

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

**JÉSSICA BASSETTO CARRA**

**MARCIÉLI FABRIS**

**DEGRADAÇÃO DO FÁRMACO CIPROFLOXACINO POR  
FOTOCATÁLISE UTILIZANDO FILMES DE  $\text{TiO}_2$  SINTETIZADOS  
ELETROQUIMICAMENTE**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**PATO BRANCO  
2016**

JÉSSICA BASSETTO CARRA

MARCIÉLI FABRIS

**DEGRADAÇÃO DO FÁRMACO CIPROFLOXACINO POR  
FOTOCATÁLISE UTILIZANDO FILMES DE TiO<sub>2</sub> SINTETIZADOS  
ELETROQUIMICAMENTE**

Trabalho de Conclusão de Curso entregue como requisito parcial para a conclusão do Curso Bacharelado em Química – habilitação bacharelado da UTFPR – Campus Pato Branco.

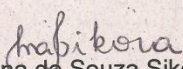
Professora Orientadora: Dra. Mariana de Souza Sikora.


Pato Branco, 2016

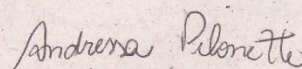
## TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **Degradação do fármaco ciprofloxacino por fotocatalise utilizando filmes de TiO<sub>2</sub> sintetizados eletroquimicamente**, foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° 2.2.2016-B de 2016.

Fizeram parte da banca os professores.

  
Mariana de Souza Sikora

  
Rubiane Ganascin Marques

  
Andressa Pilonetto

## **AGRADECIMENTOS**

Agradecemos primeiramente a Deus por essa oportunidade, pela realização com êxito deste trabalho, bem como os quatro anos de graduação.

Aos nossos pais, José Augusto Carra e Solange Maria Bassetto Carra, Juvenildo Fabris e Neiva T. Camiloti Fabris, a nossos irmãos e a todos os familiares que nos acompanharam e apoiaram de inúmeras formas nesta etapa importante de nossa formação.

Às nossas amigas, Gabrielle Cristina Calegari, Giulia Caroline de Cristo Borges e Larissa Luz Ferreira, por todos esses anos de companheirismo, incentivo e carinho.

À Amanda Santos de Lima, pelo grande auxílio nesta etapa, compartilhando seu conhecimento conosco e esclarecendo muitas de nossas dúvidas.

Aos nossos professores por terem nos instruído no decorrer do curso, especialmente a professora Dra. Mariana de Souza Sikora, que nos orientou nesta etapa da graduação e a professora Dra. Larissa Macedo dos Santos Tonial por compartilhar inúmeras vezes seu conhecimento conosco e nos proporcionar a participação em atividades extracurriculares, as quais foram de grande importância para nossa formação.

Agradecemos também, de maneira especial, a Central de Análises da UTFPR, campus Pato Branco, pelo fornecimento do espaço e dos equipamentos utilizados para concluir esta etapa, assim como em outras oportunidades ao longo do curso.

Por fim, agradecemos a todos que de alguma forma contribuíram para nossa graduação.

## RESUMO

CARRA, Jéssica B.; FABRIS, Marciéli. Degradação do fármaco Ciprofloxacino por fotocatalise utilizando filmes de  $\text{TiO}_2$  sintetizados eletroquimicamente. 2016. 39 f. Trabalho de Conclusão de Curso – curso de Bacharelado em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2016.

Dentre os inúmeros resíduos que são gerados no mundo e que não são eliminados pelos métodos tradicionais utilizados nas estações de tratamento de água e esgoto, encontram-se os antimicrobianos. Um dos problemas de não degradar estas substâncias é que estas podem favorecer o surgimento de bactérias resistentes e, conseqüentemente, promover uma crise de saúde pública. Portanto, o objetivo do presente trabalho foi promover a degradação do antimicrobiano Ciprofloxacino utilizando a fotocatalise heterogênea, pelo uso de filmes de  $\text{TiO}_2$ . O emprego dos filmes foi dividido em duas etapas. Primeiramente, foi analisada a fotoatividade dos filmes neoformados (sem tratamento térmico) e posteriormente analisou-se a atividade fotocatalítica dos filmes após o tratamento térmico. O tratamento térmico dos filmes teve como objetivo promover o aumento da cristalinidade das amostras. Os resultados obtidos após tratamento térmico, analisados por DRX, foram submetidos à PCA e HCA, utilizando o software Pirouette versão 4.0 (Infometrix, Seattle, Washington, USA). Subseqüentemente, fez-se os estudos da fotocatalise heterogênea e da cinética da reação. Os resultados obtidos mostraram que: (1) o tratamento térmico, apesar de não ter intensificado substancialmente a fase cristalina, promoveu mudanças estruturais nos filmes; (2) a análise quimiométrica corroborou com os resultados de DRX, permitindo verificar que, do ponto de vista estatístico, os filmes são diferentes e podem ser classificados em função do tratamento térmico; (3) o tratamento não promoveu mudanças expressivas a ponto de melhorar a degradação fotocatalítica do fármaco; (4) os estudos referentes à eficiência e velocidade de reação, permitiram observar que o filme 5 foi o que apresentou melhor resultado para os parâmetros analisados.

**Palavras-chave:** Antimicrobiano; Filmes de  $\text{TiO}_2$ ; Fotocatalise; Tratamento térmico.

## ABSTRACT

CARRA, Jéssica B.; FABRIS, Marciéli. Ciprofloxacina drug degradation by photocatalysis using TiO<sub>2</sub> films synthesized electrochemically. 2016. 39 f. Trabalho de Conclusão de Curso – curso de Bacharelado em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2016.

