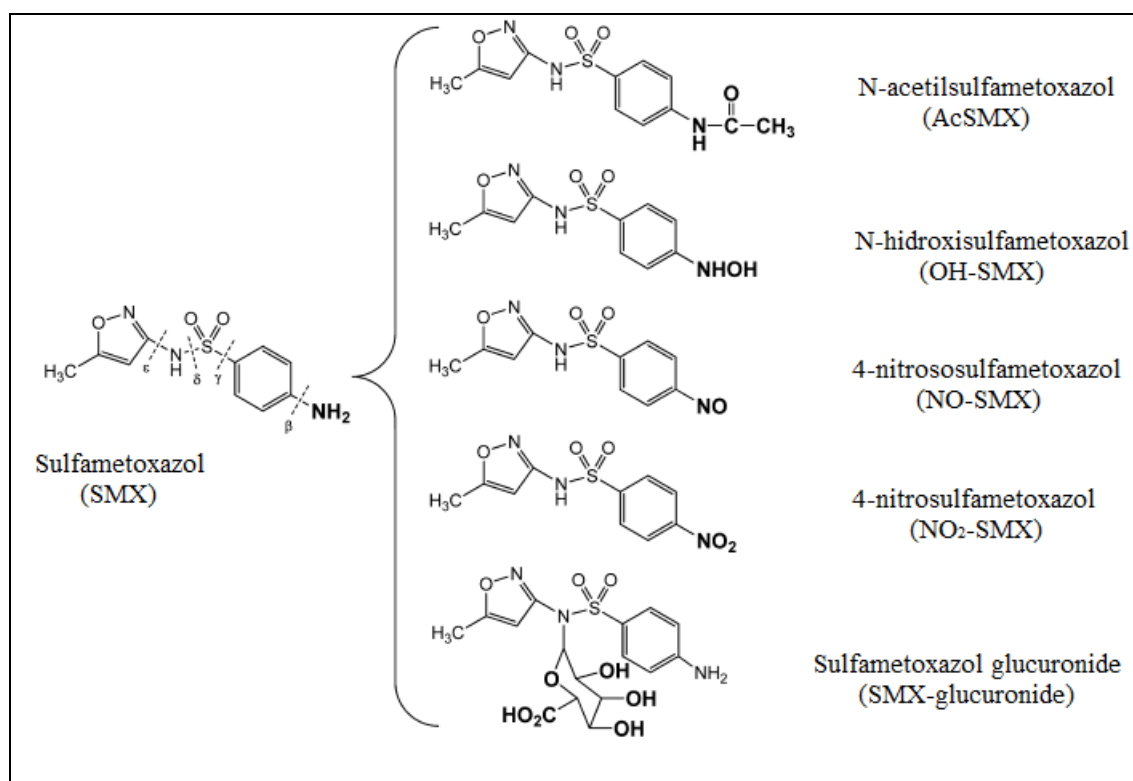
Entre os antibióticos da classe das sulfonamidas, o sulfametoxazol (SMX) é amplamente prescrito e utilizado (LE-MINH et al., 2010), sendo por esse motivo detectado nas maiores concentrações entre todas as sulfonamidas (PERISA et al., 2013). Em razão do uso intenso, do potencial de transporte no ambiente e da toxicidade (CAPLETON et al., 2006), é uma substância importante que merece ser estudada.

### **3.1.1. Sulfametoxazol (SMX)**

O sulfametoxazol (SMX) é um antibiótico sintético da classe das sulfonamidas, frequentemente utilizado na medicina humana para o tratamento de bronquite e infecções do trato urinário; é também indicado na medicina veterinária, para prevenir e tratar infecções (WANG; ESTRADA, 2011).

SMX pertence à classe das sulfonamidas, as quais foram as primeiras drogas antibacterianas sistemáticas eficazes, utilizadas em pacientes humanos. Elas são primariamente bacteriostáticas e atuam interferindo na síntese bacteriana do ácido fólico (BABIC et al., 2007), composto essencial para sua sobrevivência. SMX possui amplo espectro e picos de concentração plasmáticas de 1 a 4 h e tempo de meia-vida de 11 h (IQUEGO, 2009).

Depois de administrada, o SMX é metabolizado no organismo e aproximadamente 14% da dose ingerida é excretada na sua forma inalterada (VANDERSEN et al., 1995), produzindo uma grande fração de metabólitos (Figura 8). Cerca de 50% da dose administrada são excretadas na forma do metabólito inativo N<sup>4</sup>-acetilsulfametoxazol e 36% em outras formas metabólicas (BONVIN et al., 2013; WANG; ESTRADA, 2011). A eliminação do SMX é feita basicamente através da urina e fezes (VANDERSEN et al., 1995).



**Figura 8– O antibiótico sulfametoxazol (SMX) e principais metabólitos. Adaptado de Bonvin et al. (2013).**

Outro fato relevante é que o SMX é resistente à biodegradação natural, sendo necessário um tratamento mais eficiente para removê-lo (DRILLIA et al., 2005). Além disso, existem evidências da transformação do metabólito AcSMX para a sua forma original (SMX) durante o processo biológico do tratamento de efluentes de água residuárias (KRAUSE, 2009, GOBEL et al., 2005; RADKE et al., 2009).

Por não ser totalmente metabolizado, a possibilidade de contaminação de mananciais através de excreções (humanos e animais), assim como pelo lançamento de

efluentes industriais ou de atividades agrícolas e agropecuárias, devido ao uso veterinário, a preocupação acerca deste microcontaminante no meio ambiente é relevante.

Estudos de monitoramento demonstram que a presença de resíduos de SMX em corpos hídricos ocorre em várias partes do mundo (RIVERA-UTRILLA et al., 2013), conforme pode ser visto no Quadro 1. O antibiótico SMX foi detectado em concentrações de  $\mu\text{g.L}^{-1}$  a  $\text{ng.L}^{-1}$  em vários países, principalmente nos efluentes de ETEs, sendo relatado com frequência nos últimos anos em monitoramentos de ambientes aquáticos.

**Quadro 1 – Concentrações médias do antibiótico SMX presente em ambientes aquáticos.**

País	Matriz				
	Esgoto bruto	Efluente de ETE	Água superficial	Água subterrânea	Água de consumo
Brasil	0,151 <sup>a</sup>	0,124 <sup>a</sup>	0,106 <sup>l</sup> -0,575 <sup>s</sup>	nd	0,011-0,034 <sup>t</sup>
EUA	nd	0,400-2,100 <sup>l</sup>	0,050 <sup>b</sup>	0,220 <sup>b</sup>	0,110 <sup>n</sup>
Canadá	nd	0,049 <sup>c</sup>	0,021-0,048 <sup>q</sup>	nd	0,050 <sup>p</sup>
Espanha	0,580 <sup>c</sup>	0,250 <sup>c</sup>	4,700 <sup>g</sup>	0,004 <sup>o</sup>	nd
Alemanha	nd	0,400 <sup>c</sup>	0,100 <sup>d</sup>	0,470 <sup>e</sup>	nd
Suécia	0,020 <sup>c</sup>	0,400-12,8 <sup>k</sup>	nd	nd	nd
Itália	0,010 <sup>c</sup>	0,101-0,246 <sup>m</sup>	0,400 <sup>c</sup>	nd	nd
Grécia	0,090 <sup>c</sup>	nd	nd	nd	nd
França	0,080 <sup>c</sup>	nd	0,040-0,140 <sup>h</sup>	nd	nd
China	0,010 <sup>i</sup>	0,007 <sup>i</sup>	0,001 <sup>i</sup>	nd	0,018-0,023 <sup>j</sup>
África do sul	nd	nd	0,119 <sup>f</sup>	nd	nd

Fonte: (a) Aquino et al. (2013); (b) Lindsey, Meyer, Thurman (2001); (c) Melo et al. (2009); (d) Christian et al. (2003); (e) Hirsch et al (1999); (f) Deng et al. (2016); (g) Smith; Balaam; Ward (2007); (h) Tamtam et al., 2008; (i) Locatelli; Sodré; Jardim, 2011; (j) Chang et al., 2010; (k) Lindberg et al., 2004; (l) Brown et al., 2006; (m) Zuccato et al., 2010; (n) Benotti et al. (2009); (o) Teijon et al., 2010; (p) Stackelberg et al. (2004); (q) Chen et al. (2006); (r) Segura et al. (2015); (s) Jank et al. (2014); (t) Monteiro et al. (2018). [SMX]: $\mu\text{g.L}^{-1}$ ; nd: não detectado.

A presença do SMX em água potável, para consumo, é a principal rota que expõe seres humanos a este contaminante, sendo necessário que haja medidas para evitar a chegada destes compostos na água de consumo.

A grande variabilidade na ocorrência dos fármacos tanto em dados de estudos brasileiros quanto de estudos estrangeiros, pode estar relacionada com as taxas de remo o nas ETEs, com o tipo de efluente que chega as ETEs e com a sazonalidade. Além disso, o padrão de consumo diferenciado dessas substâncias também influi na sua ocorrência no



ambiente. Os países apresentam características bem distintas em termos de prevalência de doenças, de processos de tratamento de esgoto, de hábitos culturais ou até de restrições relacionadas ao mercado farmacêutico (ZUCCATO et al., 2006).

No entanto, no Brasil, há uma maior expectativa de ocorrência de fármacos em águas residuais como consequência da carência de tratamento de esgotos no país (MELO et al., 2009). As substâncias resistem também aos processos de tratamento convencional de água, ficando presentes em ambientes aquáticos.

Com relação ao metabólito AcSMX, estudos relatam que o composto também foi detectado em efluente de ETEs e águas superficiais em concentrações similares ao composto original SMX (HILTON; THOMAS, 2003; ASHTON; HILTON; THOMAS, 2004; GOBEL et al., 2004; HEBERER et al., 2008).

A ampla ocorrência do fármaco no ambiente levanta preocupações sobre o seu potencial efeito adverso para o ecossistema e a saúde humana (LIU; WONG, 2013). A sua presença, mesmo em baixas concentrações ( $\text{ng.L}^{-1}$  ou  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) pode comprometer a qualidade dos recursos hídricos, alterando a biodiversidade e o equilíbrio de ecossistemas aquáticos (NOGUEIRA et al., 2009).

### **3.1.2. Ecotoxicidade**

A ideia de que organismos vivos podem indicar a qualidade do meio ambiente é amplamente difundida. Pode detectar-se a poluição de massas de água tanto pela observação da mortalidade dos organismos indicadores, quanto pelo estresse fisiológico causado pelos poluentes (USEPA, 2002). O estresse fisiológico pode ser revelado pela diminuição da taxa de crescimento, perda da capacidade reprodutiva ou mudança de comportamento dos organismos.

Testes ecotoxicológicos avaliam os efeitos tóxicos que os fármacos podem provocar no ambiente, em qualquer nível da hierarquia biológica, ou seja, células, órgãos, organismos, populações, ecossistemas. No caso das plantas, os antibióticos podem perturbar o normal desenvolvimento de diversas espécies. Estes podem afectar a replicação de cloroplastos (fluoroquinolonas), a transcrição e tradução (tetraciclinas, macrólidos, lincosamidas e aminoglicosídeos), a via metabólica (sulfonamidas) e a biosíntese de ácidos gordos (BRAIN et al., 2008). Já na saúde humana, existem estudos que apontam que os

antibióticos podem provocar alergias, sensibilidade à luz e podem ser nefrotóxicos (KÜMMERER, 2009).

Adicionalmente aos efeitos tóxicos, antibióticos mesmo em baixas concentrações, podem provocar mudanças irreversíveis no genoma de microrganismos, tornando-os resistentes na sua presença (KLAVARIOTI; MANTZAVINOS; KASSINOS, 2009).

Os ensaios ecotoxicológicos estão cada vez mais presentes nas exigências legais como a Resolução nº 357/2005 (BRASIL, 2005) e a Resolução nº 430/2011 (BRASIL, 2011) do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). A aplicação dos ensaios de toxicidade fornece informações sobre a potencialidade de uma substância química apresentar ou não efeitos tóxicos, a natureza desses efeitos e seu grau de toxicidade (DEZOTTI, 2008).

O resultado é expresso em concentração letal média (CL<sub>50</sub>, tempo de exposição de 24 a 96 h) ou em concentração efetiva média (CE<sub>50</sub>, tempo de exposição de 24 a 48 h) – concentração da substância que provoca efeito agudo (letalidade ou imobilidade) a 50% dos organismos, em determinado período de exposição, nas condições de ensaio (BRASIL, 2011). A concentração efetiva média (CE<sub>50</sub>) pode ser classificada em: muito tóxica com CE<sub>50</sub> < 1,0 mg.L<sup>-1</sup>, tóxica com CE<sub>50</sub> de 1,0 a 10,0 mg.L<sup>-1</sup>, prejudicial com CE<sub>50</sub> de 10,0 a 100,00 mg.L<sup>-1</sup> e com valores de CE<sub>50</sub> > 100,00 mg.L<sup>-1</sup> não apresentam riscos.

Na literatura, há alguns estudos sobre os efeitos agudos e subcrônicos do SMX para algas, bactérias, microcústeos e peixes como podem ser observados no Quadro 2.

**Quadro 2 – Efeitos agudos e subcrônicos do sulfametoxazol em diferentes organismos da cadeia trófica e tempos de exposição**

Nível trófico	Espécie	Efeito	□ mg.L <sup>-1</sup>	Duração	Referência
<b>Produtores</b>	<i>Lemma minor</i>	Crescimento/ CE <sub>50</sub>	0,21	7d	Białk-Bielinska et al. (2011) Lindberg et al. (2007) Pino et al. (2016)
	<i>Lemma gibba</i>	Crescimento/ CE <sub>50</sub>	81	7d	
	<i>Lactuca sativa</i>	Crescimento/ CE <sub>50</sub>	>1000	5d	
	<i>Scenedesmus vacuolatus</i>	Crescimento/ CE <sub>50</sub>	1,54	72h	
<b>Consumidores</b>	<i>Daphnia magna</i>	Mortalidade/CL <sub>50</sub>	>100	48h	Kim et al. (2007)
	<i>Oryzias latipes</i>	Mortalidade/CL <sub>50</sub>	>100	48h	
<b>Decompositores</b>	<i>Vibrio fischeri</i>	Luminescência/CL <sub>50</sub>	78,1	15min	Kim et al. (2007) Pino et al (2016)
	<i>Arthrobacter globiformis</i>	Luminescência/CL <sub>50</sub>	>127	4h	

### 3.2. Degradação fotocatalítica de Sulfametoxazol (SMX) e N<sup>4</sup>-acetilsulfametoxazol (AcSMX)

Os processos convencionais a que são submetidos os esgotos domésticos, baseados na degradação biológica dos contaminantes, não são eficientes para a completa remoção de fármacos residuais por possuírem ação biocida ou estruturas químicas complexas, não são passíveis de biodegradação (MELO et al., 2009).

A complexidade e a dificuldade para o tratamento destas substâncias de um modo geral têm objetivado a busca de novas metodologias para o seu tratamento. Diante desse fato, uma alternativa para o tratamento de efluentes contendo MEs seria o emprego da fotocatalise heterogênea, pois leva à mineralização do contaminante, reduzindo seu impacto ambiental.

Importantes estudos disponíveis na literatura têm demonstrado que a fotocatalise heterogênea tem sido efetiva no tratamento de efluentes contendo resíduos farmacêuticos (SARKAR et al., 2014a).

O Quadro 3 apresenta alguns estudos disponíveis na literatura, sobre a degradação fotocatalítica de fármacos (antibióticos), demonstrando a eficiência da fotocatalise como um processo promissor para o tratamento de águas residuais contendo resíduos farmacêuticos.

Os principais catalisadores utilizados na fotodegradação de fármacos são o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e o óxido de zinco (ZnO). TiO<sub>2</sub> tem sido o catalisador mais citado na literatura. Inúmeros trabalhos têm demonstrado excelente capacidade de degradação de antibióticos utilizando-se TiO<sub>2</sub> como catalisador, suspenso no meio reacional ou imobilizado (HOMEM; SANTOS, 2011; SILVA et al., 2012; SARKAR et al., 2014a). TiO<sub>2</sub> na forma comercial Evonik P25 serviu e ainda serve como uma referência no processo de avaliação da atividade fotocatalítica de novos catalisadores (SHAHAM-WALDMANN; PAZ, 2015).

Estudos indicam que P25 é a melhor escolha de catalisador para a degradação fotocatalítica de resíduos farmacêuticos (hormônios, antibióticos, antiinflamatório, antidepressivos, quimioterápicos, etc.), sendo usado por um grande número de pesquisadores, tanto na forma em suspensão como imobilizado (SARKAR et al., 2014a).

**Quadro 3 – Degradação fotocatalítica de fármacos pelo TiO<sub>2</sub> e ZnO.**

Fármaco	Matriz	Catalisador	Condições	Observações	Referência
Tetraciclina (TC)	Água deionizada	ZnO P25 (suspensão)	Lâmpada de Xenônio ( $\lambda = 300-800\text{nm}$ ) Intensidade de luz = $250 \text{ W.m}^{-2}$ , [ZnO]= $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ e pH 11 [P25]= $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ e pH 8,7 [TC] = $20 \text{ mg.L}^{-1}$	90 % da TC foram degradadas após 15min de irradiação. Entretanto, a total mineralização ocorreu em 45min.	Palominos et al. (2009)
Amoxicilina (AMX) Amplicilina (AMP) Cloxacilina (CLX)	Água destilada	ZnO (suspensão)	Lâmpada UV 6 W ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ) [ZnO] = $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ [C <sub>0</sub> ] = $100 \text{ mg.L}^{-1}$	100% de remoção dos contaminantes em 180min com constante de velocidade igual a 0,018 (AMX), 0,015 (AMP) e $0,029\text{min}^{-1}$ (CLX).	Elmolla e Chaudhuri (2010)
Sulfametoxazol (SMX) Trimetropima (TMP) Diclofenaco (DCF)	Água destilada	ZnO TiO <sub>2</sub> (suspensão)	Lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W [catalisador]= $200 \text{ mg.L}^{-1}$ e pH 4 [fármacos] = $20 \text{ mg.L}^{-1}$	80% de degradação após 120min na presença de TiO <sub>2</sub> . ZnO mostrou-se menos eficiente, precisando de maiores tempos de reação para produzir efeitos similares aos provocados pelo TiO <sub>2</sub> . Diferenças no comportamento espectral das amostras sugerem diferenças mecánísticas entre os processos mediados por TiO <sub>2</sub> e ZnO, o que levou à geração de espécies transientes diferentes nos primeiros minutos de reação.	Cruz et al. (2010)
Sulfametoxazol (SMX)	Água ultrapura	TiO <sub>2</sub> P25, Hombikat, Millennium PC-50/100/105/500 (suspensão)	Lâmpada UV-A 9 W ( $\lambda = 350-400 \text{ nm}$ ) [TiO <sub>2</sub> ]= $500 \text{ mg.L}^{-1}$ [C <sub>0</sub> ]= $2,5-30 \text{ mg.L}^{-1}$	90% de remoção dos contaminantes em 180 min de reação. O P25 mostrou-se o catalisador mais efetivo e eficiente na degradação do SMX.	Xekoukoulotakis et al (2011)
Moxifloxacina (MXF)	Água deionizada	P25 (suspensão)	Lâmpada UV-A ( $\lambda = 300-440 \text{ nm}$ ) [TiO <sub>2</sub> ]= $5,0 \text{ g.L}^{-1}$ em pH 7 [C <sub>0</sub> ]= $24,9 \mu\text{g.L}^{-1}$	77% de remoção de MXF em 14min de reação. Após este período, todo MXF foi degradado.	Doorslaer et al. (2012)

Quadro 3. Continuação.

Fármaco	Matriz	Catalisador	Condições	Observações	Referência
Sulfametoxazol (SMX) Diclofenaco (DCF) Hidroclorotiazida (HCT), 4-acetamidoantipirina (4-AAA) Nicotina (NCT) Ranitidina (RNT)	Água ultrapura	P25 (suspensão)	Lâmpadas de mercúrio 150 W ( $\lambda = 320$ nm) [TiO <sub>2</sub> ]=1,0 g.L <sup>-1</sup> [fármacos]=10 mg.L <sup>-1</sup>	Após 6h, 90% de remoção foram obtidas para os fármacos. Entretanto, não foi indicada se houve ou não a formação de intermediários.	Martínez et al. (2013)
Enrofloxacin (ERF)	Água destilada	ZnO (suspensão)	Lâmpada UVA 8 W ( $\lambda = 365$ nm) Lâmpada UVC 8 W ( $\lambda = 254$ nm) [ZnO] = 1 g.L <sup>-1</sup> [C <sub>0</sub> ] = 50 mg.L <sup>-1</sup>	Sob irradiação UVA, 77% de remoção do ERF em 120 min com constante de velocidade igual a 0,012. Sob irradiação UVC, 82% de remoção do ERF em 120min com constante de velocidade igual a 0,016.	Topkaya et al. (2014)
Sulfametoxazol (SMX)	Água	ZnO F-ZnO P25 (suspensão)	Lâmpada UVC 10 W [ZnO] = 1,48 g.L <sup>-1</sup> pH = 4,72 [SMX <sub>0</sub> ] = 1 mM $v_{ar} = 2,5$ L.min <sup>-1</sup>	Após 90min, 63,4% de remoção foi alcançado com ZnO, 85% com F-ZnO e 56,2% com P25. No entanto, após 4 usos consecutivos, a atividade do F-ZnO era menor do que o ZnO e P25. O resultado foi atribuído a fotocorrosão do catalisador nas condições avaliadas.	Mirzaei et al. (2018)

O óxido de zinco tem apresentado capacidade de degradação frente a vários poluentes ambientais, mas poucos trabalhos relatam o seu uso na degradação fotocatalítica de fármacos (KANIYOU et al., 2005; PALOMINOS et al., 2009; EMOLLA e CHAUDHURI, 2010; EL-KEMARY et al., 2010; HAROUNE et al., 2014; LIN e LIN, 2014; TOPKAYA et al., 2014).

No caso de fármacos, como os antibióticos, muitos trabalhos estudaram a dopagem dos catalisadores com não metais, tal como carbono (C) (KLAUSON et al., 2010), nitrogênio (N) (GURKAN et al., 2012; YAP et al., 2012; AVISAR et al., 2013) e flúor (F) (ZHAO et al., 2013).

Klauson et al. (2010) estudaram a fotodegradação do antibiótico amoxicilina (AMX) ( $25 \text{ mg.L}^{-1}$ ) a partir de  $\text{TiO}_2$  P25 dopado com C (30 e 37% em massa) e sintetizado pelo método sol-gel. Os autores relatam que aproximadamente 80% da AMX foi degradada na presença do  $\text{TiO}_2$  P25, 10% com  $\text{TiO}_2\text{-C}$  (30% em massa) e 75% com  $\text{TiO}_2\text{-C}$  (37% em massa), em 6 h de reação.

Gurkan et al. (2012) avaliaram a fotodegradação da cefazolina (CFZ) ( $45 \text{ mg.L}^{-1}$ ) a partir do  $\text{TiO}_2$  P25 dopado com N (0,5% em massa), sintetizado pelo método de impregnação a úmido. Os autores relatam que, sob radiação, UV/ $\text{TiO}_2$ , aproximadamente 53% da CFZ foi degradada em 60 min. No entanto, a maior atividade fotocatalítica foi obtida com o  $\text{TiO}_2$  P25-N, onde 76% da CFZ foi degradada em 50 min. Sob irradiação solar,  $\text{TiO}_2\text{P25-N}$  degradou 80% da CFZ em 30 min.

Embora tenha sido observado que a maioria dos trabalhos revistos na literatura sobre a degradação fotocatalítica de fármacos utilizou catalisadores em suspensão, o uso do semicondutor imobilizado em suporte, melhora a viabilidade do processo fotocatalítico em escala industrial, diminuindo gastos destinados à recuperação do catalisador e torna o material aplicável em outro meio que não seja aquoso (MAZZARINO et al., 1999; SARKAR et al., 2014a).

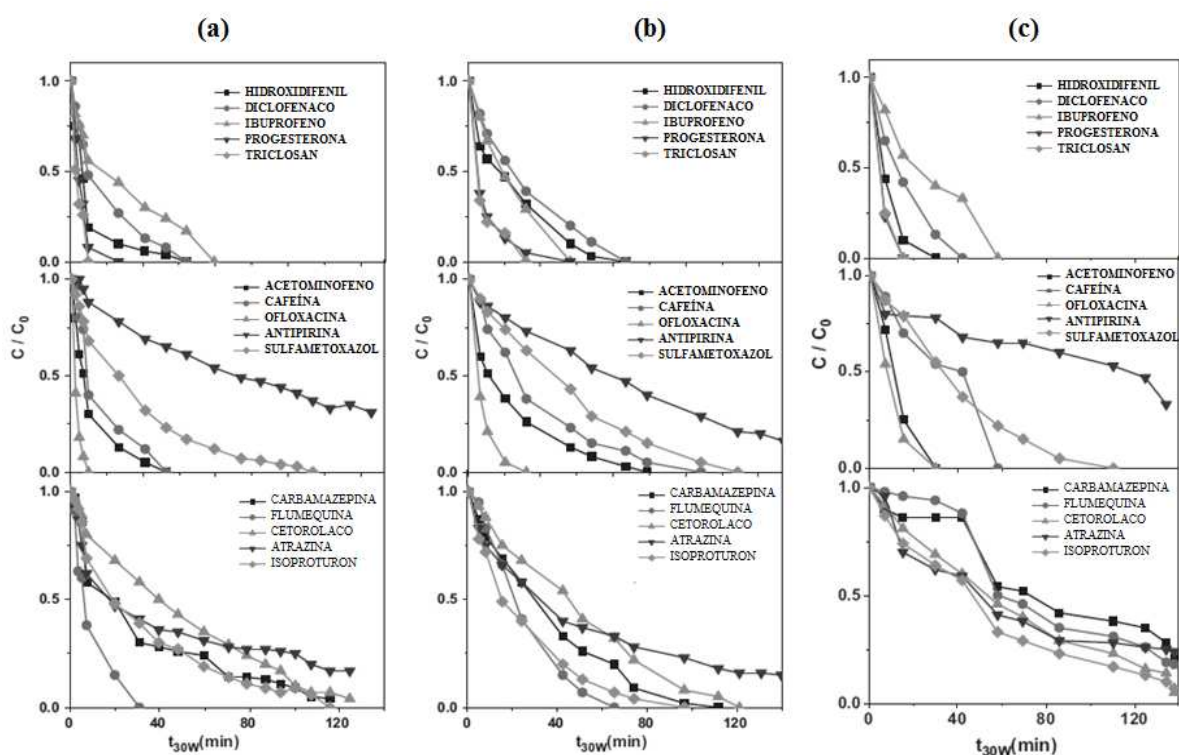
Dos trabalhos publicados com o  $\text{TiO}_2$  como catalisador, poucos relatam o seu uso na forma imobilizada para a degradação do antibiótico sulfametoxazol (SMX) (MIRANDA-GARCÍA et al., 2011; CARBONARO et al., 2013; PABLOS et al., 2013; DLUGOSZ et al., 2015). No caso de ZnO, até onde se pôde verificar poucos trabalhos relatam o estudo da degradação do antibiótico SMX (CRUZ et al., 2010; ROOS, 2013; MIRZAEI et al., 2018), mas nenhum trabalho foi encontrado para o metabólito AcSMX.

Khaki et al. (in press) e Mukhopadhyay et al. (2016) realizaram uma compilação de dados com os resultados mais importantes obtidos por diferentes pesquisadores, nos últimos anos, considerando o uso do fotocatalisador  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  para degradação de poluentes em água. A grande maioria dos trabalhos aplicou o catalisador heteroestruturado  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  principalmente para degradação de corantes, redução de cromo hexavalente (Cr(VI)), eliminação de bactérias, remoção de substâncias orgânicas como o 4-clorofenol e do inseticida organofosforado Diazinon.

Segundo Khaki et al. (in press), as pesquisas estavam focadas em investigar os efeitos de diferentes variáveis na heteroestrutura  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , como por exemplo, o método de síntese, a temperatura de calcinação, a razão/proporção  $\text{TiO}_2:\text{ZnO}$ , o tempo de reação fotocatalítico e o tipo de radiação. De acordo com os autores, na maior parte dos trabalhos a temperatura de calcinação variou de  $100^\circ\text{C}$  a  $500^\circ\text{C}$ . Dependendo da proporção de  $\text{TiO}_2$  para  $\text{ZnO}$ , o aumento de temperatura para além de  $500^\circ\text{C}$  reduziu a fotoatividade do catalisador na maioria dos casos. Em termos de tempo de calcinação, pode-se sugerir que a calcinação a uma temperatura mais baixa, mas por uma duração mais longa, produziu resultados mais favoráveis. A razão entre  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  era o outro fator efetivo. Uma razão ótima de  $\text{TiO}_2$  para  $\text{ZnO}$  produziu uma fotoatividade mais alta, dependendo do método de síntese e das condições experimentais. Em todos os casos analisados pelos autores, a heteroestrutura  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  demonstrou maior atividade na degradação fotocatalítica da maioria dos contaminantes orgânicos em comparação com  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{ZnO}$  mássicos. Heterojunções podem compensar as possíveis desvantagens dos componentes individuais e induzir um efeito sinérgico, melhorando atividade fotocatalítica, como por exemplo, uma eficiente separação das cargas fotogeradas.

Os autores Miranda-García et al. (2011) estudaram a utilização de  $\text{TiO}_2$  imobilizado na remoção de quinze contaminantes emergentes (incluindo o SMX) em efluente sintético e doméstico, usando simulador de radiação solar em uma planta piloto. Tipicamente, o  $\text{TiO}_2$  é utilizado em suspensão tornando difícil a sua remoção da água tratada. Para evitar esta complicação, foi utilizado  $\text{TiO}_2$  imobilizado sobre esferas de vidro borossilicato via técnica *dip-coating*. Aproximadamente 0,335 g de  $\text{TiO}_2$  foi depositado sobre as esferas de vidro.  $\text{TiO}_2$  na forma imobilizada foi eficiente para degradar a maior parte dos 15 contaminantes. Na Figura 9 são apresentados os resultados de degradação dos contaminantes em água, efluente sintético e doméstico reportados pelos autores

(MIRANDA-GARCÍA et al., 2011).



**Figura 9 - Degradação dos contaminantes ( $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ) em (a) água, (b) efluente sintético e (c) efluente doméstico com  $\text{TiO}_2$  imobilizado usando simulador solar. Adaptado de Miranda-García et al. (2011)**

Em água (Figura 9a), a maioria dos contaminantes foi degradada em menos de 120 min, exceto para a antipirina, atrazina e cetorolaco. Um comportamento muito semelhante foi observado para os compostos em efluente sintético (Figura 9b). A maioria dos compostos foi completamente degradada em menos de 120 min, exceto para a atrazina e antipirina. De acordo com os autores o  $\text{TiO}_2$  imobilizado foi mais fotoativo do que  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  em suspensão e, foi capaz de degradar a maior parte dos compostos para cinco ciclos de uso.

Usando um efluente doméstico (Figura 9c), o hidroxidifenil, o diclofenaco, o ibuprofeno, a progesterona, o triclosan, a ofloxacina, o acetaminofeno e a cafeína foram degradados em menos de 60 min. SMX foi degradado em menos de 100 min. Apenas isoproturon e cetorolaco foram completamente degradados após 150 min. A antipirina, atrazina, flumequina e carbamazepina não foram removidos completamente sendo mais resistentes à degradação. O tempo de degradação dos contaminantes utilizando  $\text{TiO}_2$  na forma imobilizada foi menor ou igual ao uso de  $\text{TiO}_2$  em suspensão e 85% dos



contaminantes foram degradados em 120 min sob irradiação. Os autores relatam uma remoção da ordem de 90% em 77 min do sulfametoxazol em efluente doméstico. A degradação dos contaminantes seguiu uma cinética de pseudo-primeira ordem. A eficiência do catalisador imobilizado foi bastante semelhante ao usado em suspensão, não perdendo sua eficiência durante os ciclos de uso (1 e 5 ciclos).

Além disso, nenhum efeito sinérgico sobre a toxicidade foi detectado na inibição da luminiscência da bactéria *Vibrio fisheri* no efluente com a mistura dos contaminantes na concentração estudada ( $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ ). Isto demonstra que o efluente doméstico contendo os contaminantes a esta concentração, não foi altamente tóxico quando deixou a estação de tratamento de águas residuais municipal.

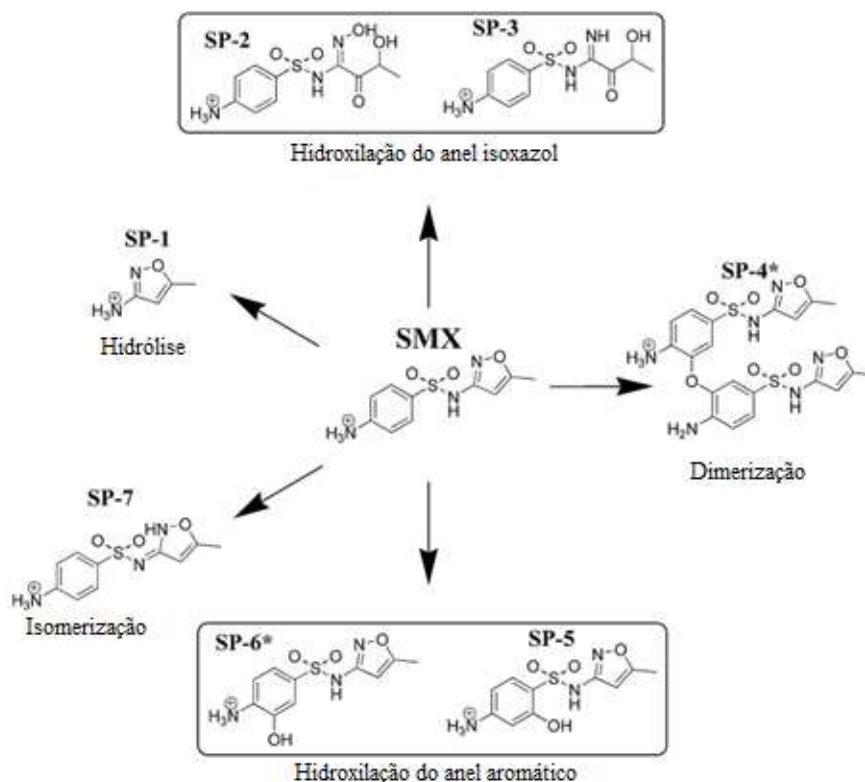
A remoção de fármacos só fornece uma indicação parcial da eficiência dos vários métodos de tratamento, pois ainda são escassas as informações sobre a possível formação de subprodutos de degradação, que podem vir a ser até mais tóxicos e mais resistentes à degradação que os próprios compostos alvos (VOGNA et al., 2004).

Dentro deste contexto, pode ser dado destaque ao recente trabalho de Dlugosz et al. (2015), sendo, até onde se pôde verificar, o único trabalho propondo um caminho para degradação fotocatalítica para o antibiótico SMX, com informações sobre a possível rota de formação e a natureza dos produtos intermédios da degradação, usando o catalisador imobilizado.

Dlugosz et al. (2015) estudaram a degradação fotocatalítica de  $0,1\text{mg.mL}^{-1}$  de SMX em água com o  $\text{TiO}_2$  suportado em perlita expandida (100 mg) e o caminho de degradação do antibiótico sob radiação UV (6 lâmpadas de 8 W,  $\lambda_{\text{max}}$  350 nm). Por meio da caracterização dos subprodutos formados, os autores propõem um caminho para a fotodegradação de SMX por fotocátalise e por fotólise, uma vez que, a maioria dos subprodutos foi identificada em ambos os procedimentos. A Figura 10 apresenta o caminho proposto para a fotodegradação do SMX utilizando  $\text{TiO}_2$  imobilizado como catalisador.

Os autores encontraram duas rotas principais de degradação, uma relacionada ao ataque do radical hidroxil fotogerado e à transferência de elétrons entre a molécula orgânica em estado eletronicamente excitado e as cargas ( $e^-/h^+$ ) do catalisador ativado. Seis subprodutos de degradação foram identificados por cromatografia líquida de ultraeficiência

acoplada à espectrometria de massas em tandem com espectrometria de massas (UPLC-MS/MS).



**Figura 10– Caminho de degradação por fotólise e fotocatalise do SMX em efluente sintético proposto por Dlugosz et al. (2015). (\*) subprodutos detectados exclusivamente na presença do TiO<sub>2</sub>.**

Os subprodutos formados e identificados pelos autores são similares aos formados na fotólise do SMX, com exceção de dois, identificados exclusivamente na presença do catalisador (SP-6\* e SP-4\*). Inicialmente, é proposto que a molécula de SMX pode sofrer reações de isomerização e hidroxilação tanto no anel aromático como também no anel isoxazol, formando dois subprodutos monohidroxilados. A hidroxilação do anel fenil seguida da clivagem da ligação N-O leva a formação de mais dois subprodutos. Adicionalmente, produtos da hidrólise e da dimerização do SMX foram identificados. A toxicidade dos subprodutos não foi avaliada.

O efeito do pH na adsorção do SMX sobre o catalisador foi estudado por Dlugosz et al. (2015). Houve adsorção das moléculas de SMX na superfície do catalisador, sendo que a maior adsorção ocorreu em pH 5,1 ( $9,2 \cdot 10^{-4}$  mg SMX por mg TiO<sub>2</sub>). Nesta condição, as moléculas do SMX e a carga superficial do TiO<sub>2</sub> (pH<sub>PCZ</sub> = 5,9) possuem carga neutra, não existindo força de atração ou repulsão. Em pH 1 e 10, tanto a superfície do TiO<sub>2</sub> como

as moléculas do SMX possuem carga positiva e negativa, respectivamente, e forças de repulsão atuam nesta condição. Em pH 1 a maior quantidade adsorvida foi de  $7,3 \cdot 10^{-4} \text{ mg.mg}^{-1}$  e em pH 10 foi de  $3,6 \cdot 10^{-4} \text{ mg.mg}^{-1}$ .

Para Dlugosz et al. (2015), a reação fotocatalítica seguiu a cinética de pseudo-primeira ordem segundo o modelo de Langmuir-Hinshelwood, observando-se que na presença do catalisador, a taxa de degradação do SMX aumentou e variou em função do pH estudado. A taxa de degradação aumentou com o pH do meio e foi 6 vezes maior em meio alcalino (pH = 10) do que em meio ácido (pH = 1). O que foi observado e relatado, é que a taxa de fotodegradação mais rápida ocorreu para a forma aniônica (pH = 10), com a menor quantidade de SMX adsorvida.

Segundo os autores, a variação do pH induziu a mudanças na reatividade das moléculas do SMX. Assim, a variação na taxa de reação estava relacionada com os produtos da protonação do SMX, formados em função da variação do pH, ao invés de alterações na carga superficial do  $\text{TiO}_2$ . Em pH 1 houve maior formação de produtos hidrofóbicos do que hidrofílicos, inibindo a reação. Com o aumento do pH até 5,1, os produtos formados foram mais hidrofílicos devido às reações de hidroxilação, aumentando a taxa de fotodegradação. O aumento do pH até 10 resultou na formação de novos radicais (radicais carbonato a partir de ânions carbonato), considerados como agentes oxidantes mais fracos que o radical hidroxil. Estas novas espécies oxidantes fracas foram suficientes para que houvesse um aumento na taxa de reação, o que não exclui a participação simultânea dos radicais hidroxil fotogerados.

Em termos de toxicidade, Baran et al. (2006) estudaram a toxicidade do SMX e dos subprodutos formados na degradação fotocatalítica sob radiação UV e na presença do  $\text{TiO}_2$ . Segundo os autores, a fotodegradação do SMX resulta na formação de produtos com baixa toxicidade e biodegradáveis, podendo ser mineralizados por tratamento biológico; ao contrário do composto alvo, que mostrou ser resistente à biodegradação e relativamente tóxico para *C. vulgaris*. Apesar de avaliar a toxicidade das amostras, incluindo os possíveis subprodutos formados na degradação fotocatalítica, os autores não estudaram ou propuseram um mecanismo de formação para os subprodutos.

Até onde se pode verificar, somente o trabalho de Torbajas, Belver e Rodriguez (2017) avaliaram o processo fotocatalítico usando  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  suportado em argila (cloisite) para degradação de fármaco. O catalisador foi preparado por método sol-gel, variando a

concentração de ZnO. Os fármacos analisados foram o analgésico acetaminofeno (ACE) e o anti-inflamatório antipirina (ANT). As reações foram conduzidas utilizando um simulador solar, com lâmpada de xenônio (320 nm, 650 W.m<sup>-2</sup>). Na melhor condição, com 10 mg.L<sup>-1</sup> e usando 250 mg.L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>-0,5ZnO/ClOI, 91,4% de ACE e 97,2% de ANT foram removidos em 6 h de reação. Para a mistura dos fármacos, 88,3% de ACE e 82,3% de ANT foram removidos em 6 h de reação. No entanto, menos de 50% de mineralização foi alcançada após 10 h de irradiação quando a conversão completa de ACE e ANT foi alcançada, indicando claramente que quantidades significativas de subprodutos de reação são refratários ao tratamento fotocatalítico investigado. A ecotoxicidade frente à bactéria *Vibrio fischeri*, expressa em termos de unidades de toxicidade (UT), aumentou ligeiramente durante as primeiras 4 h, mas foi consideravelmente reduzida para valores muito baixos, inferiores ao início, após 6 h. Os subprodutos da reação também foram menos tóxicos do que o composto original.

### 3.3. Considerações da revisão bibliográfica

Os fotocatalisadores TiO<sub>2</sub> e ZnO têm apresentado capacidade de degradação de fármacos de várias classes terapêuticas. No entanto, a atividade fotocatalítica do catalisador TiO<sub>2</sub>/ZnO imobilizado para a degradação de fármacos ou metabólitos, até o momento não foi estudada. Igualmente, o estudo sobre o efeito da adição de diferentes precursores do ZnO a heterojunção TiO<sub>2</sub>/ZnO.

A maior preocupação com relação à presença de antibióticos e seus metabólitos no ambiente está relacionada à sua persistência ambiental e, conseqüentemente, aos possíveis efeitos sobre a saúde humana e ambiental. Dentro deste contexto, não foi encontrado nenhum estudo avaliando a remoção ou ecotoxicidade do efluente formado na reação fotocatalítica do metabólito AcSMX, considerando que a presença desse contaminante no ambiente aquático já é fato relatado em alguns trabalhos.

A maior parte dos trabalhos realizados utilizou radiação UV, indicando que ainda há oportunidades de estudo para melhoria do catalisador, de modo que a heterojunção TiO<sub>2</sub>/ZnO possa ser eficientemente utilizada para fotocatalise com luz visível.

## CAPÍTULO 4 – OBJETIVO DA TESE

Avaliar a remoção do antibiótico sulfametoxazol e do metabólito N<sup>4</sup>-acetilsulfametoxazol por fotocatalise heterogênea utilizando o catalisador TiO<sub>2</sub>/ZnO imobilizado e mediado por radiação artificial UV-vis.

### 4.1. Objetivos específicos

- ❖ Sintetizar o óxido de zinco (ZnO) pelo método soloquímico, variando o precursor metálico em nitrato de zinco e acetato de zinco;
- ❖ Sintetizar o catalisador TiO<sub>2</sub>/ZnO, utilizando o ZnO particulado inicialmente obtido a partir de diferentes precursores;
- ❖ Imobilizar os catalisadores em lâminas de vidro;
- ❖ Caracterizar os catalisadores por análises físico-químicas;
- ❖ Determinar as propriedades semicondutoras dos catalisadores por caracterização fotoeletroquímica;
- ❖ Aplicar os catalisadores imobilizados em vidro na remoção de sulfametoxazol (SMX) e do metabólito N<sup>4</sup>-acetilsulfametoxazol (AcSMX), sob radiação UV-vis em reator batelada de bancada;
- ❖ Monitorar a remoção dos contaminantes e a formação de subprodutos;
- ❖ Avaliar a toxicidade do efluente inicial e final do processo fotocatalítico, utilizando sementes de alface (*Lactuca sativa*) e o microscustáceo (*Artemia salina*);

### 4.2. Justificativa

Nos últimos anos vários trabalhos tem demonstrado a importância de tratar sistemas aquáticos contaminados por fármacos residuais, uma vez que são os principais veículos de dispersão ambiental destes contaminantes e a sua remoção é um dos grandes desafios da atualidade.

O incentivo à pesquisa na área de POA, tal como a fotocatalise heterogênea, se justifica em meio à grande ocorrência de fármacos no ambiente, que são detectados em diversas matrizes ambientais, pois os tratamentos convencionais de águas residuais e de

abastecimento não removem eficientemente este tipo de contaminante. Além do mais, diversas pesquisas têm relatado a transformação de metabólitos no composto original durante os processos convencionais de tratamento.

Os efeitos ecotóxicos provocados por antibióticos no meio ambiente, tanto pela exposição quanto pela ingestão involuntária, também justificam a necessidade urgente de remover este tipo de contaminante do ambiente.