Among the numerous residues that are generated in the world that are not eliminated by the traditional methods used in water and sewage treatment station, there are antimicrobials. One of the problems of not degrading these substances is that they can encourage the emergence of resistant bacteria and, consequently, promote a public health crisis. Therefore, the objective of the present work was to promote the degradation of the antimicrobial Ciprofloxacina using the heterogeneous photocatalysis by the use of TiO<sub>2</sub> films. The use of the films was divided in two stages, the photoactivity of the newly formed films (without heat treatment) was first analyzed and the photocatalytic activity of the films after the heat treatment was analyzed. The heat treatment of the films had the objective to promote the crystallinity increase of the samples. The results obtained after heat treatment, analyzed by DRX, were submitted to PCA and HCA, using software Pirouette version 4.0 (Infometrix, Seattle, Washington, USA). Subsequently, studies of heterogeneous photocatalysis and reaction kinetics. The results showed that: (1) the heat treatment, although it has not substantially intensified the crystalline phase, promoted structural changes in the films; (2) the chemometric analysis corroborates the results of DRX, allowing you to check that the films are different and can be classified according to the heat treatment; (3) the treatment did not cause significant changes as to improve the photocatalytic degradation of the drug; (4) the studies on the efficiency and speed of reaction, allowed to observe that the film 5 showed the best result for the analyzed parameters.

**Keywords:** Antimicrobial; Heat treatment; Photocatalysis; TiO<sub>2</sub> films.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Parede celular das bactérias (A) gram-positivas e (B) gram-negativas. ...	13
Figura 2 - Molécula de Ciprofloxacino. ....	14
Figura 3 – Possíveis rotas de fármacos no ambiente.....	15
Figura 4 – Representação esquemática de um semicondutor. ....	16
Figura 5 – Esquema da partícula de um semicondutor. ....	17
Figura 6 - Estruturas cristalinas do TiO <sub>2</sub> : (a) rutilo, (b) anatase e (c) brookita.....	18
Figura 7 - Cronopotenciogramas do sistema Ti/TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , obtidos nas condições estudadas.....	19
Figura 8 – Micrografias das amostras nas condições estudadas. ....	20
Figura 9 – Filme de TiO <sub>2</sub> sintetizado por SIKORA <sup>8</sup> . ....	23
Figura 10 - Fotorreator de bancada experimental. ....	23
Figura 11 - Difratoformas dos filmes F1 e F2 antes do tratamento térmico (AT) e após o tratamento térmico (DT).....	25
Figura 12 – Difratoformas dos filmes F3, F4, F5, F6, F7 e F8 antes do tratamento térmico (AT) e após o tratamento térmico (DT). ....	26
Figura 13 – (a) Gráfico de <i>scores</i> e (b) dendograma obtidos a partir dos difratogramas, onde (■) AT e (●) DT, referem-se aos filmes anteriormente e posteriormente ao tratamento térmico, respectivamente, e os filmes são nomeadas de F1, F2, F3, F4, F5, F6, F7 e F8, de acordo com as condições de síntese apresentadas na Tabela 1.....	28
Figura 14 – Gráfico de Pareto referente a taxa de formação dos filmes de TiO <sub>2</sub> . ....	29
Figura 15 – Espectro de absorção do Ciprofloxacino.....	29
Figura 16 – Resultados obtidos para a fotocatalise heterogênea empregando os filmes 1 à 4 respectivamente, antes e depois do tratamento térmico.....	30
Figura 17 – Resultados obtidos para a fotocatalise heterogênea empregando os filmes 5 à 8 respectivamente, antes e depois do tratamento térmico.....	31
Figura 18 – Gráfico da constante de velocidade k e eficiência do processo em função do tamanho de cristalito. ....	33
Figura 19 – Gráficos de velocidade e eficiência do processo após ao tratamento térmico.....	34

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Matriz de planejamento 2 <sup>3</sup> do mapeamento do sistema com ácido oxálico. .....	19
Tabela 2 – Tamanho do cristalito para os filmes posteriormente ao emprego do tratamento térmico. ....	27
Tabela 3 – Valores médios obtidos para k. ....	32
Tabela 4 – Valores do cálculo de eficiência obtidos a partir das curvas de fotocatálise. ....	33



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>10</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>12</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	12
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>13</b>
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	<b>22</b>
4.1 TRATAMENTO TÉRMICO .....	22
4.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX) .....	22
4.4 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA E CINÉTICA DA REAÇÃO .....	23
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>25</b>
5.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX) .....	25
5.2 QUIMIOMETRIA .....	27
5.3 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA .....	29
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>35</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>36</b>

## 1 INTRODUÇÃO

No contexto atual o mundo está preocupado com o meio ambiente, a poluição e as futuras gerações. Nunca mencionou-se tanto assuntos relacionados a preservação, sustentabilidade, reciclagem e reuso. No aprofundamento destes vastos assuntos encontra-se em pauta a questão da água e sua poluição oriunda de diversos processos, tanto industriais quanto domésticos.

Os principais poluentes presentes nos efluentes segundo Archela et al.<sup>1</sup> são as fezes humanas e animais, os sabões e detergentes, resto de alimentos, compostos orgânicos, principalmente fenólicos resultante de indústrias químicas, farmacêuticas e esgotos hospitalares, produtos petrolíferos e seus derivados.

Alguns processos de tratamento já vêm sendo aplicados nas indústrias, como é o caso da incineração e do tratamento biológico que são mais eficientes na destruição de compostos tóxicos, uma vez que promovem a oxidação e redução dos contaminantes<sup>2</sup>, e também os tratamentos como flotação, osmose reversa, destilação, decantação, diálise e tantos outros<sup>3</sup>. No entanto, estes últimos processos não são capazes de degradar ou eliminar os contaminantes, somente transferi-los para outra fase.

Um exemplo de resíduo que não é eliminado pelos métodos descritos acima são os fármacos, principalmente os antimicrobianos, considerados poluentes orgânicos emergentes<sup>4</sup>. O problema de não degradar estas substâncias é que estas podem favorecer o surgimento de bactérias resistentes, o que pode promover uma crise de saúde pública<sup>5,6</sup>.