Diversos trabalhos reportam a utilização desta técnica por meio da combinação entre catalisadores e radiação ultravioleta (UV), sendo necessário processos adicionais como a dopagem com metais ou não-metais para a preparação de materiais ativos sob radiação visível. Os catalisadores  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  geralmente são ativados somente com luz na região UV do espectro eletromagnético.

A maior parte dos trabalhos desenvolvidos na área de fotocatalise descreve aplicações com catalisadores em suspensão, que requerem operação adicional para separação ou recuperação completa do catalisador após sua aplicação, tornando o processo oneroso. A presença de nanopartículas do catalisador em solução pode afetar o funcionamento de outros equipamentos, por exemplo, o entupimento de colunas de HPLC. Além disso, toxicidade apresentada por nanomateriais quando no ambiente é outro fato relevante, mostrando-se importante a aplicação na forma imobilizada.

### **4.3. Contribuição da pesquisa**

A pesquisa contribuiu com o desenvolvimento do estudo sobre a remoção de microcontaminantes emergentes, como o antibiótico sulfametoxazol (SMX) e seu principal metabólito ( $\text{N}^4$ -acetilsulametoxazol) por meio da fotocatalise heterogênea.

É apresentada uma metodologia para preparação e obtenção de catalisadores que podem ser ativos por luz visível, sem a necessidade de dopagem com metais ou não-metais. É apresentada a síntese de nanopartículas do tipo  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , a partir de diferentes precursores de  $\text{ZnO}$ , para aplicação em fotocatalise. O efeito sinérgico da união entre o  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{ZnO}$ , na estabilidade química, propriedades eletrônicas dos semicondutores e atividade fotocatalítica foram estudados neste trabalho.

Uma estratégia para a imobilização dos catalisadores, em suporte estável e adequado, facilitando a separação e a recuperação do catalisador é proposta, visando tornar o processo viável do ponto vista econômico e ambiental.

Informações a respeito da toxicidade do efluente final são apresentadas e complementam o estudo de forma a garantir a eficiência e segurança da aplicação do processo fotocatalítico, bem como estudar se intermediários ou subprodutos formados apresentam ou não efeitos tóxicos, a natureza desses efeitos e seu grau de toxicidade.

Há também a importância do estudo de degradação de metabólitos, como o N<sup>4</sup>-acetilsulfametoxazol (AcSMX), o qual até onde se pôde verificar, não há disponível na literatura um trabalho que venha a contemplar este tipo de estudo.

## **CAPÍTULO 5 – METODOLOGIA**

Os experimentos foram, em sua maioria, realizados no Laboratório de Catálise, localizado no Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Estadual de Maringá (UEM). As análises de caracterização eletroquímica foram realizadas no laboratório do Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA), da Universidad Industrial de Santander (UIS), Colômbia. Algumas caracterizações físico-químicas foram realizadas no Complexo de Apoio à Pesquisa (COMCAP) e no Departamento de física (DFI/UEM).

A metodologia está dividida nas seguintes etapas: síntese e imobilização dos catalisadores; caracterização físico-química e fotoeletroquímica; e avaliação da atividade fotocatalítica para remoção dos contaminantes.

### **5.1. Preparação dos catalisadores**

Inicialmente foi sintetizado o óxido de zinco (ZnO) na forma em pó, variando o precursor metálico. Seguidamente o catalisador TiO<sub>2</sub>/ZnO, a partir da adição do ZnO particulado sintetizado inicialmente. Posteriormente, procedeu-se a imobilização destes materiais em suporte adequado, caracterizando-os e testando-os para remoção dos contaminantes (antibiótico e metabólito), conforme metodologias descritas a seguir.

#### **5.1.1. Síntese ZnO**

Dentre as técnicas conhecidas para a produção de ZnO, a escolhida neste trabalho foi a soloquímica, conforme estudos realizados por Wahab et al. (2011) e Gusatti et al. (2015).

A síntese foi realizada a partir de uma solução alcalina de NaOH a 1,00 mol.L<sup>-1</sup> aquecida a 70°C e, posterior adição gota-a-gota de solução contendo o precursor de zinco (nitrato ou acetato de zinco) denominada de solução precursora. A concentração da solução precursora foi fixada em 0,50 mol.L<sup>-1</sup> para ambos os precursores metálicos, sendo preparada pela dissolução do precursor em água deionizada, à temperatura ambiente. A razão volumétrica entre o precursor e a solução alcalina foi de 1:1.



Ao término da adição do precursor (1 h), a suspensão formada foi mantida sob agitação, por mais 2 h para envelhecimento, na temperatura de reação escolhida (70°C). Após etapa de envelhecimento, o precipitado branco depositado no fundo do reator foi diretamente separado da solução de mistura por filtração a vácuo, sem lavagem e levado à estufa para secar à 70°C por 12 h. Após a secagem, os sólidos obtidos, de coloração branca, foram desagregados em almofariz ágata, com auxílio de pistilo.

O catalisador sintetizado a partir do nitrato de zinco ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) como precursor foi identificado como ZnO-A. Já o catalisador obtido a partir do acetato de zinco ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) como precursor, foi denominado de ZnO-B.

### 5.1.2. Solução de $\text{TiO}_2$

Nanopartículas do  $\text{TiO}_2$  foram preparadas seguindo-se a metodologia descrita por Mancilla et al. (2016), utilizando como precursor do dióxido de titânio, o butóxido de titânio IV (97%),  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ .

Inicialmente, em um béquer, foi adicionado em 16,00 mL de etanol usando uma proveta e com auxílio de uma pipeta, 1,00 mL de acetilacetona ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ) foi adicionado a solução alcoólica, mantendo-a sob agitação por 20 min. Após, adicionou-se lentamente e sob agitação constante, 3,50 mL de  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ , deixando-se a solução sob agitação por 1 h. Observou-se uma mudança de coloração da solução, de transparente para amarelo ouro. Por fim, a esta solução foram adicionados 0,70 mL de água ultrapura, gota a gota, mantendo-se a agitação por 2 h. Nesta etapa, não foi observada mudança de coloração ou formação de precipitados. A solução final foi deixada para envelhecer por 7 dias. Após este período, procedeu-se ao processo de imobilização em lâminas de vidro.

### 5.1.3. Solução do nanocompósito $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$

Os catalisadores foram preparados modificando-se o procedimento estudado anteriormente por Mancilla et al. (2016), de forma a obter a heterojunção  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , a partir da adição do ZnO mássico, inicialmente sintetizado a partir de diferentes precursores. Primeiramente, os catalisadores de ZnO (A e B) já sintetizados e na forma de pó, foram dissolvidos em 20 ml de água ultrapura acidificada com ácido acético glacial

(10% v/v), a concentração de  $1,00 \text{ g.L}^{-1}$ , mantendo sob agitação por 30 min ou até homogeneização da solução. Observou-se a solubilização do sólido ZnO e a formação de uma solução de cor transparente.

Em seguida, um volume de 0,70 mL desta solução foi adicionada à solução que continha a mistura inicial de etanol, acetilacetona ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ) e  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ , em substituição ao volume adicionado somente de água ultrapura, conforme descrito no item anterior, referente à preparação do material  $\text{TiO}_2$ .

Não foi observada mudança de coloração ou formação de precipitados na solução final. A solução foi deixada para envelhecer durante sete dias. Posteriormente, procedeu-se a imobilização dos catalisadores em vidro. A Figura 11 apresenta as soluções finais obtidas para os catalisadores.

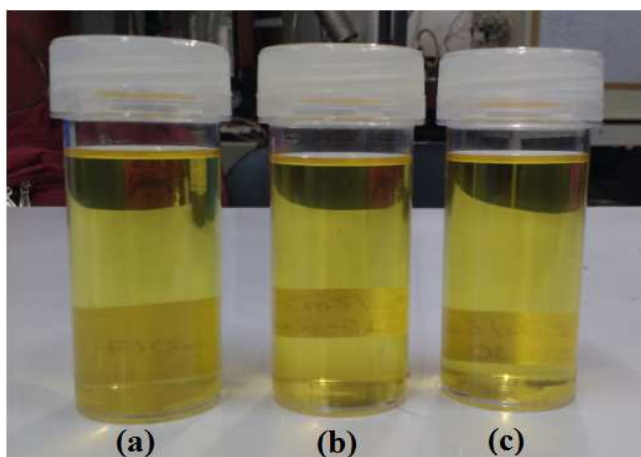


Figura 11 – Solução sintetizada dos catalisadores: (a)  $\text{TiO}_2$ ; (b)  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$ ; e (c)  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-B}$ .

A preparação resultou em uma adição teórica de aproximadamente 0,09% em massa de ZnO ao  $\text{TiO}_2$ . Os materiais foram denominados como  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-X}$ , onde X era o precursor usado na síntese do ZnO, ou seja, A ou B.

## 5.2. Imobilização do catalisador

Procedeu-se a deposição dos catalisadores, conforme metodologias avaliadas. Inicialmente as lâminas foram tratadas e a eficiência da deposição verificada por análise gravimétrica.

### 5.2.1. Suporte para o catalisador

Escolheu-se como suporte para o catalisador a ser testado nas reações de fotodegradação, lâminas de vidro utilizadas em microscopia ótica. Buscando melhorar a aderência do catalisador à lâmina de vidro, um tratamento mecânico por lixamento foi empregado (RODRIGUES, 2007). O tratamento consiste em submeter às lâminas ao desgaste manual sobre uma placa de vidro porosa em contato com uma pasta de silicato de alumínio (SA) preparada a partir da adição de água ao pó de SA. O atrito entre a lâmina de vidro, a pasta e a placa porosa promoviam o lixamento.

Após tratamento, as lâminas foram cortadas ao meio em dimensão de 2,54 cm x 3,80 cm (9,65 cm<sup>2</sup>), no formato retangular. Em seguida, foi realizada uma limpeza manual com detergente neutro (Extran MA02), enxágue com água deionizada, seguido de lavagem em lavadora ultrassônica com água ultrapura, por 40 min e em acetona por 20 min, para limpeza superficial de resíduos.

As lâminas secaram à temperatura ambiente e foram envolvidas em lenços de papel, sendo guardadas em dessecador até o momento de sua utilização. A Figura 12 apresenta o aspecto final das lâminas antes de proceder à imobilização.

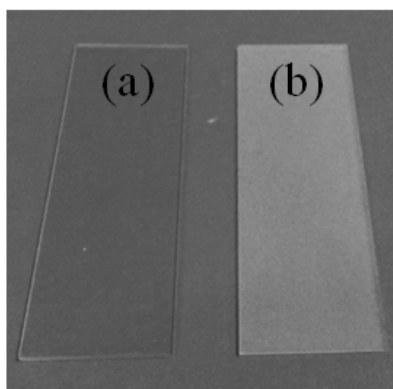


Figura 12– Aspecto físico da lâmina de vidro usada como suporte para o catalisador: (a) sem tratamento; e (b) com tratamento mecânico por lixamento.

### 5.2.2. Procedimento de deposição do catalisador

A imobilização dos catalisadores de ZnO em pó foi preparada segundo metodologia descrita por Ramírez-Ortega et al. (2014), com modificações. Em um almofariz de ágata, misturou-se aproximadamente 2,00 g do catalisador a 1,00 g de polietilenoglicol (PEG-

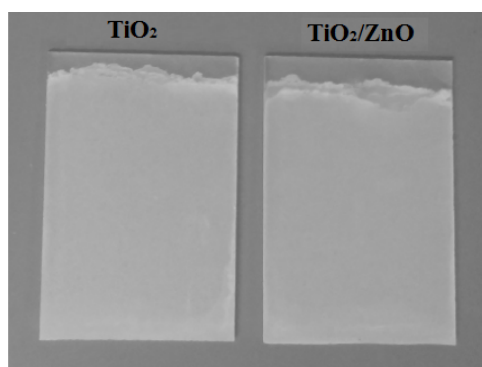
2000), adicionando com auxílio de uma micropipeta 600,00  $\mu\text{L}$  de ácido acético (0,20 % v/v), sendo 200,00  $\mu\text{L}$  da suspensão dispersos sobre as lâminas de vidro e titânio (metal para caracterização fotoeletroquímica), que foram secas à temperatura ambiente por 24 h e calcinadas a 350°C por 1 h.

No caso das soluções de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , os catalisadores foram imobilizados no suporte, por meio da técnica de impregnação líquida, através do mecanismo *dip-coating*, onde o suporte foi imerso na solução do catalisador, com velocidade de 6,00  $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$  e tempo de imersão de 1 min. A Figura 13 apresenta uma ilustração do equipamento *dip-coating* utilizado.



**Figura 13– Representação esquemática do processo de deposição do filme de revestimento fotocatalítico pelo mecanismo de imersão dip-coating.**

Ao todo foram realizadas seis imersões da lâmina na solução de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  e  $\text{TiO}_2$ . Após cada imersão a lâmina foi seca a 100°C por 30 min e, após a última imersão, calcinada à 450°C por 90min a 3°C.min<sup>-1</sup>. Utilizou-se uma fita adesiva em uma das faces da lâmina de vidro para limitar a área de deposição do catalisador. A Figura 14 apresenta o aspecto final das lâminas.



**Figura 14 – Lâminas de vidro com catalisador imobilizado.**

Todas as amostras apresentaram um filme de coloração branca, independentemente da adição ou não do ZnO ao TiO<sub>2</sub>.

### **5.2.3. Eficiência da imobilização do catalisador**

Para comprovar a aderência do catalisador no vidro, foram realizados testes em ultrassom para verificar a aderência do catalisador (JO e TAYADE, 2016).

As lâminas foram alocadas nos reatores usados nos testes com água ultrapura, simulando o mesmo volume utilizado nas reações fotocatalíticas. Em seguida, foram mantidas em lavadora ultrassônica, pelo período 30 min, a 25°C. Após, este período, as lâminas foram secas em estufa.

A massa de catalisador na lâmina foi aferida antes e após o teste, sendo a eficiência analisada quanto à massa de material que permaneceu nas lâminas. A aderência é considerada boa, para uma redução de massa menor que 20%.

## **5.3. Caracterização dos catalisadores**

As análises consistem de caracterizações estruturais, químicas, morfológicas e eletrônicas dos catalisadores obtidos. Para os catalisadores na forma imobilizada, sob a lâmina de vidro, foi necessário realizar o corte das lâminas para dimensões de 0,50 x 0,50 cm, com exceção da caracterização por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

A seguir, uma breve descrição da técnica e o procedimento utilizado em cada caracterização são apresentados.

### **5.3.1. Difração de Raios-X (DRX)**

As medidas de DRX foram realizadas em difratômetro (Bruker-AXS D8 Advance) da Central de Análises Avançadas (CAM) no Complexo de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da UEM, utilizando fonte de radiação de emissões de cobre (Cu K<sub>α</sub>, λ=0,154 nm) e varredura de 2θ de 20 a 70°.

A identificação da fase cristalina da amostra foi determinada por comparação entre os difratogramas experimentais e o banco de dados cristalográficos catalogados em *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). A análise comparativa das medidas de DRX foram feitas com o auxílio do pacote computacional X'Pert High Score.

O tamanho do cristalito é calculado com base nos resultados apresentados pelo difratograma. Este representa a extensão dos domínios coerentes e está relacionado com a largura dos picos de difração no espaço recíproco. A equação de Scherrer, que relaciona esse tamanho com a largura de picos, assume a forma da equação 25 no espaço recíproco (SCHMAL, 2011):

$$L_{(hkl)} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (25)$$

Em que: L é o tamanho médio do cristalito (nm); K é a constante de Scherrer e assume o valor de 0,89, se utilizada a largura medida à meia altura do pico (FWHM);  $\beta$  é a largura da linha de difração medida à meia altura do pico de intensidade máxima (radianos);  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente (nm); e,  $\theta$  é o ângulo correspondente a metade do ângulo de Bragg do pico mais intenso ( $^{\circ}$ ).

### 5.3.2. Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas utilizando o espectrômetro FT-Raman modelo Vertex 70v – RAM II module (Bruker) com monocromador triplo acoplado a um microscópio confocal modelo Senterra (Bruker) na determinação da composição estrutural dos catalisadores. Um laser de argônio ( $\text{Ar}^{+3}$ ) de comprimento de onda 532 nm foi usado como fonte de luz de excitação. A potência do laser foi mantida em cerca de 10 mW. Os espectros foram obtidos com resolução de 3,00 a 5,00  $\text{cm}^{-1}$ , na região espectral entre 50  $\text{cm}^{-1}$  e 800  $\text{cm}^{-1}$  e 10 varreduras.

Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente, em equipamento localizado no Departamento de Física (DFI) da UEM.

### 5.3.3. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Para os catalisadores imobilizados em vidro os espectros FTIR foram obtidos utilizando um espectrômetro FTIR modelo Vertex 70v (Bruker) equipado com acessório fotoacústico (PAS), nas seguintes condições: purga com gás hélio, região espectral 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , resolução 4  $\text{cm}^{-1}$  e 15 varreduras. Como espectro de referência, o negro de fumo compactado (padrão MTEC).

No mesmo espectrômetro FTIR, amostras de ZnO em pó foram submetidas a análise e os espectros foram obtidos com resolução 4  $\text{cm}^{-1}$ , região espectral 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  e 128 varreduras. Não foi necessário o uso de acessórios. A amostra foi preparada como pastilhas de KBr (brometo de potássio), com 0,198mg de KBr e 0,002mg da amostra. Como espectro de referência, uma pastilha de KBr.

As análises foram realizadas em equipamento localizado no Departamento de Física (DFI) da UEM.

### 5.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura com a Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS)

Para a análise, a amostra foi seca durante 24 h a 60°C, em estufa do laboratório de catálise do DEQ/UEM. Posteriormente, a amostra foi acondicionada em suporte adequado (*stub*), sobre fita de carbono dupla face e metalizadas com uma fina camada de ouro por 120 s, no metalizador BAL-TEC e modelo SCD 050, através do processo de *Sputtering*, para propiciar condutividade elétrica ao material e evitar o efeito de carregamento durante a análise.

Em seguida, realizou-se a análise, em microscópio eletrônico de varredura de elétrons FEI Quanta 250 com detector de elétrons secundários e retroespalhados, operando com tensão de aceleração de 20 kV. A metalização da amostra e análise foram realizadas na Central de Microscopia (CMI), localizada no Complexo de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da UEM.

### 5.3.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para a análise, uma pequena quantidade de cada catalisador foi dispersa em álcool isopropílico com o auxílio da lavadora ultrassônica durante 30 min. Para facilitar o procedimento de preparação da amostra. Em uma placa de Petri, contendo papel filtro, foi colocada uma grade MET de cobre de 200 mesh revestida com película de carbono, adquiridas comercialmente. Logo após, uma gota da suspensão do catalisador foi depositada sobre uma grade. Antes de proceder à análise, as grades preparadas foram secas à temperatura ambiente, até completa evaporação do solvente. Para todas as amostras, o diâmetro e o comprimento das partículas foram medidos com base nas imagens de MET, com a ajuda do programa *Image J Launcher* (Broken Symmetry Software).

As análises foram conduzidas em microscópio eletrônico de transmissão JEOL modelo JEM 1400, localizado na Central de Microscopia (CMI) do COMCAP/UEM.

### 5.3.6. Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios X (XPS)

Para avaliar a composição química superficial e o estado químico dos óxidos presentes nos catalisadores, análises de XPS foram feitas em espectrômetro fotoeletrônico Kratos AXIS Ultra equipado com uma fonte de Al K $\alpha$  (1486,6 eV).

A concentração atômica das espécies químicas na superfície foi calculada a partir dos espectros XPS, com o auxílio do programa CasaXPS e a deconvolução dos espectros usando uma função Gaussiana/Lorentzian (70/30). A energia de ligação dos elementos foi estimada fixando a componente associada ao carbono C1s (C-(C-H)) a 284,8 eV, usado como referência.

O equipamento estava localizado no *Centro de Investigaciones em Catálisis (CICAT)* na *Universidad Industrial de Santander*, Colômbia.

### 5.3.7. Espectroscopia Fotoacústica (PAS)

A análise foi realizada em equipamento localizado no departamento de Física da UEM (DFI/UEM). A lâmina contendo o catalisador foi colocada em uma câmara acústica isolada. A partir da incidência de luz em comprimentos de onda monocromática, o efeito



fotoacústico gerado pelo deslocamento do ar dentro da câmara é captado por um microfone. A intensidade do sinal fotoacústico normalizado e a sua fase foram medidas, independentemente, em relação ao comprimento de onda da fonte de radiação. Assim, um espectro de absorção de luz pela amostra foi obtido pela varredura em diferentes comprimentos de onda (200 a 800nm).

A luz monocromática foi fornecida por uma lâmpada de xenônio de 800 W de potência (Oriental Corporation 68820) e um monocromador (Oriental Instruments 77250). O feixe de luz é modulado com um modulador mecânico Stanford Research Systems SR540 e foi aplicado sobre a amostra inserida na célula fotoacústica, onde um microfone detecta a intensidade de vibração da amostra a partir da luz absorvida. O sinal do detector passa por um amplificador modelo lock-in EG&G 5110, que detecta de maneira síncrona o sinal de pressão que sai do microfone capacitivo de alta sensibilidade com 12 mm de diâmetro da Bruel&Kjaer modelo 2639. O espectro fotoacústico foi obtido na frequência de modulação de 23 Hz nos comprimentos de onda de 200 a 800 nm e 10 varreduras.

Para determinar a energia de *band gap* dos catalisadores a partir dos espectros de absorção fotoacústica foi aplicado o método de Tauc que relaciona o coeficiente de absorção com a energia do fóton incidente, expressa pela equação 26 (GHOBADI, 2013; MEINERT; REISS, 2014).

$$(\alpha(\nu) h\nu)^{1/m} = B(h\nu - E_G) \quad (26)$$

Em que,  $\alpha(\nu)$  é o coeficiente de absorção,  $h\nu$  é a energia do fóton incidente,  $B$  é uma constante,  $E_G$  é a energia de *band gap* e  $m$  é um valor que depende da natureza da transição eletrônica, sendo igual a  $1/2$  para transição direta e igual a 2 para transição indireta.

A partir da representação gráfica  $(\alpha(\nu) h\nu)^{1/m}$  versus  $h\nu$ , o valor de  $E_G$  foi determinado pela frequência de corte, para qual  $(\alpha(\nu) h\nu)^{1/m} = 0$ , extrapolando uma reta tangente à inclinação da curva obtida (GHAZALI *et al.*, 2011).

A partir do valor da energia de *band gap* foi possível prever em que região do espectro eletromagnético essa energia se encontra. O comprimento de onda correspondente à energia de *band gap* dos catalisadores foi determinado a partir da Equação 27 (RUSSELL, 1994):

$$\lambda = \frac{hc}{E} \quad (27)$$

Em que,  $\lambda$  é o comprimento de onda em nm,  $v$  é a velocidade da luz no vácuo ( $2,99 \cdot 10^{17}$  nm.s<sup>-1</sup>),  $h$  a constante de Planck ( $4,136 \cdot 10^{-15}$  eV.s<sup>-1</sup>) e  $E$  a energia em eV.

### 5.3.8. Ponto de carga nula (pH<sub>PCZ</sub>)

A determinação do pH<sub>PCZ</sub> é importante para prever o comportamento da carga da superfície do catalisador e o caráter ácido/básico do contaminante dissociado na fase aquosa. Estas características afetam diretamente o processo fotocatalítico, uma vez que determinam a interação e adsorção das espécies na superfície do catalisador.

O procedimento para a determinação do pH<sub>PCZ</sub> foi adaptado de Jorfi et al. (2016). No qual, consistiu em adicionar a lâmina de vidro com aproximadamente 0,20 mg de catalisador em 25,00 mL de solução de NaCl a 0,01 mol.L<sup>-1</sup>, para 10 diferentes condições de pH inicial (2,5; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11), ajustados com soluções de ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) e hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH). Após 24 h de equilíbrio, sob agitação (120 rpm) e temperatura de 25°C, o pH foi medido com o auxílio de um pHmetro de bancada, do Laboratório de Catálise DEQ/UEM. O procedimento foi realizado em duplicata.

Por meio da representação gráfica de pH<sub>inicial</sub> versus pH<sub>final</sub> ou pH<sub>inicial</sub> versus  $\Delta$ pH, o pH<sub>PCZ</sub> pode ser determinado. No primeiro caso, o pH<sub>PCZ</sub> corresponde ao valor em que a alteração do pH foi constante para um determinado patamar. No segundo caso, o pH<sub>PCZ</sub> corresponde ao valor em que a alteração do pH foi zero.

### 5.3.9. Espectrometria de absorção atômica

A presença de Zn lixiviado em solução ao final do tratamento fotocatalítico foi avaliada por espectrometria de absorção atômica. As análises foram realizadas para os catalisadores contendo óxido de zinco. O espectrômetro modelo Varian 50B, disponível no DEQ/UEM foi utilizado para as análises.

Para leitura, preparou-se uma solução de padrão de ZnO que foi diluída em água deionizada para a faixa de leitura do equipamento ( $0,01 - 2,00 \text{ mg.L}^{-1}$ ). As condições utilizadas para determinação dos teores de zinco foram:

- Lâmpada de cátodo oco para leitura do metal desejado (Varian);
- Chama de ar/acetileno; Corrente da lâmpada de 7,00 mA;
- Comprimento de onda de 240,70 nm;
- Fenda de 0,20 nm.

- Padrões para a construção da curva analítica do equipamento: soluções com concentrações específicas preparadas a partir da solução padrão do metal a ser quantificado ( $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  da SPECSOL).

#### 5.4. Caracterização fotoeletroquímica

As seguintes análises de caracterização foram realizadas no *Centro de investigaciones en catalisis (CICat)* durante o período de doutorado sanduíche realizado na *Universidad Industrial de Santander (UIS)*, Colômbia.

As propriedades semicondutoras e de transporte de elétrons dos catalisadores foram avaliadas por meio de análises de potencial a circuito aberto (PCA), voltametria cíclica (VC), voltametria linear (VL), cronoamperometria e espectroscopia de impedância (EIS).

Inicialmente avaliou-se a resposta da fotocorrente e fotopotencial com o tempo, por meio da análise em potencial de circuito aberto (PCA). As medidas de fotoresposta foram realizadas com e sem iluminação, em períodos de tempo pré-determinados: 60 s no escuro; 400 s com iluminação; e, 800 s no escuro. Quando o eletrodo semicondutor se encontra em solução, no escuro, apresenta um determinado valor de potencial de circuito aberto ( $V_{PCA}$ ). Ao ser iluminado, o par elétron-lacuna é fotogerado no semicondutor e ocorre o processo fotoinduzido de separação das cargas ( $e^-/h^+$ ), estabelecendo um novo valor de potencial  $V_{PCA}$ . A diferença de potencial apresentada pelo sistema sob irradiação e no escuro, corresponde ao fotopotencial do semicondutor (GERISCHER, 1990). Informações a respeito do tipo de semicondutividade e o processo de transferência eletrônica interfacial foram obtidos por meio da curva fotopotencial *vs.* tempo ( $V$  *vs.*  $t$ ).

Em prosseguimento, informações sobre a variação da distribuição de cargas no interior do semicondutor foram obtidas com medidas de capacitância. O método

empregado foi o de Mott-Schoktty (MS) que relaciona medidas de capacitância como função do potencial para estimar a densidade de portadores de carga ( $N_D$ ) e o potencial de bandas planas ( $V_{FB}$ ). A capacidade da região da carga espacial ( $C_{SC}$ ) foi determinada por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), aplicando uma perturbação de corrente alternada (AC) de  $\pm 10$  mV, na frequência de 100 Hz e velocidade de varredura  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ . As medidas foram realizadas sem iluminação. Quando as medidas são feitas em uma única frequência, os resultados devem ser relatados como o inverso do quadrado de uma capacitância interfacial como função do potencial ( $C^2$  vs. E).  $V_{FB}$  e  $N_D$  foram estimados a partir da Equação 28 (GELDERMAN; LEE; DONNE, 2007):

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{N_D A^2 q \epsilon \epsilon_0} \left( V - V_{FB} - \frac{k_B T}{q} \right) \quad (28)$$

Em que:  $C_{sc}^2$  é a capacitância da carga espacial,  $N_D$  corresponde à densidade efetiva dos portadores de carga,  $A$  é a área geométrica exposta,  $q$  corresponde a carga do elétron (+ para elétrons),  $\epsilon$  é a constante dielétrica para o semicondutor (86 e 10 para  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$ , respectivamente),  $\epsilon_0$  é a permissividade no vácuo,  $V$  é o potencial aplicado,  $V_{FB}$  o potencial de bandas planas,  $k_B$  é a constante de Boltzman e  $T$  a temperatura absoluta (RAMÍREZ-ORTEGA et al., 2014). O terceiro termo entre parenteses pode ser considerado insignificante à temperatura ambiente.

$V_{FB}$  pode ser determinada a partir da reta que intercepta o eixo x, no gráfico  $1/C_{sc}^2$  vs.  $V$ , quando  $1/C_{sc}^2$  for igual à zero.  $N_D$  pode ser obtido a partir da inclinação da reta, uma vez que se conhece o valor de  $\epsilon$  e  $A$ .

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é uma ferramenta poderosa no estudo das propriedades interfaciais, essencialmente a capacidade da região da carga espacial ( $C_{SC}$ ), pela qual se pode determinar a concentração de portadores de carga e a condutividade para um dado semicondutor (GERISCHER, 1990).

Para entender o comportamento eletroquímico do material a partir da técnica de Voltametria Cíclica (VC), curvas características de corrente vs. potencial ( $I$  vs.  $V$ ) foram analisadas para determinar as variações da capacidade interfacial em função do potencial aplicado. O potencial aplicado foi de  $-1,00 \text{ V}$  a  $+0,40 \text{ V}$ , a uma velocidade de varredura de  $20,00 \text{ mV.s}^{-1}$ , sob iluminação. Para saber a quantidade de corrente que atravessa um

determinado eletrodo por unidade de área, calcula-se a densidade de corrente dividindo a corrente detectada pela área do eletrodo exposta à iluminação.

A voltametria linear (VL) é outro método eletroquímico que envolve a medida de corrente em uma célula quando o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho varia linearmente com o tempo. As curvas de corrente em função do potencial aplicado (I vs. V) foram obtidas sob iluminação e no escuro, a uma taxa de  $20,00 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , de  $-0,30 \text{ V}$  a  $0,80 \text{ V}$ . A corrente medida é uma avaliação direta da eficiência de separação de carga e velocidade do transporte eletrônico devido à diferença de potencial aplicado entre dois eletrodos (BRETT; BRETT, 1993).

A cronoamperometria é outra técnica eletroquímica utilizada para medir a resposta da separação de cargas e a estabilidade da fotocorrente gerada. Ela mede a resposta de pulsos de fotocorrente em função do tempo (I vs. t), para um determinado potencial aplicado ao eletrodo de trabalho (BRETT; BRETT, 1993). As medidas da fotocorrente consistiram em realizar cinco ciclos de iluminação/escurecimento, a cada 60 s, em um tempo total de 660 s.

As caracterizações foram realizadas em temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C} \pm 1$ ) e sob atmosfera inerte, a solução de trabalho foi previamente desaerada por meio do borbulhamento de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), durante 20 min. Antes de iniciar as medidas, os eletrodos foram mantidos na solução durante 2 h (exceto para medidas de PCA). A solução aquosa de trabalho era o eletrólito inerte  $\text{NaClO}_4$  na concentração de  $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

#### **5.4.1. Preparação do eletrodo para medidas eletroquímicas**

Para que fosse possível efetuar a caracterização foi necessário imobilizar os catalisadores em um suporte condutor. O material suporte utilizado como eletrodo de trabalho (ET) foi uma placa de titânio metálico (Alfa Aesar,  $100 \times 100 \text{ mm}$ ,  $0,25 \text{ mm}$  de espessura e 99,5% pureza). A placa de titânio foi cortada em amostras retangulares de dimensões  $2 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ .

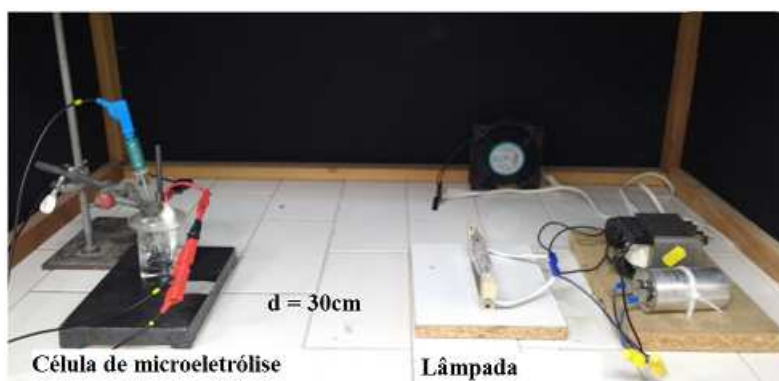
Antes de iniciar as medidas eletroquímicas, os eletrodos foram previamente submetidos a um processo de decapagem com o intuito de facilitar a deposição dos catalisadores, obtendo uma superfície livre de ranhuras macroscópicas e eliminando da

superfície do metal a camada de óxidos ou outros compostos metálicos que se tenham formado.

Para isso, as amostras foram submetidas ao desgaste manual com lixas de 340 e 120 mesh de granulometria. As amostras foram fixadas sobre uma superfície plana e as lixas, previamente umedecidas com água, foram movimentadas paralelamente à superfície da amostra, executando o movimento sempre em uma mesma direção. A pressão de aplicação foi controlada de forma a evitar surgimento de riscas mais profundas. Após o trabalho com as lixas, realizaram-se dois banhos na lavadora de ultra-som, um em acetona e outro em água, com duração de 10 min cada. A secagem do eletrodo foi feita à temperatura ambiente.

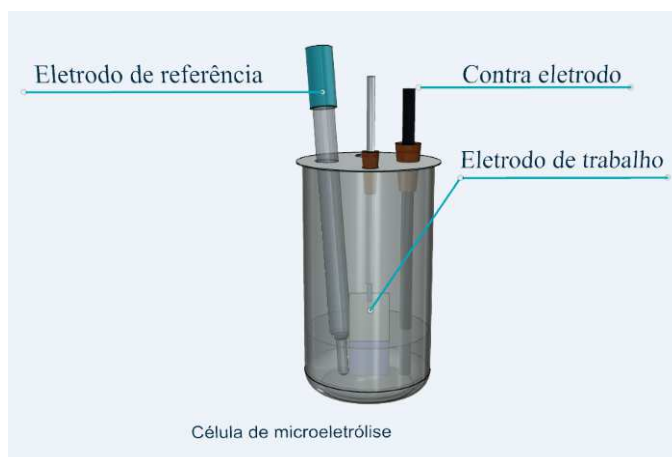
#### 5.4.2. Célula eletroquímica e equipamentos

Para caracterização empregou-se um sistema de microeletrólise, similar às células eletroquímicas usadas para estudos de corrosão, mas de menor dimensão, conforme esquema apresentado na Figura 15.



**Figura 15– Célula eletroquímica com eletrodos acoplados e fonte de iluminação.**

O sistema era composto de uma célula que continha um béquer com capacidade para 100 mL e tampa de acrílico, fixada ao béquer com o auxílio de um anel de vedação (modelo Orings), a qual dispunha de quatro orifícios para adaptação dos eletrodos e do borbulhador de gás. Uma barra magnética para agitação da solução também foi inserida no béquer. A Figura 16 apresenta um esquema representativo da célula de microeletrólise.



**Figura 16– Célula de microeletrólise utilizada nos experimentos.**

Como eletrólito, empregou-se 40,00 mL de  $\text{NaClO}_4$  a  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ . Utilizou-se um eletrodo de grafite como contra-eletrodo (CE) e como eletrodo de referência (ER), utilizou-se um eletrodo de  $\text{Ag/AgCl}$  ( $3,00 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KCl}$ ), introduzido na célula em um dos orifícios, de maneira que ficasse o mais próximo possível a lateral do eletrodo de trabalho (ET). Todos os valores de potencial apresentados nesse trabalho referem-se a este eletrodo de referência. Dentro da célula, o ET foi separado do eletrodo de grafite e mantido a uma distância de aproximadamente 1 cm.

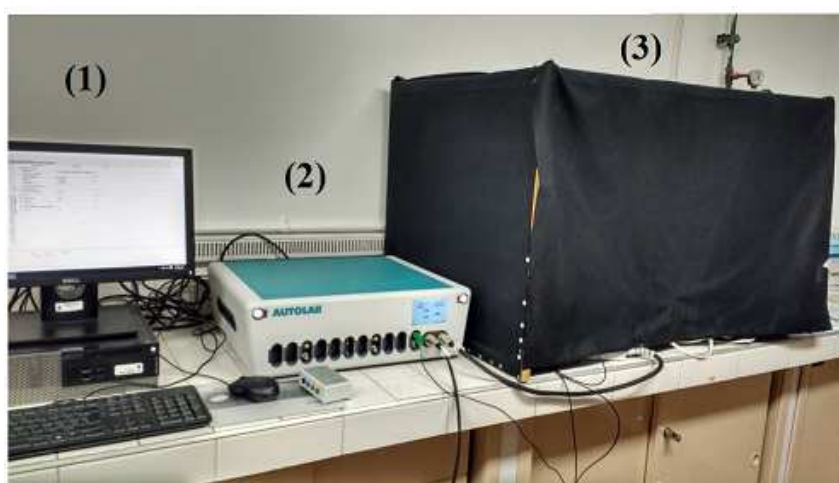
Os experimentos foram conduzidos com e sem iluminação, a qual, quando empregado, foi obtida usando uma lâmpada de iodetos metálicos MHN-TD da marca Phillips (150 W, UV-block, 23 mm x 135,4 mm), emitindo luz na região visível do espectro, com intensidade de  $60 \text{ mW.cm}^{-2}$ , fixada em um suporte de madeira e posicionada a uma distância de aproximadamente 30 cm da célula.

Na célula, a área do ET (com o filme de catalisador depositado) exposta à solução de eletrólito correspondia a aproximadamente  $2 \text{ cm}^2$ . O eletrodo foi imerso verticalmente dentro da solução eletrolítica e posicionado de frente para a lâmpada. Foi preciso aplicar uma camada de esmalte sobre uma das faces da lâmina, formando uma máscara, que isolasse completamente a superfície do eletrodo que não seria iluminada, do contato com o eletrólito. Para evitar contato entre o terminal de conexão do ET e a solução de eletrólito, uma fita veda-rosca foi utilizada para isolamento da ponte.

Sob iluminação, o catalisador era ativado e o par elétron-lacuna formado. Ao se aplicar uma diferença de potencial entre dois eletrodos, os elétrons gerados são atraídos pelo suporte de metal (condutor) aumentando a separação espacial entre as cargas e a passagem de uma corrente elétrica na solução era detectada pelo potenciostato. Com o

auxílio de um programa, as respostas do sistema (corrente elétrica, potencial etc.) eram convertidas em gráficos com várias formas, dependendo do que se desejava analisar.

As medidas foram realizadas em potenciostato da marca AUTOLAB PGSTAT modelo 302N, utilizando o *software NOVA 1.11*. A Figura 17 apresenta a unidade utilizada, composta por um computador para processamento de dados, o potenciostato, uma caixa de madeira para isolamento da radiação, equipada com ventoinhas para resfriamento interno, célula de microeletrólise e a fonte de iluminação.



**Figura 17– Unidade para caracterização eletroquímica dos catalisadores composta por: (1) computador para processamento dos dados utilizando software Nova 1.1; (2) potenciostato AUTOLAB PGSTAT modelo 302N; e (3) caixa de madeira para isolamento de radiação.**

### **5.5. Caracterização do módulo reacional**

O módulo reacional foi caracterizado quanto ao espectro de emissão de radiação pelas lâmpadas, aferido com um espectrômetro de emissão ótica constituído por um detector CCD (Charge Coupled Device) portátil, modelo Horiba Jobin Yvon VS140, disponível no DFI/UEM. A intensidade da radiação emitida pelas lâmpadas foi monitorada com radiômetro da marca Instrutherm modelo MRU-201 e MRU-203, respectivamente.

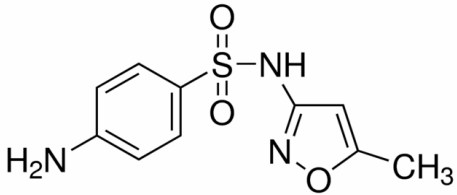
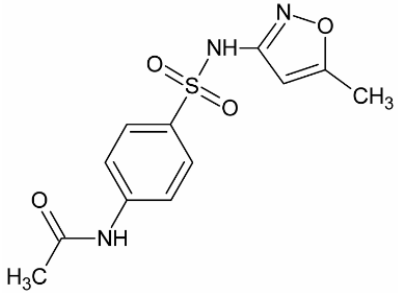
### **5.6. Fármaco e metabólito**

Os experimentos foram realizados utilizando efluente sintético, empregando o princípio ativo dos compostos, adquiridos comercialmente.



As propriedades físico-químicas foram consultadas na literatura. As informações recolhidas foram: o número de registro CAS; fórmula e estrutura química; solubilidade em água (S); massa molar (M.M.); constante de dissociação ( $pK_a$ ); e o coeficiente de partição logarítmica ( $\log K_{ow}$ ). Informações relevantes desses fármacos estão presentes no Quadro 4.

**Quadro 4 – Nome, número CAS, fórmula e estrutura química,  $pK_a$  e  $\log K_{ow}$  dos compostos que serão estudados**

Propriedade	Composto	
<b>Nome (IUPAC) (n° CAS)</b>	Sulfametoxazol (4-amino-N-(5-metil-3-isoxazoilil)-benzenossulfonamida) (723-46-6)	N <sup>4</sup> -acetilsulfametoxazol ((1E)-N-{4-[(5-Metil-1,2-oxazol-3-yl)sulfamoil]phenil}ethanamico acido) (21312-10-7)
<b>Fórmula</b>	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S
<b>Estrutura química</b>		
<b>M.M.</b>	253,27	295,3
<b>S* (mg L<sup>-1</sup>)</b>	610	1216
<b><math>pK_{a1}</math></b>	1,85	-
<b><math>pK_{a2}</math></b>	5,6	5,5
<b><math>\log K_{ow}</math></b>	0,89	0,86

\*Solubilidade em água a 20°C. Fonte: Cardoso et al. (2011); Lehnberg et al. (2009); Ortiz de García et al. (2013). A estrutura química foi obtida de PubChem, ChemSpider.

### 5.6.1. Preparo de soluções padrão

As soluções padrão estoque do SMX e do AcSMX foram preparadas na concentração de 50,00 mg.L<sup>-1</sup> cada uma em água ultrapura do sistema Milli-Q do Laboratório de Processos Biotecnológicos I DEQ/UEM, levando em consideração a solubilidade dos compostos em água.

As soluções foram mantidas sob agitação magnética, a fim de promover uma completa solubilização do fármaco. Após o preparo, a solução foi armazenada em frascos de vidro âmbar, refrigerada e mantida ao abrigo de luz.

As soluções padrão de trabalho foram preparadas no dia das análises pela diluição sucessiva da solução padrão estoque com tempo de preparo de no máximo 1 mês, a 2, 6 e 10 mg.L<sup>-1</sup>, utilizando como solvente água ultrapura.

Embora as concentrações detectadas do SMX no ambiente chegam a nível de µg.L<sup>-1</sup>, a concentração em mg.L<sup>-1</sup> foi escolhida devido à dificuldades analíticas de trabalhar com traços. Além disso, uma vez definida as melhores condições, o processo será eficaz também para concentrações menores.

### 5.6.2. Análise Cromatográfica

Para acompanhar o processo de remoção fotocatalítica dos contaminantes e detectar a formação de subprodutos da reação, as amostras foram submetidas à análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

As análises cromatográficas foram realizadas em cromatógrafo líquido de alta eficiência da Varian modelo 920 LC equipado com detector ultravioleta UV e coluna C<sub>18</sub> (Phenomenex Gemini 5 µm, 4.6 mm x 150 mm, 110 Å), com pré coluna (4 mm x 3,0 mm). O equipamento está localizado no Laboratório de Processos Biotecnológicos do DEQ/UEM. O processamento dos dados foi realizado no *software* Galaxie.

As condições cromatográficas foram adaptadas com modificações a partir do trabalho de Göbel *et al.* (2004). A etapa de extração do analito não foi necessária, permitindo assim a análise por injeção direta no cromatógrafo.

Para a determinação de ambos os compostos (SMX e AcSMX) foi utilizada uma fase móvel (A) constituída de água acidificada com ácido fórmico (1% v/v) e a fase (B) com metanol. As leituras foram realizadas em modo de eluição isocrática (70%A e 30% B), 25°C, vazão de fase móvel de 1 mL.min<sup>-1</sup> e 20 µL de volume de amostra injetada.

As amostras foram previamente filtradas com membrana PVDF (Ø = 13 mm) e colocadas em ultrassom, a fim de eliminar possíveis resíduos e bolhas de ar nas amostras. O comprimento de onda foi ajustado para as medidas do detector em 270 nm.

Em ambos os casos, para a quantificação dos contaminantes, curvas analíticas foram construídas a partir da injeção de soluções do padrão de cada composto. A calibração foi feita para a faixa de concentração de 1 a 12 mg.L<sup>-1</sup> de cada composto, sob as mesmas condições cromatográficas de análise.

A construção da curva analítica para análise cromatográfica em HPLC está apresentada no Apêndice 1, juntamente com os limites de quantificação (LQ) e detecção (LD) determinados para o equipamento nas condições cromatográficas avaliadas.

### 5.7. Testes fotocatalíticos

Os experimentos foram realizados em unidade reacional instalada no Laboratório de Catálise do DEQ/UEM.

#### 5.7.1 Reator fotocatalítico

A unidade reacional para os testes com radiação artificial era composta por uma caixa de aço para isolamento de radiação para o ambiente e equipada com duas ventoinhas laterais para resfriamento interno (Figura18).

Como fonte de radiação foram utilizadas lâmpadas fluorescentes tubulares, modelo T8 G13 (26 mm x 450 mm), sempre com potência de 15 W, sendo uma lâmpada actínica da marca LUCMAT e outra lâmpada germicida da marca OSRAM.

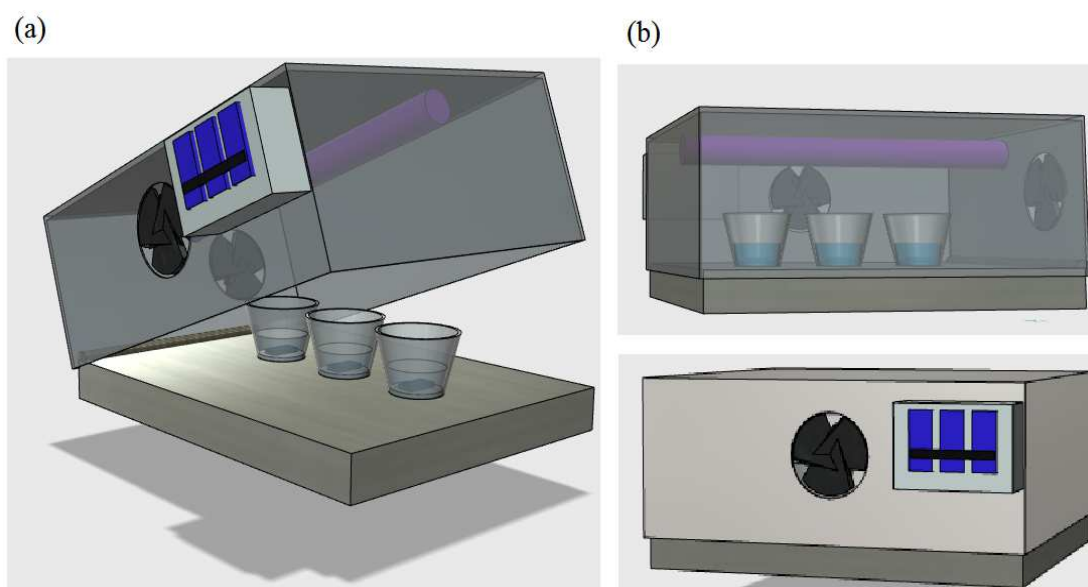


Figura 18- Representação da unidade reacional com vista: (a) lateral e tampa aberta e (b) lateral com tampa fechada.

As lâmpadas estavam posicionadas na parte superior da caixa, paralelamente à unidade reacional, a uma distância de 14 cm da superfície da solução e a 16 cm da lâmina com catalisador, que estava alocada no fundo do reator. Foi possível realizar até três testes fotocatalíticos simultâneos com esta configuração de unidade reacional.

### 5.7.2. Reações de fotodegradação

As reações foram conduzidas na unidade reacional, testando os catalisadores sintetizados. Com a finalidade de escolher o catalisador com maior atividade fotocatalítica para remoção dos contaminantes, foram conduzidos testes fotocatalíticos conforme condições apresentadas no Quadro 5. Inicialmente as condições foram testadas apenas para o antibiótico sulfametoxazol e, a partir da melhor condição de remoção para SMX (catalisador e pH), também foi estudada a remoção do AcSMX. Os ensaios foram realizados em meio ácido, neutro e básico com valores de pH normalmente encontrados no ambiente aquático (pH 4, 7 e 9) (OECD, 2004).

**Quadro 5 – Condições utilizadas nos experimentos para avaliação da atividade fotocatalítica**

Tratamento	pH ( $\pm 0,20$ )	Concentração inicial do contaminante ( $\text{mg L}^{-1}$ )
T <sub>1</sub>	4,00	6,00
T <sub>2</sub>	7,00	6,00
T <sub>3</sub>	9,00	6,00

OBS.: A temperatura do meio reacional foi mantida em  $25^{\circ}\text{C} \pm 2$ .

O volume reacional foi de 50,00 mL e a mistura foi por um sistema de aeração com borbulhamento com ar (vazão de ar  $\sim 0,41 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1} \pm 0,05$ ). A atividade do catalisador foi avaliada sob radiação UV-Vis e o tempo de reação foi inicialmente avaliado em 240 min (4 h). Testes com maior tempo de reação (12 h) também foram avaliados para os dois contaminantes nas melhores condições de remoção (catalisador e pH) determinadas.

Os testes foram realizados mantendo a lâmpada com a proteção de vidro. O volume total retirado para alíquotas não ultrapassou 10% do volume reacional. Cerca de 0,5 mL foram retirados para cada amostra nos tempos determinados, sendo seguidamente armazenadas em frascos do tipo vial e congeladas em refrigerador para posterior leitura e quantificação em HPLC. Os testes foram realizados em duplicata.

Para o ajuste do pH foi utilizado ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) e hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Os compostos foram escolhidos devido ao fato de seus íons serem volumosos, impedindo desta forma, a inserção destes na rede cristalina dos catalisadores. Ademais, compostos a base de cloro, não podem ser inseridos em colunas HPLC, usadas para determinação da porcentagem de remoção dos contaminantes.

### 5.8. Testes preliminares

Com o objetivo de estabelecer o tempo de equilíbrio de adsorção dos contaminantes, foram realizados testes na ausência de luz, mas na presença do catalisador  $\text{TiO}_2$ , usado como referência. As condições de pH e concentração de contaminante estudadas estão contidas no Quadro 5.

As amostras foram retiradas em tempos regulares no total de 0, 30, 60, 120, 180 e 240 min, sendo a amostra no tempo zero retirada antes da adição do catalisador. A mistura do meio foi realizada mediante aeração por borbulhamento de ar ( $v_{\text{ar}} = 0,40 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1} \pm 0,05$ ).

Ensaio de fotólise com radiação UV-Vis, sem a presença de catalisador também foram realizados para fins de comparação e avaliação do efeito da radiação na remoção dos contaminantes.

### 5.9. Cinética da degradação fotocatalítica

Assumiu-se uma cinética de pseudo-primeira ordem para as reações fotocatalíticas, pela qual se determinou a constante de velocidade aparente ( $k_{\text{app}}$ ) e o tempo necessário para que a concentração dos contaminantes fosse reduzida pela metade, determinando-se o tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ).

### 5.10 Ecotoxicidade

Para a determinação da toxicidade do efluente antes e após o processo fotocatalítico, elegeu-se como organismo-teste para citotoxicidade microcrustáceos (*Artemia salina*) e para fitotoxicidade sementes de alface (*Lactuca sativa*).

### 5.10.1. Sementes de alface (*Lactuca sativa*)

Os testes com sementes de alface da espécie *Lactuca sativa* foram aplicados afim de se avaliar o efeito da fitotoxicidade do efluente sobre a germinação das sementes e o crescimento de raíz. O ensaio foi baseado em procedimento descrito no *Ecological Effects Teste Guideline – Seed Germination/Root Elongation Toxicity Teste* (OPPTS 850.4200) desenvolvido pela Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA, 1996).

Sementes de alface da variedade manteiga (baba de verão), sem defensivos agrícolas da marca Isla foram adquiridas comercialmente, com taxa de germinação >90% e pureza >98%. No teste foram utilizadas sementes de mesmo lote para um mesmo ensaio e para um tamanho padronizado. Não foram utilizadas sementes irregulares ou escuras, consideradas danificadas sem capacidade germinativa.

Antes de iniciar o teste as vidrarias utilizadas foram limpas conforme procedimento descrito em *Protocols for short term toxicity screening of hazardous waste (Section A.4.3 Cleaning)* (600/3-88/029) (USEPA, 1988) a fim de evitar contaminação por fungos da seguinte maneira: deixando a vidraria em solução de detergente Extran neutro por 15 min; depois enxaguando uma vez com álcool 96°GL e duas vezes com água da torneira; deixando mais 2 h em solução de HCl 20% ou HNO<sub>3</sub> 20%; logo após, enxaguando com água da torneira e duas vezes com água deionizada; ao final, secagem por 10 h a 100°C (vidro) ou 80°C (plástico).

Na condução do estudo, 20 sementes foram distribuídas uniformemente em uma placa de Petri (9,5 cm de diâmetro) com substrato de papel de filtro qualitativo (porosidade 14 µm) e umedecidas com volume de 3 mL de amostra, sem necessidade de alterar o pH, tendo o cuidado de evitar a formação de bolsas de ar e assim possibilitar a saturação do papel.

A condição ambiente para o teste foi: temperatura ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ); fotoperíodo (12 h de luz/12 h de escuro) e um tempo total de ensaio de 120 h. Essas condições foram obtidas com uso de câmara do tipo BOD com acessório de fotoperíodo adaptado, onde as placas de Petri foram dispostas. O equipamento estava localizado no Laboratório de Gestão e Controle de Poluição de Águas (LCGPA/UEM). Os testes foram realizados em triplicata e na presença de controle negativo, 3 mL de água destilada.

Ao final do período experimental, avaliou-se o número de sementes germinadas, considerando para tal apenas aquelas que apresentaram protusão da raíz. Os critérios avaliados foram porcentagem de germinação das sementes (G), crescimento de raíz (Raíz) e a concentração inibitória média (IC<sub>50</sub>).

Para os cálculos, avaliou-se a média de cada repetição (20 sementes de cada placa) e, depois, a média geral do grupo (amostra) para determinar o IC<sub>50</sub>, sendo considerada fitóxica a amostra que apresentar média inferior à metade da média do controle.

O critério de aceitabilidade/validação para a germinação das sementes no controle negativo era >80% (16 sementes) e comprimento das raízes de no mínimo 3 mm, variabilidade do comprimento das raízes ≤30% (6 sementes).

A medida do comprimento da raíz de cada semente foi realizada utilizando-se uma régua, considerando desde o nó (região mais grossa de transição entre raíz e a radícula) até o ápice radicular. Os estudos foram realizados sem diluição do efluente, levando-se em consideração que a diluição diminuiria ainda mais a toxicidade das amostras (ORTEGA et al., 1996).

### **5.10.2. *Artemia salina***

Testes com o microcrustáceo (*Artemia salina*) foram aplicados para realizar uma avaliação da letalidade das soluções de efluentes tratados, com base no critério de concentração letal CL<sub>50</sub>.

Os ensaios foram realizados com base em metodologia adaptada de Garcia et al. (2013) com modificações. Para este ensaio empregaram-se artemias no estágio I (a partir da eclosão, tempo de vida zero). Artêmias de primeiro estágio são aquelas que ainda não têm o sistema digestivo formado, só as brânquias e olhos (ALI et al., 2011). A determinação da toxicidade em artêmias adultas é complicada devido à complexidade do crustáceo que, conforme passam as horas, mudam de carapaça, alterando assim as condições do experimento (SONG; STARK; BROWN, 1997). O ensaio de toxicidade em artêmias de primeiro estágio é mais homogêneo devido ao baixo grau de desenvolvimento que os animais apresentam.

Para realizar o teste foi necessária a preparação de água adequada para o teste, uma vez que são indivíduos provenientes de ambiente marinho. Dessa forma, 15 g.L<sup>-1</sup> de NaCl

(marinho) foram adicionados em água mineral. A solução salina foi mantida sob aeração por 24 h.

Para a eclosão de cistos (ovos) das artêmias foi utilizado um sistema que consistiu de um béquer de 500 mL, onde 0,20 g de cistos de *A. salina* foram incubados em 400 mL de solução salina (previamente preparada), a temperatura ambiente, com iluminação (lâmpada incandescente de 127 V, 100 W), durante 24 h. Após este período, os organismos mais resistentes foram usados no ensaio de toxicidade.

Para cada teste, 2 mL de uma mistura entre amostra de efluente e solução de água preparada foram adicionadas em tubos de ensaio para cinco diluições (15, 35, 50, 75 e 100%), nos quais de 10 organismos vivos foram adicionados. Após 24 h, foi realizada a contagem dos organismos mortos, a fim de se obter a porcentagem de imobilidade comparada ao controle negativo. Os organismos que não apresentavam movimentos por 10s de observação foram considerados mortos. Os testes foram realizados em triplicata. Como controle negativo, foi preparado um tubo de ensaio com 10 organismos em solução de água salina. O pH foi ajustado para 7-9, quando necessário.

O valor médio de mortalidade foi calculado e a toxicidade avaliada (% artêmias mortas vs. concentração de efluente). A concentração letal para 50% dos organismos (CL<sub>50</sub>) pode ser estimada pelo método de análise probit.



## CAPÍTULO 6 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1. Imobilização do catalisador

Apesar do tratamento na superfície do suporte e das mudanças na metodologia inicialmente avaliada (i.e., tratamento do suporte, agente de gelificação, pH do meio e temperatura de calcinação), que não foram apresentadas no trabalho, não foi possível imobilizar ZnO na forma de pós em lâminas de vidro. Inicialmente a deposição da pasta formada entre o catalisador e o agente de gelificação ficou depositada sobre a lâmina, mas após calcinação o material se despreendeu por completo. A incompatibilidade na interação entre o ZnO sintetizado (independentemente do precursor de Zn), na forma de pó e o vidro utilizado como suporte, foi o fator determinante para a não imobilização do catalisador.

Já para os catalisadores de TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/ZnO, foi possível realizar a imobilização. Inicialmente, foi testada a imobilização da solução de TiO<sub>2</sub>, usado como referência na determinação da eficiência de imobilização. A Tabela 1 apresenta a massa de catalisador imobilizada no suporte de vidro, após 6 ciclos deposição via *dip-coating*.

Tabela 1– Massa de catalisador TiO<sub>2</sub> imobilizado no suporte de vidro

Lâmina	Massa da lâmina de vidro (g)				Redução de massa após teste de aderência (%)
	Inicial	Após imobilização de TiO <sub>2</sub>	Após calcinação	Após teste de aderência *	
1	2,2535	2,2590	2,2564	2,2554	0,10
2	2,2172	2,2240	2,2222	2,2207	0,15
3	2,2352	2,2417	2,2391	2,2368	0,23

\*segundo metodologia adaptada de Jo e Tayade (2016).

Os seis ciclos de deposição foram executados buscando agregar a maior quantidade em massa do catalisador ao suporte. A redução de massa depositada foi menor que 1% para os testes de deposição, apresentando uma aderência satisfatória das partículas do catalisador ao suporte. A quantidade de massa de catalisador imobilizada nas lâminas de vidro foi em média  $3,375 \cdot 10^{-3}$  g, a área de catalisador depositado em média foi de aproximadamente 7,35 cm<sup>2</sup>, ou seja, 0,46 mg.cm<sup>-2</sup>.

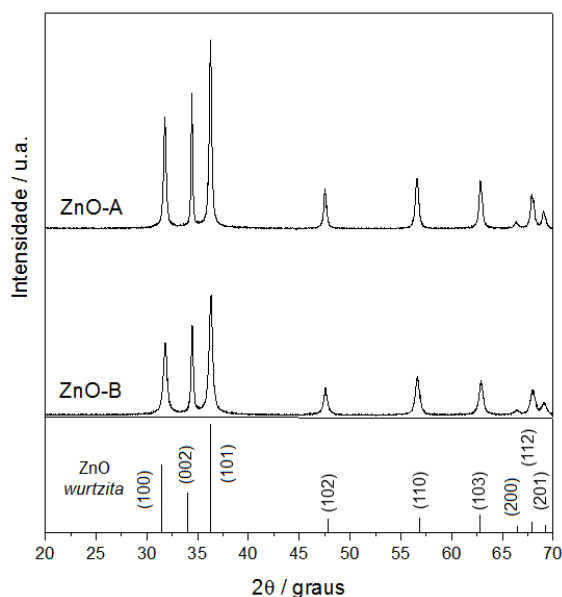
Dado que a imobilização do TiO<sub>2</sub> apresentou resultados satisfatórios nas seis deposições estudadas, o mesmo procedimento de imobilização foi usado para os demais catalisadores, TiO<sub>2</sub>/ZnO-A e TiO<sub>2</sub>/ZnO-B.

## 6.2 Caracterizações dos catalisadores

### 6.2.1. Análise estrutural

Os catalisadores foram submetidos à análise de difração de raios X (DRX) para confirmação estrutural dos óxidos presentes (ZnO e TiO<sub>2</sub>) e estão apresentados nas Figuras 19 e 20. Os difratogramas foram analisados com o auxílio de cartas cristalográficas do Banco de Dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

Os difratogramas dos materiais obtidos são coerentes quanto à posição das linhas de difração e respectivas intensidades relativas quando comparados com as fichas cristalográficas. A indexação das linhas nas Figuras 19 e 20 indicou a presença da fase de estrutura hexagonal do ZnO chamada *wurtzita* e da fase estrutural tetragonal anatase do TiO<sub>2</sub>.



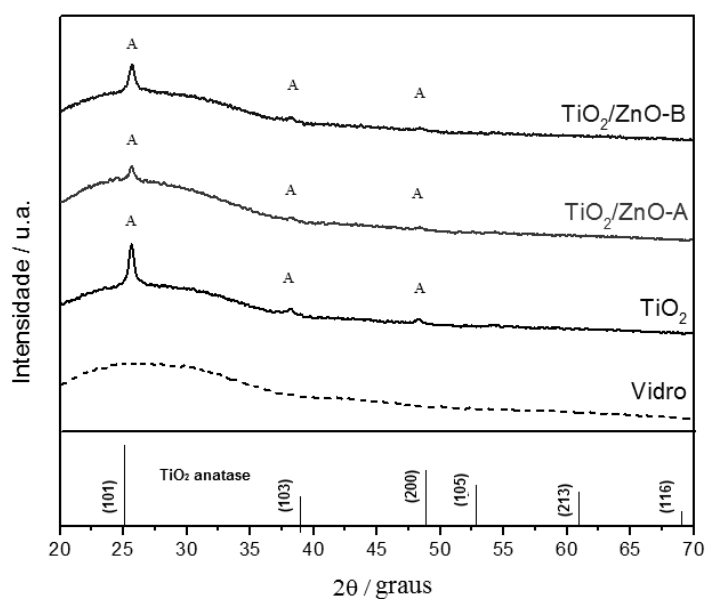
**Figura 19 - Difratograma de raios X (DRX) dos catalisadores de ZnO particulado obtidos a partir de diferentes precursores de Zn. Linhas de difração segundo ICSD card n.º 01-079-2205.**

Na Figura 19, os dados do difratograma para amostras do ZnO em pó, revelaram em ambos catalisadores, a presença de ZnO com todas as bandas características correspondendo a geometria hexagonal da estrutura *wurtzita* com picos de difração intensos em  $2\theta$  a: 31,8°; 34,4°, 36,2°, 47,5°, 56,6°, 62,8°, 66,4°, 67,9° e 69,0° (ICSD card. n.º 01-079-2205), que correspondem a reflexões de Bragg dos planos [100], [002] e [101],

respectivamente. O plano [101] é o mais intenso do que os demais, sendo a estrutura *wurtzita*.

Não se observaram picos característicos de outras impurezas, tais como Zn ou Zn(OH). Foram produzidos cristais de ZnO puros, com elevada cristalinidade. Nenhum template, agentes de superfície, direcionador ou alta temperatura foram necessários para a produção de nanoestruturas de ZnO por meio da técnica soloquímica. Esta técnica é uma das mais simples, de alta eficiência e apropriada rota química para a obtenção de nanoestruturas de ZnO com potencial para produção em larga escala (GUSATTI et al., 2014).

No material imobilizado, a cristalinidade foi afetada pelo suporte (vidro), que apresentou comportamento amorfo. Nas demais amostras, além da estrutura amorfa, devido ao suporte, se pode observar formação de fase cristalina, devido à presença de planos de difração característicos, conforme apresenta Figura 20.



**Figura 20 – Difratograma de raios X (DRX) dos catalisadores em lâmina de vidro. Linhas de difração segundo ICSD card n.º 00-001-0562.**

Observa-se a formação de poucas bandas bem definidas. Nas linhas de difração do DRX identificou-se a presença de TiO<sub>2</sub> com planos cristalográficos característicos correspondentes a geometria tetragonal da estrutura anatase, em ângulos de 2θ próximos à 25,3°, 37,9° e 48,4° (ICSD card n.º 00-001-0562). Estas linhas correspondem às reflexões

de Bragg dos planos (101), (103) e (200), respectivamente. Houve formação preferencial da fase cristalina anatase do  $\text{TiO}_2$ , importante para processos fotocatalíticos.

Perfis semelhantes foram reportados por Giannakopoulou et al. (2014) para catalisadores  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  preparados pelo método sol-gel, utilizando butóxido de titânio e acetato de zinco, em diferentes concentrações volumétricas. Liu et al. (2010) e Pérez-González et al. (2015) também observaram a formação da fase anatase em catalisadores mistos de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ .

Não foram identificadas difrações características do  $\text{ZnO}$  ou planos adicionais, sendo as posições relativas dos planos cristalográficos do  $\text{TiO}_2$  preservadas. Os resultados obtidos pela análise de DRX mostraram a formação de uma fase anatase estável, tanto para os catalisadores de  $\text{TiO}_2$  quanto para os catalisadores  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ . De fato, foi relatado que os catalisadores de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  com um pequeno conteúdo de  $\text{Zn}$ , sintetizados pelo processo sol-gel, não mostram picos de difração correspondentes à fase de *wurtzita* de  $\text{ZnO}$  (PÉREZ-LARIOS et al., 2012). Zalfani et al. (2016) encontraram predominantemente a fase cristalográfica anatase para o  $\text{TiO}_2$ , não identificando no DRX, bandas características do  $\text{ZnO}$ . Os autores atribuíram tal resultado a pequena quantidade de  $\text{ZnO}$ , o tamanho em nanoescala e sua alta dispersão sobre o  $\text{TiO}_2$ .

Apesar da quantidade de  $\text{ZnO}$  acoplada ao  $\text{TiO}_2$  ter sido muito pequena, menos de 1% em peso, verificou-se uma diminuição na intensidade dos planos, especialmente do plano (101), da fase anatase, de maior intensidade, como ilustra a Figura 21, indicando que zinco está entrando na estrutura da fase anatase do  $\text{TiO}_2$ , sugerindo que houve interação entre os óxidos.

Sabe-se que a adição de um segundo componente a um óxido metálico pode inibir ou retardar a cristalização do óxido metálico devido ao efeito da heterojunção (ZALFANI et al., 2016). A acumulação do  $\text{ZnO}$  na superfície externa do  $\text{TiO}_2$  poderia assim afetar o seu crescimento. Este resultado está de acordo com estudos encontrados na literatura (PÉREZ-GONZÁLEZ et al., 2015; CHEN et al., 2014; PÉREZ-LARIOS et al., 2012), indicando que a adição de  $\text{ZnO}$  ao  $\text{TiO}_2$  leva a perda da estrutura anatase.

Uma estimativa do tamanho médio do cristalito foi realizada utilizando o cálculo de largura a meia altura pela equação de Scherrer. Para isso, foram utilizados os valores correspondentes aos planos mais intensos no difratograma de cada catalisador. Na Tabela 2 são comparados os respectivos valores de tamanho médio para cada catalisador.

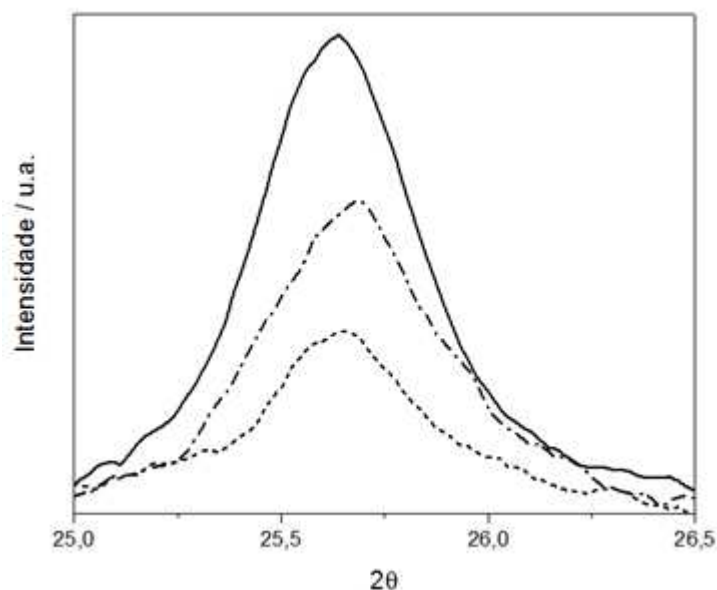


Figura 21 - Visão ampliada do plano [101] no difratograma de raios X (DRX) dos catalisadores: (—)  $\text{TiO}_2$ ; (---)  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$ ; e (-·-)  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-B}$ .

Observa-se que os cristais de ZnO apresentam tamanhos diferentes dependendo do precursor de Zn utilizado na síntese, encontrando-se um valor de aproximadamente 42,2 nm quando usado o precursor  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (A) e de 25,7 nm quando usado o precursor  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (B). Verificou-se que nanocristais de ZnO de menor tamanho foram obtidos a partir do precursor acetato de zinco (ZnO-B).

Tabela 2– Valores de tamanho médio de cristalito para os materiais sintetizados

Catalisador	Plano	Tamanho médio do cristalito (nm)
ZnO-A	101	42,2
ZnO-B	101	25,7
$\text{TiO}_2$	101	22,2
$\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$	101	24,3
$\text{TiO}_2/\text{ZnO-B}$	101	36,4

O tamanho médio estimado das partículas de  $\text{TiO}_2$  foram de 22,2 nm e 24,3 nm e 36,4 nm para o  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$  e  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-B}$ , respectivamente. O aumento no tamanho da partícula pode ser atribuído à presença do ZnO, que apesar de estar em pequena quantidade influi no tamanho do cristalito de  $\text{TiO}_2$ .

Com base nos resultados da análise de espectroscopia Raman foi possível identificar a fase estrutural da titânia e do ZnO, corroborando os resultados encontrados nos difratogramas de DRX.

A Figura 22 apresenta o espectro Raman vibracional do ZnO preparado a partir de diferentes precursores do Zn (A ou B) e revela a presença dos principais modos vibracionais da estrutura tipo *wurtzita* do ZnO.

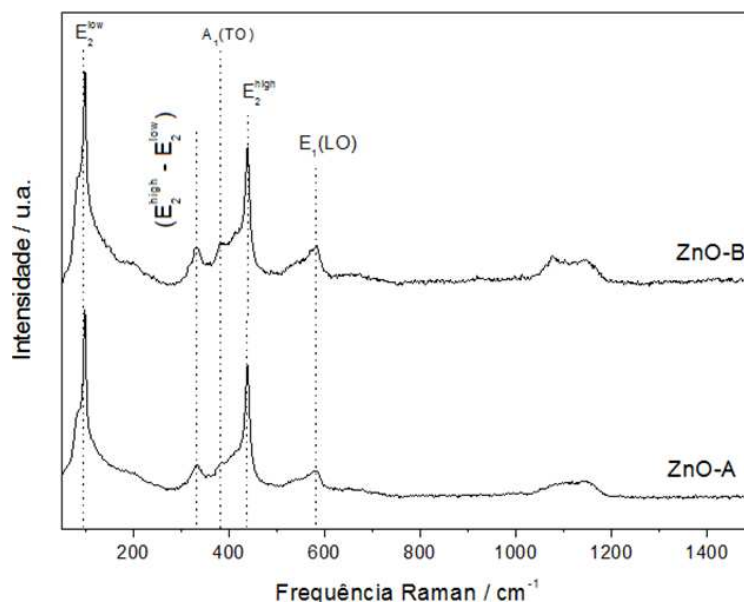


Figura 22 – Espectro Raman dos catalisadores de ZnO particulado.

Os modos ópticos da estrutura *wurtzita* são identificados como (BERGMAN et al., 2005; ALIM et al., 2005):  $A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$ . Destes, os fônons de simetria  $A_1$  e  $E_1$  são polares e se dividem em modos polares no óptico longitudinal (LO) e óptico transversal (TO) com diferentes frequências, com modos Raman e infravermelho ativos. Os modos  $B_1$  são modos silenciosos, não observados. Os dois modos  $E_2$  ( $E_2^{high}$  e  $E_2^{low}$ ) são modos não polares e são Raman ativo somente.

No espectro Raman foram identificados modos vibracionais localizados em torno de  $99\text{ cm}^{-1}$ ,  $333\text{ cm}^{-1}$ ,  $386\text{ cm}^{-1}$ ,  $439\text{ cm}^{-1}$ ,  $584\text{ cm}^{-1}$  e  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Os dois picos mais intensos estão associados aos modos  $E_2$ , sendo o primeiro a  $99\text{ cm}^{-1}$  ( $E_2^{low}$ ), dominado pelas vibrações do metal Zn na rede e, o segundo a  $438\text{ cm}^{-1}$  ( $E_2^{high}$ ), que envolve vibrações associadas a átomos de oxigênio (ALIM et al., 2005). O modo  $E_2^{high}$  é a banda mais representativa da estrutura *wurtzita* que confirma sua natureza cristalina e orientação da fase.

A banda Raman centrada em  $329\text{ cm}^{-1}$  é resultado de uma interação de três modos diferentes:  $A_1 + E_2 + E_1$  (DAMEN et al., 1966). Diferentes autores descrevem a frequência

deste modo como a diferença entre os modos  $E_2^{high}$  e  $E_2^{low}$  (KUMAR et al., 2014; DAS e MONDAL, 2014; ARAUJO et al., 2015).

A banda entorno de  $380\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao modo óptico transversal  $A_1$ ,  $A_1$  (TO). O modo ao redor de  $584\text{ cm}^{-1}$  é atribuído ao modo óptico longitudinal de  $E_1$  (LO) e pode ser observado quando o eixo  $c$  da estrutura *wurtzita* do ZnO se encontra perpendicular à superfície da amostra (LANG et al., 2010). Uma banda no intervalo de  $980\text{ cm}^{-1}$  a  $1200\text{ cm}^{-1}$  aparece no espectro de ambos os catalisadores devido a combinações de modos ópticos (CUSCÓ et al., 2007; RUSSO et al., 2014).

Com relação a heteroestrutura, a Figura 23 apresenta o espectro Raman vibracional complementar do  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  preparado a partir de diferentes precursores do ZnO (A ou B).

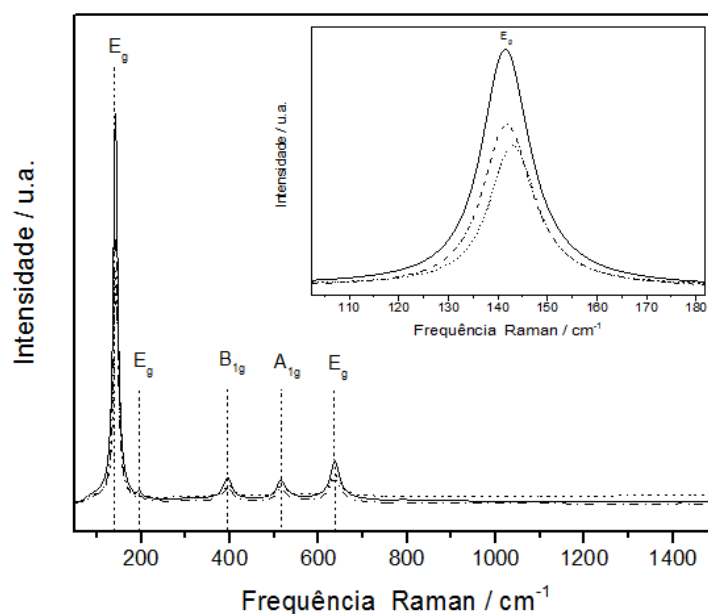


Figura 23 – Espectro Raman dos catalisadores imobilizados em vidro: (—)  $\text{TiO}_2$ ; (---)  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$ ; e (-.-)  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-B}$ .

A fase estrutural anatase é tetragonal com seis modos ativos no Raman (OHSAKA et al., 1978):  $3E_g + 2B_{1g} + A_{1g}$ ; nas seguintes regiões:  $144\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ),  $197\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ),  $399\text{ cm}^{-1}$  ( $B_{1g}$ ),  $513\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ),  $519\text{ cm}^{-1}$  ( $B_{1g}$ ) e  $639\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ). Os resultados experimentais obtidos no trabalho indicam a presença de bandas nas seguintes regiões do espectro Raman:  $142\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ),  $196\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ),  $396\text{ cm}^{-1}$  ( $B_{1g}$ ),  $515\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ) e  $637\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ), características da fase anatase. Em  $515\text{ cm}^{-1}$ , a banda está relacionada ao dupletto ( $A_{1g} + E_g$ ). Os modos vibracionais do Raman encontrados foram similares com o que foi

reportado na literatura (FRANK et al., 2012; MIAO et al., 2004; SEKIYA et al., 2001; TIAN et al., 2012; ZHANG et al., 2000).

Os resultados confirmam a formação da fase cristalina anatase, mostrando-se consistente com os resultados encontrados no DRX. A banda em  $142\text{ cm}^{-1}$  foi a mais intensa, sendo decorrente da extensão da vibração da estrutura anatase (BERSANI; LOTTICI; DING, 1998; OHSAKA et al., 1978).

Não se observam bandas características do ZnO no espectro Raman, possivelmente pelo fato de que ele deve estar muito disperso na superfície do  $\text{TiO}_2$ . Contudo, os resultados de espectroscopia Raman revelam alterações na superfície do  $\text{TiO}_2$ . Este fato foi observado pela diminuição da intensidade das bandas características nos espectros do  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$  e  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-B}$ , principalmente na banda em  $142\text{ cm}^{-1}$ , devido à presença do ZnO, conforme apresenta o gráfico indexado na Figura 25, com visão ampliada da banda em  $142\text{ cm}^{-1}$ . Um comportamento similar foi observado no trabalho de Silva, Magalhães e Sansivero (2010), no qual revelaram que alterações na superfície do  $\text{TiO}_2$  devido à presença do ZnO foram observadas tanto por um alargamento das bandas do anatase como pela variação nas proporções entre anatase e rutilo nos compósitos ZnO/ $\text{TiO}_2$ .

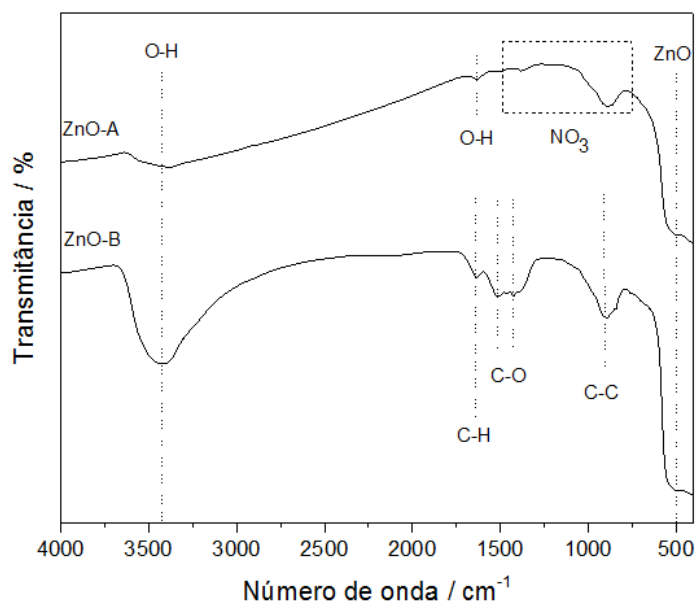
### 6.2.2. Análise química

Para identificação dos grupos funcionais presentes nos catalisadores sintetizados e a natureza das interações moleculares, a análise química foi realizada por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Buscando melhor compreender a estrutura química dos catalisadores de ZnO, a técnica FTIR com pastilha de KBr foi utilizada para registrar os espectros, apresentados na Figura 24.

Podemos ver nos espectros de infravermelho, uma banda larga entre  $3600\text{ cm}^{-1}$  e  $2800\text{ cm}^{-1}$  que correspondente ao modo vibracional do grupo O-H (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2001). Esta banda é atribuída às vibrações de alongamento O-H e às vibrações de flexão de ligações H-O-H a partir de moléculas de água (BISWICK et al., 2007). O modo vibracional indica a existência de ligações intra e intermoleculares entre os íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ).





**Figura 24– Espectro FTIR do ZnO sintetizado a partir do nitrato de zinco (ZnO-A) e acetato de zinco (ZnO-B).**

A partir de  $2000\text{ cm}^{-1}$ , a estrutura química dos catalisadores difere e os grupos funcionais presentes, assim como a natureza da interação molecular vai depender do tipo de precursor metálico usado na síntese do ZnO.

No espectro do ZnO-B, as bandas mais notáveis foram inicialmente identificadas, encontrando-se bandas nas regiões de  $1630\text{ cm}^{-1}$ ,  $1510\text{ cm}^{-1}$  e  $1460\text{ cm}^{-1}$  referente a vibrações de alongamento simétricos e assimétricos para ligação C-H ( $\text{CH}_2\text{-O-}$ , C-OH, CH-OH e C-H) possivelmente proveniente do precursor acetato de zinco que não reagiu totalmente ou compostos orgânicos termicamente estáveis como hidroxiacetato de zinco e oxiacetato de zinco residual, condicionados a vibrações no plano de flexão das ligações C-O-H (KRISHNAN; KRISHNAN, 1966; PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2001; SKOOG; HOLLER; CROUNCH, 2009). As bandas localizadas em  $1512\text{ cm}^{-1}$  e  $1425\text{ cm}^{-1}$  podem ser associadas aos modos vibracionais da ligação C-O de alongamento assimétrico e simétrico do grupo  $\text{COO}^-$ , respectivamente (ISHIOKA et al., 1998; RODRÍGUEZ-PÁEZ, 2001). O surgimento de bandas relacionadas ao alongamento de ligações C-C, por volta de  $895\text{ cm}^{-1}$  também foi observado (KRISHNAN; KRISHNAN, 1966).

Para o ZnO-A, a banda em  $1640\text{ cm}^{-1}$  é associada às vibrações referentes a deformação angular no plano da molécula de água (BISWICK et al., 2007). As bandas em  $1380\text{ cm}^{-1}$  e  $880\text{ cm}^{-1}$  correspondem as frequências de vibração do íon nitrato ( $\text{NO}_3$ ) e são

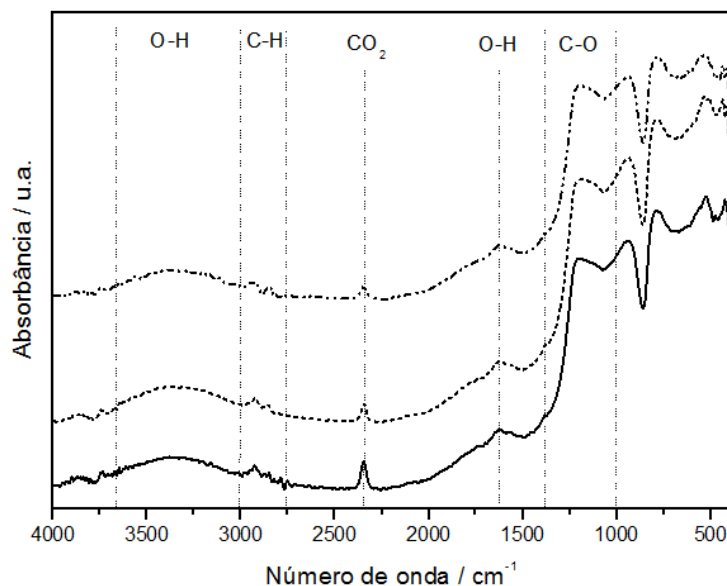
atribuídas ao alongamento assimétrico e a deformação simétrica do  $\text{NO}_3$  (ARIZAGA et al., 2007; BISWICK et al., 2007; NEWMAN e JONES, 1999), respectivamente.

Os resíduos de nitrato e acetato presente nas amostras e identificados nos espectros foi principalmente devido a metodologia de síntese, na qual os catalisadores não foram calcinados, sobrando traços dos precursores.

A banda em  $420 \text{ cm}^{-1}$  é representativa da ligação Zn-O (KHORSAND ZAK et al., 2013). Nos espectros de ZnO-A e ZnO-B, a banda referente às vibrações das ligações Zn-O inicia-se entorno de  $500 \text{ cm}^{-1}$  e se estende até  $420 \text{ cm}^{-1}$ .

Para os catalisadores depositados em vidro,  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , a análise de FTIR foi realizada a partir da técnica de fotoacústica (FTIR/PAS). A análise também permitiu avaliar o efeito da adição do ZnO sobre a estrutura química do  $\text{TiO}_2$ .

Conforme ilustra a Figura 25, todos os catalisadores apresentaram modos vibracionais característicos de grupos funcionais como CO, CH e OH. Os espectros dos catalisadores apresentaram um perfil semelhante para vibrações acima da frequência de  $1000 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 25 - Comparação das bandas do espectro infravermelho para os catalisadores depositados em lâmina de vidro: (—)  $\text{TiO}_2$ ; (---)  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$ ; e (-.-)  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-B}$ .**

A banda que aparece com frequência ampla que abrange a região entre  $3600 \text{ cm}^{-1}$  e  $3000 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída a vibração de alongamento da ligação O-H, indicando a presença de grupos hidroxila provenientes de álcoois residuais e moléculas de água (DEVI; VELU,

2016; PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2001). A banda com frequência em  $1690\text{ cm}^{-1}$  é devido à vibração de flexão H-O-H de moléculas de água adsorvidas fisicamente (SETHI; SAKTHIVEL, 2017).

As vibrações encontradas para ligação C-H indicam que resíduos orgânicos estão presentes e não foram completamente removidos das amostras, mesmo após calcinação. A primeira evidência clara da presença de subprodutos orgânicos nos filmes é dado pelos sinais de intensidade fraca na faixa de frequência de  $3000$  a  $2800\text{ cm}^{-1}$  e referem-se as vibrações atribuídas ao modo de alongamento simétrico e assimétrico da ligação C-H de grupos metílicos ( $\text{CH}_3$ ) (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2001), possivelmente provenientes de grupos  $\text{CH}_3$  do butóxido de titânio (KHAN; BERK, 2014).

Em  $2345\text{ cm}^{-1}$  ocorre uma vibração inesperada, atribuída a alongamentos característicos das ligações da molécula de  $\text{CO}_2$ , uma vez que todas as análises foram realizadas sob atmosfera controlada, sendo também relatada em outros trabalhos (KHAN; BERK, 2014; SETHI; SAKTHIVEL, 2017; XU et al., 2011). Lotus et al. (2011) observou nos materiais estudados em seu trabalho, bandas na região de  $2310\text{ cm}^{-1}$  atribuídas à ligações da molécula de  $\text{CO}_2$ , em seu estudo para obtenção de um compósito  $\text{ZnO/TiO}_2$ .

As bandas entre  $1300\text{ cm}^{-1}$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações simétricas e assimétricas da ligação C-O de grupos de ácidos carboxílicos, provenientes do ácido acético e acetilacetona e álcoois residuais (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2001).

Uma banda vibracional com frequência centrada em  $1070\text{ cm}^{-1}$ , presente em todos os catalisadores, pode ser atribuída ao modo de alongamento da vibração Si-O-Si de grupos  $\text{SiO}^-$ , Si-OH e vibrações da ligação Si-O-Ti (RIAZIAN; MONTAZERI; BIAZAR, 2011; WANG et al., 2013). O alongamento Si-O-Ti é característico da região da rede do vidro (ALMEIDA; MARQUES, 2004, p.231), onde a banda em  $1070\text{ cm}^{-1}$  indica uma região rica em sílica, assim como é o vidro, usado como suporte para os catalisadores. Ainda segundo alguns autores, a banda em  $1070\text{ cm}^{-1}$  também pode ser atribuída à vibrações da ligação C-O (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2001; UMRAO et al., 2014), provenientes de álcoois residuais.

As bandas impressas na faixa de  $400$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$  fornecem informações importantes sobre a vibração da ligação metal-oxigênio (Figura 26).

Nos espectros de todos os catalisadores, bandas com frequências em  $430\text{ cm}^{-1}$ ,  $486\text{ cm}^{-1}$ ,  $500\text{ cm}^{-1}$  e  $780\text{ cm}^{-1}$ , são atribuídas a vibração de flexão da ligação Ti-O e/ou

vibrações Ti-O-Ti (BOBROVA; ZHIGUN; FOTIEV, 1968; KARKARE, 2014; KHAN; BERK, 2014; SETHI; SAKTHIVEL, 2017; TSIOURVAS et al., 2011).