Entre os novos procedimentos existentes para a descontaminação de poluentes encontram-se os processos oxidativos avançados (POAs)<sup>7</sup>. Destes processos pode-se destacar a fotocatalise heterogênea, um método no qual Sikora<sup>8</sup> descreve como sendo responsável pelo “[...] aumento da velocidade de uma reação por ação da luz ou energia radiante” através da utilização de filmes de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>). Esta metodologia tem sido usada para degradar muitos compostos como fármacos<sup>9,10,11,12</sup>, pesticidas e herbicidas<sup>13,14</sup>, corantes<sup>15,16,17</sup> e efluentes<sup>18,19</sup>.

Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo utilizar a fotocatalise heterogênea na degradação do antimicrobiano Ciprofloxacino, de nome comercial Besflox®, Cifloxatin®, Cifloxtron®, Cipro®, Ciproflonax®, Ciproflan®, Ciproflox®,

Ciprofloxil®, Floxocip®, Maxiflox®, Proflox®, Quinoflox®, Procin®, Bactoflox®, Ciprodine®, Quinoflox®, Cloridrato de Ciprofloxacina®, Biamotil®, Ciloxan®<sup>20,21</sup> e verificar a deterioração deste composto utilizando a espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-Vis).

## 2 OBJETIVOS

Visando os problemas ambientais causados por fármacos, propõem-se os objetivos descritos abaixo.

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Realizar o estudo da degradação fotocatalítica heterogênea do fármaco Ciprofloxacino utilizando filmes de  $\text{TiO}_2$ .

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar tratamento térmico nos filmes de  $\text{TiO}_2$ ;
- Empregar a técnica de difração de raios-X (DRX) na verificação do aumento de cristalinidade;
- Realizar a degradação fotocatalítica heterogênea do fármaco Ciprofloxacino;
- Estudar a cinética de degradação do fármaco.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

Os antibacterianos são compostos naturais ou sintéticos amplamente utilizados no combate a infecções bacterianas em seres humanos e na medicina veterinária<sup>22</sup>. Estas substâncias têm como característica agir na parede celular da bactéria, inibindo seu crescimento.

As bactérias podem ser classificadas quanto à complexidade de um mecanismo de proteção: a parede celular (Figura 1). As bactérias gram-negativas apresentam parede celular mais complexa, composta por uma fina camada de peptidoglicano, uma membrana externa e uma espessa camada de lipopolissacarídeos, o que as torna mais resistentes aos antimicrobianos. As outras bactérias, as gram-positivas, apresentam parede celular composta somente de uma espessa camada de peptidoglicano, não apresentando esse sistema “duplo” de proteção, sendo mais suscetíveis à ação destes medicamentos<sup>23</sup>.

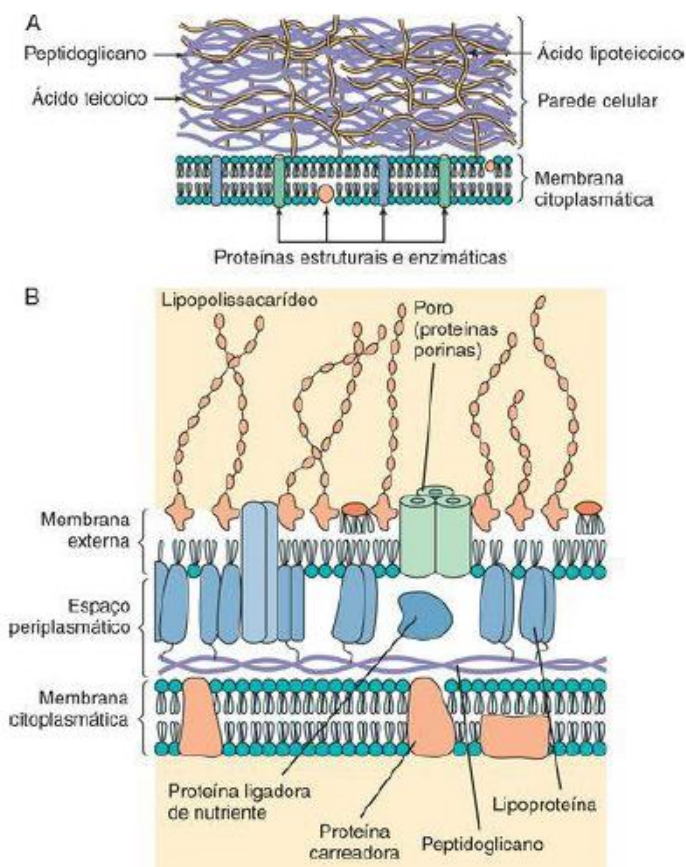
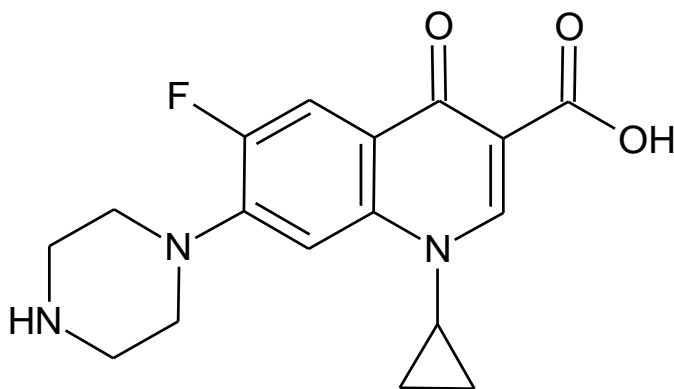


Figura 1 - Parede celular das bactérias (A) gram-positivas e (B) gram-negativas.

Fonte: MURRAY, ROSENTHAL, PFALLER<sup>23</sup>.

Um exemplo de antimicrobiano que inibe o crescimento de bactérias gram-positivas e gram-negativas é o Ciprofloxacino (Figura 2). Este composto é uma fluoroquinolona de massa molecular igual a  $331 \text{ g mol}^{-1}$ , utilizada no tratamento de patologias causadas por bactérias<sup>24</sup>.