Nos espectros dos catalisadores com adição do ZnO (TiO<sub>2</sub>/ZnO-A e TiO<sub>2</sub>/ZnO-B) foi claramente identificada a banda de absorção relacionada a frequência de vibração da ligação Zn-O em 420 cm<sup>-1</sup> (KHORSAND ZAK et al., 2013), conforme Figura 26. No catalisador TiO<sub>2</sub>, ainda foi possível identificar um descolamento da banda em 430 cm<sup>-1</sup> devido a adição do ZnO. Os resultados encontrados confirmam a interação entre os semicondutores (TiO<sub>2</sub> e ZnO) devido a presença do ZnO na estrutura química do TiO<sub>2</sub>, por meio da análise do espectro FTIR.

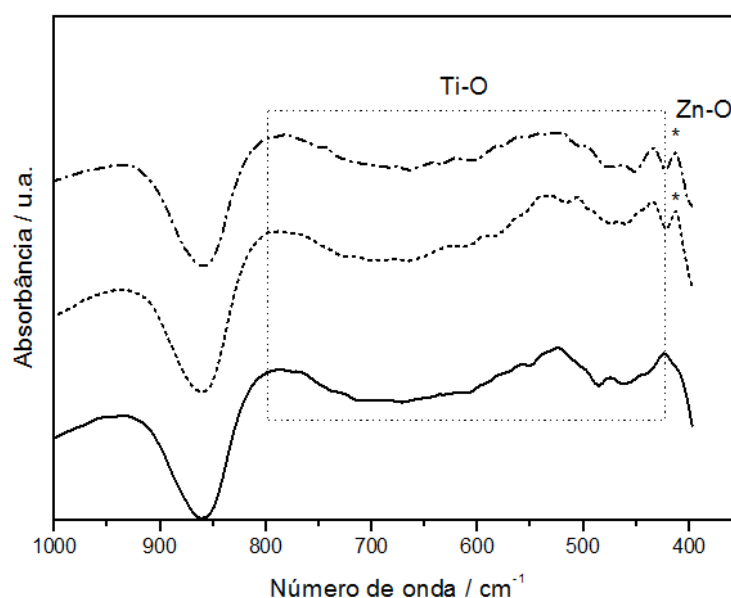


Figura 26 – Espectro FTIR das bandas de absorção na região de 1000 a 400 cm<sup>-1</sup> para os catalisadores depositados em lâmina de vidro: (—) TiO<sub>2</sub>; (---)TiO<sub>2</sub>/ZnO-A; e (-.-)TiO<sub>2</sub>/ZnO-B.

### 6.2.3. Análise morfológica e de composição química

A morfologia dos catalisadores sintetizados foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), imagens em diferentes ampliações foram obtidas. A caracterização por microscopia eletrônica de transmissão (MET) auxiliou na determinação da morfologia das amostras sintetizadas indicando evidentemente a formação das nanoestruturas e suas características. A caracterização da composição química dos filmes sobre a lâmina de vidro foi realizada com a espectroscopia por energia dispersiva (EDS) com a finalidade de identificar os quais elementos estão presentes na composição estrutural e morfológica do

material. Para esclarecer tendências observadas com a análise EDS a espectroscopia fotoelétrica de raios-X (XPS) foi realizada para avaliar a composição química superficial e o estado químico dos catalisadores, bem como o percentual de cada um dos óxidos.

De acordo com micrografias da Figura 27(a) e 27(b) a morfologia sintetizada e observada corresponde a forma de nanoflores com núcleos que cresceram no formato de nanobastões de ZnO conforme resultados relatados na literatura (WAHAB et al., 2011; GUSATTI et al., 2014).

As Figuras 27(c) e 27(d) apresentam imagens de MET das nanopartículas de ZnO sintetizadas. Independente do sal do precursor de Zn utilizado, o ZnO produzido apresenta estrutura cristalina na forma de nanobastões hexagonais (longos e curtos), alguns com formato pontiagudo e monocristalino, o que indica o crescimento de estruturas ao longo de uma determinada direção. As imagens possibilitaram a observação de que o material é composto por um aglomerado de nanobastões com comprimento de aproximadamente 200 a 400 nm e diâmetros de 50 nm a 60 nm, para o catalisador ZnO-A. No caso do catalisador ZnO-B, as estruturas em nanobastões apresentaram ter em média um comprimento de 180nm e um diâmetro de 30 nm.

A análise elementar por EDS contribui com informações dos elementos químicos presentes na estrutura do material, incluindo a presença de contaminantes. Os resultados indicam que há presença de zinco (Zn) e oxigênio (O) suficientes para atestar que o método utilizado neste experimento forma *in situ* estruturas de ZnO, conforme apresentado nas Figuras 27(e) e 27(f). A presença dos elementos sódio (Na) e ouro (Au), são atribuídos à solução alcalina usada na reação (NaOH) e à metalização usada na preparação da amostra, respectivamente.

No caso dos catalisadores imobilizados, além da morfologia e composição química, a espessura do revestimento imobilizado também foi avaliada. Na Figura 28, se pode observar que o recobrimento apresenta irregularidades superficiais característicos da rugosidade do filme.

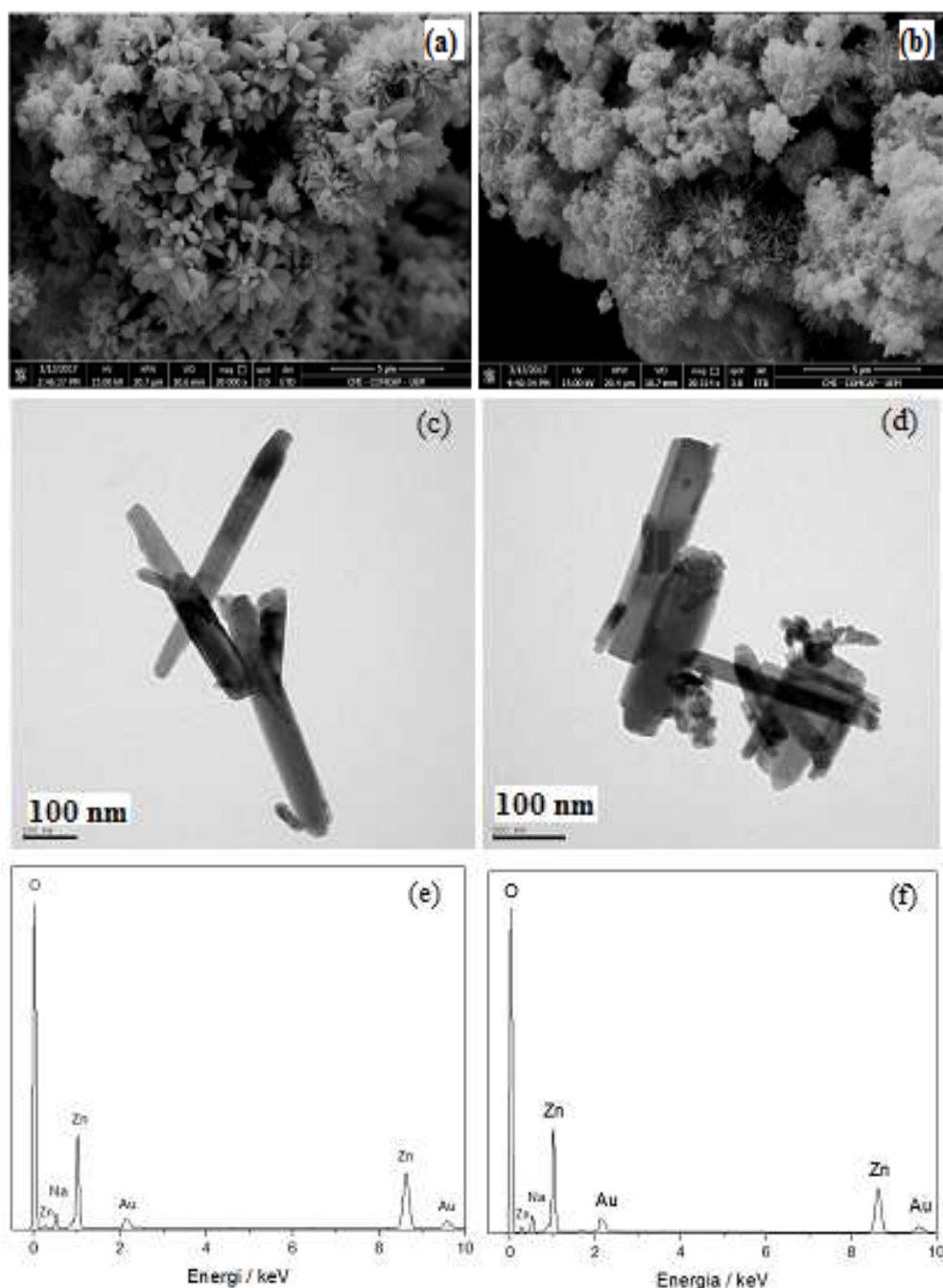
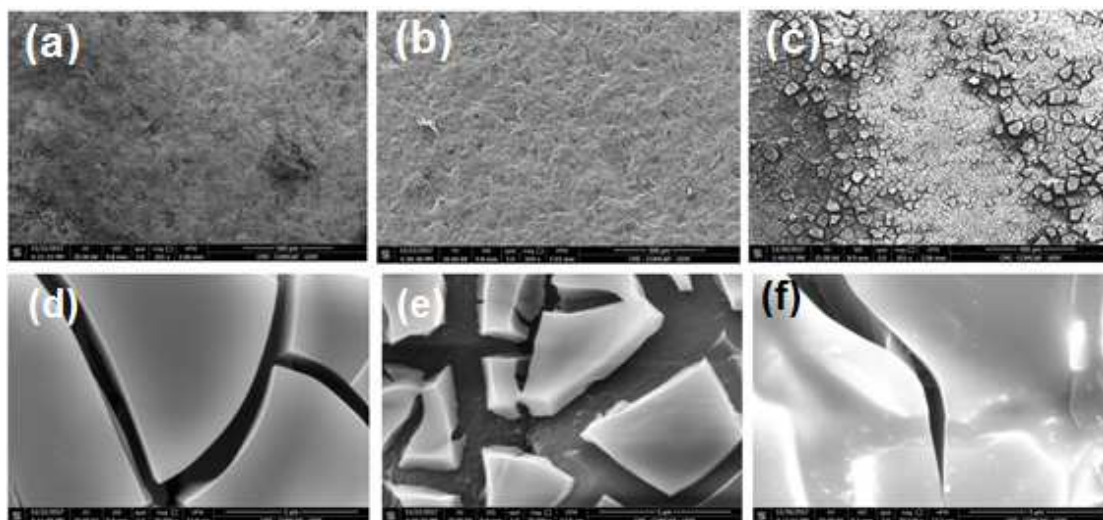


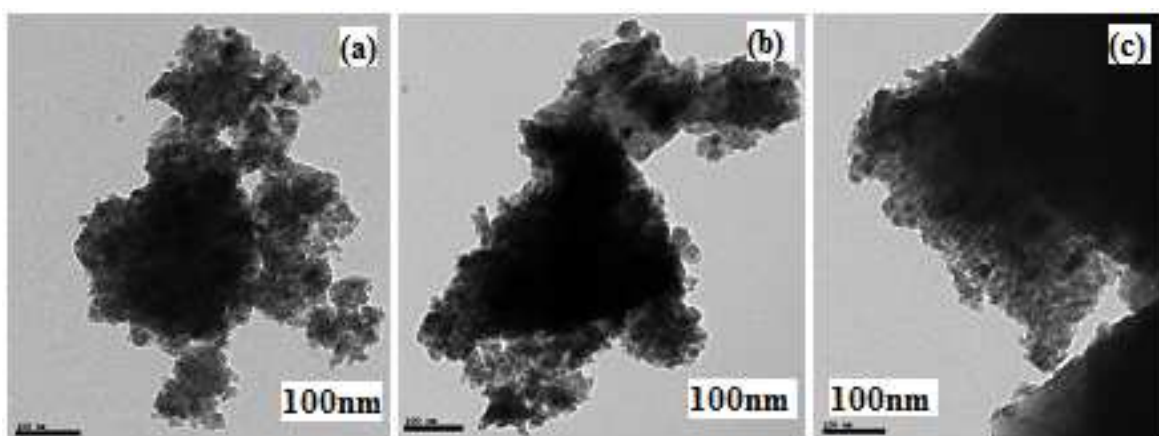
Figura 27– Micrografia de varredura e transmissão nanopartículas do ZnO sintetizado a partir do precursor: nitrato de zinco, (a) e (c); e acetato de zinco (b) e (d); com magnificações de 20.000 vezes e 100 nm, respectivamente; com a análise EDS realizada na imagem inteira em (e) e (f), para síntese com nitrato e acetato de zinco, respectivamente.



**Figura 28** – Micrografia eletrônica dos catalisadores imobilizados em lâmina de vidro. Para o  $\text{TiO}_2$  com magnificações de 200 vezes (a) e 30.000 vezes (d). Para o  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$  com magnificações de 200 vezes (b) e 30.000 vezes (e). E para  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-B}$ , com magnificações de 200 vezes (c) e 30.000 vezes (f).

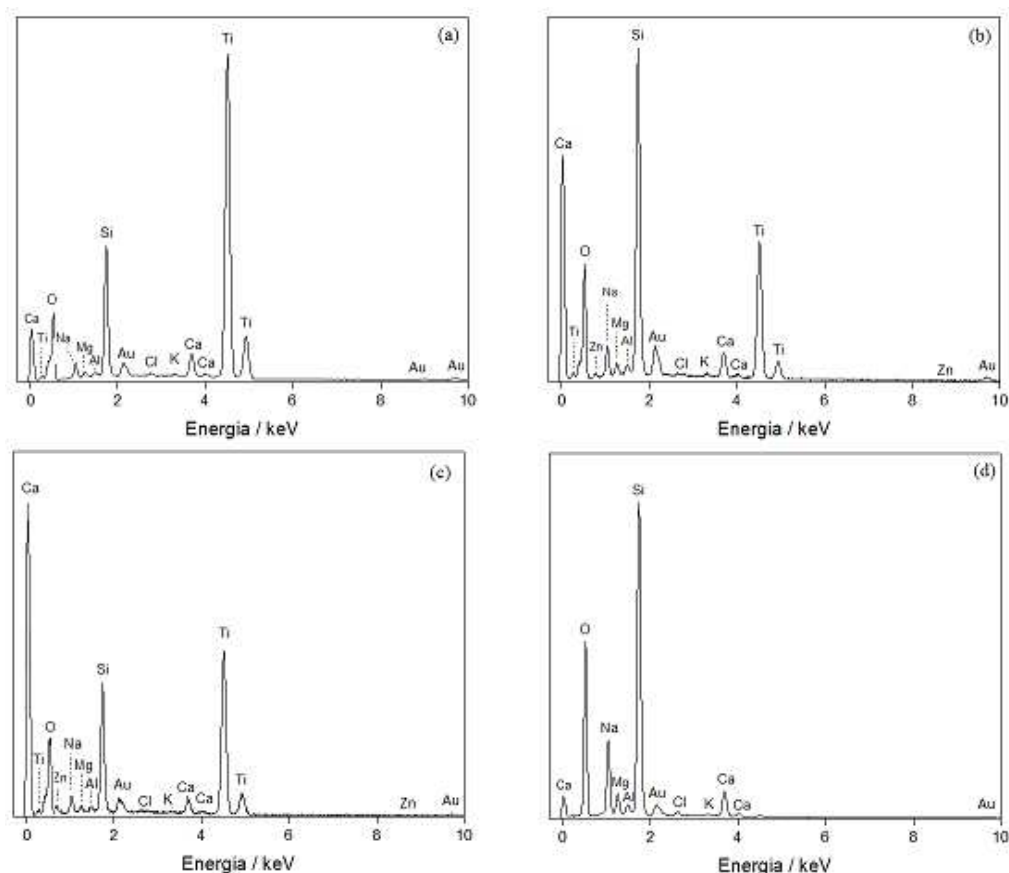
No entanto, o catalisador  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-B}$  apresentou uma cobertura craqueada na superfície em comparação aos outros revestimentos. A partir das Figuras 28 (d), (e) e (f), foi observado um material altamente uniforme, para todos os filmes, incluindo a mistura dos dois óxidos. Não foram identificadas partículas que poderiam ser atribuídas a presença do ZnO. O filme apresenta uma espessura média estimada entorno de aproximadamente  $2,6 \mu\text{m}$ .

As imagens da análise por TEM para os catalisadores  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  estão apresentadas na Figura 29 e indicam que os catalisadores são constituídos de nanopartículas aglomeradas com morfologia irregular.



**Figura 29** – Micrografia de transmissão para os catalisadores imobilizados em vidro: (a)  $\text{TiO}_2$ ; (b)  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$ ; e (c)  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-B}$ . Escala em 100 nm.

A análise de EDS confirmou que na composição química das nanopartículas havia a presença do titânio (Ti), oxigênio (O) e o zinco (Zn), para o caso dos catalisadores com adição do ZnO, conforme apresentam Figuras 30 (b e c). Nos espectros EDS (b) e (c) é evidenciada a presença do Zn. Outros elementos (Na, Ca, Mg, Al, Si, Cl e K) foram identificados e são atribuídos ao suporte de vidro, conforme determinando no espectro EDS (d); além do ouro (Au), usado na metalização para preparação da amostra.



**Figura 30 - Espectros de energia dispersiva (EDS) para os catalisadores imobilizados: (a)  $\text{TiO}_2$ ; (b)  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$ ; (c)  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-B}$ ; e (d) vidro.**

A concentração atômica das espécies químicas na superfície foi calculada a partir dos espectros XPS, com o auxílio do programa CasaXPS. Os resultados estão apresentados na Tabela 3.

Os resultados mostram com sucesso a coexistência dos principais elementos Ti, Zn, O e C. Os elementos O, Ti e Zn foram encontrados nos catalisadores  $\text{TiO}_2$  e ZnO, respectivamente. Na heterojunção  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  ainda foi possível detectar a presença do Zn na superfície.

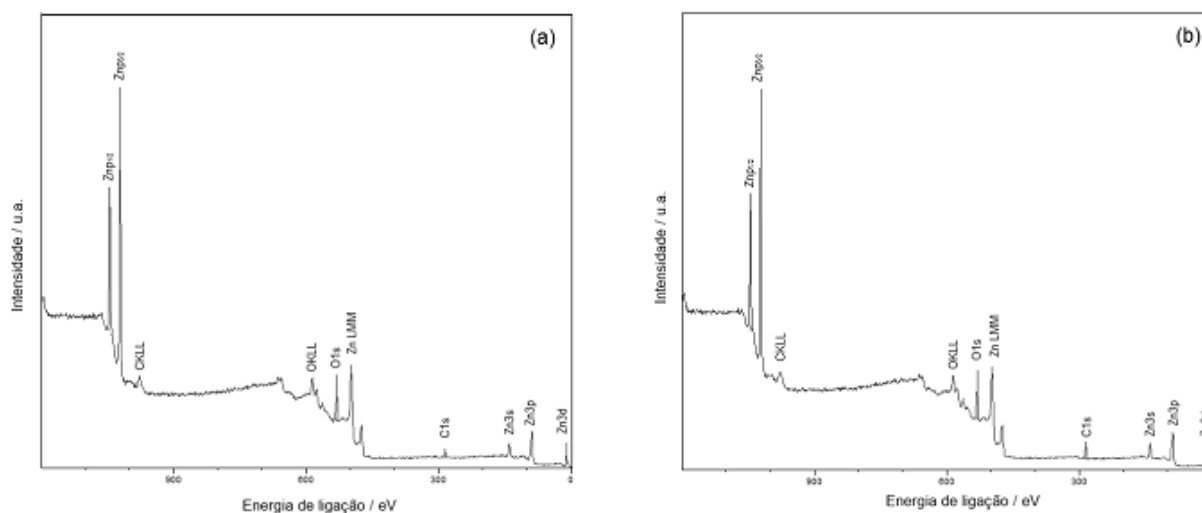


**Tabela 3 – Resultados da análise XPS relativo à porcentagem dos elementos Ti, Zn, O, C nos catalisadores**

Catalisador	Ti2p (% at.)	Zn2p (% at.)	O1s (% at.)	C1s (% at.)	Ti/(Ti+Zn) (razão %)
ZnO-A	-	51,69	33,1	15,21	0
ZnO-B	-	41,91	33,85	24,24	0
TiO <sub>2</sub>	8,72	-	35,49	51,04	100
TiO <sub>2</sub> /ZnO-A	7,33	1,22	28,12	61,23	85,73
TiO <sub>2</sub> /ZnO-B	13,35	0,6	39,42	41,51	99,05

Foi registrada uma quantidade relativamente alta de carbono para todos os catalisadores. O menor teor de carbono foi ~15% at. (porcentagem atômica) foi encontrado para o ZnO-A, enquanto que para os catalisadores TiO<sub>2</sub>/ZnO os teores alcançaram valores entre 40-60% at. O carbono na forma de dopagem não foi detectado (% at. < 1%). Sugere-se que o carbono residual registrado se origina a partir das soluções de precursores orgânicos e do carbono accidental do próprio instrumento XPS.

A energia de ligação dos elementos Ti, Zn e O foram estimadas fixando a componente associada ao carbono (C-(C-H)) a 284,8 eV, usado como referência. O espectro XPS dos catalisadores ZnO-A e ZnO-B é apresentado na Figura 31.

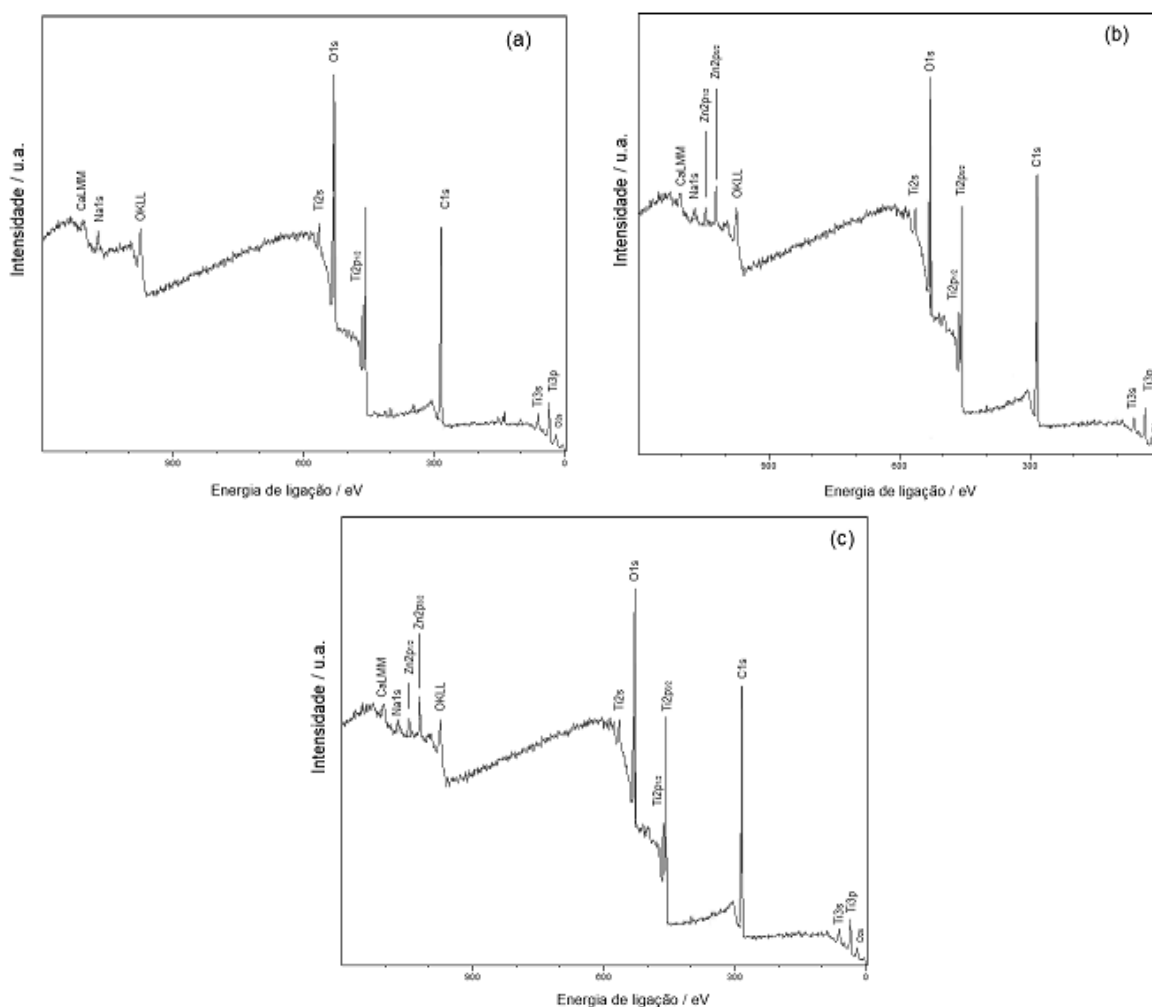


**Figura 31 – Espectro de XPS no modo varredura para os catalisadores: (a) ZnO-A; (b) ZnO-B.**

A análise XPS revelou a presença de zinco 2p e oxigênio 1s. A região Zn2p revela a característica de picos duplos originados em Zn2p<sub>1/2</sub> e Zn2p<sub>3/2</sub>, a 1044,80eV e 1021,5eV. O valor experimental obtido para a diferença de energia do elétrons nesses orbitais do zinco foi de 23 eV, indicando o estado de oxidação do zinco em Zn<sup>2+</sup>

(MUKHOPADHYAY et al., 2016; LIU et al., 2010). Um pico de oxigênio foi identificado em 530,15 eV referente à ligação Zn-O (GIANNAKOPOULOU et al., 2014), confirmando o estado químico do oxigênio em  $O^{2-}$  (KAYACI et al., 2014; NASERI; YOUSEFI; MOSHFEGH, 2014; LIU et al., 2010).

Na Figura 32 pode-se observar o espectro de XPS para os catalisadores  $TiO_2$ ,  $TiO_2/ZnO-A$  e  $TiO_2/ZnO-B$ .



**Figura 32 – Espectro de XPS no modo varredura para os catalisadores: (a)  $TiO_2$ ; (b)  $TiO_2/ZnO-A$ ; (c)  $TiO_2/ZnO-B$ .**

A presença de titânio 2p e oxigênio 1s foi detectada nos espectros da Figura 32. O pico de oxigênio 1s referente à ligação Ti-O (GIANNAKOPOULOU et al., 2014) foi encontrado em 529,58 eV, 529,34 eV e 529,67 eV, para  $TiO_2$ ,  $TiO_2/ZnO-A$  e  $TiO_2/ZnO-B$ , respectivamente; indicando que o oxigênio está presente como  $O^{2-}$  (NASERI; YOUSEFI; MOSHFEGH, 2014). Foram encontradas duas contribuições na região do Ti 2p em  $Ti\ 2p_{1/2}$

e Ti 2p<sub>3/2</sub> presente em todos os catalisadores, em ~463,9 eV (Ti 2p<sub>1/2</sub>) e ~458,23 eV (Ti 2p<sub>1/2</sub>), separados em energia por gap de 5,8 eV, confirmando que todo titânio está presente como T<sup>4+</sup> (MUKHOPADHYAY et al., 2016; LIU et al., 2010). Quando presente, espécies como o T<sup>4+</sup> e Ti<sup>3+</sup> são consideradas estados doadores abaixo da BC do semicondutor (MANCILLA et al., 2016).

A presença do ZnO na superfície dos catalisadores TiO<sub>2</sub>/ZnO-A e TiO<sub>2</sub>/ZnO-B foi facilmente observada e detectada em 1044,80 eV (Zn 2p<sub>3/2</sub>) e 1021,8 eV (Zn 2p<sub>1/2</sub>), segundo porcentagens atômicas descritas na Tabela 3, indicando a formação da ligação Ti-O-Zn na superfície dos catalisadores (Figura 32b e 32c). Este resultado mostra que em um primeiro momento a síntese do material foi bem-sucedida, pois, desejava-se unir ZnO a TiO<sub>2</sub>.

Conforme pode ser observado na Figura 32, as energias de ligação do elétron em Ti 2p<sub>1/2</sub> e Ti 2p<sub>3/2</sub> na amostra de TiO<sub>2</sub>/ZnO estão na mesma posição espectral encontrada para o TiO<sub>2</sub>, o que sugere que a incorporação do ZnO não altera a integridade estrutural do TiO<sub>2</sub>. Ti, Zn e O estão presentes como T<sup>4+</sup>, Zn<sup>2+</sup> e O<sup>2-</sup>.

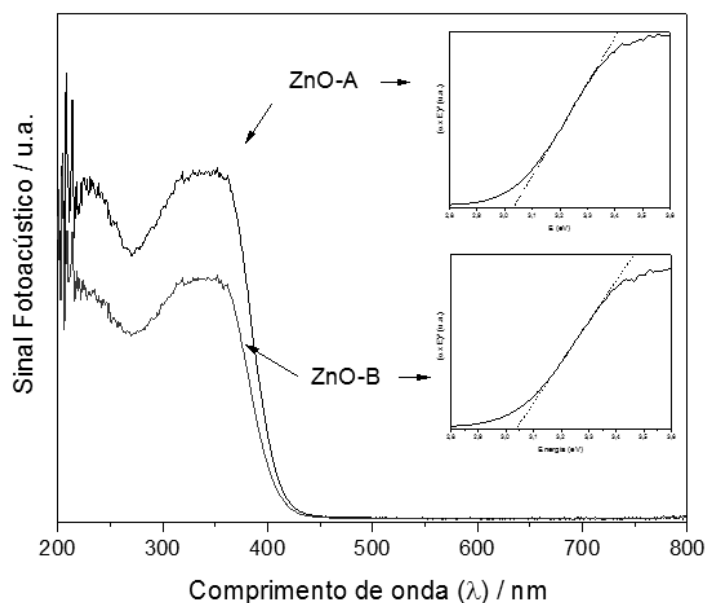
Os resultados mostram com sucesso a coexistência de todos os elementos com seus estados químicos correspondentes. Entre eles, o carbono foi detectado em todos os espectros XPS, com pico de energia de ligação localizado em 285 eV, evidenciando que o carbono estava na forma de impurezas orgânicas (ZHA; NADIMICHERLA; GUO, 2015).

A técnica XPS foi aplicada para principalmente confirmar as tendências observadas em análises anteriores a respeito da presença do ZnO nos catalisadores TiO<sub>2</sub>/ZnO. Caso houvesse interesse em determinar a composição mássica, além da composição superficial, uma análise de absorção mássica poderia ser indicada.

#### 6.2.4. Análise óptica

A análise por espectroscopia fotoacústica foi realizada para os catalisadores e os espectros de absorção no UV-Vis são apresentados nas Figuras 33 e 34.

Para os catalisadores de ZnO, observa-se no espectro da Figura 33, que os óxidos absorvem em comprimentos de onda na região do visível ( $\lambda > 400\text{nm}$ ), independentemente a partir de qual precursor de zinco o ZnO foi sintetizado.



**Figura 33 – Espectro de absorção fotoacústica UV-Vis dos catalisadores ZnO mássicos.**

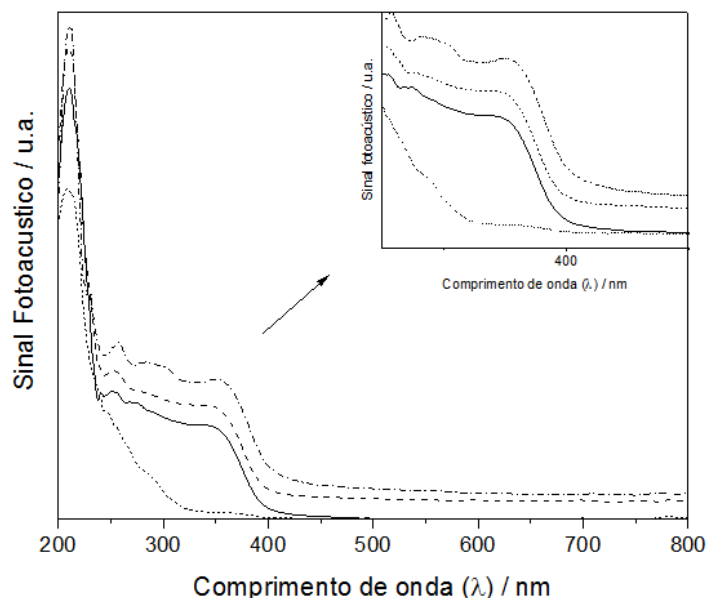
Comparando-se os materiais nota-se que os maiores ganhos ocorreram principalmente na região do ultravioleta (UV). No entanto, os catalisadores também apresentaram um deslocamento para absorver na região do visível e os comportamentos ópticos observados foram bastante semelhantes (Figura 33).

No caso dos catalisadores imobilizados de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  (Figura 34), todos os catalisadores apresentam uma banda de absorção na faixa de 320 nm a 400 nm, atribuída à estrutura vibracional da molécula metal-oxigênio (Ti-O ou Zn-O) (NASERI; YOUSEFI; MOSHFEGH, 2011; GIANNAKOPOULOU et al., 2014). Esta banda de absorção é atribuída a transições eletrônicas entre a parte superior da banda de valência (BV) e a parte inferior da banda de condução (BC) (KERNAZHITSKY et al., 2013).

Na Figura 34 estão inseridos os espectros de absorção do suporte de vidro, que não apresentou bandas de absorção características acima de 250 nm. No entanto, a banda de absorção em 214 nm foi identificada como característica do suporte de vidro, também observada nos espectros UV-Vis dos catalisadores.

Comparando-se os catalisadores, nota-se que as absorbâncias ocorrem principalmente na região do UV, mas também com alcance para região do visível ( $\lambda > 400$  nm). Os catalisadores  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-B}$  apresentaram banda de absorção principalmente na região do ultravioleta, mas com uma contribuição muito próxima a região do visível. Entretanto, o catalisador  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-B}$ , ainda apresentou um pequeno deslocamento nesta banda de absorção para maiores comprimentos de onda, em relação ao

TiO<sub>2</sub>. Para o catalisador TiO<sub>2</sub>/ZnO-A, observou-se além de uma banda de absorção que cobre a região do ultravioleta, um deslocamento para acima de 400 nm, apresentando indícios de absorver luz na região do visível.



**Figura 34 – Espectro de absorção fotoacústica UV-Vis dos catalisadores imobilizados em lâminas de vidro: (—) TiO<sub>2</sub>; (- - -)TiO<sub>2</sub>/ZnO-A; e (-·-)TiO<sub>2</sub>/ZnO-B. Em adição, encontra-se o espectro de absorção do vidro (---).**

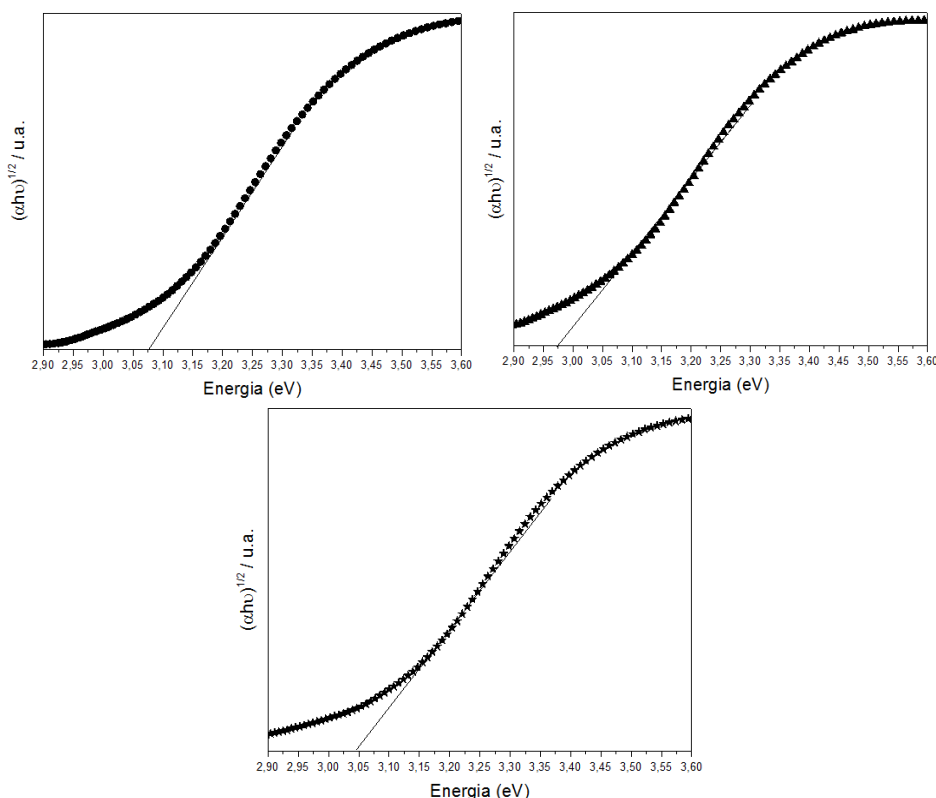
A adição do ZnO, possivelmente provocou o deslocamento para maiores comprimentos de onda (*redshift*), como uma prova direta da formação de um material com propriedades diferentes ao catalisador de referência, TiO<sub>2</sub> anatase, sintetizado separadamente. Alguns autores relatam um comportamento semelhante devido a adição de ZnO (LI et al., 2014; SETHI et al., 2017; JIMÉNEZ-REINOSA et al. , 2016).

A complexidade da estrutura eletrônica do material dificulta a determinação precisa da natureza da transição eletrônica e, ainda há certa controvérsia com relação aos semicondutores TiO<sub>2</sub> e ZnO estudados. Segundo a literatura, devido a estrutura de bandas de TiO<sub>2</sub> anatase, a transição dos elétrons entre os estados O(2p) e Ti(3d) pode ser direta ou indireta (KERNAZHITSKY et al., 2013). Já o semicondutor ZnO é considerado um semicondutor com transição direta entre os estados O(2p) e Zn(3d) (HERNÁNDEZ-RAMÍREZ; MEDINA-RAMÍREZ, 2015).

Para os catalisadores ZnO e TiO<sub>2</sub>/ZnO estudados, assume-se uma transição eletrônica do tipo direta e indireta, respectivamente. A partir dos espectros de absorção (Figura 33 e 34), foram construídos os gráficos para a obtenção do valor da energia de

*band gap* ( $E_{BG}$ ), estimada pelo método de Tauc, assumindo a natureza de transição eletrônica como direta ( $m=1/2$ ) ou indireta ( $m=2$ ).

Na Figura 33 está inserida o gráfico com a determinação da energia de *band gap* para os catalisadores de ZnO particulado. A relação entre  $(\alpha(\nu) h\nu)^{1/2}$  versus  $h\nu$  obtida para os catalisadores  $TiO_2$  e  $TiO_2/ZnO$  é apresentada no Figura 35.



**Figura 35 – Energia de band gap dos catalisadores imobilizados em lâminas de vidro: (●)  $TiO_2$ ; (▲)  $TiO_2/ZnO$ -A; e (◆)  $TiO_2/ZnO$ -B.**

Os resultados obtidos para  $E_{BG}$  através da extrapolação da reta obtida na regressão linear para o caso  $(\alpha(\nu) h\nu)^m=0$  e os respectivos comprimentos de onda são apresentados na Tabela 4. A energia necessária para ativar os catalisadores de ZnO de ser igual a 3,05 eV em ~406 nm. Independente do precursor utilizado na síntese do ZnO a máxima absorção se encontra na região do visível. Observa-se que a partir da adição de ZnO ao  $TiO_2$ , os valores da energia de *band gap* foram menores, sendo o menor valor alcançado para o  $TiO_2/ZnO$ -A (2,97 eV). Estes valores estão próximos aos valores reportados na literatura e semelhante efeito foi encontrado para amostras preparadas a partir de diferentes métodos de síntese ou precursores de titânio (PEI e LEUNG, 2013; PEREZ-GONZÁLEZ et al., 2017; RAMIREZ-ORTEGA et al., 2014).

Tabela 4 - Propriedades eletrônicas dos catalisadores

Catalisador	Dados ópticos		Natureza da transição eletrônica
	$E_{BG}^a$ (eV)	$\lambda^b$ (nm)	
ZnO-A	3,05	406,56	Direta
ZnO-B	3,05	406,56	Direta
TiO <sub>2</sub>	3,07	403,91	Indireta
TiO <sub>2</sub> /ZnO-A	2,97	417,51	Indireta
TiO <sub>2</sub> /ZnO-B	3,04	407,89	Indireta

$E_{BG}$  = energia de band gap determinada por espectroscopia fotoacústica.

<sup>a</sup> Energia de band gap determinada por espectroscopia fotoacústica.

<sup>b</sup> Comprimento de onda determinado a partir da equação:  $\lambda=1240/E_G$ .

Os comprimentos de onda de máxima absorção de todos os catalisadores se encontraram na região do visível do espectro eletromagnético ( $\lambda > 400$  nm). Desta forma, os catalisadores sintetizados a partir de métodos de síntese simples, envolvendo poucas etapas e reagentes, podem ser ativados ao absorver, tanto radiação UV como radiação visível.

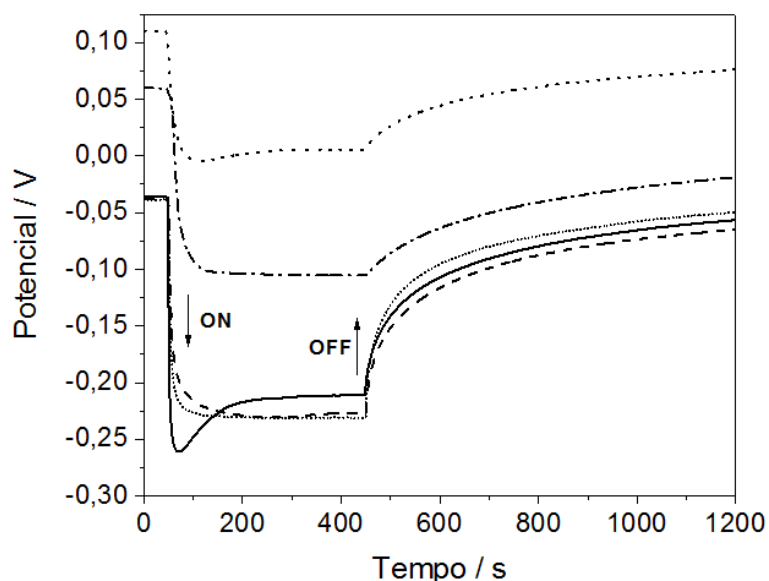
No trabalho de Pei e Leung (2013), resultado semelhante foi observado e atribuído ao efeito sinérgico do TiO<sub>2</sub> *anatase* e o do ZnO, que afeta a transferência de elétrons devido a diferença na posição de suas bandas de energia durante a iluminação. Os autores relatam que devido ao efeito sinérgico, algumas sub-bandas são formadas entre a banda de condução dos óxidos, apresentando tanto impurezas quanto defeitos dentro da *band gap* do TiO<sub>2</sub>, aumentando a capacidade de absorção para maiores comprimentos de onda, pela diminuição do valor da energia de *band gap*.

A fim de avaliar o efeito sinérgico da heterounião dos óxidos estudados, a caracterização fotoeletroquímica foi realizada para determinar as propriedades semicondutoras e eletrônicas, que afetam a separação e o transporte dos pares fotogerados; e, conseqüentemente, o comportamento fotocatalítico.

### 6.2.5. Propriedades semicondutoras e fotoeletroquímicas

A heterojunção pode alterar as propriedades eletrônicas e afetar a separação e o transporte do par fotogerado. Portanto, estudos fotoeletroquímicos foram realizados para elucidar ainda mais as características deste tipo de heteroestrutura, permitindo entender e explicar seu comportamento fotocatalítico.

Para obter informações a respeito do processo de transferência eletrônica interfacial entre os semicondutores  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$ , a característica do tipo de condutividade e a atividade fotocatalítica sob iluminação (radiação UV-vis), foram realizadas medidas de potencial a circuito aberto (PCA), na presença e ausência de luz. A curva de potencial a circuito aberto é apresentada na Figura 36.



**Figura 36- Curva transiente de decaimento de potencial em condições de potencial a circuito aberto (PCA) para os catalisadores (de baixo para cima): (—)  $\text{TiO}_2$ ; (- - -)  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$ ; (.....)  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-B}$ ; (····)  $\text{ZnO A}$ ; (·-·)  $\text{ZnO-B}$ .  $[\text{NaClO}_4]=0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $\text{pH}=7,00\pm 0,2$ ;  $I_0 = 60,00 \text{ mV.cm}^2$ .**

Observando a fotoresposta dos materiais particulados e os heteroestruturados, verifica-se que todos os catalisadores são ativos por luz visível. Como esperado, o fotopotencial ( $\Delta V_{\text{PCA}}$ ) é diferente para todos os materiais, pois depende das características de cada semicondutor (GERISCHER, 1990). Durante a iluminação, os valores de PCA foram deslocados para potenciais mais negativos do que o valor observado inicialmente quando a luz estava apagada, indicando semicondutividade do tipo n.

Durante a iluminação do eletrodo, um campo elétrico interno se estabelece devido à redistribuição de cargas, impulsionando as lacunas acumuladas na BV migrarem para a interface semicondutor/eletrólito e reagir com o mesmo (GERISCHER, 1990). Na ausência de agentes redutores como moléculas orgânicas ou inorgânicas, as lacunas são consumidas por moléculas de água para gerar radicais hidroxila, promovendo a acumulação de elétrons na BC do material, causando um deslocamento nos valores de potencial PCA mais negativos (RAMÍREZ-ORTEGA et al., 2014; MANCILLA et al., 2016).



Uma variação acentuada em relação a valores de potencial mais negativos foi observada para todos os catalisadores até que as taxas de geração e recombinação das espécies  $h^+$  e  $e^-$  entraram em equilíbrio, alcançando um estágio fotoestacionário.

Quando a iluminação foi interrompida, o sistema busca recuperar o valor de  $V_{PCA}$  inicialmente no escuro, indicando o retorno dos elétrons ao material depois que foram fotoexcitados durante iluminação. No entanto, o retorno do valor de  $V_{PCA}$  no escuro se dá de forma lenta e não retorna ao estado inicial (zona de relaxamento do estado de equilíbrio iluminado para o estado escuro), como resultado da desocupação dos diferentes níveis de energia presentes abaixo da BC do semiconductor (RAMÍREZ-ORTEGA et al., 2014).

$TiO_2$  e  $TiO_2/ZnO$ , apresentam um fotopotencial mais negativo em relação aos materiais particulados de ZnO (A ou B); assim como uma velocidade do retorno dos elétrons mais rápida ao filme heteroestruturado. Apesar ter sido adicionada a mesma quantidade de ZnO, ou seja, estão na mesma proporção, ainda foi observado que a velocidade de retorno do elétron no filme de  $TiO_2$  foi diferente dependendo do tipo de ZnO acoplado, indicando que o transporte de elétrons no filme tem dependência direta com as propriedades eletrônicas do ZnO, afetando a mobilidade dos elétrons no semiconductor.

Após cessar iluminação, o excesso de elétrons na BC do material é recombinado com as lacunas, com uma taxa de decaimento diretamente relacionada ao tempo de vida do elétron (FREITAS; SANTANNA; PEREIRA, 2014).

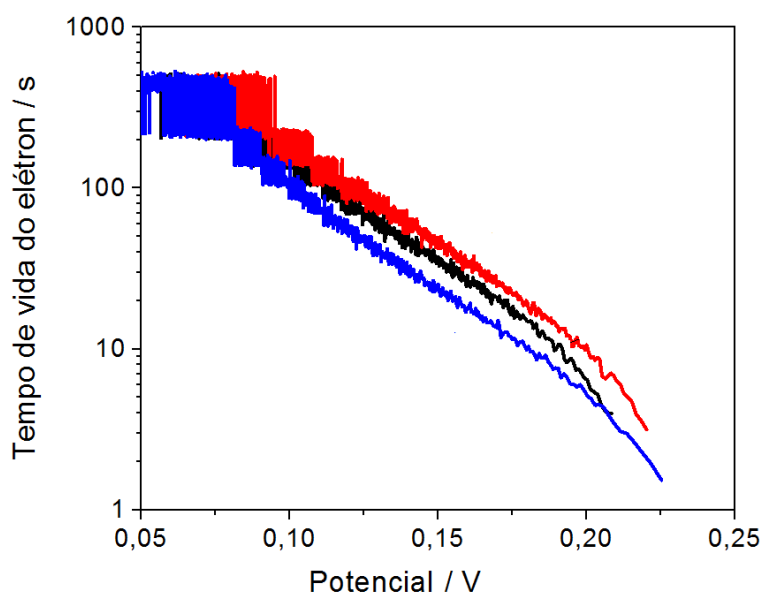
A curva transiente de decaimento de potencial em condições de circuito aberto (PCA) pode oferecer uma avaliação direta dos elétrons fotogetados em relação aos processos de recombinação (PEI et al., 2017).

Para avaliar o efeito do tipo de ZnO acoplado ao  $TiO_2$  em relação aos processos de recombinação, a estimativa do tempo de vida do elétron ( $\tau$ ) foi realizada a partir de dados da curva transiente de potencial sob condições de circuito aberto (Figura 36), quando a iluminação foi interrompida,  $V_{PCA}$  no escuro ( $t > 400s$ ). A estimativa do ( $\tau$ ) foi calculada utilizando a equação 29 (ZABAN; GREENSHTEIN; BISQUERT, 2003):

$$\tau = -\frac{k_B T}{e} \left( \frac{dV_{OCP}}{dt} \right)^{-1} \quad (29)$$

Em que, ( $\tau$ ) é o tempo de vida,  $k_B$  é a constante de Boltzmann, T é a temperatura,  $e$  é a carga elementar e o  $V_{OCP}$  o potencial de circuito aberto.

O comportamento do tempo de vida do elétron para os catalisadores é apresentado na Figura 37. Observa-se o tempo de vida do elétron aumentando exponencialmente com a diminuição do potencial para todos os catalisadores investigados. Para o potencial de 0,20 V, o catalisador TiO<sub>2</sub>/ZnO-A apresentou o maior tempo de vida (8,7 s), enquanto que o catalisador TiO<sub>2</sub>/ZnO-B apresentou o menor tempo de vida (4,7 s), menor até mesmo que somente o catalisador TiO<sub>2</sub> (5,6 s). A diminuição do tempo de vida do elétron ( $\tau$ ), provavelmente é uma consequência do aumento da recombinação das cargas na interface TiO<sub>2</sub>/ZnO-B.



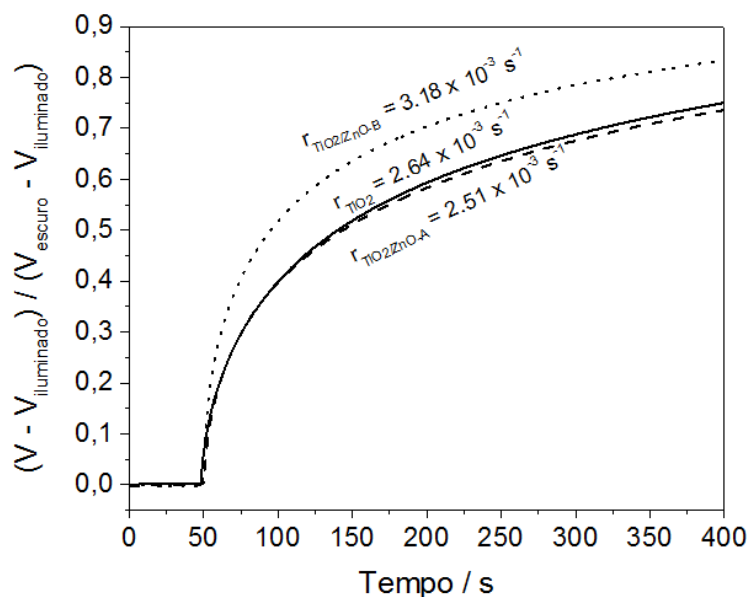
**Figura 37-** Comportamento do tempo de vida do elétron nos catalisadores TiO<sub>2</sub> (preto), TiO<sub>2</sub>/ZnO-A (vermelho) TiO<sub>2</sub>/ZnO-B (azul).

Para avaliar o processo de recombinação superficial, curvas transientes de decaimento de potencial PCA foram normalizadas e estão apresentadas na Figura 38. A taxa de recombinação média pode ser calculada usando a equação 30 (YUE et al., 2017; PEI et al., 2017):

$$\frac{V - V_{iluminado}}{V_{escuro} - V_{iluminado}} = 1 - e^{-Kt} \quad (30)$$

Em que  $V$ ,  $V_{iluminado}$  e  $V_{escuro}$  são os valores do potencial PCA a qualquer tempo  $t$ , sob iluminação e no escuro, respectivamente; e  $K$  é a constante de recombinação de pseudo-primeira ordem ( $s^{-1}$ ).

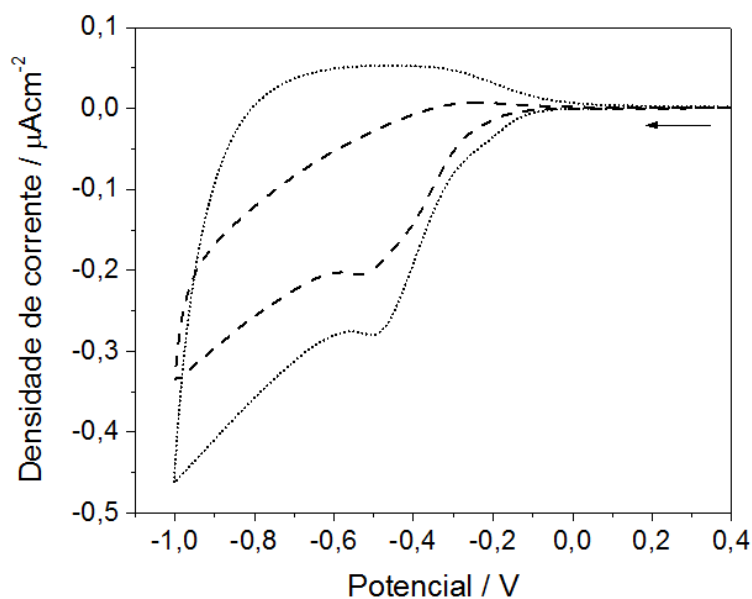
Geralmente, um tempo de decaimento transiente mais longo reflete em uma menor taxa de recombinação. Como poder visto na Figura 38, a curva de decaimento transiente do  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$  mostra um decaimento mais lento comparado ao  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-B}$ , indicando que a heterojunção do  $\text{TiO}_2$  ao  $\text{ZnO-A}$  realmente retardou a recombinação dos portadores de carga, exibindo a menor constante de recombinação ( $2,51 \times 10^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Para os catalisadores  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-B}$  as constantes de recombinação foram de  $2,64 \times 10^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  e  $3,18 \times 10^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ , respectivamente.



**Figura 38 – Constante de recombinação de cargas nos catalisadores de  $\text{TiO}_2$  (—),  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$  (- - -)  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-B}$  (.....).**

Para prover suporte a essa hipótese,  $\text{ZnO-A}$  e  $\text{ZnO-B}$  particulado foram analisados por meio de voltametria cíclica (CV), fazendo-se uma varredura de potencial e medindo-se a corrente originada. A Figura 39 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para a varredura de potencial entre  $-0,20 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  e  $-0,40 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , a uma velocidade de varredura de  $20,00 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . A cada potencial aplicado mediu-se a corrente originada.

A forma da curva no voltamograma revela claramente a característica de pseudo-capacitância do catalisador  $\text{ZnO-B}$ . Isso significa que há acumulação de cargas na interface, proporcional a maior densidade de corrente observada comparado ao catalisador  $\text{ZnO-A}$ .



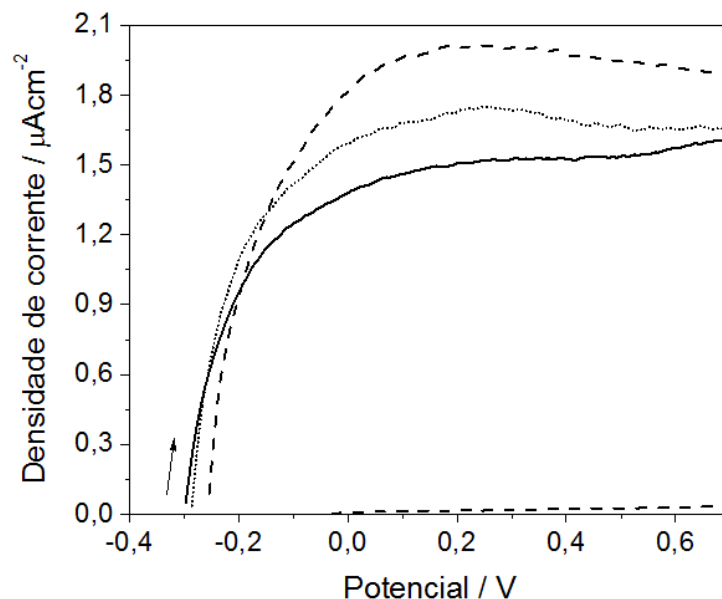
**Figura 39 – Voltamograma cíclico para os catalisadores de ZnO-A (- - -) e ZnO-B (.....). [NaClO<sub>4</sub>] = 0,10 mol.L<sup>-1</sup>; pH=7,00±0,2; v=20,00 mV.s<sup>-1</sup>.**

A densidade de corrente resultante é influenciada por dois processos (HASSAN e GOULD, 1989): o transporte de elétrons e a recombinação. Uma elevada taxa de recombinação limita a condução elétrica. Como visto anteriormente (Figura 39), o catalisador TiO<sub>2</sub> acoplado ao ZnO-B apresentou a maior taxa de recombinação ( $r_{\text{TiO}_2/\text{ZnO-B}} = 3,18 \cdot 10^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ), corroborando com resultados encontrados na análise CV, que indicam que o transporte de elétrons no catalisador é limitado devido a sua natureza pseudo-capacitiva, acumulando cargas.

Com relação ao comportamento eletroquímico, os dois voltamogramas ainda apresentam um pico catódico em 0,50 V<sub>Ag/AgCl</sub>, atribuído à remoção de metal Zn do eletrodo (KOOLFAKAR et al., 2012), indicando a corrosão do ZnO, responsável pela liberação de íons Zn<sup>2+</sup> em solução (QAMAR et al., 2015).

A fotoresposta é a evidência do transporte do elétron fotogerado na interface filme/eletrólito para o suporte metálico e posterior condução por um circuito externo da célula eletroquímica até o cátodo, garantindo a separação espacial das cargas, devido a um campo elétrico externo gerado quando um potencial é aplicado (GARCIA-SEGURA e BRILLAS, 2017).

A corrente medida é uma avaliação direta da velocidade de transporte eletrônico através da dupla camada eletrodo/eletrólito (MABBOTT, 1983). Sob iluminação, ao variar o potencial aplicado desde PCA até 0,80 V, uma fotocorrente é produzida (Figura 40).



**Figura 40** – Voltametria linear (LSV) para os catalisadores: (—)  $\text{TiO}_2$ ; (- - -)  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$ ; (.....)  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-B}$ .  $[\text{NaClO}_4]=0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $\text{pH}=7,00 \pm 0,2$ ;  $v=20,00 \text{ mV.s}^{-1}$ .

A fotocorrente gerada está associada à intensidade de iluminação, a composição química e a microestrutura dos fotocatalisadores (LI et al., 2014). A curva I-V sem iluminação apresentou uma corrente muito próxima de zero, no intervalo de potencial aplicado. Sob iluminação, observa-se que a fotocorrente é maior do que a corrente obtida no escuro, indicando a fotogeração de cargas. Quanto a maior a corrente gerada mais elétrons estão fluindo na célula eletroquímica.

Com o aumento do potencial aplicado tem-se um aumento na densidade de elétron injetados na BC. Sob iluminação, ao aplicar um potencial suficientemente positivo, a separação das cargas é favorecida, induzindo mobilidade no elétron dentro do eletrodo e causando um incremento na fotocorrente.

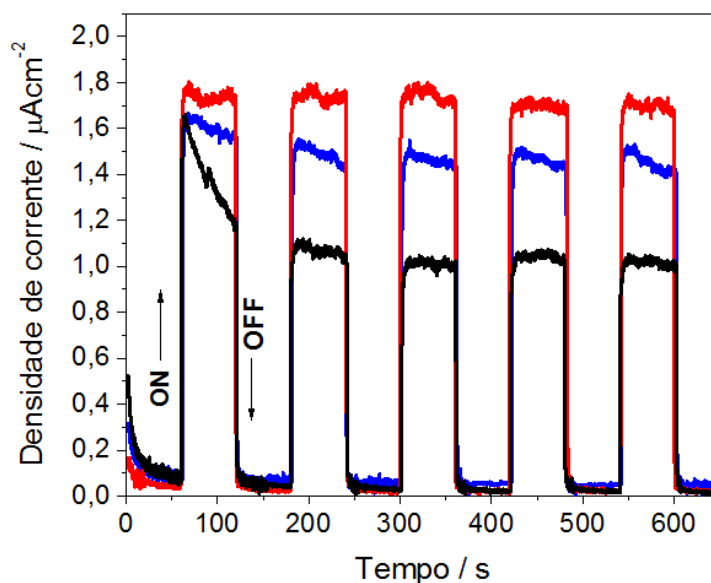
Com a adição do ZnO ao  $\text{TiO}_2$ , uma maior fotocorrente foi observada, sugerindo maior eficiência na separação de cargas comparado ao  $\text{TiO}_2$  somente. Este efeito é atribuído à heterojunção semiconductor/semiconductor. Um resultado semelhante foi observado por Mukhopadhyay et al. (2016), ao estudar o comportamento do transporte eletrônico na heterojunção entre ZnO/ $\text{TiO}_2$ . Comparado ao ZnO, ZnO/ $\text{TiO}_2$  apresentou um aumento na fotocorrente de  $0,05 \mu\text{A.cm}^{-2}$  a  $0,173 \mu\text{A.cm}^{-2}$ , respectivamente, medida sob iluminação UV.

A formação da heteroestrutura é uma abordagem efetiva para melhorar a eficiência de separação das cargas (WANG et al., 2013). Na heterojunção, a diferença de potencial químico entre os semicondutores  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  provoca a flexão da banda na interface da junção. A flexão da banda induz a formação de um campo elétrico, que conduz os elétrons e as lacunas foto geradas a moverem-se em direções opostas, levando a separação espacial das cargas para diferentes lados da heterojunção (MCDANIEL et al., 2011).

Sob iluminação, a corrente aumenta com o aumento do potencial aplicado até chegar a um patamar e alcançar, no intervalo de potencial aplicado, o valor máximo de  $1,88 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  e  $1,65 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , para os catalisadores  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$  e  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-B}$  respectivamente, comparado a corrente de  $1,60 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  do  $\text{TiO}_2$  (Figura 40).

Entretanto, também foi observado que a fotocorrente gerada e a eficiência do transporte de elétrons no material estava relacionada ao tipo de  $\text{ZnO}$  acoplado (A ou B) ao  $\text{TiO}_2$ . A fotocorrente gerada foi menor no  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-B}$  do que no  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$ , mais uma vez indicando que a heterojunção alterou as propriedades eletrônicas do material.

Para corroborar com os resultados observados nos voltamogramas lineares (Figura 40), medidas transiente de fotocorrente (cronoamperometria) a  $0,40 \text{ V}$  em  $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{NaClO}_4$  foram realizadas durante  $660 \text{ s}$  para cinco ciclos de luz ligada e desligada (on/off), com um intervalo regular de  $60 \text{ s}$  como mostrado na Figura 41.



**Figura 41**– Cronoamperometria para os catalisadores de  $\text{TiO}_2$  (preto),  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$  (vermelho) e  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-B}$  (azul).  $[\text{NaClO}_4]=0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $V=0,40 \text{ V}$ ;  $\text{pH}=7,00\pm 0,2$ .

Os resultados da cronoamperometria indicaram maior intensidade e maior estabilidade para a fotocorrente gerada na heterojunção dos óxidos em comparação com o  $\text{TiO}_2$ . A densidade de fotocorrente observada para  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-B}$  e  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$  após a estabilidade da corrente foi de  $1,03 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $1,41 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  e  $1,70 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $0,4 \text{ V}$ .

Em termos de estabilidade,  $\text{TiO}_2$ , inicialmente apresenta um rápido incremento de corrente, seguido de uma diminuição até alcançar estabilidade a partir do segundo ciclo, a uma corrente muito menor em comparação com os outros catalisadores. Entre os catalisadores  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  foi observada diferença tanto na fotocorrente gerada como na estabilidade. O catalisador  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$  apresentou a maior fotocorrente gerada e alta estabilidade durante todos os ciclos avaliados.

Os resultados obtidos para fotopotencial e fotocorrente mostram que ocorre uma formação e separação de cargas eficiente pelo acoplamento do  $\text{TiO}_2$  ao  $\text{ZnO}$ , permitindo a absorção da radiação visível. Dessa forma, espera-se que a atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  seja melhor nos testes fotocatalíticos subsequentes. Além disso, espera-se que  $\text{ZnO-A}$  melhore a atividade fotocatalítica da heteroestrutura, por apresentar melhor desempenho em separar e transportar as cargas fotogeradas (maior tempo de vida e menor taxa de recombinação); enquanto que  $\text{ZnO-B}$ , devido às propriedades eletrônicas, mostrou ser um acumulador de carga e um novo centro de recombinação da heteroestrutura do  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ .

## 6.2.6 Diagrama de bandas e mecanismo fotocatalítico

Além das propriedades estruturais e eletrônicas, a determinação da estrutura das bandas e de como se encontra o alinhamento das mesmas em relação aos potenciais de oxiredução é importante para avaliar se o catalisador vai ser adequado à aplicação que se propõe, por exemplo, para a degradação de compostos orgânicos, produção de  $\text{H}_2$  etc e, como as reações vão acontecer, propondo-se um mecanismo fotocatalítico.

Com o objetivo de obter informações a respeito do desempenho fotoquímico dos catalisadores, dependendo do tipo de  $\text{ZnO}$  acoplado ao  $\text{TiO}_2$ , a partir da equação de Mott-Schottky (item 5.4) foi possível estimar a densidade dos portadores de carga ( $N_D$ ) e o potencial de bandas planas ( $V_{FB}$ ), que juntamente com o valor de *band gap* ( $E_{BG}$ ), podem ser usados para determinar a estrutura de bandas dos catalisadores e determinar se possuem

o alinhamento apropriado para a aplicação que se propõe. A Figura 42 apresenta os gráficos de Mott-Schottky ( $1/C_{sc}^2$  vs. V) representado pelo inverso da capacitância versus potencial, com as capacidades interfaciais determinadas por EIS.

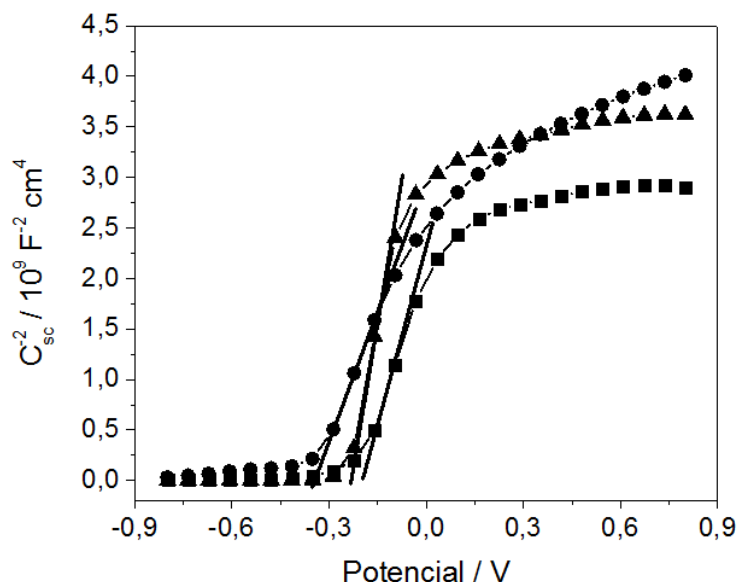


Figura 42 – Gráficos de Mott-Schottky para os catalisadores: (■) ZnO-A; (▲) ZnO-B; (●) TiO<sub>2</sub>.  
[NaClO<sub>4</sub>]=0,10 mol.L<sup>-1</sup>; pH=7,00±0,2; v=20 mV.s<sup>-1</sup>; f=100 Hz.

Observa-se uma relação linear de  $C_{sc}^{-2}$  com o potencial aplicado no intervalo de -0,40 V a -0,20 V para todos os catalisadores. Em ambas as curvas a região de inclinação linear é positiva, indicando que a semicondutividade é do tipo n, previamente determinada na análise de potencial a circuito aberto (PCA). Considerando apenas os pontos referentes a tais intervalos de potencial, determinaram-se  $N_D$  e  $V_{FB}$  estimados a partir da equação de Mott-Schottky (MS), conforme apresenta Tabela 5.

Tabela 5 – Valores de  $N_D$  e  $V_{FB}$  estimados a partir da equação de Mott-Schottky (MS).

Catalisador	$N_D \times 10^{-20}$ (cm <sup>-3</sup> )	$V_{FB}$ (V vs. Ag/AgCl, 0,1M NaClO <sub>4</sub> )
ZnO-A	1,57	-0,211
ZnO-B	0,895	-0,241
TiO <sub>2</sub>	1,02	-0,347

O aumento significativo em  $N_D$  no catalisador ZnO-A em relação ao ZnO-B confirma que o acople a este material melhora a condutividade elétrica, acelerando a transferência eletrônica. Este dado está de acordo com o que foi observado no resultado encontrado para a densidade da fotocorrente (Figura 40 e 41), onde o catalisador



TiO<sub>2</sub>/ZnO-A apresentou a maior densidade de corrente pela melhora da separação e transferência de cargas no catalisador. O deslocamento do  $V_{FB}$  do TiO<sub>2</sub> para valores mais negativos de potencial indica a flexão da banda, facilitando a separação dos portadores de carga (MANCILLA et al., 2016), implicando no deslocamento do nível de Fermi para potenciais mais negativos e uma maior acumulação de elétrons na heteroestrutura acoplada.

Ramírez-Ortega et al. (2014) observaram resultados semelhantes, atribuindo o aumento no deslocamento de  $V_{FB}$  para potenciais mais negativos (de -0,60 V a -0,86 V), ao aumento da quantidade de ZnO na heterojunção formada. Os valores de  $N_D$  também aumentaram significativamente ( $4,49 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^{-3}$  a  $15,52 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^{-3}$ ). Os estados superficiais formados na interface TiO<sub>2</sub>/ZnO, criam subníveis abaixo da BC do TiO<sub>2</sub> que atuam como armadilhas de elétrons, ajudando na separação espacial das cargas fotogeradas, evitando a recombinação. Neste trabalho, o aumento significativo na densidade de portadores de carga ( $N_D$ ) foi devido ao tipo de precursor usado na síntese do ZnO acoplado ao TiO<sub>2</sub>.

No entanto, um dado relevante reportado por Ramírez-Ortega et al. (2014) foi que o catalisador sintetizado com uma concentração intermediária de ZnO, apresentou a maior atividade fotocatalítica na degradação de clorofenol e a menor densidade de portadores de carga. O comportamento particular do catalisador levou os autores a uma discussão adicional sobre as propriedades semicondutoras, de modo a esclarecer que a atividade fotocatalítica estava relacionada também a capacidade de oxidação dos materiais (posição da banda de valência).

Buscou-se dessa forma, avaliar a capacidade redox dos catalisadores TiO<sub>2</sub>, ZnO-A e ZnO-B determinando a posição das bordas das bandas de condução ( $E_C$ ) e valência ( $E_V$ ). De acordo com os resultados da Tabela 5, o valor de  $V_{FB}$  para o TiO<sub>2</sub>, ZnO-A e ZnO-B foram -0,347 V, -0,211V e -0,241V, respectivamente. Para semicondutores do tipo-n, o valor de  $V_{FB}$  é fundamental, uma vez que fornece uma informação direta sobre a posição da borda da banda de condução ( $E_C$ ) na superfície do semicondutor (BERANEK, 2011). Assumindo que a diferença entre  $V_{FB}$  e  $E_C$  é muito pequena, a determinação da borda da banda de condução se traduz na medida do  $V_{FB}$ .

A posição da borda da banda de valência ( $E_V$ ) foi de 2,723 V, 2,839 V e 2,809 V vs. EPH calculado pela equação 31 (YUE et al., 2017):

$$E_V = E_C + E_{BG} \quad (31)$$

Para efeito de comparação, a posição das bordas  $E_C$  e  $E_V$  calculadas para o  $TiO_2$  e  $ZnO$  (A e B) estão apresentadas na Tabela 6.

**Tabela 6 – Energias de band gap, níveis energias calculados para a posição da banda de condução e banda de valência dos catalisadores**

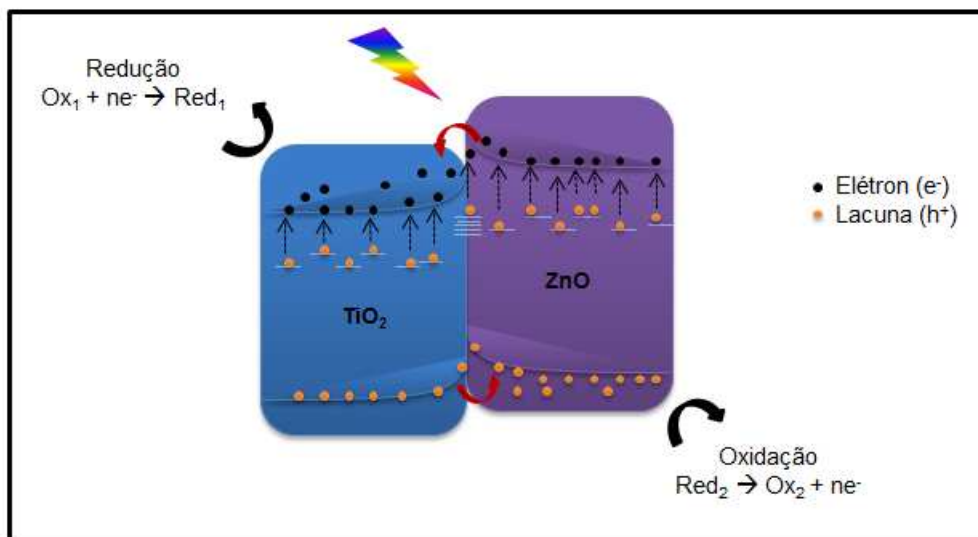
Semicondutor	Energia de <i>band gap</i> (eV)	Posição da banda de Condução (V vs. EPH)	Posição da banda de valência (V vs. EPH)
$TiO_2$	3,07	-0,347	2,723
ZnO-A	3,05	-0,211	2,839
ZnO-B	3,05	-0,241	2,809

Usando o mesmo método ESI (Mott-Schottky) para determinação da posição de  $E_C$ , Ramírez-Ortega et al. (2014) encontraram valores de -0,56 V e -0,35 V, para os semicondutores  $TiO_2$  e  $ZnO$ . Gelderman, Lee e Donne (2007) reportaram um valor de -0,316 V vs. EPH para  $E_C$  do  $ZnO$ . Yue et al. (2017) determinou para o  $TiO_2$  um valor de -0,35 V vs. EPH para  $E_C$ .

É importante ressaltar que as posições da borda das bandas da superfície do semicondutor (estimadas a partir de medições de  $V_{FB}$ ) refletem a situação *in situ* para um dado conjunto de condições como: pH da solução, o eletrólito e sua concentração, o semicondutor etc. Motivo pelo qual os valores encontrados neste trabalho diferem dos trabalhos reportados na literatura, uma vez que não se encontrou um trabalho com um sistema e condições similares de caracterização para efeito de comparação.

Claramente, a posição da borda das bandas do  $TiO_2$  e  $ZnO$  constituem uma heterojunção do tipo II (WANG et al., 2013; BAI et al., 2015), onde o alinhamento das bandas é na forma escalonada ou em degraus. Neste caso, tanto a borda inferior da banda de condução ( $E_C$ ) como a borda superior da banda de valência ( $E_V$ ) do  $ZnO$  estão um pouco acima da borda das bandas do  $TiO_2$  (anatase), com um pequeno deslocamento entre as bandas de condução de aproximadamente 0,1 eV, indicando uma heterojunção do tipo II. Este tipo de heteroestrutura também foi encontrada e estudada por outros autores (PRASANANALAKSHMI; SHANMUGAM, 2017; MUKHOPADHYAY et al., 2016; SARKAR et al., 2014b; RAMÍREZ-ORTEGA et al., 2014; LIU et al., 2010).

Sob iluminação, ambos os semicondutores da heteroestrutura  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  são ativados pela radiação incidente ( $h\nu \geq E_{\text{BG}}$ ) (BAI et al., 2015). A Figura 43 apresenta o mecanismo de separação de cargas na heterojunção tipo II, semiconductor/semiconductor.



**Figura 43 – Estrutura de bandas para a heterojunção do  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , sob iluminação e em condições de equilíbrio, ilustrando a separação e transferência das cargas fotogeradas na heteroestrutura do tipo II. Defeitos e estados interfaciais atuam como doadores de elétrons.**

Quando ambos os semicondutores são ativados, o par elétron-lacuna é gerado, onde os elétrons ( $e^-$ ) fotogerados na banda de condução do  $\text{ZnO}$  ( $\text{BC}_{\text{ZnO}}$ ) são transferidos através da interface da heterojunção para a banda de condução do  $\text{TiO}_2$  ( $\text{BC}_{\text{TiO}_2}$ ) e as lacunas ( $h^+$ ) são transferidas da banda de valência do  $\text{TiO}_2$  ( $\text{BV}_{\text{TiO}_2}$ ) para banda de valência do  $\text{ZnO}$  ( $\text{BV}_{\text{ZnO}}$ ) (BAI et al., 2015; SARKAR et al., 2014b; RAMÍREZ-ORTEGA et al., 2014).

A força motriz que governa a separação das cargas no par fotogerado através da interface na heterojunção é o campo elétrico interno, formado devido à redistribuição das cargas na região espacial (interface) através do contato dos diferentes óxidos. Em seguida, as cargas fotogeradas são transferidas da interface para o interior do semiconductor, devido à diferença de potencial (BAI et al., 2015).

Devido à heteroestrutura dos semicondutores, estados superficiais são formados e encontram-se na *band gap* do  $\text{TiO}_2$  e do  $\text{ZnO}$  devido a ligações covalentes incompletas e outros efeitos intrínsecos, como resultado do stress interfacial das diferentes estruturas cristalinas na heterojunção (SARKAR et al., 2014b; RAMÍREZ-ORTEGA et al., 2014). As diferentes estruturas formadas criam uma tensão na rede cristalina na interface

semicondutor/semicondutor, causando defeitos na interface, os quais também podem induzir um campo elétrico, melhorando ainda mais a eficiência de separação do par elétron-lacuna (WANG et al., 2013). Os estados interfaciais atuam como doadores dentro da *band gap* e estão próximos da banda de condução (CHENG et al., 2014), assim como as espécies  $T^{4+}$  consideradas estados doadores abaixo da BC (MANCILLA et al., 2016), encontradas na análise XPS.

Dessa forma, a concentração de elétrons no  $TiO_2$  aumenta, no qual ocorre a reação de redução e as lacunas presentes no  $ZnO$ , juntamente com as lacunas provenientes do  $TiO_2$ , se acumulam formando um sítio de oxidação (BAI et al., 2015).

A estrutura do tipo II com alinhamento das bandas em degraus possibilita uma separação de cargas eficiente, que aumenta o tempo de vida do elétron e reduz o processo de recombinação, disponibilizando as cargas na superfície do semicondutor e, conseqüentemente, que reações redox aconteçam, aumentando a eficiência da atividade fotocatalítica, como foi reportado por outros autores (PRASANANALAKSHMI; SHANMUGAM, 2017; RAMÍREZ-ORTEGA et al., 2014; MUKHOPADHYAY et al., 2016; ZHA; NADIMICHERLA; GUO, 2015; SARKAR et al., 2014b; LUI et al., 2010).

Até aqui se pode confirmar a importância de se conhecer as propriedades eletrônicas do  $ZnO$  acoplado ao  $TiO_2$ , uma vez que é a partir dele que os elétrons serão transferidos para o  $TiO_2$ , quando o semicondutor apresenta uma heteroestrutura do tipo II.

Entretanto, torna-se necessário o conhecimento da capacidade redox do catalisador, a fim de compreender se o material seria apropriado para a aplicação que se propõem e por quais reações o processo fotocatalítico aconteceria.

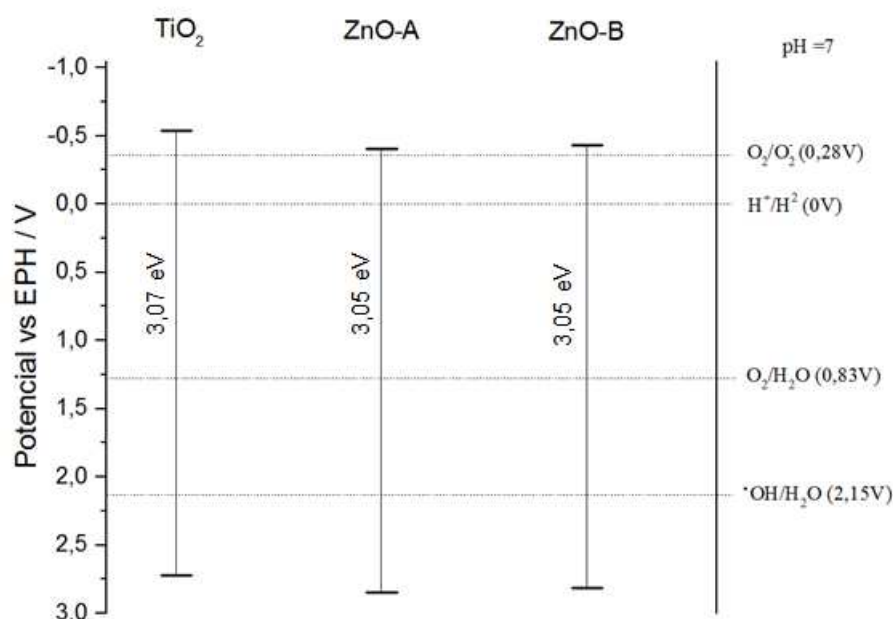
A partir dos valores de  $V_{FB}$ , se pode fazer uma aproximação para obter o valor do potencial da banda de condução (BC) pela equação 32 (YUE et al., 2017):

$$V_{EPH} = V_{Ag/AgCl} + V_{Ag/AgCl}^0 \quad (32)$$

Em que:  $V_{Ag/AgCl}^0$  é igual a 0,1976 a 25°C.

Os potenciais determinados para a banda de condução foram -0,545 V, -0,409 V e -0,434 V para o  $TiO_2$ ,  $ZnO$ -A e  $ZnO$ -B, respectivamente.

Com base nos resultados determinados pela Equação 32 e os apresentados na Tabela 6, foi possível construir o diagrama de níveis de energia para os catalisadores, com referência ao nível do potencial de redução/oxidação da água, apresentando na Figura 44.



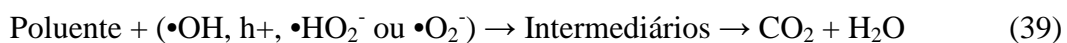
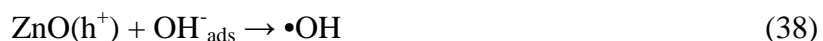
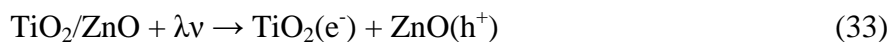
**Figura 44 – Diagrama de potencial de níveis de energia dos catalisadores em pH = 7,00 ± 0,2 e NaClO<sub>4</sub> (0,1 mol.L<sup>-1</sup>). As linhas tracejadas (0 V e 1,23 V) são referentes ao potencial de oxidação de O<sub>2</sub> e redução de H<sub>2</sub>. Escalas de energia estão em relação ao vácuo e ao eletrodo padrão de hidrogênio.**

Comparado ao potencial de redução do H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> (0 V) e o potencial de oxidação do O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (1,23 V), todos os materiais apresentaram capacidade de redução e oxidação.

No catalisador TiO<sub>2</sub>, o potencial da borda da E<sub>V</sub> foi de 2,723 V em relação ao EPH, que é mais positivo comparado ao potencial de O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (1,23 V) e o potencial da E<sub>C</sub> foi de -0,545V, mais negativo se comparado ao potencial de H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> (0 V). Portanto, o TiO<sub>2</sub> tem capacidade de atuar como um redutor de íons H<sup>+</sup> a H<sub>2</sub> e do oxigênio molecular a superóxido (-0,28 V) ou peróxido de hidrogênio (0,28 V). Além disso, é capaz de oxidar água para produzir radicais •OH, cujo potencial redox é menor 2,15 V (JAEGER e BARD, 1979).

Nas estruturas ZnO-A e ZnO-B, o valor do potencial de E<sub>C</sub> foi de -0,409V e -0,434 V e o potencial de E<sub>V</sub> foi de 2,823 V e 2,809 V em relação ao EPH, respectivamente. Consequentemente, após a reação com água e OH<sup>-</sup>, as lacunas dos catalisadores têm a capacidade produzir radicais •OH, apresentando maior capacidade de oxidação em comparação ao TiO<sub>2</sub>. A posição da BC também está localizada a um potencial mais negativo em relação ao potencial do O<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>-</sup> (-0,28 V), indica que os catalisadores de ZnO também poderiam reduzir oxigênio molecular a superóxido, que possui um forte poder oxidante pra decompor poluentes orgânicos (LI et al., 2014; OPOKU et al., 2017).

Um mecanismo geral pelo qual as reações aconteceriam pode ser proposto, conforme apresentam as Equações de 33 a 49:



Estes resultados demonstram que o acople do ZnO ao TiO<sub>2</sub>, traria benefícios ao aumentar a capacidade de oxidação dos catalisadores para a degradação de poluentes orgânicos, como é o caso dos compostos estudados neste trabalho.

### 6.2.7. Carga superficial do catalisador

Antes de avaliar a atividade fotocatalítica dos catalisadores é importante a determinação do ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>) para um melhor conhecimento sobre o comportamento de cargas na superfície do catalisador em função do pH do meio. A análise foi realizada para os catalisadores TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/ZnO, imobilizados em lâminas de vidro.

Na Figura 45 estão representadas as curvas resultantes da aplicação do método de variação do pH para determinação do pH<sub>PCZ</sub>. Foram apresentadas duas formas para determinação dos valores do pH<sub>PCZ</sub>, pH inicial versus o pH final, e o pH inicial versus diferença de pH inicial e final ( $\Delta\text{pH}$ ).

Das Figuras 45 (a), (b) e (c) observa-se a formação de um patamar, o que indica que os catalisadores apresentam um comportamento anfótero. A alteração do pH foi constante para um determinado patamar, ou seja, onde pH inicial foi igual ao pH final e a média dos valores é igual ao valor do pH<sub>PCZ</sub>. Na Figura 45 (d), o pH<sub>PCZ</sub> corresponde ao valor em que a alteração do pH foi igual a zero. A Tabela 7 apresenta os valores do ponto de carga zero para cada catalisador.

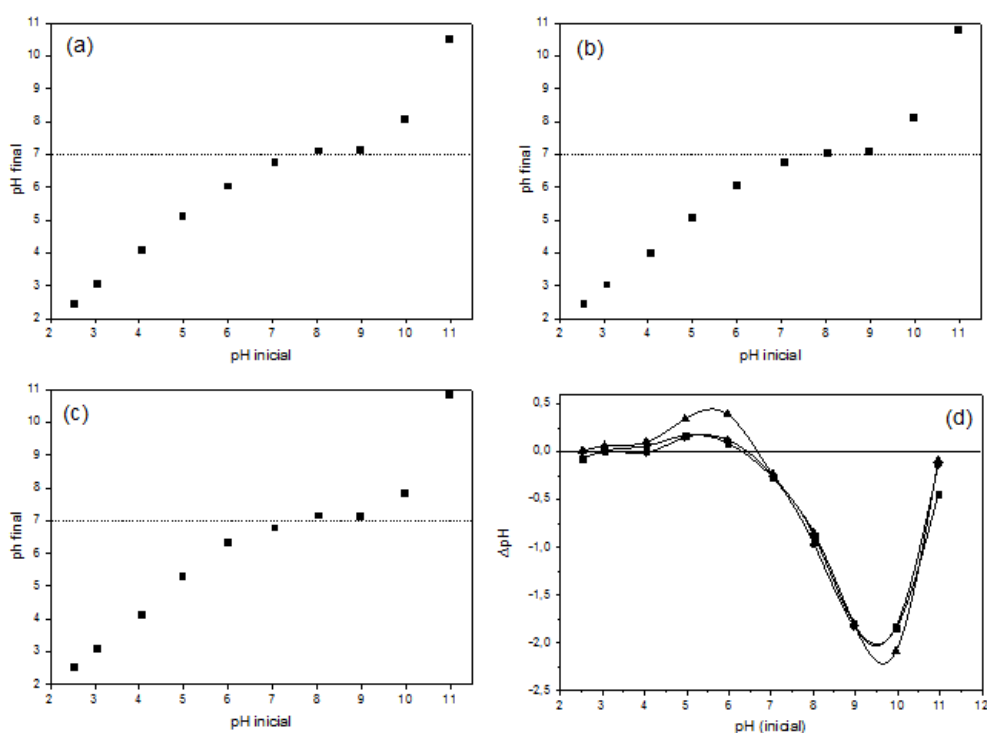


Figura 45 – Ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) dos catalisadores imobilizados em lâminas de vidro: (a)  $\text{TiO}_2$ ; (b)  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$ ; (c)  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-B}$ . Na figura (d): (■)  $\text{TiO}_2$ ; (◆)  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$ ; e (▲)  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-B}$ . Condições experimentais:  $t = 24 \text{ h}$ ;  $[\text{NaCl}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $0,20 \text{ mg}$  de catalisador.