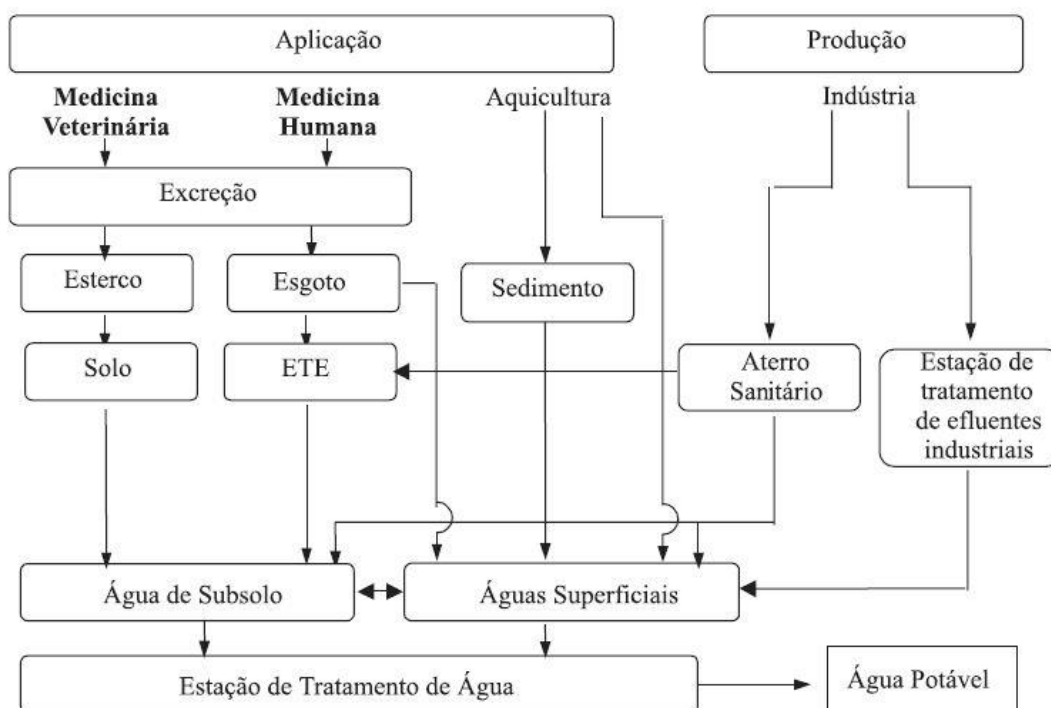
**Figura 2 - Molécula de Ciprofloxacino.**

Fonte: Adaptado de Souza et al.<sup>21</sup>.

O Ciprofloxacino, ácido 1-ciclopropil-6-fluoro-4-oxo-7-(piperazin-1-il)-1,4-dihidroquinolona-3-carboxílico segundo a nomenclatura da IUPAC, é de grande utilidade para a saúde mundial, sendo seu grupo, as fluoroquinolonas, destaque em prescrições médicas nos hospitais brasileiros<sup>25</sup> visto que é recomendado para diversos fins, entre eles destaca-se:

[...] casos de pneumonias causadas por *Klebsiella spp.*, *Enterobacter spp.*, *Proteus spp.*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Haemophilus spp.*, *Moraxella catarrhalis*, *Legionella spp.* e *Staphylococci*; ouvido médio (otite média) e seios paranasais (sinusite); olhos; rins e/ou trato urinário eferente; cavidade abdominal (por exemplo, infecções bacterianas do trato gastrointestinal ou do trato biliar e peritonite); pele e tecidos moles; ossos e articulações<sup>26</sup>.

Neste contexto, quando este fármaco é consumido, ele não é completamente metabolizado pelo nosso organismo, sendo liberado no meio ambiente através dos esgotos domésticos ou hospitalares. Outras possíveis rotas desta substância no ambiente são através dos resíduos industriais, que são gerados durante sua produção, e depois da aplicação desta substância, como por exemplo, na atividade de aquicultura (Figura 3).



**Figura 3 – Possíveis rotas de fármacos no ambiente.**

Fonte: BILA, DEZOTTI<sup>6</sup>.

Estes compostos que são descartados no ambiente tem como destino final os corpos aquáticos, e nem sempre o tratamento de água é eficiente na remoção destas substâncias, causando prejuízos à fauna local<sup>6</sup>. O Decreto-Lei n.º 306/2007, capítulo II, publicado no Diário da República de 27 de agosto de 2007, N.º 164<sup>27</sup>, apresenta os limites máximos de algumas substâncias nocivas ao homem e ao ambiente, dentre estas fluoretos, cloretos e nitratos, no entanto, este decreto não cita especificamente os limites de medicamentos. Não obstante a este fato, a disposição de antimicrobianos no ambiente resulta por tornar as bactérias presentes no meio mais resistentes à estas substâncias<sup>5</sup>.

Uma alternativa ao tratamento destes resíduos são os Processos Oxidativos Avançados (POAs), técnica esta que utiliza as reações do radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) na oxidação química de compostos. A fotocatalise heterogênea, o foto-Fenton e a ozonização são alguns dos exemplos de POAs aplicados atualmente<sup>22</sup>.

A fotocatalise heterogênea é um processo que utiliza luz ou energia radiante e um semicondutor, o fotocatalisador<sup>11</sup>, como o  $\text{TiO}_2$  que apresenta elevada fotoatividade e baixa toxicidade<sup>30</sup>.

Nogueira e Jardim<sup>2</sup> elucidam que “um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) sendo a região entre elas chamada de *bandgap*”. A Figura 4 ilustra de forma esquemática um semicondutor.