Os valores determinados para  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  não variaram de forma significativa dependendo do método gráfico utilizado no cálculo. Observa-se que os catalisadores contendo  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  apresentaram ponto de carga zero entre 6 e 7, concordando com valores encontrados na literatura (ZHANG; NOSAKA, 2014; SOUZA et al., 2016; FERRARI-LIMA et al., 2015; HADJLTAIEF et al., 2016; NUENGMATCHA et al., 2016).

Tabela 7 – Ponto de carga zero dos catalisadores imobilizados

Propriedade	Catalisadores		
	$\text{TiO}_2$	$\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$	$\text{TiO}_2/\text{ZnO-B}$
$\text{pH}_{\text{PCZ}} (\Delta\text{pH})$	6,24	6,31	6,64
$\text{pH}_{\text{PCZ}}$	7,15	7,09	7,16

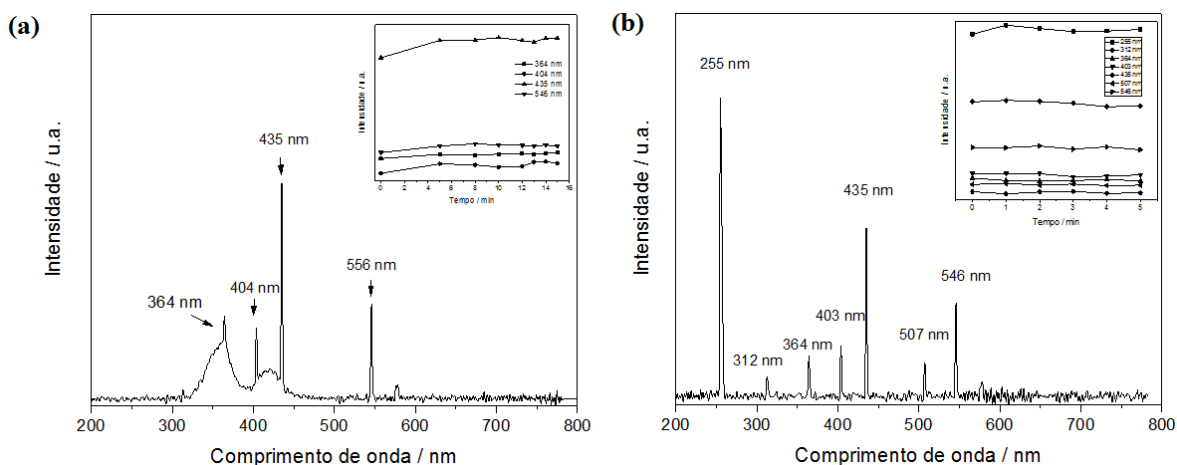
Os valores de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  estão muito próximos e espera-se dessa forma, que o comportamento em termos de adsorção, para um mesmo pH, seja semelhante. Quando o pH da solução for inferior ao  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  (6-7), a superfície do catalisador estará carregada positivamente e a adsorção de moléculas aniônicas é favorecida; enquanto que estará carregada negativamente, quando o pH da solução for superior ao  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , favorecendo a

adsorção de moléculas catiônicas. Se o pH da solução for igual ao  $pH_{PCZ}$ , a carga da superfície do catalisador é neutra.

Apesar de toda a teoria envolvida no comportamento de uma reação fotocatalítica, no que diz respeito ao pH do meio, Malato et al. (2009) alegam que a velocidade de uma reação fotocatalítica usualmente não sofre forte influência do pH do meio quando seu valor varia entre 4 e 10. Tal hipótese será averiguada na análise da influência do pH da solução no subitem 7.3 neste mesmo capítulo.

### 6.3. Caracterização do módulo reacional

O espectro da radiação emitida pelas lâmpadas utilizadas nas reações fotocatalíticas pode ser visto na Figura 46.



**Figura 46 – Espectro de emissão das lâmpadas: (a) actínica (LUCMAT) e (b) germicida (OSRAM).**

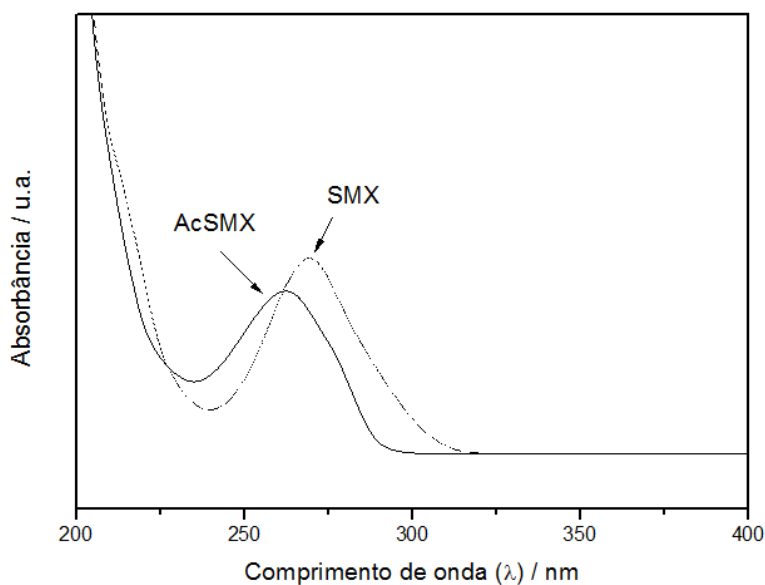
A lâmpada fluorescente actínica (LUCMAT) apresentou picos característicos na região do UV (364 nm) e visível (404 nm, 435 nm e 556 nm). O pico com maior intensidade foi identificado em 435 nm, conforme apresenta o gráfico inserido na Figura 46(a). Portanto, todos os catalisadores, podem ser ativados pela absorção de radiação emitida pela lâmpada, cujos comprimentos de ondas de máxima absorção foram maiores que 400 nm (Tabela 2, item 6.2.4).

A lâmpada germicida foi utilizada como fonte de radiação apresentou picos em 255, 312, 364, 403, 435, 507 e 546 nm (Figura 46(b)). Observa-se que o pico de maior energia se dá a 255 nm, de maior intensidade, portanto, todos os catalisadores podem ser



ativados, uma vez que emite o comprimento de onda necessário para ativar o catalisador (Tabela 4, item 6.2.4).

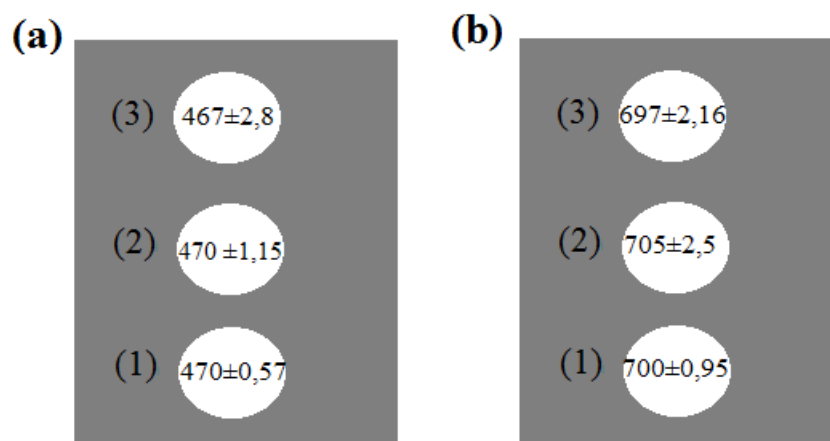
Na Figura 47 é apresentado o espectro de absorção do efluente contendo os compostos SMX e AcSMX.



**Figura 47 – Espectro de absorção UV-Vis do efluente contendo o antibiótico sulfametoxazol e o metabólito. [SMX/AcSMX] = 6,00 mg.L<sup>-1</sup>; pH = 7,00 ±0,2.**

O antibiótico e o metabólito apresentam uma banda de absorção praticamente na mesma região do espectro, com máxima absorbância nos comprimentos de onda em 270 nm e 262 nm, para o SMX e para o AcSMX, respectivamente. Pode-se observar um pico próximo ao comprimento de onda onde há emissão de radiação UV, portanto, os compostos são mais suscetíveis à fotólise pela interação com este tipo de radiação do que com a radiação visível.

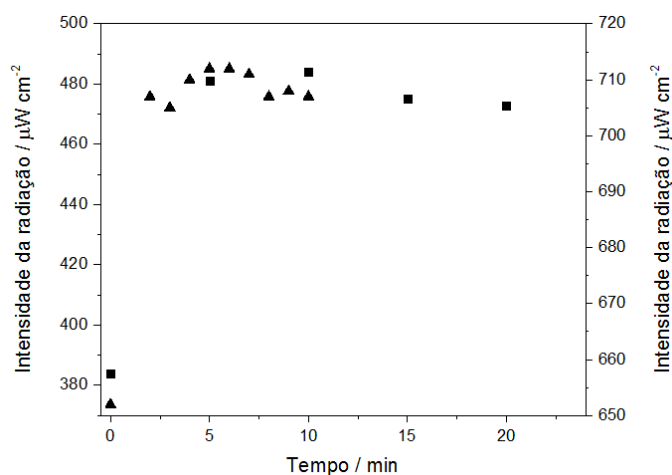
A intensidade da radiação emitida pelas lâmpadas foi aferida em cada ponto de localização dos reatores e monitorada durante 30 min. A intensidade média da radiação incidente em cada ponto localizado dentro da unidade reacional é apresentada na Figura 48.



**Figura 48 – Intensidade das radiações em  $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$  conforme a posição do reator dentro da unidade reacional emitidas pelas lâmpadas: (a) actínica; e (b) germicida.**

A intensidade da radiação emitida pela lâmpada actínica não apresentou variação significativa com a localização dos reatores, ela foi em média  $469,00 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ . A intensidade emitida pela lâmpada germicida, também não apresentou variação significativa da intensidade com a posição dos reatores, apresentando uma intensidade média de  $700,70 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Para as reações fotocatalíticas, todos os pontos foram utilizados.

O ponto 2 localizado ao centro foi selecionado para o acompanhamento da intensidade da radiação emitida ao longo do tempo. No caso da lâmpada actínica, após o patamar ter sido alcançado em cerca de 20 min, não houve variação expressiva da intensidade durante o tempo em que as lâmpadas foram mantidas acesas (Figura 49). No caso da radiação UVC, a estabilidade foi alcançada em 5 min, como pode ser visto na Figura 49.



**Figura 49– Intensidade da radiação emitida pelas lâmpadas: (■) actínica; (▲) germicida.**

Neste sentido, para considerar uma intensidade constante de radiação incidente no efluente durante as reações fotocatalíticas, com a lâmpada actínica, o tempo começou a ser cronometrado após 20 min que a lâmpada foi acesa; e para a lâmpada germicida, após 5 min.

#### **6.4. Testes fotocatalíticos**

O efluente contendo os contaminantes foi submetido à fotocatalise heterogênea durante 240 min de reação, buscando encontrar o catalisador com atividade fotocatalítica, quando imobilizado em lâminas de vidro.

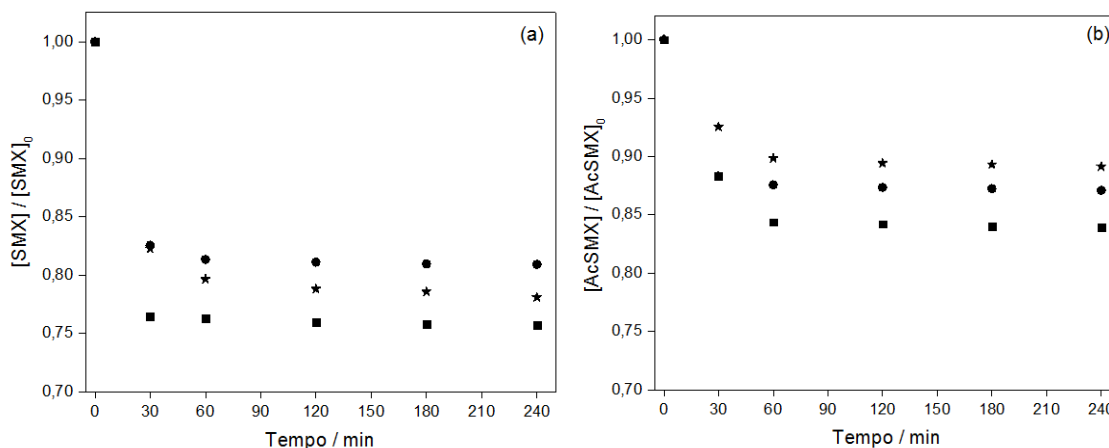
Duas lâminas de vidro com os catalisadores imobilizados foram usadas em cada teste, aproximadamente  $1,00 \text{ mg.cm}^{-2}$ , em um volume de 50,00 mL, alocadas no fundo do reator. A remoção foi avaliada por cromatografia líquida e análise de toxicidade para verificar se o efluente após o tratamento fotocatalítico apresentava uma toxicidade inferior à do efluente inicial, evidenciando a eficiência do processo.

Primeiramente, testes preliminares de adsorção e fotólise foram realizados para avaliação do efeito da radiação na remoção dos compostos e a determinação do tempo de equilíbrio de adsorção, os resultados são apresentados a seguir.

##### **6.4.1. Testes iniciais**

Um dos pré-requisitos para o bom desempenho das reações catalíticas de superfície seria a adsorção dos compostos antes da oxidação (GALVEZ; RODRIGUES, 2004). Dessa forma, os catalisadores foram mantidos em solução e na ausência de luz durante 4 h, sob aeração com borbulhamento com ar, para avaliar o tempo de equilíbrio de adsorção. A Figura 50 apresenta os resultados para testes de adsorção do SMX e AcSMX, na presença do catalisador  $\text{TiO}_2$ .

A adsorção do SMX no catalisador manteve-se praticamente constante a partir de 1 h, independente do pH analisado. Para o SMX, em  $\text{pH } 7,00 \pm 0,2$ , houve maior adsorção, 23,71% e 24,3% foram adsorvidos nos tempos de 1 h e 4 h, respectivamente. No caso do AcSMX, 15,63% e 16,11% foram adsorvidos em  $\text{pH } 7,00 \pm 0,2$  há 1 h e 4 h, respectivamente. O tempo de equilíbrio para adsorção dos compostos foi fixado em 1 h.



**Figura 50 – Testes de adsorção para determinação do tempo de equilíbrio para (a) SMX e (b) AcSMX em pH: (★)  $4,00\pm 0,2$ , (■)  $7,00\pm 0,2$  e (●)  $9,00\pm 0,2$ .  $[\text{TiO}_2]\approx 1,00 \text{ mg.cm}^{-2}$ ;  $[\text{contaminante}] = 6,00 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $T=25^\circ\text{C}\pm 2$ ;  $v_{\text{ar}} = 0,40 \text{ mL.s}^{-1}\pm 0,05$ .**

A fotólise foi estudada para determinar qual radiação utilizar nos testes fotocatalíticos. Este resultado é de extrema importância antes de iniciar os testes fotocatalíticos, pois neste caso, busca-se uma fonte de radiação/iluminação eficiente para tivar os catalisadores e ao mesmo tempo, que não degrade mais do que 30% o composto a ser estudado. Dessa forma, o efeito da atividade fotocatalítica dos catalisadores pode ser eficientemente avaliado.

A Figura 51 apresenta os resultados com relação ao efeito da radiação sobre a remoção de SMX em função do pH estudado.

Como já foi discutido, os compostos não absorvem radiação visível (Figura 47), mas são facilmente degradados por radiação na reação do UV. A redução observada na Figura 51(a) pode ser associada à degradação fotoquímica do composto devido principalmente à radiação UV emitida em maior intensidade pela lâmpada germicida, apresentando altíssimas porcentagens de remoção logo nos primeiros 30 min de reação (máximo, 100%). Por outro lado, a porcentagem de remoção com a lâmpada actínica apresentou valores menores, variando com o pH do meio. Neste caso, 30,55%, 12,58% e 24,77% de SMX foi removido em pH  $4,00\pm 0,2$ ,  $7,00\pm 0,2$  e  $9,00\pm 0,2$ , respectivamente. Esta lâmpada emitia principalmente na reação de radiação visível ( $\lambda_{\text{máx}}=435 \text{ nm}$ ), o que pode explicar as baixas porcentagens de remoção para o contaminante.

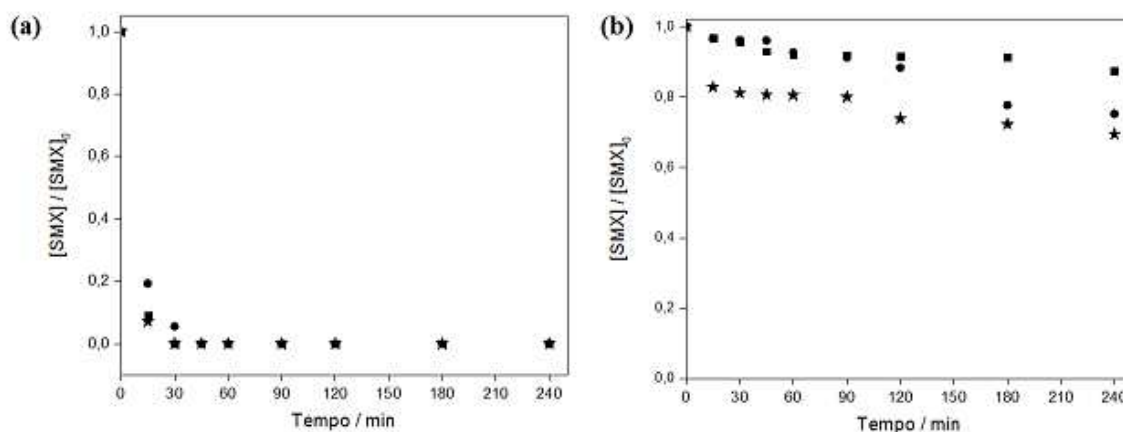


Figura 51 – Fotólise do SMX com lâmpada (a) germicida e (b) actínica em pH: (★)  $4,00 \pm 0,2$ ; (■)  $7,00 \pm 0,2$ ; e (●)  $9,00 \pm 0,2$ .  $[SMX] = 6,00 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $P_{\text{lamp}} = 15 \text{ W}$ ;  $T = 25^\circ\text{C} \pm 2$ ;  $v_{\text{ar}} = 0,40 \text{ mL.s}^{-1} \pm 0,05$ .

A fotólise também foi aplicada para remoção do AcSMX, conforme apresenta Figura 52. No caso do AcSMX um comportamento semelhante a fotólise do SMX foi observado.

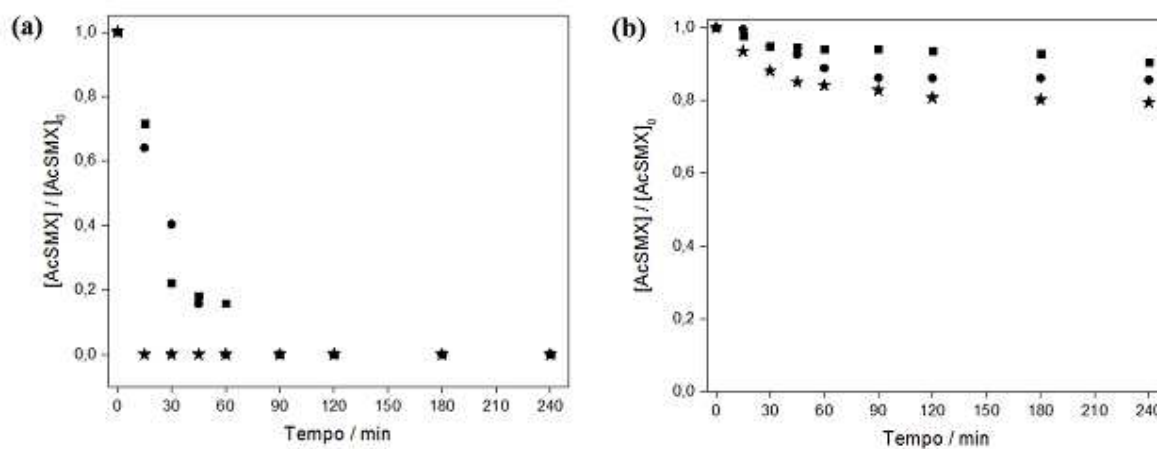


Figura 52 – Fotólise do AcSMX com lâmpada (a) germicida e (b) actínica em função do pH: (★)  $4,00 \pm 0,2$ ; (■)  $7,00 \pm 0,2$ ; e (●)  $9,00 \pm 0,2$ .  $[AcSMX] = 6,00 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $P_{\text{lamp}} = 15 \text{ W}$ ;  $T = 25^\circ\text{C} \pm 2$ ;  $v_{\text{ar}} = 0,40 \text{ mL s}^{-1} \pm 0,05$ .

Na presença principalmente de radiação UV com a lâmpada germicida, o composto foi praticamente removido logo nos primeiros 15 min (100%) em pH  $4,00 \pm 0,2$ , mas para os pHs  $7,00 \pm 0,2$  e  $9,00 \pm 0,2$ , 100% de remoção somente foi alcançada em 60 e 90 min, respectivamente. Este resultado já é um indício de maior resistência à remoção por parte do metabólito, uma vez que para as mesmas condições, a remoção do SMX se deu em tempos menores.

Com a lâmpada actínica a remoção do AcSMX foi pouco significativa, mas assim como foi para o SMX, a remoção dependeu do valor do pH. Neste caso, foram alcançadas remoções de 20,52%, 9,42% e 14,31% no pH  $4,00\pm 0,2$ ,  $7,00\pm 0,2$  e  $9,00\pm 0,2$ , respectivamente.

Com base nos resultados preliminares, foram determinadas as condições para o estudo da fotocatalise. O tempo de equilíbrio para adsorção dos compostos foi fixado em 1 h e a lâmpada actínica, pois foi a que apresentou menor porcentagem de remoção dos contaminantes, sendo a escolhida para avaliar o efeito da atividade fotocatalítica dos catalisadores.

#### 6.4.2. Efeito do pH na remoção do SMX sob radiação UV-vis

Inicialmente, alguns testes foram realizados para verificar o efeito do pH na remoção de SMX. A Figura 53 apresenta os resultados encontrados para remoção de SMX em função do pH, utilizando o catalisador  $\text{TiO}_2$ .

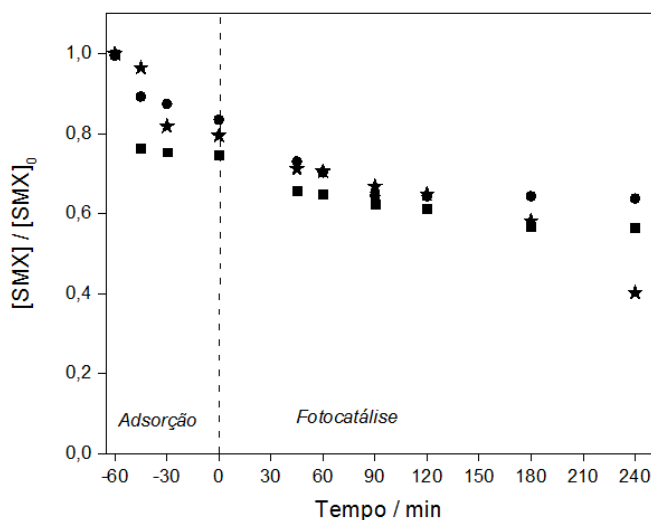


Figura 53 – Fotocatálise SMX variando o pH em: (★)  $4,00\pm 0,2$ ; (■)  $7,00\pm 0,2$ ; e (●)  $9,00\pm 0,2$ .  $V=50,00$  mL;  $[\text{TiO}_2]\approx 1,00$  mg.cm<sup>-2</sup>;  $[\text{SMX}]=6,00$  mg.L<sup>-1</sup>;  $P_{\text{lamp}}=15$  W;  $T=25^\circ\text{C}\pm 2$ ;  $v_{\text{ar}}=0,40$  mL.s<sup>-1</sup>  $\pm 0,05$ .

Após o equilíbrio de adsorção, observa-se que a porcentagem de remoção diminuiu com o aumento do pH. Em pH ácido ( $4,00\pm 0,2$ ), maior porcentagem de remoção foi alcançada (59,04%), apresentando uma tendência em diminuir com o aumento do pH, pois ao final de 240 min de reação, 42,96% e 35,40% do SMX foram removidos em pH  $7,00\pm 0,2$  e  $9,00\pm 0,2$ , respectivamente. Para o catalisador  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$ , a Figura 54

apresenta a remoção do SMX em 240 min de reação. Observa-se que a maior porcentagem de remoção para o SMX também foi a pH  $4,00 \pm 0,2$  (61,04%), seguido do pH  $7,00 \pm 0,2$  (56,17%) e  $9,00 \pm 0,2$  (56,61%). Apesar do percentual de remoção estar muito próximo, em condições ácidas a porcentagem de remoção foi aproximadamente ~5% maior.

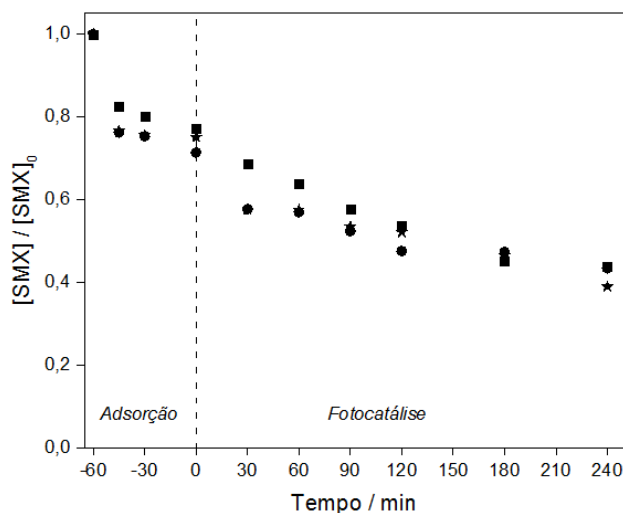


Figura 54 – Fotocatálise SMX variando o pH: (★)  $4,00 \pm 0,2$ ; (■)  $7,00 \pm 0,2$ ; e (●)  $9,00 \pm 0,2$ .  $V=50,00$  mL;  $[\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}] \approx 1,00$  mg.cm<sup>-2</sup>;  $[\text{SMX}] = 6,00$  mg.L<sup>-1</sup>;  $P_{\text{lamp}} = 15$  W;  $T = 25^\circ\text{C} \pm 2$ ;  $v_{\text{ar}} = 0,40$  mL s<sup>-1</sup>  $\pm 0,05$ .

Na Figura 55, observa-se que a remoção do SMX com o catalisador TiO<sub>2</sub>/ZnO-B, alcançou porcentagens de remoção muito próximas, independentemente da variação do pH, assim como observado para o catalisador TiO<sub>2</sub>/ZnO-A.

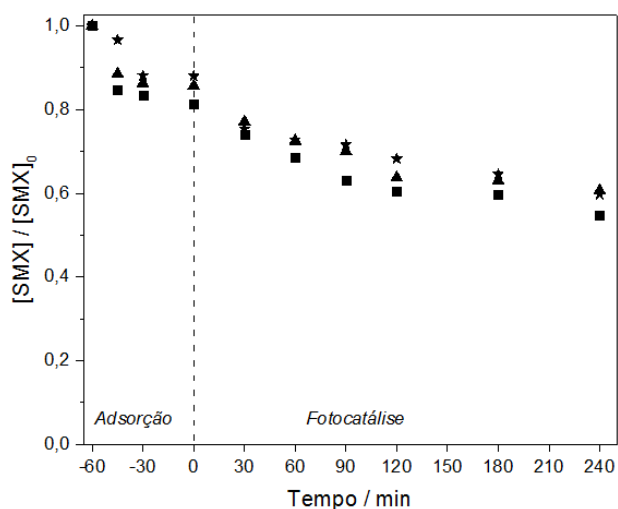


Figura 55 – Fotocatálise SMX variando o pH: (★)  $4,00 \pm 0,2$ ; (■)  $7,00 \pm 0,2$ ; e (●)  $9,00 \pm 0,2$ .  $V = 50,00$  mL;  $[\text{TiO}_2/\text{ZnO-B}] \approx 1,00$  mg.cm<sup>-2</sup>;  $[\text{SMX}] = 6,00$  mg L<sup>-1</sup>;  $P_{\text{lamp}} = 15$  W;  $T = 25^\circ\text{C} \pm 2$ ;  $v_{\text{ar}} = 0,40$  mL s<sup>-1</sup>  $\pm 0,05$ .

Em pH básico ( $9,00 \pm 0,2$ ) (Figura 55), o percentual de remoção alcançado foi de 39,38%. Quando o pH do efluente era  $4,00 \pm 0,2$  e  $7,00 \pm 0,2$ , a remoção do SMX foi de 40,24% e 45,34%, respectivamente. O catalisador apresentou a menor atividade fotocatalítica, com menores porcentagens de remoção para o SMX, em comparação ao catalisador  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$  e  $\text{TiO}_2$ .

O processo fotocatalítico envolve várias variáveis, como radiação, intensidade da iluminação, a concentração do contaminante e do catalisador, pH, a presença de radicais oxidantes ( $\bullet\text{OH}$ ), etc.; mas também está diretamente relacionado com a atividade fotocatalítica do catalisador, que por sua vez dependerá das propriedades semicondutoras/eletrônicas do mesmo; a eficiência do processo depende de todas estas variáveis, que contribuem para a porcentagem de remoção alcançada ao final da reação.

Considerando especificamente, o efeito do pH sobre a remoção do SMX, este pode ser explicado, inicialmente, em termos da interação entre a molécula do SMX e a partícula do catalisador. Entretanto, deve-se levar em consideração que o pH também tem efeito sobre a dissociação da molécula e a carga superficial do catalisador; assim como a formação de radicais  $\bullet\text{OH}$  em solução (ZHANG; NOSAKA, 2014).

O SMX tem dois estados protonados (SRINIVASAN; SARMAH; MANLEY-HARRIS, 2013): uma forma catiônica, se o  $\text{pH} < \text{pK}_{a1}$  (1,85); e aniônica, quando o  $\text{pH} > \text{pK}_{a2}$  (5,6); entre estes valores ( $\text{pK}_{a1} < \text{pH} < \text{pK}_{a2}$ ), a molécula apresenta carga neutra. Estes estados iônicos vão estar relacionados às cargas positivas dos catalisadores no  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$  ou negativas no  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ .

Em pH  $4,00 \pm 0,2$ , a molécula do SMX apresenta estado iônico neutro ( $\text{SMX}^0$ ) e a superfície do catalisador cargas positivas. No caso do catalisador  $\text{TiO}_2$ , os resultados sugerem que o SMX foi mais facilmente removido quando a forma neutra predominou em solução [ $\text{pK}_{a1}(1,85) < 4,00 \pm 0,2 < \text{pK}_{a2}(5,6)$ ] e isso parece não estar relacionado com a atração eletrostática entre a superfície do  $\text{TiO}_2$  e as moléculas do  $\text{SMX}^0$ . De acordo com Boreen, Arnold e McNeill (2004), o SMX apresenta maior absorção de luz e maior reatividade fotoquímica em sua forma neutra, levando à meia-vida mais curta e maior eficiência de decomposição. Isso também explica porque a fótólise do SMX sob radiação UV-vis, em pH  $4,00 \pm 0,2$  [Figura 51(b)], apresentou a maior porcentagem de remoção (30,55%), mesmo quando o SMX não absorve radiação visível (435 nm), predominantemente emitida pela lâmpada.



Em condições ácidas ( $\text{pH} \sim 4,00$ ), a alta concentração de  $\text{H}^+$  é favorável a produção de radicais  $\bullet\text{OH}$  na superfície do  $\text{TiO}_2$  anatase (ZHANG; NOSAKA, 2014), onde as lacunas aprisionadas na forma de ligação  $\text{Ti}-\text{O}^\bullet$  vão reagir com prótons para gerar radicais  $\bullet\text{OH}$  adsorvidos,  $\text{Ti}^+(\bullet\text{OH})$ , ou após dessorção, isto é, radicais  $\bullet\text{OH}$  em solução pelo mecanismo fotocatalítico indireto (KISCH, 2015).

Em  $\text{pH} 7,00$ , a superfície do catalisador está carregada positivamente e vai melhor adsorver o SMX, carregado negativamente. A adsorção facilita que as moléculas do SMX sejam oxidadas pelas lacunas no catalisador pelo mecanismo fotocatalítico direto (KISCH, 2015).

Em condições básicas ( $\text{pH} 9,00$ ), o SMX está carregado negativamente, assim como a superfície do catalisador ( $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ ). Nesta condição, há repulsão eletrostática entre as cargas, dificultando a adsorção do SMX na superfície do catalisador. A geração de radicais  $\bullet\text{OH}$  na superfície do  $\text{TiO}_2$  anatase também é comprometida nestas condições ( $\text{pH}=9,00$ ). Segundo Zhang e Nosaka (2014), um  $\text{pH}$  mais alto, com baixa concentração de  $\text{H}^+$ , não seria favorável para a produção de radicais  $\bullet\text{OH}$ , explicando o maior rendimento na geração de radicais em condições ácidas ( $\text{pH}=4,4$ ), segundo resultados encontrados experimentalmente pelos autores. Entretanto, a porcentagem de remoção alcançada nestas condições (35,40%) pode ser atribuída possivelmente à parcela referente à fótólise e a presença de radicais que ainda podem ser formados em solução, mas em menor quantidade.

Estas considerações, explicam o efeito do  $\text{pH}$  sobre o comportamento fotocatalítico do  $\text{TiO}_2$ , mas não para os catalisadores  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$  e  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-B}$ , onde as porcentagens de remoção não sofreram forte influência do  $\text{pH}$  do meio. Os resultados foram extremos, o  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$  apresentando altas porcentagens de remoção ( $\sim 60\%$ ) e o  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-B}$ , menores porcentagens de remoção ( $\sim 45\%$ ).

Se avaliarmos as propriedades semicondutoras dos catalisadores, foi determinado que o  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-B}$ , em termos de propriedades eletrônicas, apresentou natureza pseudo-capacitiva, ou seja, acumulando cargas na superfície, com a maior taxa de recombinação do entre os catalisadores sintetizados. Estas propriedades vão afetar diretamente a capacidade de oxirredução do SMX, justificando o baixo percentual de remoção encontrado. Por outro lado, o  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$ , possui maior capacidade em transportar o elétron e reduzir o processo de recombinação das cargas, apresentando menor taxa de

recombinação e maior tempo de vida do elétron, sendo esse o papel determinante no aumento da atividade fotocatalítica, maior até mesmo que a atividade do  $\text{TiO}_2$ .

Quando comparado com o  $\text{TiO}_2$ , o aumento na atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$ , foi devido ao efeito sinérgico da heterojunção dos dois óxidos, levando a uma atividade maior do que se cada um dos óxidos fosse usado isoladamente. Como comentado no item 6.2.5, a separação das cargas de maneira eficiente na interface da heterojunção, reduz a taxa de recombinação do par elétron-lacuna (Figura 38). Esse fenômeno interfacial aumenta a eficiência da separação das cargas e sua transferência até a superfície é mais favorecida do que o processo de recombinação.

No entanto, a fotocorrosão do ZnO pode ocorrer a um pH mais baixo ( $\text{pH} < 6,00$ ) (HERNÁNDEZ-RAMÍREZ; MEDINA-RAMÍREZ, 2015). Após análise por absorção atômica de amostras do efluente final das reações com os catalisadores  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$  e  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-B}$ , verificou-se a presença de resíduos de Zn lixiviado nos efluentes de  $\text{pH} 4,00 \pm 0,2$ . A quantidade foi muito baixa, os valores estavam próximos ao erro do equipamento ( $0,02 \text{ mg.L}^{-1}$ ), para um limite de detecção  $0,01\text{-}2,00 \text{ mg.L}^{-1}$ . Esse resultado foi atribuído à fotocorrosão do ZnO em pH ácido para os catalisadores com adição do óxido de zinco,  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$  e  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-B}$ . O pH teve apresentado efeito sobre a estabilidade química do ZnO (fotocorrosão do ZnO em pH ácido).

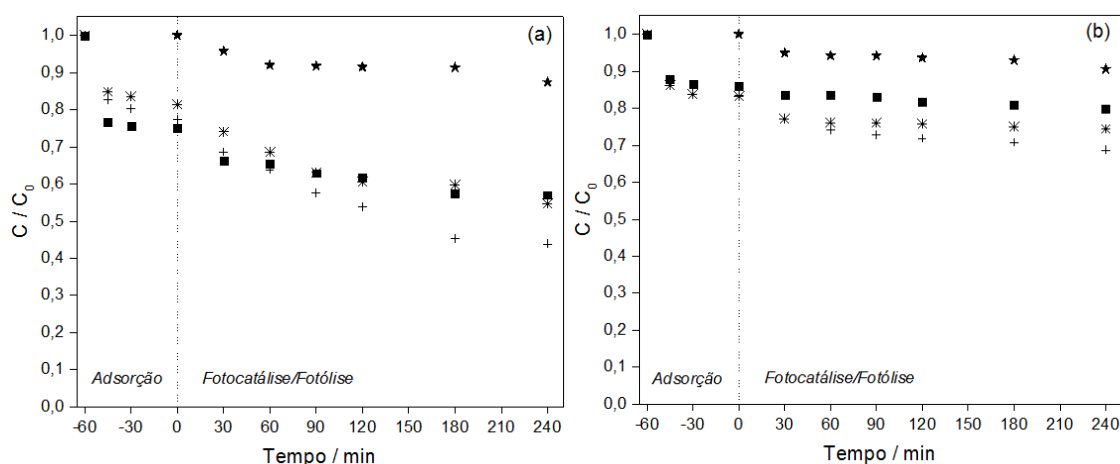
Dessa forma, estes resultados serviram para direcionar a escolha entre o melhor pH para se estudar a degradação do AcSMX. Para os testes fotocatalíticos subsequentes, optou-se por estudar as reações em  $\text{pH} 7,00$ , na presença dos catalisadores  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ .

#### **6.4.3. Cinética da remoção do SMX e AcSMX sob radiação UV-vis**

A fotodegradação dos compostos SMX e AcSMX sob radiação UV-vis utilizando os catalisadores  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$  e B foi avaliada para estabelecer qual o catalisador apresenta maior atividade fotocatalítica. O perfil cinético diferenciado ao longo do tempo de reação pode ser observado na Figura 56.

Nas condições estudadas, o  $\text{TiO}_2$  removeu 42,96% e 25,96% de SMX e AcSMX, respectivamente. O  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$  alcançou porcentagens de remoção de 56,17% e 31,36% para o SMX e AcSMX, respectivamente. Já para o  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-B}$ , o percentual de remoção

foi igual a 45,34% para o SMX e 20,01% para o AcSMX. O composto AcSMX apresentou maior resistência à remoção por fotocatalise. No entanto, o catalisador heteroestruturado  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$  ainda apresentou maior eficiência em remover os contaminantes se comparado ao  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 56 –** Fotocatalise para remoção do (a) SMX e (b) AcSMX utilizando lâmpada actínica (★) com catalisadores: (★)  $\text{TiO}_2$ ; (+)  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$ ; (■)  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-B}$ .  $V = 50,00 \text{ mL}$ ;  $[\text{catalisador}] \approx 1,00 \text{ mg.cm}^{-2}$ ;  $[\text{contaminante}] = 6,00 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $P_{\text{lamp}} = 15 \text{ W}$ ;  $T = 25^\circ\text{C} \pm 2$ ;  $v_{\text{ar}} = 0,40 \text{ mL.s}^{-1} \pm 0,05$ .

Os resultados do ajuste cinético são apresentados na Tabela 8, os quais se ajustaram à cinética de pseudo-primeira ordem, considerando linearizações com no mínimo 6 pontos. A constante de velocidade aparente ( $k_{\text{app}}$ ) foi determinada pela inclinação da curva  $\ln(C_{i0}/C_i)$  versus tempo de irradiação.

**Tabela 8 –** Cinética da reação de pseudo-primeira ordem com lâmpada actínica (UV-vis)

Condição	SMX			AcSMX		
	$k_{\text{app}}$ ( $10^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$t_{1/2}$ (min)	$k_{\text{app}}$ ( $10^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$t_{1/2}$ (min)
UV-vis	0,607	0,9640	1140	0,5884	0,9712	1178
$\text{TiO}_2$	1,890	0,9654	367	0,627	0,9140	1104
$\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$	2,920	0,9756	237	1,000	0,9916	693
$\text{TiO}_2/\text{ZnO-B}$	1,420	0,9716	488	0,330	0,9815	2100

Observou-se que os compostos foram resistentes a remoção por fotocatalise no tempo de reação de 240 min. Na presença do  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$ , a concentração do SMX foi reduzida em 50% em 237 min de teste. Já com o  $\text{TiO}_2$ , um tempo maior seria necessário para que a concentração fosse reduzida em 50%, cerca de 488 min (~8 h). Os resultados menos eficientes foram encontrados para o  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-B}$  e eram esperados devido as

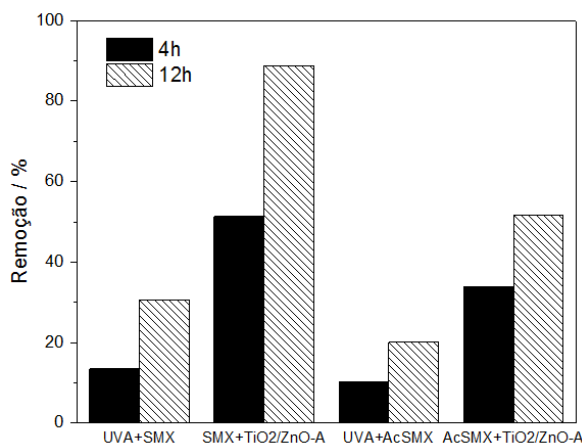
propriedades semicondutoras características do material; mesmo quando o processo de adsorção das moléculas na superfície do catalisador fosse favorável, em  $\text{pH } 7,00 \pm 0,2$ , para reagir com lacunas fotogeradas, a eficiência do transporte das cargas até a superfície era inibido pela maior taxa de recombinação das cargas para este catalisador e, conseqüentemente, também afetaria a formação de radicais oxidantes em solução.

O catalisador  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$ , apresentou a maior constante cinética,  $2,92 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , seguido do  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-B}$ , com  $1,98 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  e  $1,42 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Entretanto, se comparadas, a velocidade da reação fotocatalítica não variou significativamente, comprovando que usualmente não sofre forte influência do pH do meio quando seu valor varia entre 4 e 10 (MALATO et al., 2009).

O composto AcSMX, mostrou ser extremante resistente à fotodegradação na presença de luz e catalisadores. Independentemente do catalisador utilizado, o tempo de meia vida foi muito maior se comparado ao SMX. Para reduzir a concentração inicial do AcSMX em 50%, o tempo de reação teria que ser entre 11 h e 35 h, um tempo muito elevado indicando a inviabilidade do processo fotocatalítico, pois haveria um grande consumo de energia.

#### 6.4.4. Remoção dos compostos em reação fotocatalítica de 12 h

Com base nos resultados experimentais, realizou-se um teste fotocatalítico de 12 h para SMX e o AcSMX, buscando a completa remoção dos contaminantes, na presença do catalisador mais efetivo,  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$ . A Figura 57 apresenta os resultados para a remoção dos compostos durante 4 e 12 h de reação.



**Figura 57 – Remoção do SMX e AcSMX na presença do catalisador  $\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$ .  $V = 50,00 \text{ mL}$ ;  $[\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}] \approx 1,00 \text{ mg.cm}^{-2}$ ;  $[\text{SMX}] = 6,00 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $P_{\text{lamp}} = 15 \text{ W}$ ;  $T = 25^\circ\text{C} \pm 2$ ;  $v_{\text{ar}} = 0,40 \text{ mL.s}^{-1} \pm 0,05$ .**

A fótólise, reação sem a presença de catalisador, não apresentou remoção significativa para os contaminantes estudados, uma vez que a presença do catalisador aumentou a remoção, melhorando a velocidade de reação significativamente. Após 12 h, a fótólise foi responsável por uma remoção de 30,52% e 20,02% para o SMX e para o AcSMX, respectivamente.

Como previsto nos cálculos da cinética de reação (Tabela 8), um tempo maior de reação aumentaria a remoção dos contaminantes. No entanto, a completa remoção não foi alcançada em 12 h de reação, sendo 88,76% de SMX e 51,66% de AcSMX removidos nas condições estudadas.

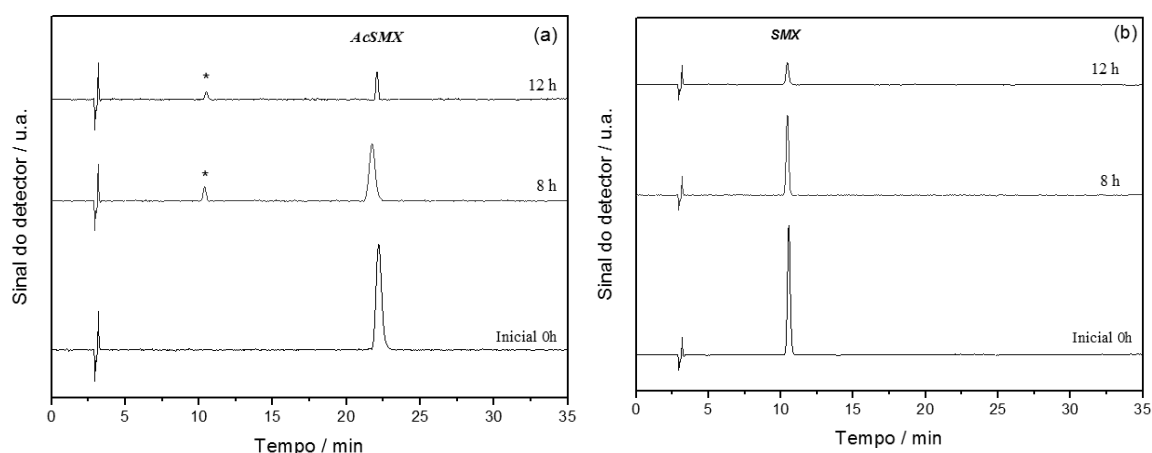
Devido à estrutura complexa dos contaminantes, era de se esperar uma degradação mais lenta, mas este resultado também pode ser atribuído ao fato de que o catalisador está na forma imobilizada e a quantidade mássica imobilizada era baixa ( $1,00 \text{ mg.cm}^{-2}$ ), não sendo suficiente para promover a completa remoção dos contaminantes.

O AcSMX, mais vez apresentou carácter extremamente resistente à remoção fotocatalítica. Este resultado mostra a importância de se tratar este contaminante, que mostrou ser mais resistente que o composto original, uma vez que se trata de um metabólito originado pela excreção, após consumo do antibiótico SMX.

#### **6.4.5. Subprodutos formados**

A partir da análise cromatográfica, foi possível monitorar a formação de subprodutos no comprimento de onda do detector UV do HPLC ( $\lambda=270\text{nm}$ ) para as mesmas condições avaliadas na quantificação da remoção dos compostos (item 5.6.2). A Figura 58 apresenta os cromatogramas do processo fotocatalítico para a remoção do SMX e AcSMX.

A reação fotocatalítica ao longo de 12 h, levou à remoção do AcSMX, mas também à formação de subprodutos, conforme se pode observar na Figura 58(a). O mais surpreendente foi que, comparando o tempo de retenção do subproduto formado e o tempo de retenção do SMX, foram os mesmos. Isso significa que a molécula do metabólito foi quebrada e formou novamente o composto original em solução. O subprotudo, por sua vez, era mais susceptível à remoção nas condições avaliadas.



**Figura 58 – Cromatograma das reações fotocatalíticas ( $\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$ ) para os compostos: (a) AcSMX e (b) SMX; (\*) subproduto encontrado na remoção de AcSMX.**

Bonvin et al. (2013) observaram, experimentalmente, resultado semelhante a partir da transformação fotocatalítica do metabólito AcSMX ao composto original SMX. Indicando que este metabólito realmente pode servir como uma fonte ambiental de antibiótico SMX.

Este resultado também pode explicar porque o AcSMX não alcançou maiores porcentagens de remoção nas condições estudadas. Os subprodutos formados, vão competir com o metabólito pelos fótons, pela adsorção na superfície do catalisador e por radicais oxidantes em solução. Ainda foi possível verificar que o subproduto monitorado no cromatograma, foi mais susceptível à remoção que o AcSMX, pois visivelmente a área do pico formado foi rapidamente reduzida, assim como observado nos testes fotocatalíticos para o SMX.

Para o mesmo comprimento de onda utilizado no detector UV (270nm), não foi observada a formação de subprodutos para a reação fotocatalítica do SMX ou AcSMX e fotocatalítica ( $\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$ ) do SMX. Este dado não exclui o fato de que outros subprodutos estão sendo formados durante a reação fotocatalítica, pois foi determinado um percentual significativo para a remoção dos compostos. Uma análise mais precisa poderia ser obtida para a identificação de todos os subprodutos formados a partir da espectrometria de massas (HPLC/MS).

#### 6.4.6. Ecotoxicidade

Testes de toxicidade foram realizados com o objetivo de avaliar e prever os efeitos tóxicos dos efluentes tratados com processo fotocatalítico e fotocatalítico ( $\text{TiO}_2/\text{ZnO-A}$ ) em

associação às respostas biológicas com sementes de alface *Lactuca sativa* (fitotoxicidade) e *Artemia salina* (citotoxicidade).

#### a) Fitotoxicidade - Sementes de alface (*Lactuca sativa*)

Os efeitos apresentados sobre a porcentagem de germinação das sementes (G) e o crescimento das raízes de cada semente germinada de alface exposta aos efluentes avaliados, além da concentração inibitória média (IC<sub>50</sub>) estão apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9 – Taxa de germinação e comprimento das raízes de alface (*L. sativa*)**

Amostra	IG (%)	IC <sub>50</sub>	Raíz (cm)	IC <sub>50</sub>
CN	100±0,58		5,09±0,62	
<b>Inicial (SMX)</b>	<b>67±57,73</b>		<b>1,72±1,63</b>	
UV/Vis+SMX (4h)	93,33±11,5	50	2,03±0,50	2,545
<b>TiO<sub>2</sub>/ZnO-A+SMX (4h)</b>	<b>63,3±55,07</b>		<b>1,70±2,51</b>	
UV/Vis+SMX (12h)	95±5		3,07±0,36	
<b>TiO<sub>2</sub>/ZnO-A+SMX (12h)</b>	<b>98,3±2,88</b>		<b>4,96±0,18</b>	
CN	100±1,15		4,9±0,57	
<b>Inicial (AcSMX)</b>	<b>97±2,88</b>		<b>4,77±0,29</b>	
UV/Vis +AcSMX (4h)	93,33±11,5	50	2,03±0,50	2,45
<b>TiO<sub>2</sub>/ZnO-A+AcSMX (4h)</b>	<b>65±56,35</b>		<b>1,34±1,22</b>	
UV/Vis+AcSMX (12h)	96,67±2,88		4,88±0,49	
<b>TiO<sub>2</sub>/ZnO-A+AcSMX (12h)</b>	<b>95±5</b>		<b>3,01±0,00</b>	

Resultados apresentados em média da triplicata ± DP (desvio padrão).

CN: controle negativo.

De maneira geral, se pode observar que o principal efeito fitotóxico foi o comprometimento do desenvolvimento da raíz, sem potencial tóxico significativo sobre a inibição de germinação das sementes.

De acordo com a Tabela 9, foi observado que o SMX mostrou ter maior influência negativa sobre os parâmetros analisados na concentração inicial de 6,00 mg.L<sup>-1</sup> do que o seu metabólito, em comparação com o controle negativo. O efluente do processo fotocatalítico em 4 h reação também apresentou uma influência negativa, diferente da reação com maior tempo (12 h). Os processos fotocatalíticos de 4 h e 12 h tiveram pouca influência negativa sobre a germinação e crescimento de raíz.

O composto SMX pode ser considerado um produto químico de preocupação fitotóxica, pois reduziu o crescimento de raíz. Nas reações fotocatalíticas de 4 h do SMX, subprodutos de caráter fitotóxico podem ter sido formados, contribuindo com o potencial tóxico sobre o crescimento de raíz, apesar de não ter inibido a germinação das sementes de

forma significativa. Ao final do processo fotocatalítico a concentração do SMX era menor, uma vez que a molécula original foi quebrada em outras moléculas menores, gerando subprodutos.

No entanto, com um maior tempo de reação (12 h), o efluente gerado apresentou menor potencial tóxico comparado ao efluente inicial e o controle negativo, possivelmente porque o SMX e os subprodutos formados foram parcialmente mineralizados e suas concentrações diminuíram.

O metabólito AcSMX, assim como o antibiótico SMX, apresentou caráter fitotóxico para o efluente fotocatalítico de 4 h, inibindo o crescimento de raiz. No entanto, as reações fotolíticas de 4 h e 12 h, as reações fotocatalíticas de 12 h e o efluente inicial não apresentaram potencial fitotóxico se comparado com o controle negativo.

O caráter fitotóxico observado na reação de 4 h pode ser atribuído ao fato de que o metabólito gerou subprodutos mais tóxicos que o efluente inicial, dentre eles o SMX, como observado nos cromatogramas avaliados na formação de subprodutos ( $\lambda=270$  nm), que apresentou potencial fitotóxico.

#### **b) Citotoxicidade - *Artemia salina***

Os resultados do teste de toxicidade para *Artemia salina* podem ser vistos na Tabela 10. Conforme metodologia de execução, nestes testes realizaram-se várias diluições (15, 35, 50, 75 e 100%) do efluente inicial e tratado, verificando a influência na mortalidade de Artemias após 24 h de exposição. O efluente não diluído, também foi analisado. Para o teste no controle (água salina), a taxa de mortalidade foi zero %. Os processos avaliados foram a fotólise e fotocatalise, em 4 h e 12 h de reação, em pH  $7,00\pm 0,2$  e concentração inicial de  $6,00$  mg.L<sup>-1</sup> de cada um dos compostos estudados (SMX e AcSMX).

De acordo com os resultados da Tabela 10, a taxa de mortalidade para a diluição de 40% do efluente foi aproximadamente 7%, enquanto que para as diluições do efluente em 20% e 60% a taxa de mortalidade foi aproximadamente 10%. As maiores taxas de mortalidade foram encontradas para 80% e 100% de diluição, apresentando taxas de mortalidade entorno de 40%.

Entretanto, segundo análise estatística pelo teste Scott-Knott, houve pouca diferença ( $p<0,05$ ) na taxa de mortalidade do microcrustáceo avaliada entre as diluições do



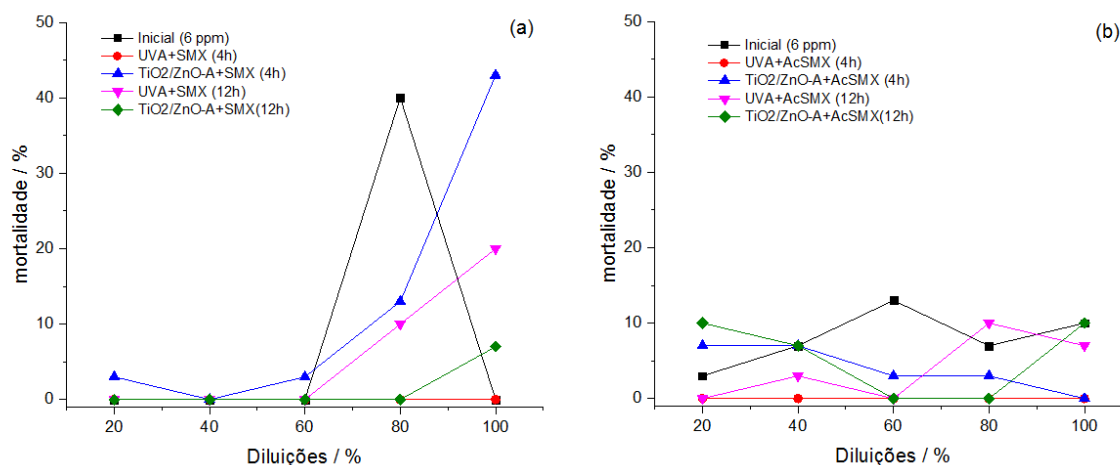
efluente. Este resultado indica a impossibilidade de se calcular a concentração letal que causa a morte de 50% dos indivíduos ( $CL_{50}$ ).

**Tabela 10 – Porcentagem de *Artemia salina* viva ao final da exposição a diferentes diluições do efluente inicial e tratado por processo fotolítico e fotocatalítico das soluções de antibiótico (SMX) e metabólito (AcSMX)**

Amostra	Porcentagem de efluente				
	15	35	50	75	100
Inicial (SMX)	100 a	100 a	100 a	60 b	100 a
UV/Vis+SMX (4h)	100 a	100 a	100 a	100 a	100 a
TiO <sub>2</sub> /ZnO-A+SMX (4h)	97 a	100 a	97 a	87 b	57 c
UV/Vis+SMX (12h)	100 a	100 a	100 a	90 b	80 b
TiO <sub>2</sub> /ZnO-A+SMX (12h)	100 a	100 a	100 a	100 a	93 b
Inicial (AcSMX)	97 a	93 a	87 b	93 a	90 a
UV/Vis +AcSMX (4h)	100 a	100 a	100 a	100 a	100 a
TiO <sub>2</sub> /ZnO-A+AcSMX (4h)	93 a	93 a	97 a	97 a	100 a
UV/Vis+AcSMX (12h)	100 a	97 a	100 a	90 a	93 a
TiO <sub>2</sub> /ZnO-A+AcSMX (12h)	90 a	93 a	100 a	100 a	80 b

Resultados expressos como média da triplicata dos experimentos para cada diluição. Os símbolos a, b e c na mesma linha indicam diferenças significativas a nível de 5% pelo teste Scott-Knott (FERREIRA, 2011) entre as diluições. Controle negativo com sobrevivência de 100% dos indivíduos.

Se observarmos os resultados da Tabela 10, nem mesmo o efluente bruto (100%), alcançou mortalidade de metade da população teste. Analisando a Figura 59, para o efluente tratado e não diluído (100%), percebemos que a toxicidade para os efluentes da fotólise (SMX ou AcSMX) em 4 h de reação assemelham-se ao controle negativo, ou seja, não apresentam taxa de mortalidade estatisticamente significativa. O mesmo resultado foi observado para a fotocatalise do metabólito AcSMX em 4 h de reação.



**Figura 59 – Curva dose-resposta para avaliação da toxicidade frente à *Artemia salina* para: (a) SMX e efluente tratado; (b) AcSMX e efluente tratado.**

Entretanto, para os efluentes dos processos com AcSMX em um maior tempo de reação (12 h), foram os experimentos que apresentaram maior taxa de mortalidade, se comparada ao efluente inicial; assim como foi a fotocatalise do antibiótico SMX em 4 h de reação. Apesar de todos poderem ser considerados pouco tóxicos para a *Artemia salina*, apresentaram maior toxicidade total comparada ao efluente inicial.

Possivelmente, os subprodutos formados nas reações de 12 h, podem ser os responsáveis pela citotoxicidade frente *Artemia salina*. De acordo com Zhang et al. (2016), a degradação do SMX pode produzir N-hidroxisulfametoxazol (HO-SMX), sabido ser mais recalcitrante que o SMX e pode ser o responsável pela citotoxicidade (LI et al., 2016), além de outros metabólitos tóxicos, assim como o AcSMX inicialmente (0 h) mostrou ser (Figura 61b).

O teste utilizando *Artemia salina* apresentou diferença de toxicidade entre o antibiótico, o metabólito e os efluentes tratados nos diferentes tempos de reação estudados.

## CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES

No trabalho foi avaliada a adição de ZnO particulado sintetizado e obtido a partir de diferentes precursores de zinco (nitrato e acetato), visando avaliar o efeito do precursor de zinco nas propriedades físico-químicas e semicondutoras.

As caracterizações físico-químicas possibilitaram identificar a presença de ZnO na fase *wurtzita* acoplado a TiO<sub>2</sub> na fase anatase. A quantidade adicionada de ZnO particulado foi cerca de 0,09% em peso. Na heteroestrutura TiO<sub>2</sub>/ZnO ainda foi possível detectar a presença de ZnO, principalmente disperso na superfície do TiO<sub>2</sub>. Todos os catalisadores sintetizados apresentaram capacidade em absorver na região do UV-vis.

A heterojunção alterou as propriedades eletrônicas, dependendo do tipo de ZnO acoplado. TiO<sub>2</sub>/ZnO-A com ZnO sintetizado a partir do nitrato de zinco, mostrou ser o catalisador com o melhor transporte e separação de cargas fotogeradas, refletidos no maior fotopotencial ( $\Delta V_{PCA}$ ), maior tempo de vida do e<sup>-</sup> (8,7s) e menor taxa de recombinação ( $2,51 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ). Por outro lado, o TiO<sub>2</sub>/ZnO-B com ZnO sintetizado a partir do acetato de zinco, apresentou caráter de pseudo-capacitância, acumulando cargas fotogeradas, com o menor tempo de vida para o e<sup>-</sup> (4,7s) e maior taxa de recombinação ( $3,18 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ).

Para o caso dos catalisadores estudados, que não apresentaram diferença nas propriedades físico-químicas, estas informações permitem entender e explicar o seu comportamento fotocatalítico, principalmente no caso de ZnO acoplado a TiO<sub>2</sub>, uma vez que é a partir dele que os elétrons serão transferidos para TiO<sub>2</sub>, quando o semicondutor apresenta uma heteroestrutura do tipo II.

Os testes de atividade fotocatalítica mostraram que TiO<sub>2</sub>/ZnO-A apresentou o melhor desempenho na remoção de SMX e AcSMX sob radiação UV-vis (15 W), em comparação ao TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/ZnO-B. No entanto, o catalisador TiO<sub>2</sub> apresentou melhor desempenho que o catalisador TiO<sub>2</sub>/ZnO-B, indicando que apesar da heterojunção ser benéfica para a separação e transporte de cargas, as características eletrônicas de cada semicondutor devem se levar em consideração.

O SMX mostrou ser mais susceptível à remoção por fotocatalise do que AcSMX. Entretanto, não foi possível alcançar remoção completa dos contaminantes ao final dos tempos de reação observados, principalmente no caso do AcSMX. O contaminante apresentou um tempo de meia vida entre 11 h e 35 h, um tempo muito elevado, indicando a inviabilidade do processo fotocatalítico nas condições avaliadas.

Além disso, a fotodegradação do AcSMX levou à formação de SMX como subproduto. Isso significa que a molécula do metabólito foi quebrada e recomposta, gerando novamente o composto original em solução. O subproduto, por sua vez, era mais susceptível à remoção nas condições avaliadas.

Para o efluente das reações fotocatalíticas em 4 h de reação, nas condições estudadas, se pode observar que o principal efeito fitotóxico foi o comprometimento do desenvolvimento da raiz, sem potencial tóxico significativo sobre a inibição de germinação das sementes. Com um maior tempo de reação (12 h), o efluente das reações fotocatalíticas apresentou menor efeito fitotóxico se comparado ao efluente em 4 h de reação. O caráter fitotóxico observado na reação de 4 h pode ser atribuído à formação de subprodutos com potencial tóxico sobre o crescimento de raiz, apesar de não ter inibido a germinação das sementes de forma significativa. Os efluentes foram considerados pouco tóxicos para a *Artemia salina*.

Apesar da baixa porcentagem de remoção dos contaminantes nas condições avaliadas, a imobilização do catalisador foi vantajosa, pois o vidro mostrou ser um suporte estável e adequado, não apresentando efeitos sobre mudanças nas propriedades químicas do catalisador, comprovando sua atuação como suporte inerte. A imobilização do catalisador foi eficiente, a perda de massa no teste foi menor que 1%, além de facilitar o manuseio do catalisador e a separação do mesmo da solução reacional.

## CAPÍTULO 8 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As sugestões para estudos futuros que venham a complementar o presente trabalho são propostas neste capítulo, são elas:

### Imobilização do catalisador:

- Estudar a imobilização do catalisador em outros tipos de suporte ou até mesmo no reator como um todo, maior área de recobrimento com o catalisador;
- Avaliar o reuso e sua estabilidade para vários ciclos de operação;
- Estudar a desativação dos catalisadores e a fotocorrosão do ZnO;

### Sugestões para reações fotocatalíticas:

- Avaliar a reação fotocatalítica com outros tipos de radiação visível, IV, etc;
- Avaliar o efeito da adição de agentes oxidantes, como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;
- Avaliar o efeito da agitação da solução na reação;
- Estudar as reações em reatores contínuos;
- Identificação dos subprodutos formados por HPLC/MS;
- Estudar a fotodegradação da mistura dos compostos;
- Estudar a associação de processos, a fim de conseguir um sistema capaz de reduzir significativamente os microcontaminantes das águas;
- Um estudo cinético, variando concentração do catalisador e radiação, também é importante;

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, S.; RASUL, M. G.; BROWN, R.; HASHIB; M.A. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: a short review. **J. Environ. Manage.**, v. 92, p. 311-330, 2011.

AHSANULHAQ, Q.; KIM, S. H.; KIM, J. H. ; HAHN, Y. B. Structural properties and growth mechanism of flower-like ZnO structures obtained by simple solution method. **Mater. Res. Bull.**, v.43, p. 3483–3489, 2008.

ALI, A. A., et al. Complexity in a population of Artemia. **Chaos Sol. Frac.**, v. 44, p. 306-316, 2011.

ALIM, A. K. et al. Micro-Raman investigation of optical phonons in ZnO nanocrystals. **J. App. Phys.**, v. 97, n. 12, 2005.

ALMEIDA, R. M.; MARQUES, A. C. **CHAPTER 4: Characterization of sol-gel materials by infrared spectroscopy.** In: SAKKA, S. Handbook of sol-gel science and technology: processing, characterization, and application. 1<sup>a</sup> ed. New York: Kluwer Academic Publishers, 2004, 465p.

AMÉRICO, J. H. P. et al. Fármacos em uma estação de tratamento de esgoto na região centro-oeste do Brasil e os riscos aos recursos hídricos. **Rev. Bras. Recur. Hídricos**, v. 17, n. 3, p. 61-67, 2012.

ANSARI, S. A. et al. Band gap engineering of CeO<sub>2</sub> nanostructure using an electrochemically active biofilm for visible light applications. **RSC Adv.**, v. 4, n. 32, p. 16782–16791, 2014.

AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Eng. Sanit. e Ambient.**, v. 18, n. 3, p. 187-204, 2013.

ARAÚJO, E. et al. Hybrid ZnO/TiO<sub>2</sub> loaded in Electrospun polymeric fibers as photocatalyst. **J. Chem.**, v. 5, p. 1-10, 2015.

ARAÚJO, K. et al. **Fármacos residuais: um problema de caráter ambiental.** In: CONGRESSO DE PESQUISA E INOVAÇÃO DA REDE NORTE NORDESTE DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA, 5. 2010, Maceió, AL. **Anais...** Maceió: Instituto Federal de Alagoas, 2010.

ARIAS, M. V. B.; CARRILHO, C. M. D. M. Resistência antimicrobiana nos animais e no ser humano. Há motivo para preocupação? **Semina: Ciências Agrárias, Londrina**, v. 33, n. 2, p. 775-790, 2012.

ARIZAGA, G. G. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F.; Layered hydroxide salts: Synthesis, properties and potential applications. **Solid State Ion.**, v. 178, p. 1143-1162, 2007.

ASHTON, D.; HILTON, M.; THOMAS, K.V. Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom. **Sci. Total Environ.**, v. 333, n.1–3, p.167–184, 2004.

ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente.** Bookman, 2012.

- AVISAR, D. et al. Impact of water quality on removal of carbamazepine in natural Waters by N-doped TiO<sub>2</sub> photo-catalytic thin film surfaces. **Journal of Hazard. Mater.**, v. 244-245, p.436-471, 2013.
- BABIC, S. et al. Determination of pKa values of active pharmaceutical ingredients. **Trends Analyt. Chem.**, v. 26, 2007.
- BAI, S. et al. Steering charge kinetics in photocatalysis: intersection of materials synthesis, characterization techniques and theoretical simulations. **Chem. Soc. Rev.**, v. 44, p. 2893-2939, 2015.
- BALACHANDRAN, P. V. et al. Materials prediction via classification learning. **Sci. Rep.**, v. 5, n. 13285, p. 1-16, 2015.
- BARAN, W.; SOCHACKA, J.; WARDAS, W. Toxicity and biodegradability of sulfonamides and products of their photocatalytic degradation in aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 65, p. 1295-1299, 2006.
- BENOTTI, M. et al. Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in U.S. Drinking Water. **Environ. Sci. Technol.**, v.43, p.597–603, 2009.
- BERANEK, R. (Photo)electrochemical methods for the determination of the band edge positions of TiO<sub>2</sub>-based nanomaterials. **Adv. Phys. Chem.**, p. 1-20, 2011.
- BERGMAN, L. et al. Ultraviolet photoluminescence and Raman properties of MgZnO nanopowders. **J. Appl. Phys.**, v. 98, p. 2005.
- BERSANI, D.; LOTTICI, P. P.; DING, X. Phonon confinement effects in the Raman scattering by TiO<sub>2</sub> nanocrystals. **Appl. Phys. Lett.**, vol. 72, p. 73-75, 1998.
- BIAŁK-BIELINSKA, A. et al. Ecotoxicity evaluation of selected sulfonamides. **Chemosphere**, v. 85, p. 928-933, 2011.
- BILA, D.M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Quím. Nova**, v.26 n. 4, p. 523-530, 2003.
- BISWICK, T. et al. The role of anhydrous zinc nitrate in the thermal decomposition of the zinc hydroxy nitrates Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O and ZnO HNO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O. **J. Solid State Chem.**, v. 180, p. 1171–1179, 2007.
- BONVIN, F. et al. Direct photolysis of human metabolites of the antibiotic sulfamethoxazole: evidence for abiotic back-transformation. **Environ. Sci. Technol.**, v. 47, p. 6746–6755, 2013.
- BOREEN, A.L.; ARNOLD, W.A.; MCNEILL, K. Photochemical fate of sulfa drugs in the aquatic environment: sulfa drugs containing five-membered heterocyclic groups. **Environ. Sci. Technol.**, v. 38, p. 3933-3940, 2004.
- BRAGA, B. et al. **Introdução à engenharia ambiental, o desafio sustentável**. 2ª ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. 336 p.
- BRAIN, R.A. et al. Aquatic plants exposed to pharmaceuticals: effects and risks. **Rev. Environ. Contam**, v. 192, p.67-115, 2008.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e

altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF.

BRAUSCH, J. M.; RAND, G. M. A review of personal care products in the aquatic environment: environmental concentrations and toxicity. **Chemosphere**, v. 82, p. 1518-1532, 2011.

BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry: principles, methods and applications**. Nova York: Oxford University Press, 427p., 1993.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing**. San Diego: Academic Press, 1990.

BRITES-NÓBREGA, F. F. et al. Evaluation of photocatalytic activities of supported catalysts on NaX zeolite or activated charcoal. **J. Hazard. Mater.**, v. 263, p. 61-66, 2013.

BOBROVA, A. M.; ZHIGUN, I. G.; FOTIEV, A. A. Infrared absorption spectra of various titanium compounds. **J. Appl. Spectrosc.**, v. 8, n. 1, p. 96-101, 1968.

BROW, R. K.; SCHMITT, M. L. A survey of energy and environmental applications of glass. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 29, p. 1193-1201, 2009.

BROWN, K.D. et al. Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico. **Sci. Tot. Environ.**, v. 366, p.772-783, 2006.

BUBE, R. H. **Photoconductivity of solids**. New York: J. Wiley and Sons. 1960.

BYRNE, J. A. et al. A review of heterogeneous photocatalysis for water and surface disinfection. **Molecules**, v. 20, n. 4, p. 5574-5615, 2015.

CANDAL, R.J., BILMES, S.A., BLESÁ, M.A. Capítulo 4: **Semicondutores con actividad fotocatalítica**. In: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Argentina: Editora Ciemat, 2001.

CAPLETON, A. C. et al. Prioritising veterinary medicines according to their potential indirect human exposure and toxicity profile. **Toxicol. Lett.**, v. 163, n. 3, p. 213-223, 2006.

CARBONARO, S.; SUGIHARA, M. N.; STRATHMANN, T. J. Continuous-flow photocatalytic treatment of pharmaceutical micropollutants: Activity, inhibition, and deactivation of TiO<sub>2</sub> photocatalysts in wastewater effluent. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 129, p. 1-12, 2013.

CARDOSO, L. V. et al. Optimization and validation of a method using SPE and LC-APCI-MS/MS for determination of pharmaceuticals in surface and public supply water. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 22, n. 10, p. 1944-1952, 2011.

CARVALHO, C. L.; VARELA, J. A. Construção e caracterização de um equipamento para deposição de filmes pela técnica de "dip coating". **Revista de Física Aplicada e Instrumentação**, v.14, n. 4, p. 115-119, 2001.



- CHANG, X. et al. Determination of antibiotics in sewage from hospitals, nursery and slaughter house, wastewater treatment plant and source water in Chongqing region of Three Gorge Reservoir in China. **Environ. Pollut.**, v.158, p.1444-1450, 2010.
- CHEN, Y. et al. Synthesis of porous ZnO/TiO<sub>2</sub> thin films with superhydrophilicity and photocatalytic activity via a template-free sol-gel method. **Surf. Coat. Tech.**, n. 258, p. 531–538, 2014.
- CHEN, M. et al. Pharmaceuticals and Endocrine Disruptors in Wastewater Treatment Effluents and in the Water Supply System of Calgary, Alberta, Canada. **Water Qual. Res. J. Canada**, v. 41, p. 351-364, 2006.
- CHEN, J. et al. Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in presence of native TiO<sub>2</sub> and metallized TiO<sub>2</sub> suspensions. Part (II): photocatalytic mechanisms. **Water Res.**, v. 33, n. 3, p.669-676, 1999.
- CHENG, B. et al. Effects of Interface States on Photoexcited Carriers in ZnO/Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> Type-II Radial Heterostructure Nanowires **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 6, p. 4057–4062, 2014.
- CHIOU, C.S. et al. Degradation of di-n-butyl phthalate using photoreactor packed with TiO<sub>2</sub> immobilized on glass beads. **J. Hazard. Mater. B**. v. 137, p. 1123–1129, 2006.
- CHONG, M. N. et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. **Water Res.**, v. 44, p. 2997- 3027, 2010.
- CHRISTIAN, T. et al. Determination of antibiotic residues in manure, soil and surface waters. **Acta Hydrochim. Hydrobiol.**, v. 31, n.1, p.36-44, 2003.
- CHUN, H., YIZHONG, W. Decolorization and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater. **Chemosphere**, v. 39, n. 12, p. 2107-2115, 1999.
- CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. 1ª ed. São Paulo: editora universidade, 1981.
- CRUZ, L. H.; et al. Degradação fotocatalítica de sulfametoxazol, trimetoprima e diclofenaco em solução aquosa. **Quím. Nova**, v. 33, n. 6, p. 1270-1274, 2010.
- CUSCÓ, R. et al. Temperature dependence of Raman scattering in ZnO. **J. Phys. Rev.**, v. 75, p. 165-202, 2007.
- DAGHRIR, R. et al. Photoelectrocatalytic degradation of chlortetracycline using Ti/TiO<sub>2</sub> nanostructured electrodes deposited by means of a Pulsed Laser Deposition process. **J. Hazard. Mater.**, v.199-200, p.15-24, 2012.
- DAMEN, T. C.; PORTO, S. P. S.; TELL, B. Raman effect in zinc oxide. **Phys. Rev.**, v. 142, n. 2, p. 570-574, 1966.
- DAS, D.; MONDAL, P. Photoluminescence phenomena prevailing in c-axis oriented intrinsic ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering. **RSC Adv.**, n.4, p. 35735-35743, 2014.
- DAUGHTON, C. G.; TERNES, T. A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? **Environ. Health Perspect.**, v. 107, p. 907-938, 1999.
- DENG, W. et al. Occurrence and risk assessment of antibiotics in river water in Hong Kong. **Ecotoxicol. Environ. Saf.**, v.125, p. 121–127, 2016.

DEVI, P. G.; VELU, A. S. Synthesis, structural and optical properties of pure ZnO and Co doped ZnO nanoparticles prepared by the co-precipitation method. **J. Theor. Appl. Phys.**, v. 10, n. 3, p. 233–240, 2016.

DEZOTTI, M. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. Rio de Janeiro: E-papers. 360p: il. Série Escola Piloto de Engenharia Química COPPE/UFRJ, 2008.

DI PAOLA, A. et al. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. **J. Hazard. Mater.**, v.211-212, p. 3-29, 2012.

DLUGOSZ, M. et al. Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous solution using a floating TiO<sub>2</sub>-expanded perlite photocatalyst. **J. Hazard. Mater.**, v. 298, p. 146-153, 2015.

DONG, S. et al. Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: a review. **RSC Adv**, v. 5, p. 14610-14630, 2015.

DOORSLAER, X. V. et al. TiO<sub>2</sub> mediated heterogeneous photocatalytic degradation of morfloxacina: operational variables and scavenger study. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 11-112, p. 150-156, 2012.

DRILLIA, P. et al. On the Occasional Biodegradation of Pharmaceuticals in the Activated Sludge Process: the Example of the Antibiotic Sulfamethoxazole. **J. Hazard. Mater.**, v. 122, pp. 259-265, 2005.

DURIGAN, M. A. B.; VAZ, S. R.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de poluentes emergentes por processos fenton-fenton. **Quím. Nova**, v. 35, n. 7, p. 1387-2012.

EL-KEMARY, M.; EL-SHAMY, H.; EL-MEHASSEB, I. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin drug in water using ZnO nanoparticles. **J. Lumin.**, v. 130, p. 2327-2331, 2010.

EMOLLA, E. S.; CHAUDHURI, M. Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process. **J. Hazard. Mater.**, v.173, p. 445-449, 2010.

ENTERIA, N.; AKBARZADEH, A. **Solar driven advanced oxidation process**. IN: Solar energy sciences and engineering applications. London: CRC Press, 2014.

FERRARI-LIMA, A. M. et al. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of N-doped TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mixed oxides. **Catal. Today**, v. 254, p. 119-128, 2015.

FERREIRA, D. F. **Sisvar: a computer statistical analysis system**. **Ciência e Agrotecnologia (UFLA)**, v. 35, n.6, p. 1039-1042, 2011.

FINKLEA, H. O. **Semiconductor electrodes**. New York: Elsevier, 1988. 519 p.

FOX, M. A.; DULAY, M. Heterogeneous photocatalysis. **Chem. Rev.**, v. 93, n. 1, p. 341-357, 1993.

FRANK, O. et al. Raman spectra of titanium dioxide (anatase, rutile) with identified oxygen isotopes (16, 17, 18). **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 14, n. 42, p. 14567, 2012.

- FREITAS, R. G.; SANTANNA, M. A.; PEREIRA, E. C. Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays in ionic liquid for water splitting. **Electrochim. Acta**, v. 136, p. 404-411, 2014.
- FREUDENHAMMER, H. et al. Detoxification and recycling of wastewater by solar-catalytic treatment. **Water Sci. Tech.**, v. 35, n. 4, p.149-156, 1997.
- FU, M. et al. Sol-gel preparation and enhanced photocatalytic performance of Cu-doped ZnO nanoparticles. **Appl. Surf. Sci.**, v. 258, p. 1587-1591, 2011.
- GALVEZ, J. B.; RODRIGUEZ, S. M. **Solar Detoxification**. UNESCO Publishing Renewable Energies Series, 2004.
- GÁLVEZ, J. B. et al. **Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: estado del arte**. In: BLESA, M. A. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea, capítulo 3, p. 51-76, La Plata, Argentina, Red CYTED VIII-G, 2001.
- GARCIA, J. C. et al. Toxicity assessment of textile effluents treated by advanced oxidative process (UV/TiO<sub>2</sub> and UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) in the species *Artemia salina* L. **Environ. Monit. Assess.**, v. 185, p. 2179–2187, 2013.
- GARCIA-SEGURA, S.; BRILLAS, E. Applied photoelectrocatalyst on the degradation of organic pollutants in wastewaters. **J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.**, v. 31, p. 1-35, 2017.
- GAYA, U.I.; ABDULLAH, A.H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. **J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.**, v. 9, p. 1-12, 2008.
- GELDERMAN, K.; LEE, L.; DONNE, S. W. Flat-band potential of a semiconductor: using the mott-schottky equation. **J. Chem. Ed.**, v.84, n. 4, 2007.
- GEORGAKOPOULOS, T. et al. On the transient photoconductivity behavior of sol-gel TiO<sub>2</sub>/ZnO composite thin films. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 410, p. 135–141, 2015.
- GERISCHER, H. The impact of semiconductors on the concepts of electrochemistry. **Electrochim. Acta**, v. 35, n.11, p. 1677-1699, 1990.
- GHAZALI, M. S. M. et al. Use of a reflectance spectroscopy accessory for optical characterization of ZnO-BiO<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> ceramics. **Int. J. Mol. Sci.**, v. 12, p. 1496-1504, 2011.
- GHOBADI, N. Band gap determination using absorption spectrum fitting procedure. **Int. Nano Lett.**, v. 3, n. 2, 2013.
- GIANNAKOPOULOU, T. et al. Optical and photocatalytic properties of composite TiO<sub>2</sub>/ZnO thin films. **Catal. Today**, v. 230, p.174-180, 2014.
- GIMÉNEZ, J.; CURCÓ, D.; MARCO, P. Reactor modelling in the photocatalytic oxidation of wastewater. **Water Sci. Tech.**, v. 35, n. 4, p. 137-148, 1997.
- GOBEL, A. et al. Occurrence and sorption behavior of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in activated sludge treatment. **Environ. Sci. Technol.**, v. 39, n. 11, p. 3981–3989, 2005.
- GOBEL, A. et al. Trace determination of macrolide and sulfonamide antimicrobials, a human sulfonamide metabolite, and trimethoprim in wastewater using liquid

chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry. **Anal. Chem.**, v.76, n.16, p. 4756–4764, 2004.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Adv. Environ. Res.**, v. 8, n. 3-4, p. 501–551, 2004.

GRÄTZEL, M. **Heterogeneous photochemical electron transfer**. Boca Raton: CRC Press, 1989.

GRELUK, M.; HUBICKI, Z. Kinetics, isotherm and thermodynamics studies of reactive black 5 removal by acid acrylic resin. **Chem. Eng. J.**, v. 162, p. 919-926, 2010.

GURKAN, Y.Y. et al. Photocatalytic degradation of cefazolin over N-doped TiO<sub>2</sub> under UV and sunlight irradiation: prediction of the reaction paths via conceptual DFT. **Chem. Eng. J.**, v. 184, p. 113–124, 2012.

GUSATTI, M. et al. Growth of Variable Aspect Ratio ZnO Nanorods by Solochemical Processing. **J. Mater. Sci. Tech.**, v. 31, n. 1, p. 10-15, 2015.

GUSATTI, M. et al. Chemical processes for the synthesis of nanostructured materials. In: AHMED, W.; ALI, N. **Manufacturing nanostructures**. 1ed. Manchester: One Central Press (OCP), Capítulo 2, p. 50-78, 2014.

GUSATTI, M. et al. Effect of pH Variations on Zinc Oxide Nanostructures Prepared via Solochemical Method. **J. Nanoeng. Nanomanufact.**, v. 3, p. 15–18, 2013.

GUSATTI, M. et al. Effect of Different Precursors in the Chemical Synthesis of ZnO Nanocrystals. **Mater. Res.**, v. 14, n. 2, p. 264-267, 2011.

HADJLTAIEF, H. B. et al. Photocatalytic degradation of methyl green dye in aqueous solution over natural clay-supported ZnO–TiO<sub>2</sub> catalysts. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, n. 315, p 25-33, 2016.

HALLING-SORENSEN, B. et al. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- a review. **Chemosphere**, v. 36, n. 2, p. 357- 393 ,1998.

HAQUE, M. M.; BAHNEMANN, D.; MUNEER, M. **Photocatalytic degradation of organic pollutants: mechanisms and kinetics, organic pollutants ten years after the stockholm convention - environmental and analytical update**, Dr. Tomasz Puzyn (Ed.), ISBN: 978-953-307-917-2, InTech, DOI: 10.5772/34522, 2012. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/organic-pollutants-ten-years-after-the-stockholm-convention-environmental-and-analytical-update/photocatalytic-degradation-of-organic-pollutants-mechanisms-and-kinetics>>. Acesso em: 31 mai. 2017.

HAROUNE, L. et al. Photocatalytic degradation of carbamazepine and three derivatives using TiO<sub>2</sub> and ZnO: Effect of pH, ionic strength, and natural organic matter. **Sci. Total Environ.**, v. 475, p. 16–22, 2014.

HASSAN, A. K.; GOULD, R. D. The electrical properties of copper phthalocyanine thin films using indium electrodes. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 22, n. 8, 1989.

HEBERER, T. et al. Behaviour and redox sensitivity of antimicrobial residues during bank filtration. **Chemosphere**, v. 73, n.4, p.451-460, 2008.

HEBERER, T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. **Toxicol. Lett.**, v. 131, n. 1-2, p. 5-17, 2002.

- HENDERSON, M. A. A surface science perspective on TiO<sub>2</sub> photocatalysis. **Surf. Sci. Rep.**, v. 66, n. 6-7, p. 185–297, jun. 2011.
- HERNANDEZ, F. et al. Antibiotic residue determination in environmental waters by LC-MS. **Trends Analyt. Chem.**, v. 26, n. 6, p. 466-485, 2007.
- HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A.; MEDINA-RAMÍREZ, I. **Photocatalytic semiconductors: synthesis, characterization and environmental applications**. Nova York: Springer, 2015.
- HERNANDO, M. D. et al. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. **Talanta**, v. 69, p. 334-342, 2006.
- HERRMANN, J. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 99, p. 461-468, 2010a.
- HERRMANN, J. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, v. 216, p. 85-93, 2010b.
- HERRMANN, J. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catal. Today**, n. 53, n. 1, p.115-129, 1999.
- HILTON M.J.; THOMAS, K.V. Determination of selected human pharmaceutical compounds in effluent and surface water samples by high-performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. **J. Chromatogr. A**, v. 1015, n. 1-2, p.129–141, 2003.
- HIRSCH, R. et al. Occurrence of antibiotics in the environment. **Sci. Total Environ.**, v. 225, n.1-2, p. 109-118, 1999.
- HOFFMANN, M. R.; CHOI, W.; BAHNEMENN, D. W. Environmental applications of semiconductors photocatalysis. **Chem. Rev.**, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.
- HOMEM, V.; SANTOS, L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – a review. **J. Environ. Manag.**, v. 92, p. 2304-2347, 2011.
- HU, C. C. **Modern Semiconductor Devices for Integrated Circuits**. 1ed. New Jersey: Prentice Hall, 2010.
- IQUEGO: **sulfametoxazol + trimetoprima**. Dra Maria Aparecida Rodrigues. Goias. Indústria Química do Estado de Goias S. A. Bula médica. 2009.
- ISHIOKA, T. et al. Vibrational spectra and structure of zinc carboxylates I. Zinc acetate dehydrate. **Spectrochim. Acta A**, n. 54, p. 1827-1836, 1998.
- JAEGER, C. D.; BARD, A. J. Spin trapping and electron spin resonance detection of radical intermediates in the photodecomposition of water at titanium dioxide particulate systems. **J. Phys. Chem.**, v. 83, p. 3146-3152, 1979.
- JAIN, P. K.; SALIM, M.; KAUR, D. Structural and optical properties of pulsed laser deposited ZnO/TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/Zno thin films. **Optik**, V. 126, P. 3260–3262, 2015.
- JIMÉNEZ-REINOSA, J. et al. Enhancement of UV absorption behavior in ZnO–TiO<sub>2</sub> composites. **Boletín de la sociedad española de cerâmica y vidrio**, v. 55, p.55–62, 2016.
- JANK L. et al. Simultaneous determination of eight antibiotics from distinct classes in surface and wastewater samples by solid-phase extraction and highperformance liquid

- chromatography-electrospray ionization mass spectrometry. **Int. J. Environ. Analit. Chem.**, v.94, n. 10, p. 1013-1037, 2014.
- JO, W-K.; TAYADE, R. J. Facile photocatalytic reactor development using nano-TiO<sub>2</sub> immobilized mosquito net and energy efficient UVLED for industrial dyes effluent treatment. **J. Environ. Chem. Eng.**, v. 4, p. 319-327, 2016.
- JONES, O. A. H.; VOUVOLIS, N.; LESTER, J. N. Human pharmaceuticals in wastewater treatment processes. **Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.**, v. 35, p. 401-427, 2005.
- JORFI, S. et al. Enhanced coagulation-photocatalytic treatment of Acid red 73 dye and real textile wastewater using UVA/synthesized MgO nanoparticles. **J. Environ. Manag.**, v.17, p.111-118, 2016.
- JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Quím. Nova**, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.
- KAAN, C. C. et al. **Heterogeneous photocatalytic oxidation an effective tool for wastewater treatment – a review**. In: Studies on Water Management Issues. Intech Publishers. 2012. ISBN 978-953-307-961-5. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/studies-on-water-management-issues>>. Acesso em 25 mai. 2017.
- KANIYOU, S. et al. Photocatalytic oxidation of Sulfamethazine. **Chemosphere**, v. 60, p. 372–380, 2005.
- KARKARE, M. M. Choice of precursor not affecting the size of anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles but affecting morphology under broader view. **Int. Nano Lett.**, v. 4, n. 3, p. 111, 2014.
- KAYACI, F. et al. Selective isolation of the electron or hole in photocatalysis: ZnO–TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>–ZnO core–shell structured heterojunction nanofibers via electrospinning and atomic layer deposition. **Nanoscale**, v. 6, p.5735–5745, 2014.
- KERNAZHITSKY, L. et al. Optical absorption of polydisperse TiO<sub>2</sub>: Effect of surface doping. **Ukr. J. Phys. Opt.**, v. 14, n. 1, p. 15–23, 2013.
- KHAKI, M. R. D. et al. (IN PRESS). Evaluating the efficiency of nano-sized Cu doped TiO<sub>2</sub>/ZnO photocatalyst under visible light irradiation. **J. Mol. Liq.**
- KHAN, M. I. et al. Annealing effect on the structural, morphological and electrical properties of TiO<sub>2</sub>/ZnO bilayer thin films. **Result. Phys.**, v. 8, p. 249–252, 2018.
- KHAN, H.; BERK, D. Effect of a chelating agent on the physicochemical properties of TiO<sub>2</sub>: Characterization and photocatalytic activity. **Catal. Lett.**, v. 144, n. 5, p. 890–904, 2014.
- KHORSAND ZAK, A. et al. Starch-stabilized synthesis of ZnO nanopowders at low temperature and optical properties study. **Adv. Powder Tech.**, v. 24, n. 3, p. 618–624, 2013.
- KIM, Y. et al. Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides and their potential ecological risks in Korea. **Environ. Int.**, v. 33, p. 379-375, 2007.