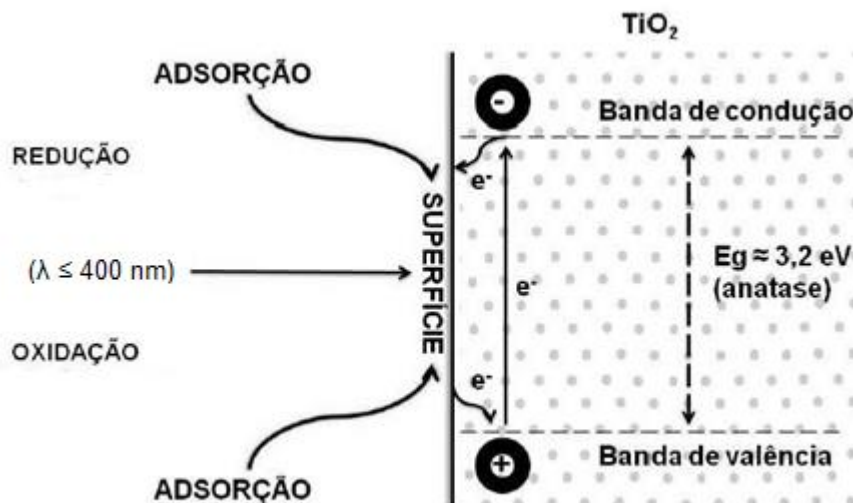


Figura 4 – Representação esquemática de um semicondutor.

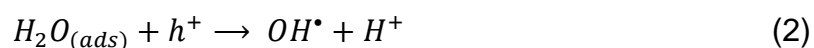
Fonte: Adaptado de CUNHA<sup>22</sup>.

Quando o semicondutor absorve energia superior à energia do *bandgap*, ocorre a transferência de um elétron da BV para a BC e há a formação do par elétron-lacuna<sup>31</sup> (equação 1).



Os elétrons que migram para a BC se comportando como agentes oxidantes, responsáveis, portanto, pela redução de cátions metálicos ou moléculas de água<sup>8</sup>.

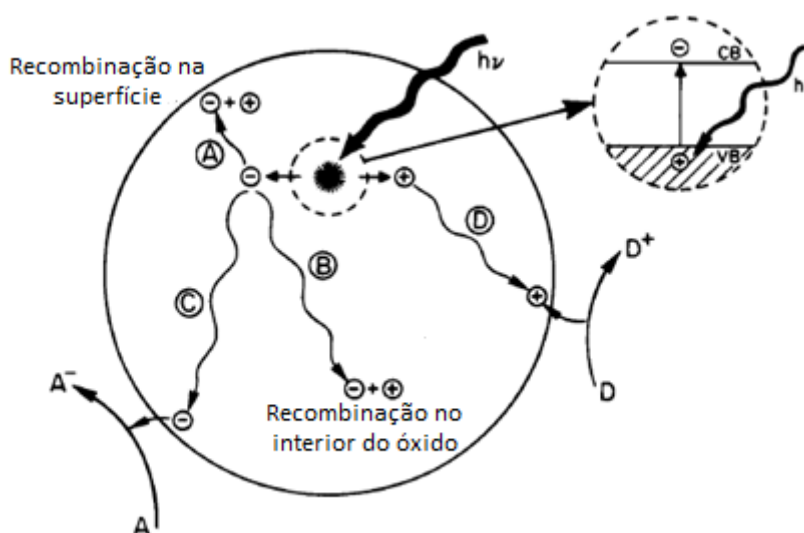
Todavia, as lacunas que são formadas apresentam potenciais positivos capazes de gerar radicais livres  $\cdot OH$ , os quais oxidam as moléculas orgânicas<sup>2</sup> (equações 2 e 3).





Ziulli e Jardim<sup>32</sup> afirmam que ocorrem processos competitivos quando o fotocatalisador é irradiado, entre os processos de recombinação par elétron-lacuna e os processos de oxirredução que ocorrem na superfície.

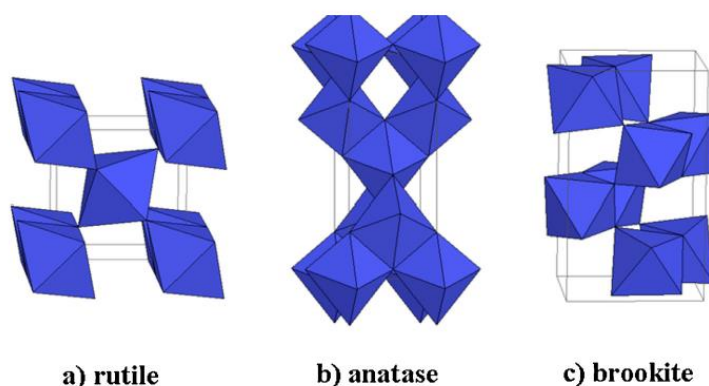
A Figura 5 demonstra os quatro possíveis caminhos para o elétron e para a lacuna quando o semiconductor absorve energia. O primeiro e o segundo caminhos (A e B, respectivamente) correspondem aos caminhos de recombinação entre o elétron e a lacuna, sendo que o A ocorre na superfície do filme, enquanto que o B ocorre no interior do óxido. Se os processos de recombinação prevalecerem sobre os processos de redução de moléculas por parte do elétron (caminho C) e de oxidação pela lacuna gerada (caminho D), a atividade fotocatalítica será inibida e a energia será dissipada na forma de energia térmica<sup>33</sup>.



**Figura 5 – Esquema da partícula de um semiconductor.**

Fonte: Adaptado de LINSEBIGLER, Amy L.; LU, Guangquan; YATES, John T<sup>33</sup>.

O  $\text{TiO}_2$  possui três formas cristalinas conhecidas: rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal) e brookita (ortorrômbica)<sup>34</sup>. A Figura 6 ilustra as estruturas cristalinas do  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 6 - Estruturas cristalinas do TiO<sub>2</sub>: (a) rutilo, (b) anatase e (c) brookita.**

**Fonte: REGONINI et al.<sup>35</sup>.**

As estruturas cristalinas determinam algumas propriedades e características do óxido como densidade, *bandgap* e índice de refração, sendo que a fase anatase caracteriza-se por possuir o maior valor de *bandgap* (~3,2 eV) em relação as outras fases cristalinas<sup>35</sup>.