- KISCH, H. **Semiconductor photocatalysis: principles and applications**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2015, p 85-91.
- KISCH, H. What is photocatalysis. In: SERPONE, N.; PELIZZETTI, E. **Photocatalysis fundamentals and applications**. New York: John Wiley & Sons, 1989, p 1-7.
- KITTEL, C. **Física do Estado Sólido**. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006, p. 159-187.
- KLATTE, S.; SCHAEFER, H. C.; HEMPEL, M. Pharmaceuticals in the environment – A short review on options to minimize the exposure of humans, animals and ecosystems. **Sustain. Chem. Pharm.**, v. 5, p.61-66, 2017.
- KLAUSON, D. et al. Aqueous photocatalytic oxidation of amoxicillin. **Catal. Today**, v. 151, n.1–2, p. 39–45, 2010.
- KLAVARIOTI, M., D. MANTZAVINOS e D. KASSINOS. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. **Environ. Int.**, v.35, n.2, Feb, p.402-17. 2009.
- KONSTANTINO, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 49, p. 1-14, 2004.
- KRAUSE, L. G. T. **Degradação do antibiótico sulfametoxazol por ozonização e avaliação da atividade antimicrobiana**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
- KRISHNAN, K.; KRISHNAN, R. S. Raman and infrared spectra of ethylene glycol. **The Bangal. Press**, vol. 397-66, p. 112-120, 1966.
- KROEMER, H. Nobel lecture: quasi electric fields and band offsets: teaching electrons new tricks, **Rev. Mod. Phys.**, v. 73, p. 783-793, 2001.
- KUMAR, S. et al. Investigations on structural and optical properties of ZnO and ZnO:Co nanoparticles under dense electronic excitations. **Roy. Soc. Chem. Adv.**, v. 4, p. 62123-62131, 2014.
- KÜMMERER, K. Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I. **Chemosphere**, v. 75, p. 417-434, 2009.
- KÜMMERER, K. Resistance in the environment. **J. Antimicrob. Chemother.**, v. 54, n.2, p.311–320, 2004.
- KÜMMERER, K. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospital in relation to other sources – a review. **Chemosphere**, v. 45, n.6-7, p. 957–969, 2001.
- LAKHOTIAA, G. et al. An investigation on TiO<sub>2</sub>-ZnO based thick film ‘solar blind’, photo-conductor for ‘green’ electronics. **Mater. Sci. Eng. B Solid**, v. 168, pp. 66-70, 2010.
- LANG, J. et al. Effect of Mn doping on the microstructures and photoluminescence properties of CBD derived ZnO nanorods. **Appl. Surf. Sci.**, 256, 2010.
- LASA, H.; SERRANO, B.; SALAICES, M. **Photocatalytic reaction engineering**. Nova York: Springer Science+Business, 2005.

- LAURETO, E. et al. A técnica de fotoluminescência aplicada à investigação de imperfeições estruturais em poços quânticos de materiais semicondutores. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 26, n. 1, p. 23-38, 2005.
- LAYEK, A. et al. Synthesis of ZnO composited TiO<sub>2</sub> nanoparticle and its application in dye sensitized solar cells: a novel approach in enhancing open-circuit voltage. **Mater. Lett.**, v. 126, pp. 214-216, 2014.
- LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chem. Rev.**, v.93, n.2, p.671-698, 1993.
- LEHNBERG, K. et al. Removal of selected organic micropollutants from WWTP effluent with powdered activated carbon and retention by nanofiltration. In: KIM, Y. J.; PLATT, U.; GU, M. B.; IWAHASHI, H. **Atmospheric and biological environmental monitoring**. New York: Springer Dordrecht Heidelberg London, 2009. p. 161-178.
- LE-MINH, N. et al. Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes. **Water Res.**, v. 44, n. 15, p. 4295-4323, 2010.
- LI, X. et al. Improving the bioremoval of sulfamethoxazole and alleviating cytotoxicity of its biotransformation by laccase producing system under coculture of *Pycnoporus sanguineus* and *Alcaligenes faecalis*. **Bioresour. Technol.**, 220, 333–340, 2016.
- LI, D. et al. Preparation of a ZnO/TiO<sub>2</sub> vertical-nanoneedle-on-film heterojunction and its photocatalytic properties. **RSC Adv.**, n. 4, p. 18186-18192, 2014.
- LI, Y. et al. Comparison of dye photodegradation and its coupling with light-to-electricity conversion over TiO<sub>2</sub> and ZnO. **Langmuir**, v. 26, n. 1, p. 591–597, 2010.
- LI, D.; HANEDA, H. Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis. **Chemosphere**, v. 51, p. 129-137, 2003.
- LIN, H. H.-H.; LIN, A. Y.-C. Photocatalytic oxidation of 5-fluorouracil and cyclophosphamide via UV/TiO<sub>2</sub> in an aqueous environment. **Water Res.**, v. 48, p. 559–568, 2014.
- LINDBERG, R. H. et al. Environmental risk assessment of antibiotics in the Swedish environment with emphasis on sewage treatment plants. **Water Res.**, v. 41, p. 613-618, 2007.
- LINDBERG, R. et al. Determination of antibiotic substances in hospital sewage water using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry and group analogue internal standards. **Chemosphere**, v.57, p.1479-1488, 2004.
- LINDSEY, M. E.; MEYER, M.; THURMAN, E. M. Analysis of trace levels of sulfonamide and tetracycline antimicrobials in groundwater and surface water using solid-phase and liquid chromatography/mass spectrometry. **Anal. Chem.**, v. 73, n. 19, p. 4640-4646, 2001.
- LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES Jr, J. T. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms and selected results. **Chem. Rev.**, v. 95, p. 735-758, 1995.
- LITTER, M. Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems (Review). **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 23, p 89- 98, 1999.
- LIU, J.; WONG, M. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): a review on environmental contamination in China. **Environ. Int.**, v. 59, p. 208-224, 2013.



- LIU, Z.; JIANG, F.; LIU, R. Study on preparation of ZnO–TiO<sub>2</sub> photocatalyst and its properties. **Appl. Mech. Mater.**, v. 178–181, pp. 1008-1011, 2012.
- LIU, W. et al. Sorption of norfloxacin by lotus stalk-based active carbon and iron-doped active alumina: mechanisms, isothermas and kinetics. **Chem. Eng. J.**, v. 171, p. 431-438, 2011.
- LIU, R. et al. Fabrication of TiO<sub>2</sub>/ZnO composite nanofibers by electrospinning and their photocatalytic property. **Mater. Chem. Phys.**, v. 121, n.3, p. 432-439, 2010.
- LOCATELLI, M.A.F., SODRÉ, F.F., JARDIM, W.F. Determination of antibiotics in Brazilian surface waters using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. **Arch. Environ. Contam. Toxicol.**, v.60, p.385-393, 2011.
- LOPES, M. P.; LOPES, M. L. **A durabilidade dos geossintéticos**. 1ª ed. PORTO: FEUP edições, 2010.
- LOPES, O. F. et al. Óxidos de Nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Quím. Nova**, v. 38, n. 1, p. 106-117, 2015.
- LOTUS, A. F. et al. Fabrication and characterization of TiO<sub>2</sub>-ZnO composite nanofibers, **Phys. E.**, vol. 43, p. 857-861, 2011.
- MABBOTT, G. A. An introduction to cyclic voltammetry. **J. Chem. Educ.**, v. 60, n. 9, p.697, 1983.
- MADELUNG, O. **Semiconductors: data handbook**. 3ª Ed. 2004.
- MALAGUTTI, A. R. et al. Deposition of TiO<sub>2</sub> and Ag:TiO<sub>2</sub> thin films by the polymeric precursor method and their application in the photodegradation of textile dyes. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 90, p. 205–212, 2009.
- MALATO, S. et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catal. Today**, v. 147, pp.1–59, 2009.
- MALATO, S. et al. Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species. **Appl. Catal. B: Environ.**, v.17, p.347-356, 1998.
- MALENGREAUX, C. M. et al. Optimized deposition of TiO<sub>2</sub> thin films produced by a non-aqueous sol–gel method and quantification of their photocatalytic activity. **Chem. Eng. J.**, v. 195–196, p. 347–358, 2012.
- MANCILLA, F. J. et al. Improving the photoelectrocatalytic performance of boron modified TiO<sub>2</sub>/Ti sol-gel based electrodes for glycerol oxidation under visible illumination. **RSC**, v. 6, p. 46668-46677, 2016.
- MARTÍNEZ, F. et al. Coupling membrane separation and photocatalytic oxidation processes for the degradation of pharmaceutical pollutants. **Water Res.**, v. 47, p.5647-5658, 2013.
- MAYRINCK, C. et al. Síntese, propriedades e aplicações de óxido de zinco nanoestruturado. **Rev. Virtual Quím.**, v. 6, n. 5, p. 1185-1204, 2014.
- MAZZARINO, I.; PICCININI, P.; SPINELLI, L. Degradation of Organic Pollutants in Water by Photochemical Reactors. **Catal. Today**, v. 48, p. 315-321, 1999.

- MCDANIEL, H. et al. Integration of Type II Nanorod Heterostructures into Photovoltaics. **ACS Nano**, v. 5, n. 9, p.7677–7683, 2011.
- MEINERT, M.; REISS, G. Electronic structure and optical band gap determination of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 26, p. 1-4, 2014.
- MELO, S. A. A. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Quím. Nova**, v. 32, n.1, p. 188-197, 2009.
- MIAO, L. et al. Fabrication, characterization and Raman study of anatase- $\text{TiO}_2$  nanorods by a heating-sol-gel template process. **J. Cryst. Growth**, v. 264, n. 1–3, p. 246–252, 2004.
- MIKHAILOVA, M. P.; MOISEEV, K. D.; YAKOVLEV, Y. P. Interface-induced optical and transport phenomena in type II broken-gap single heterojunctions. **Semicond. Sci. Technol.**, v. 19, pp. R109–R128, 2004.
- MILLS, A.; DAVIES, R. H.; WORSLEY, D. Water purification by semiconductor photocatalysis. **Chem. Soc. Rev.**, v. 22, p. 417-425, 1993.
- MIRANDA-GARCÍA, N. et al. Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using immobilized  $\text{TiO}_2$  in a solar pilot plant. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 103, p. 294-301, 2011.
- MIRZAEI, A. et al. Enhanced photocatalytic degradation of sulfamethoxazole by zinc oxide photocatalyst in the presence of fluoride ions: Optimization of parameters and toxicological evaluation. **Water Res.**, v. 132, p. 241-251, 2018.
- MOELLMANN, J. et al. A DTF-D study of structural and energetic properties of  $\text{TiO}_2$  modifications. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 24, n. 42, p. 1-8, 2012.
- MÖNCH, W. **Semiconductors surfaces and interfaces**. 3<sup>a</sup> ed. York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001.
- MONTEIRO, M. A. et al. Development and Validation of Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry Methods for Determination of Beta-Lactams, Macrolides, Fluoroquinolones, Sulfonamides and Tetracyclines in Surface and Drinking Water from Rio de Janeiro, Brazil. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 29, n. 4, p. 801-813, 2018.
- MORKOC, H.; OZGUR, U. **Zinc Oxide: Fundamentals, materials and device technology**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- MORO, C. C.; LANSARIN, M. A.; BAGNARA, M. Nanotubos de  $\text{TiO}_2$  dopados com nitrogênio: comparação das atividades fotocatalíticas de materiais obtidos através de diferentes técnicas. **Quím. Nova**, v. 35, n. 8, p. 1560-1565, 2012.
- MOURÃO, H. A. J. L. et al. Synthesis of  $\text{TiO}_2$ -coated  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  photocatalysts applied to the photodegradation of atrazine and rhodamine B in water. **Appl. Catal. A: Gen.**, v. 382, p. 284-292, 2010.
- MOURÃO, H. A. J. L. et al. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala manométrica. **Quím. Nova**, v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009.
- MUGGLI, D. S., FALCONER, J. L. Catalyst Design to Change Selectivity of Photocatalytic Oxidation. **J. Catal.**, 175, p. 213-219, 1998.

- MUKHOPADHYAY, S. et al. Design and application of Au decorated ZnO/TiO<sub>2</sub> as a stable photocatalyst for wide spectral coverage. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, n. 18, p. 31622—31633, 2016.
- MULROY, A. When the cure is problem. **Water Environ. Technol.**, v.13, n. 2, p. 32-36, 2001.
- NAJAFABADI, A. T.; TAGHIPOUR, F. Cobalt precursor role in the photocatalytic activity of the zeolite-supported TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts under visible light: A promising tool toward zeolite-based core-shell photocatalysis. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, v. 248, p. 1-7, 2012.
- NASERI, N.; YOUSEFI, M.; MOSHFEGH, A. Z. A comparative study on photoelectrochemical activity of ZnO/TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/ZnO nanolayer systems under visible irradiation. **Solar Energy.**, v. 85, p. 1972-1978, 2014.
- NASUHOGLU, D.; YARGEAU, V.; BERK, D. Photo-removal of sulfamethoxazole (SMX) by photolytic and photocatalytic processes in a batch reactor under UV-C radiation ( $\lambda_{max} = 254$  nm). **J. Hazard. Mater.**, v. 186, p. 67-75, 2011.
- NEWMAN, S. P.; JONES, W.; Comparative study of some layered hydroxide salts containing exchangeable interlayer anions. **J. Sol. State Chem.**, v. 148, p 26-40, 1999.
- NOGUEIRA, R. F. P. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 32, n. 1, 188-197, 2009.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação industrial. **Quím. nova**, v. 21, n.1, p. 69-72, 1998.
- NOGUEIRA, R. F.; ALBERICI, R. M.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for remediation of VOC contaminated environments. **Ciência e Cultura: Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science**, v. 49, n.1-2, p. 14-24, 1997.
- NUENGMATCHA, P. et al. Sonocatalytic performance of ZnO/graphene/TiO<sub>2</sub> nanocomposite for degradation of dye pollutants (methylene blue, texbrite BAC-L, texbrite BBU-L and texbrite NFW-L) under ultrasonic irradiation. **Dyes Pigm.**, v. 134, p.487-497, 2016.
- ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT (OECD). **Test No. 111: Hydrolysis as a Function of pH**. OECD Publishing, Paris. 16 p., 2004.
- OHSAKA, T.; IZUMI, F.; FUJIKI, Y. Raman spectrum of anatase, TiO<sub>2</sub>. **J. Raman Spectrosc.**, v. 7, p. 321–324, 1978.
- OHTANI, B. Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense. **J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.**, v. 11, p. 157-178, 2010.
- OLIVEIRA, R. M.; ZARBIN, A. J. G. Um procedimento simples e barato para a construção de um equipamento “dip-coating” para deposição de filmes em laboratório. **Quím. Nova**, v. 28, n. 1, p. 141-144, 2005.
- OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination--A review. **Sci. Total Environ.**, v. 409, n. 20, p. 4141-4166, 2011.

OLLIS, D. F.; PELIZZETTI, E.; SERPONE, N. Photocatalyzed destruction of water contaminants. **Environ. Sci. Technol.**, v. 25, n.9, p. 1522-1529, 1991.

OPOKU, F. et al. Understanding the mechanism of enhanced charge separation and visible light photocatalytic activity of modified wurtzite ZnO with nanoclusters of ZnS and graphene oxide: from a hybrid density functional study. **New J. Chem.**, 41, p. 8140-8-55, 2017.

ORTEGA, M. C. et al. Behaviour of different Horticultural species in phytotoxicity bioassays of bark substrates. **Sci. Hortic.**, n. 66, p. 125 – 132, 1996.

ORTIZ DE GARCÍA, S. et al. Ranking of concern, based on environmental indexes, for pharmaceutical and personal care products: an application to the Spanish case. **J. Environ. Manag.**, v. 129, p. 389-397, 2013.

PABLOS, C. et al. Emerging micropollutant oxidation during disinfection processes using UV-C, UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV-A/TiO<sub>2</sub> and UV-A/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Water Res.**, v. 47, p. 1237-1245, 2013.

PALOMINOS, R. et al. Photocatalytic oxidation of the antibiotic tetracycline on TiO<sub>2</sub> and ZnO suspensions. **Catal. Today**, v. 144, p.100-105, 2009.

PARDESHI, S.K.; PATIL, A.B. Solar photocatalytic degradation of resorcinol a model endocrine disrupter in water using zinc oxide. **J. Hazard. Mater.**, v. 163, p. 403-409, 2009.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introduction to Spectroscopy: a guide for students of organic chemistry**. 3<sup>a</sup> ed. New York: Thomson Learnin Inc., 2001.

PAZ, Y. Preferential photodegradation – why and how? **C. R. Chim.**, v. 9, n. 5-6, p. 774-787, 2006.

PEI, C. C.; LEUNG, W. W-F. Enhanced photocatalytic activity of electrospun TiO<sub>2</sub>/ZnO nanofibers with optimal anatase/rutile ratio. **Catal. Commun.**, n. 37, p. 100-104, 2013.

PEI, L. et al. Mg-doped Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> nanorods coated with a conformal CoOOH layer for water oxidation: bulk and surface dual modification of photoanodes. **J. Mater. Chem. A**, n. 5, p. 20439-20447, 2017.

PERA-TITUS, M. et al. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 47, n. 4, p. 219-256, 2004.

PÉREZ-GONZÁLEZ, M. et al. Optical, structural, and morphological properties of photocatalytic TiO<sub>2</sub>-ZnO thin films synthesized by the sol-gel process. **Thin Solid Films**, n. 594, p. 304–309, 2015.

PÉREZ-LARIOS, A. et al. Improved hydrogen production from water splitting using TiO<sub>2</sub>-ZnO mixed oxides photocatalysts. **Fuel**, n. 100, p.139–143, 2012.

PERISA, M. et al. Photodegradation of sulfonamides and their N<sup>4</sup>-acetylated metabolites in water by simulated sunlight irradiation: kinetics and identification of photoproducts. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, v.20, p.8934–8946, 2013.

PHILIP, J. M.; ARAVIND, U. K.; ARAVINDAKUMAR, C. T. Emerging contaminants in Indian Environmental Matrices – a review. **Chemosphere**, v. 190, p. 306-326, 2018.

- PINO, M. R. et al. phytotoxicity of 15 common pharmaceuticals on the germination of *Lactuca sativa* and photosynthesis of *Chlamydomonas reinhardtii*. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, v. 23, p. 22530-22541, 2016.
- POZZO, R. L.; BALTANÁS, M. A.; CASSANO, A. E. Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: state of the art. **Catal. Today**, v. 39, p. 219-231, 1997.
- PRASANANALAKSHMI, P.; SHANMUGAM, N. Fabrication of TiO<sub>2</sub>/ZnO nanocomposites for solar energy driven photocatalysis. **Mat. Sci. Sem. Procs.**, v. 61, p. 114-124, 2017.
- PUCHER, P. et al. Nano-TiO<sub>2</sub> sols immobilized on porous silica as new efficient photocatalyst. **Appl. Catal. A**, 332, p. 297-303, 2007.
- QAMAR, M. T. et al. Synthesis, Characterization, and Sunlight Mediated Photocatalytic Activity of CuO Coated ZnO for the removal of nitrophenols. **ACS Appl. Mater. Interf.**, v. 7, n. 16, p. 8757–8769, 2015.
- QUADRA, G. R. et al. Do pharmaceuticals reach and affect the aquatic ecosystems in Brazil? A critical review of current studies in a developing country. **Environ. Sci. Pollut. Res. Int.**, v. 24, n. 2, p. 1200-1218, 2016.
- RADKE, M. et al. Fate of the Antibiotic Sulfamethoxazole and Its Two Major Human Metabolites in a Water Sediment Test. **Environ. Sci. Technol.**, v. 43, n.9, p. 3135–3141, 2009.
- RAJESHWAR, K. **Fundamentals of semiconductor electrochemistry and photoelectrochemistry**. Encyclopedia of electrochemistry. In: Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry. 1 ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. vol. 6. pp. 1–57.
- RAMÍREZ-ORTEGA, D. et al. Semiconducting properties of ZnO/TiO<sub>2</sub> composites by electrochemical measurements and their relationship with photocatalytic activity. **Electrochim. Acta**, v. 140, p. 541-549, 2014.
- RELAÇÃO NACIONAL DE MEDICAMENTOS ESSENCIAIS (RENAME)**. Disponível em: <<http://w.w.w.anvisa.gov.br/medicamentos/essencial.htm>>. Acesso em janeiro de 2018.
- REUTERGÅRDH, L. B., IANGPHASUK, M. Photocatalytic decolourization of reactive azo dye: a comparison between TiO<sub>2</sub> and CdS photocatalysis. **Chemosphere**, v. 35, n. 3, p. 585-596, 1997.
- REZENDE, S. M. **Materiais e dispositivos eletrônicos**. 2 ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.
- RIAZIAN, M.; MONTAZERI, N.; BIAZAR, E. Nano Structural Properties of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. **Oriental Journal of Chemistry**, v. 27, n. 3, p. 903–910, 2011.
- RIVERA-UTRILLA, J. et al. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal. **Chemosphere**, v. 93, p. 1268-1287, 2013.
- RODRIGUES, M. M.. **Preparação e caracterização de fotocatalisadores imobilizados em vidro**. 2007. 150f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2007.

- RODRÍGUEZ-PÁEZ, J. E. et al. Controlled precipitation methods: formation mechanism of ZnO nanoparticles. **J. Euro. Cer. Soc.**, v. 21, 2001.
- ROOS, A. A. Degradação fotocatalítica do princípio ativo sulfametoxazol utilizando como catalisadores o compósito de acetato de celulose/TiO<sub>2</sub> e zinco recoberto com ZnO. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2013.
- ROTHENBERGER, G. et al. Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles. **J. American Chem. Soc.**, v. 107, p. 8054-8059, 1985.
- RUSSEL, J.B.; **Química Geral**. 2ªed. Makron Books: São Paulo, 1994.
- RUSSO, V. et al. Multi-wavelength Raman scattering of nanostructured Al-doped zinc oxide. **J. Appl. Phys.**, v. 115, n. 7, 2014.
- SANTOS, L. H. M. L. M. et al. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. **J. Hazard. Mater.**, v. 175, p. 45-95, 2010.
- SARKAR, S. et al. Involvement of process parameters and various modes of application of TiO<sub>2</sub> nanoparticules in heterogeneous photocatalysis of pharmaceutical wastes – a short review. **RSC**, v. 4, p. 57250-57266, 2014a.
- SARKAR, A. et al. TiO<sub>2</sub>/ZnO core/shell nano-heterostructure arrays as photo-electrodes with enhanced visible light photoelectrochemical performance. **RSC Adv**, v. 4, p. 55629–55634, 2014b.
- SCHMAL, M. **Catálise heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia, 2011. 357 p.
- SCHMIT-MENDE, L.; MACMANUS-DRISCOLL, J. L. ZnO – nanostructures, defects and devices. **Mater. Today**, v. 10, n. 5, p. 40-48, 2007.
- SEGURA, P. A. et al. Global occurrence of anti-infectives in contaminated surface waters: Impact of income inequality between countries. **Environ. Int.**, v. 80, p. 85-97, 2015.
- SEKIYA, T. et al. Raman spectroscopy and phase transition of anatase TiO<sub>2</sub> under high pressure. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 62, n. 4, p. 717–721, 2001.
- SEN, S. et al. Investigation on sol–gel synthesized Ag-doped TiO<sub>2</sub> cermet thin films. **Thin Solid Films**, n. 474, p. 245-249, 2005.
- SEKER et al. Surface chemistry of phototypical bulk II-VI and III-V semiconductors and implications for chemical sensing. **Chem. Rev.**, v. 100, n.7, p. 2505-2536, 2000.
- SERP, P.; MACHADO, B. **Nanostructured Carbon Materials for Catalysis**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2015. p. 413.
- SETHI, D.; SAKTHIVEL, R. ZnO/TiO<sub>2</sub> composites for photocatalytic inactivation of Escherichia coli. **J. Photochem. Photobiol. B: Biol.**, v. 168, p. 117–123, 2017.
- SHAHAM-WALDMANN, N.; PAZ, Y. Away from TiO<sub>2</sub>: a critical minireview on the developing of new photocatalysts for degradation of contaminantes in water. **Mater. Sci. Semicond. Process.**, (in press).
- SHARMA, V K. Oxidative transformations of environmental pharmaceuticals by Cl<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, and Fe (VI): kinetics assessment. **Chemosphere**, v. 73, p. 1379–1386, 2008.
- SHEN, C. et al. Facile synthesis and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles supported on porous glass beads. **Chem. Eng. J.**, v. 209, p. 478–485, 2012.

- SHIN, C. M. et al. The effect of pH on ZnO hydrothermal growth on PES flexible substrates. **Phys. E.: Low-dimen. Sys. Nanostruct.**, v. 43, p. 54-57, 2010.
- SHINDE, S. S.; BHOSALE, K. Y.; RAJPURE, K. Y. Photocatalytic degradation of toluene using sprayed N-doped ZnO thin films in aqueous suspension. **J. Photochem. Photobiol. B: Biol.**, v. 113, p. 70-77, 2012.
- SILVA, C. P.; OTERO, M.; ESTEVES, V. Process for the elimination of estrogenic steroid hormones from water: a review. **Environ. Pollut.**, v. 165, p. 38-58, 2012.
- SILVA, C. G.; COLLINS, C. H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Quím. Nova**, v. 34, n. 4, p. 665-676, 2011.
- SILVA, S. S.; MAGALHÃES, F.; SANSIVIERO, M. T. C. Nanocompositos semicondutores ZnO/TiO<sub>2</sub>. Testes fotocatalíticos. **Quím. Nova**, v. 33, n. 1, p. 85-89, 2010.
- SKOOG, D. A.; HOLLER F. J.; CROUNCH S. R. **Princípios de análise instrumental**, Porto Alegre: Bookman, 2009.
- SLUSARSKI-SANTANA, V. **Desempenho de semicondutores na degradação fotocatalítica do fenol e da vinhaça sob radiação vis, uv e solar**. 2006. 195 pf. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, 2006.
- SOARES, G. B. et al. Facile synthesis of N-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles by a modified polymeric precursor method and its photocatalytic properties. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 106, p. 287-294, 2011.
- SONAWANE, R. S.; HEGDE, S. G.; DONGARE, M. K. Preparation of titanium (IV) oxide thin film photocatalyst by sol-gel dip coating. **Mater. Chem. Phys.**, v. 9451, p. 1-7, 2002.
- SONG, M. Y.; STARK, J. D.; BROWN, J. J. Comparative toxicity of four insecticides, including imidacloprid and tebufenozide to four aquatic arthropods. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 16, p. 2494-2500, 1997.
- SOUZA, R. P. et al. Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>, ZnO and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> applied to degradation of textile wastewater. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, n. 329, p. 9-17, 2016.
- SRINIVASAN, P.; SARMAH, A. K.; MANLEY-HARRIS, M. Co-contaminants and factors affecting the sorption behavior of two sulfonamides in pasture soils. **Environ. Pollut.**, v. 180, p. 165-172, 2013.
- STACKELBERG, P.E. et al. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water treatment plant. **Sci. Total Environ.**, v. 329, n. 1-3, p. 99-113, 2004.
- STROPPIA, D. G. et al. Obtenção de filmes finos de TiO<sub>2</sub> nanoestruturado pelo método dos precursores poliméricos. **Quím. Nova**, v. 31, n. 7, p. 1706-1709, 2008.
- SWART, J. W. **Semicondutores: Fundamentos, técnicas e aplicações**. CAMPINAS: Editora da UNICAMP, 2008.
- SZE, S. M. **Physics of Semiconductor Devices**. 2<sup>a</sup> ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.

TAMTAM, F. et al. Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions. **Sci. Tot. Environ.**, v.393, p.84-95, 2008.

TAN, M. X. et al. Principles and applications of semiconductor photoelectrochemistry. **Progress Inorg. Chem.**, v. 41, p. 21-144, 1994.

TARIQ, M. A. et al. Heterogeneous photocatalytic degradation of an anthraquinone and a triphenylmethane dye derivative in aqueous suspensions of semiconductor. **Dyes Pigm.**, v. 76, p.1-8, 2006.

TEIJON, G. et al. Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain). **Sci. Total Environ.**, v.408, p. 3584–3595, 2010.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos**. Laboratório de Química Ambiental – LQA. Caderno temático, v. 3. UNICAMP: Campinas, 2004.

TERNES, T. A.; JOSS, A.; SIEGRIST, H. Scrutinizing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment. **Environ. Sci. Technol.**, v. 20, p. 393-399, 2004.

TERNES, T. A. et al. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants-I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. **Sci. Total Environ.**, v. 225, p. 81-90, 1999.

TIAN, F. et al. Raman spectroscopy: A new approach to measure the percentage of anatase TiO<sub>2</sub> exposed (001) facets. **J. Phys. Chem. C**, v. 116, n. 13, p. 7515–7519, 2012.

TOPKAYA, E. et al. Pure ZnO and composite ZnO/TiO<sub>2</sub> catalyst plate: a comparative study for the degradation of azo dye, pesticide and antibiotic in aqueous solutions. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 430, p. 6-11, 2014.

TORBAJAS, M.; BELVER, C.; RODRIGUEZ, J. J. Degradation of emerging pollutants in water under solar irradiation using novel TiO<sub>2</sub>-ZnO/clay nanoarchitectures. **Chem. Eng. J.**, v. 309, p.596–606, 2017.

TSIOURVAS, D. et al. Covalent attachment of a bioactive hyperbranched polymeric layer to titanium surface for the biomimetic growth of calcium phosphates. **J. Mater. Sci.: Mater. Med.**, v. 22, n. 1, p. 85–96, 2011.

UEDA, J. et al. Impacto ambiental do descarte de fármacos e estudo da conscientização da população a respeito do problema. **Ver. Ciênc. Amb. On-line**, v. 5, n. 1, p. 1-6, 2009.

UMRAO, S. et al. A possible mechanism for the emergence of an additional band gap due to a Ti–O–C bond in the TiO<sub>2</sub>–graphene hybrid system for enhanced photodegradation of methylene blue under visible light. **RSC Adv.**, v. 4, p. 59890–59901, 2014.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Short-term Methods for estimating the Chronic Toxicity of Effluents and Receiving Waters to Freshwater Organisms**. Fourth Edition, 2002.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Ecological Effects Test Guidelines OPPTS 850.4200 – Seed germination / Root Elongation Toxicity Test**. P.a. T. S. Prevention. Washington D.C., USEPA: 6, 1996.



UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Protocols for short term toxicity screening of hazardous waste 600/3-88/029**. P.a. T. S. Prevention. Washington D.C., USEPA: 1988.

VAEZI, M. R Two-step solochemical synthesis of ZnO/TiO<sub>2</sub> nano-composite materials. **J. Mater. Process. Technol.**, v. 205, p. 332–337, 2008.

VAEZI, M.R.; SADRNEZHAAD, S.K. Nanopowder synthesis of zinc oxide via solochemical processing. **Mater. Design**, v. 28, p. 515-519, 2007.

VAIANO, V. et al. Nanostructured N-doped TiO<sub>2</sub> coated on glass spheres for the photocatalytic removal of organic dyes under UV or visible light irradiation. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 170-171, p. 153–161, 2015.

VAN DEN BOGAARD, A. E.; STOBBERINGH, E. E. Epidemiology of resistance to antibiotics. Link between animals and humans. **Int. J. Antimicrob. Agents**, Amsterdam, v. 14, n. 4, p. 327-335, 2000.

VAN VLACK, L. H. **Princípios de ciências dos materiais**. Editora Edgar Blücher LTDA, São Paulo, p. 427, 1970.

VANDERSEN, A. et al. Urinary recovery and kinetics of sulfamethoxazole and its metabolites in HIV-seropositive patients and healthyvolunteers after a single oral dose of sulfamethoxazole. **Br. J. Clin. Pharmacol.**, v. 39, n. 6, p. 621–625, 1995.

VOGNA, D. et al. Kinetic and chemical assessment of the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment of antiepileptic drug carbamazepine. **Chemosphere**, v. 54, p. 497-505, 2004.

VULLIET, E.; CREN-OLIVÉ, C. Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwater intended to human consumption. **Environ. Pollut.**, v. 159, p. 2929-2934, 2011.

WAHAB, R. et al. Photocatalytic activity of zinc oxide micro-flowers synthesized via solution method. **Chem. Eng. J.**, v. 168, p. 359-366, 2011.

WAHAB, R. et al. Low temperature solution synthesis and characterization of ZnO nano-flowers. **Mater. Res. Bull.**, v. 42, p. 1640–1648, 2007.

WANG, Y. et al. Visible light driven type II heterostructures and their enhanced photocatalysis properties: a review. **Nanoscale**, v. 5, p. 8326-8339, 2013.

WANG, A.; LI, Y-Y.; ESTRADA, A. L. Mineralization of antibiotic sulfamethoxazole by photoelectron-Fenton treatment using activated carbon fiber cathode und under UVA irradiation. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 102, p. 378-386, 2011.

WEI, T. Y.; WAN, C. C. Heterogeneous photocatalytic oxidation of phenol with titanium dioxide powders. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 30, n.6, p.1293-1300, 1991.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Pharmaceuticals in drinking-water**, 2012. Disponível em: <[http://www.who.int/about/licensing/copyright\\_form/en/index.html](http://www.who.int/about/licensing/copyright_form/en/index.html)>. Acessado em jul. 2015.

XEKOUKOULOTAKIS, N. et al. Kinetics of UV-A/TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation and mineralization of the antibiotic sulfamethoxazole in aqueous matrices. **Catal. Today**, v. 161, p.163-168, 2011.

XU, M. et al. Photocatalytic Activity of Bulk TiO<sub>2</sub> Anatase and Rutile Single Crystals Using Infrared Absorption Spectroscopy. **Phys. Rev.Lett.**, v. 106, n. 13, p. 138302, 2011.

XU, J. et al. Effect of silver ions on the structure of ZnO and photocatalytic performance of Ag/ZnO composites. **Appl. Surf. Sci.**, v. 255, p. 1996-1999, 2008.

YAP, P-S. et al. Bimodal N-doped P25-TiO<sub>2</sub>/AC composite: Preparation, characterization, physical stability, and synergistic adsorptive-solar photocatalytic removal of sulfamethazine. **Appl. Catal. A: Gen.**, v. 427-228, p.125-136, 2012.

YASSITEPE, E. et al. Photocatalytic efficiency of ZnO plates in degradation of azo dye solutions. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, n. 198, p. 1-6, 2008.

YAZAWA, T. et al. Photocatalytic activity of transparent porous glass supported TiO<sub>2</sub>. **Ceram. Int.**, v. 35, p. 3321–3325, 2009.

YU, R. et al. Nanomaterials and nanostructures for efficient light absorption and photovoltaics. **Nano Energy**, v. 1, p. 57-72, 2012.

YUE, X. et al. A novel architecture of dandelion-like Mo<sub>2</sub>C/TiO<sub>2</sub> heterojunction photocatalysts towards high-performance photocatalytic hydrogen production from water splitting. **J. Mater. Chem.**, n. 5, p.10591-10598, 2017.

ZABAN, A.; GREENSHTEIN, M.; BISQUERT, J. Determination of the electron lifetime in nanocrystalline dye solar cells by open-circuit voltage decay measurements. **Chem. Phys. Phys. Chem.**, n. 4, p. 859-864, 2003.

ZALFANI, M. et al. ZnO quantum dots decorated 3DOM TiO<sub>2</sub> nanocomposites: Symbioseof quantum size effects and photonic structure for highly enhanced photocatalytic degradation of organic pollutants. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 199, p.187–198, 2016.

ZHA, R.; NADIMICHERLA, R.; GUO, X. Ultraviolet photocatalytic degradation of methyl orange by nanostructured TiO<sub>2</sub>/ZnO heterojunctions. **J. Mater. Chem. A.**, n. 3, p. 6565–6574, 2015.

ZHA, Y. **The rational preparation of niobia supported and photomoted platinum catalysts**. Tese de doutorado, University of Illinois-Chicago, 2007.

ZHANG, Y. B. et al. Exogenous cofactors for the improvements of sulfamethoxazole (SMX) bioremoval and biotransformation by *Alcaligenes faecalis*. **Sci. Total Environ.**, v. 565, p. 547–556, 2016.

ZHANG, J.; NOSAKA, Y. Mechanism of the radical OH generation in photocatalysis with TiO<sub>2</sub> of different Crystalline types. **J. Phys. Chem**, v. 118, p. 10824-10832, 2014.

ZHANG, X. X.; ZHANG, T.; FANG, H. H. P. Antibiotic resistance genes in water environment. **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, v. 82, p. 397-414, 2009.

ZHANG, L.; HUANG, H. Structure transformation of ZnO nanostructures. **Appl. Phys. Lett.**, v. 90, n. 2, p. 1-3, 2007.

ZHANG, W. F. et al. Raman scattering study on anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 33, n. 8, p. 912–916, 2000.

ZHAO, C. et al. Role of pH on photolytic and photocatalytic degradation of antibiotic oxytetracycline in aqueous solution under visible/solar light: kinetics and mechanism studies. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 134-135, p. 83-92, 2013.

ZIMAN, J. M. **Principles of the Theory of Solids**. 2 ed. Cambridge University Press, 1972.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F.; Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>. **Quím. Nova**, v. 21, n.3, p. 319-125, 1998.

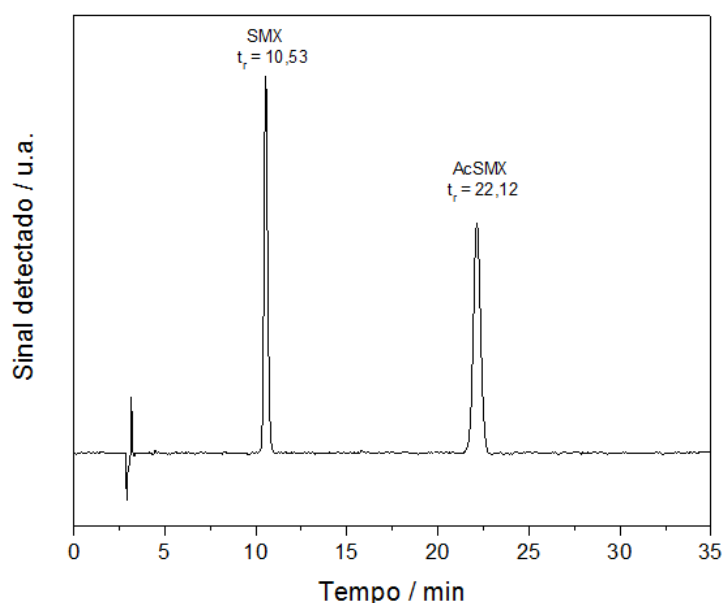
ZOOLFAKAR, A. S. et al. Enhancing the current density of electrodeposited ZnO–Cu<sub>2</sub>O solar cells by engineering their heterointerfaces. **J. Mater. Chem.**, n. 22, p.21767-21775, 2012.

ZUCCATO, E. et al. Source, occurrence and fate of antibiotics in the Italian aquatic environment. **J. Hazard. Mater.**, v.179, p.1042-1048, 2010.

ZUCCATO, E. et al. Pharmaceuticals in the environment in Italy: Causes, occurrence, effects and control. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, v. 13, n. 1, p. 15-21, 2006.

## APÊNDICE 1 – Análise cromatográfica

A Figura 60 apresenta o cromatograma obtido para a solução de SMX e AcSMX a  $6 \text{ mg.L}^{-1}$ , onde se pode observar o tempo de retenção de cada composto. Os tempos de retenção foram de aproximadamente 10,5 min e 22 min para o SMX e AcSMX, respectivamente.



**Figura 60 – Cromatograma dos compostos: sulfametoxazol (SMX) e  $N^4$ -acetilsulfametoxazol (AcSMX).**

Para a construção da curva analítica no cromatógrafo foram feitas soluções nas concentrações de 1,00, 2,00, 4,00, 6,00, 8,00, 10,00 e 12,00  $\text{mg.L}^{-1}$  de cada composto. A partir das áreas obtidas foram ajustadas as equações para o cálculo da concentração de cada composto nas amostras de efluente sintético. A curva padrão obtida para o SMX pode ser vista na Figura 61 e para o AcSMX na Figura 62 a seguir.

Desta forma, a Tabela 11 apresenta as equações obtidas para a concentração de cada composto a partir das curvas padrão.

**Tabela 11 – Equações do ajuste linear da curva analítica obtida por cromatografia.**

Composto	Concentração ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$R^2$
Sulfametoxazol	$C = \frac{(\text{área} - 0,0093)}{0,9963}$	0,99786
$N^4$ -acetilsulfametoxazol	$C = \frac{(\text{área} - 0,078)}{0,9908}$	0,99982

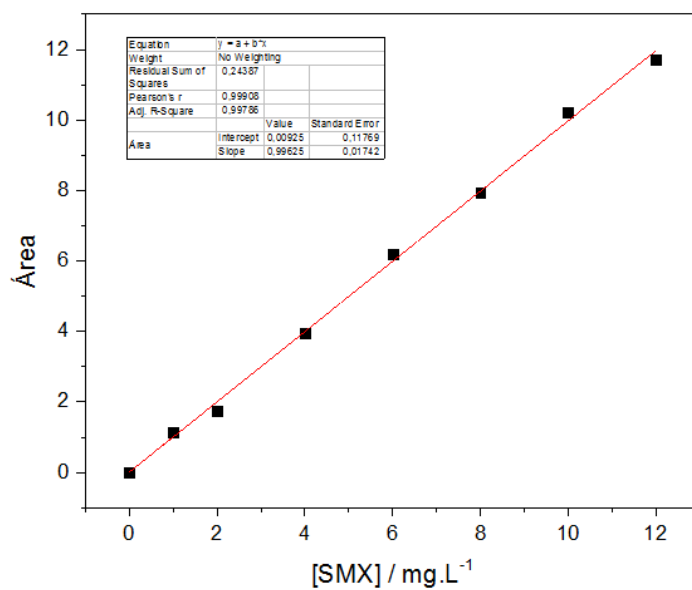


Figura 61 – Curva analítica para o padrão de sulfametoxazol (SMX).

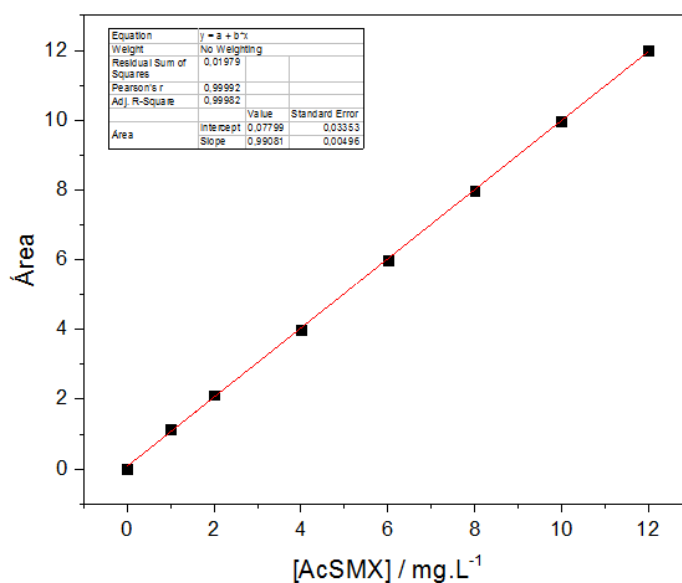


Figura 62 – Curva analítica para o padrão de N<sup>4</sup>-acetilsulfametoxazol (AcSMX).

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para o equipamento CLAE-UV, nas condições estudadas, foram de  $0,4 \text{ mg L}^{-1}$  e  $0,9 \text{ mg.L}^{-1}$ , para o SMX e  $0,8 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$  para o AcSMX.