Este valor corresponde à região do ultravioleta (UV) no espectro eletromagnético, portanto, quando os filmes de TiO<sub>2</sub> são irradiados por radiação UV, pelos processos descritos anteriormente, geram radicais livres que permitem que o óxido de titânio seja aplicado na degradação de compostos orgânicos, como os antimicrobianos<sup>8</sup>.

Portanto, para que os filmes possam ser aplicados em processos fotocatalíticos, o ideal é que este apresente a fase cristalina anatase, uma vez que esta é a responsável pela maior atividade fotocatalítica do dióxido de titânio<sup>8</sup>.

Os filmes que foram utilizados neste trabalho de conclusão foram sintetizados e caracterizados por Sikora<sup>8</sup>. Esta autora estudou o crescimento dos filmes por anodização galvanostática em meio de ácido oxálico (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nas condições mostradas na Tabela 1, variando-se densidade de corrente (j), temperatura e concentração do ácido.

Tabela 1 - Matriz de planejamento 2<sup>3</sup> do mapeamento do sistema com ácido oxálico.

Nº do experimento	j mA cm <sup>-2</sup>	Temperatura °C	Concentração mol L <sup>-1</sup>
F1	10	10	0,05
F2	20	10	0,05
F3	20	30	0,05
F4	10	30	0,05
F5	20	10	0,5
F6	10	10	0,5
F7	20	30	0,5
F8	10	30	0,5

Fonte: SIKORA<sup>8</sup>.

Sikora<sup>8</sup> elucidou que as curvas de anodização podem ser divididas em duas regiões. A primeira região descreve a formação do óxido, enquanto que a segunda caracteriza-se pelo favorecimento das reações de dissolução. Esta autora observou que os filmes crescidos em meio de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> não atingem o estágio estacionário porque a velocidade da reação de dissolução do óxido é maior que a de formação. A Figura 7 apresenta os cronopotenciogramas obtidos para todas as condições mostradas na Tabela 1.

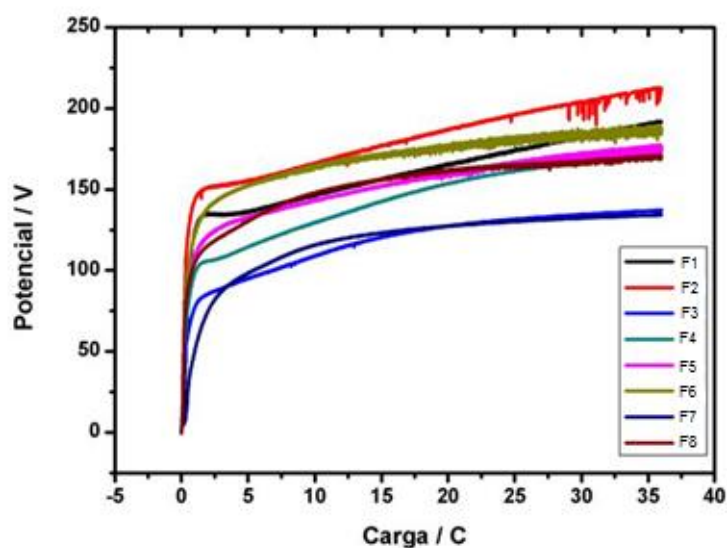
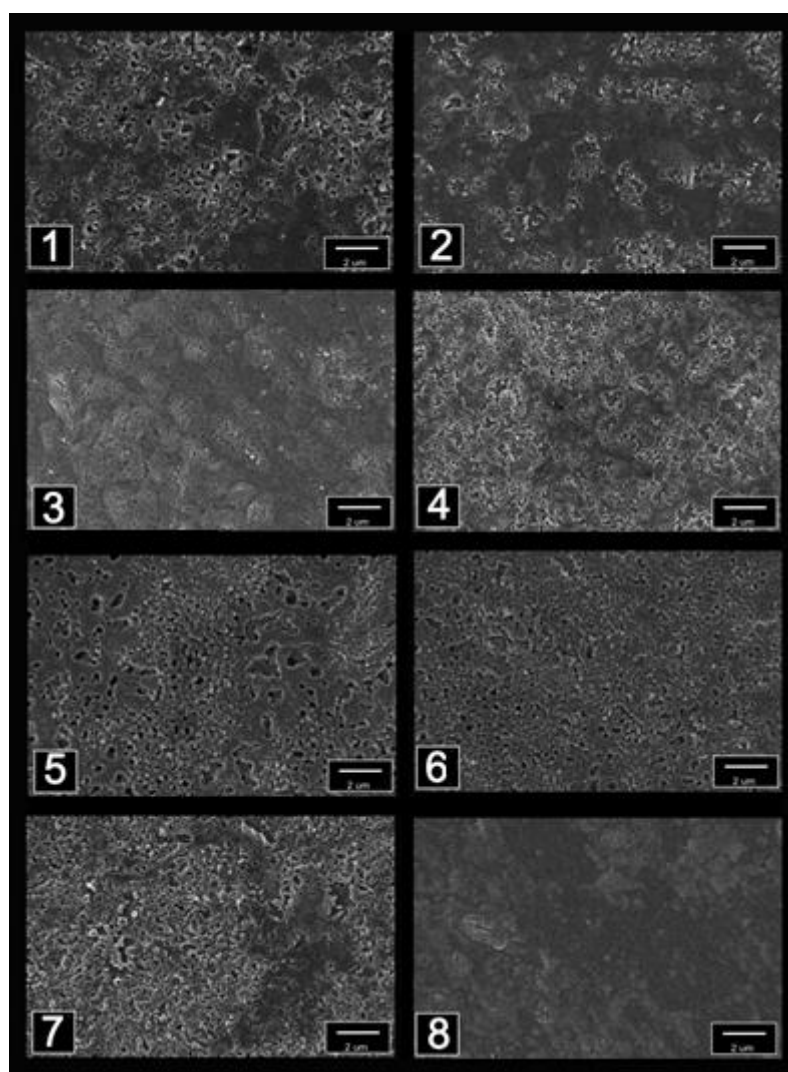


Figura 7 - Cronopotenciogramas do sistema Ti/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, obtidos nas condições estudadas.

Fonte: Adaptado de SIKORA<sup>8</sup>.

Como a velocidade de dissolução é maior que a de formação do óxido, os filmes obtidos nestas condições são pouco espessos e liberam pouca energia no evento de ruptura, conseqüentemente a fração cristalina destes filmes é menor.

O estudo morfológico dos filmes obtidos é importante, pois as reações de formação e dissolução ocorrem na interface filme/solução. A Figura 8 esboça as micrografias dos filmes obtidos.



**Figura 8 – Micrografias das amostras nas condições estudadas.**

Fonte: SIKORA<sup>8</sup>.

Nas micrografias mostradas na Figura 8 pode-se observar a presença de poros não-homogêneos em todas as condições, ou seja, os filmes sintetizados em meio de ácido oxálico não apresentam morfologia definida.

Deste modo, estudos relacionados a irregularidade da forma do objeto, como é o caso da dimensão fractal, tornam-se de grande valia para o estudo.

A dimensão fractal é utilizada quando o objeto em estudo não possui geometria euclidiana, ou seja, possui dimensão fracionária<sup>36</sup>. Este parâmetro representa, de acordo com Sikora<sup>8</sup> “o nível de ocupação do espaço pela forma e não o espaço em si onde a forma está inserida”. A mesma autora complementa que quanto maior a irregularidade da forma, maior é a dimensão fractal.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 TRATAMENTO TÉRMICO

O tratamento térmico foi realizado por meio da metodologia descrita por Li<sup>37</sup>, a 450 °C por 2 horas com uma taxa de aquecimento de 2 °C/min e resfriamento realizado no interior do forno (Jung, J200).

### 4.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

A cristalinidade da amostra foi verificada por difração de raio-X utilizando-se o difratômetro MiniFlex 600 (Rigaku), empregando radiação Cu K $\alpha$ , com tubos de raios X (600 W) sendo alimentado com voltagem de 40 kV e corrente elétrica de 15 mA, em ângulos de varredura entre 10 e 100°.

### 4.3 QUIMIOMETRIA

Os resultados obtidos mediante as análises de DRX foram tratados estatisticamente por meio da Análise de Componentes Principais (PCA, do inglês, *Principal Component Analysis*), e Análise de Agrupamentos por métodos Hierárquicos (HCA, do inglês, *Hierarchical Cluster Analysis*), utilizando o software Pirouette versão 4.0 (Infometrix, Seattle, Washington, USA). Os dados foram centrados na média e o pré-processamento aplicado foi a primeira derivada.

#### 4.4 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA E CINÉTICA DA REAÇÃO

Primeiramente, cada filme com área superficial de  $52,4 \text{ mm}^2$  (Figura 9), foi inserido na solução de Ciprofloxacino  $25 \text{ mg L}^{-1}$  (180 mL) à temperatura ambiente. Esta solução foi acidificada com ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) de pureza analítica, obtendo-se um pH de 2,12.



**Figura 9 – Filme de  $\text{TiO}_2$  sintetizado por SIKORA<sup>8</sup>.**

O fotorreator de bancada (Figura 10), encamisado, com sistema de refrigeração com circulação de água, agitação mecânica e capacidade de 200 mL foi utilizado no processo em sistema não-contínuo (batelada).



**Figura 10 - Fotorreator de bancada experimental.**

Na sequência, o sistema foi agitado mecanicamente no escuro durante 30 minutos para atingir o equilíbrio de adsorção-dessorção entre o fotocatalisador e o Ciprofloxacino.

Decorrido este tempo, iniciou-se as análises de fotocatalise, utilizando-se radiação UV. A assistência com radiação foi realizada com o emprego de uma lâmpada Atman® UV-5 W (110 V/60 Hz) em um período de três horas.

Periodicamente, a cada 30 minutos e ao longo da reação, foram recolhidas alíquotas da solução com o intuito de verificar a degradação do Ciprofloxacino, assim como a cinética da reação, com o auxílio de um espectrofotômetro de UV-Vis (Thermo Scientific, Evolution 60S), realizando-se uma varredura de 235 a 410 nm, considerando absorbância máxima no comprimento de onda de 277 nm<sup>38,8</sup>. Esta análise foi realizada igualmente para todos os filmes e em duplicata.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

Com o intuito de avaliar a cristalinidade dos filmes, empregou-se a técnica de DRX nos filmes antes e após à realização do tratamento térmico (Figuras 11 e 12). Os filmes foram nomeados como F1, F2, F3, F4, F5, F6, F7 e F8, respectivamente, acrescido das iniciais AT para as amostras analisadas antes do tratamento térmico, e DT para os filmes calcinados.

Os picos de anatase são normalmente encontrados em  $2\theta$  igual a  $25,2$  e  $48^{\circ}$ <sup>35</sup>. Neste trabalho foi possível observar que, antes do tratamento térmico, o pico da fase anatase (destacada nas Figuras 11 e 12 com A) encontra-se presente somente em alguns filmes, F2, F5, F6 e F7. Após o emprego do tratamento térmico, por sua vez, este pico faz-se presente em todos os filmes, porém não de forma substancial. Alguns picos como os presentes nos filmes F5 e F6, são mais intensos e visíveis após a calcinação que outros, no entanto, mesmo assim, pouco intensos.

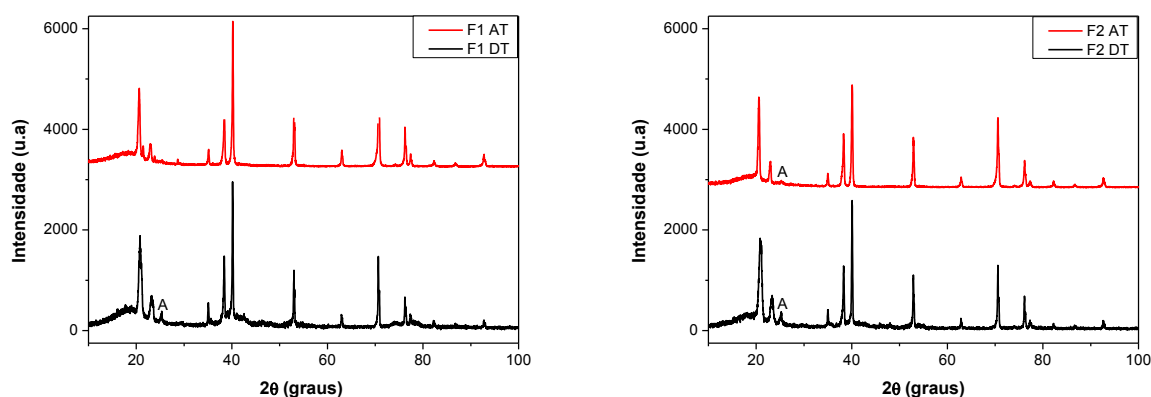
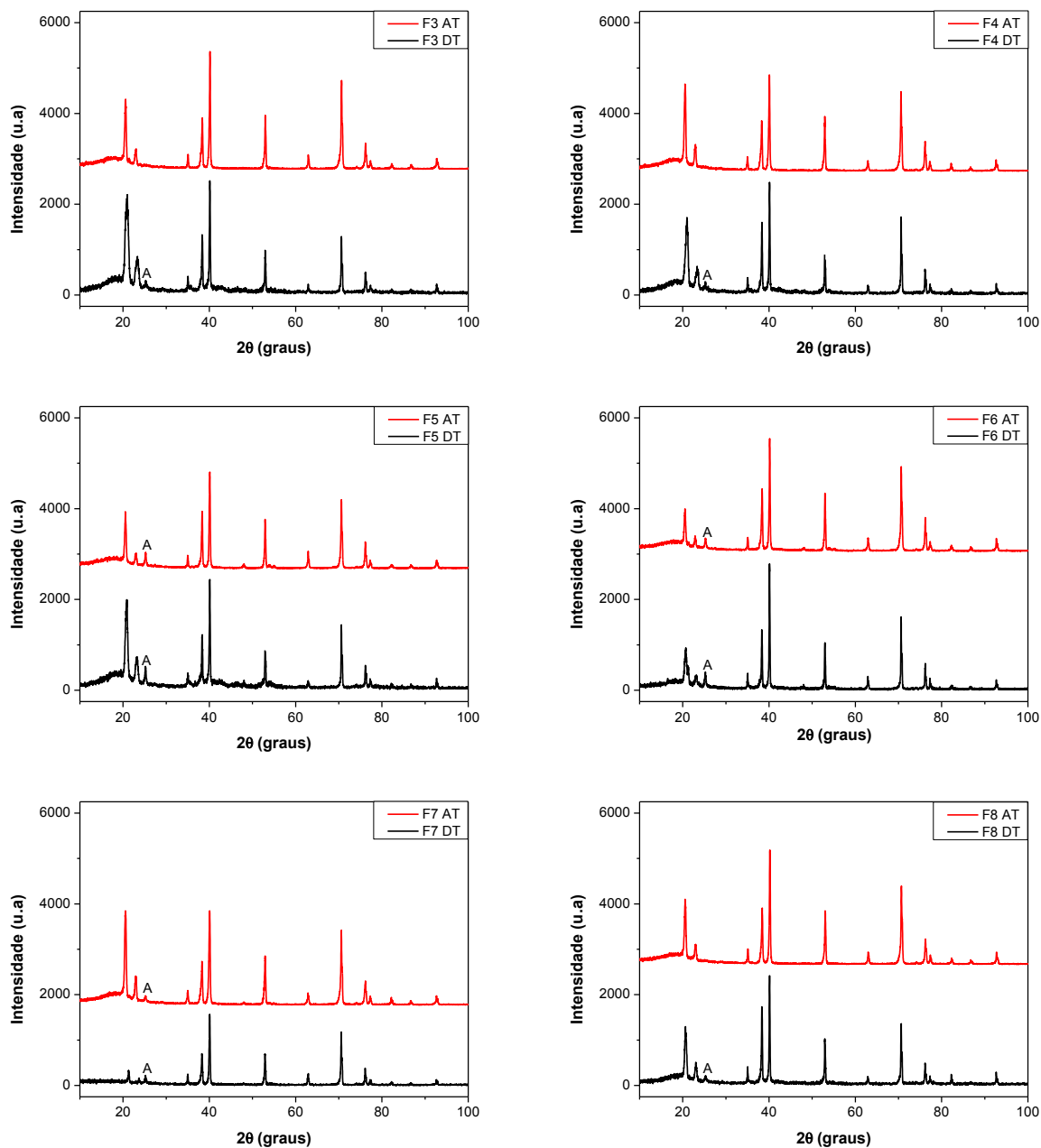


Figura 11 - Difratogramas dos filmes F1 e F2 antes do tratamento térmico (AT) e após o tratamento térmico (DT).



**Figura 12 – Difratogramas dos filmes F3, F4, F5, F6, F7 e F8 antes do tratamento térmico (AT) e após o tratamento térmico (DT).**

Por meio do difratograma e com o auxílio da equação de Scherrer (equação 4) tornou-se possível calcular as dimensões do cristalito ( $\tau$ ) para os filmes depois do tratamento térmico (Tabela 2).

$$\tau = \frac{K \lambda}{B \cos \theta} \quad (4)$$

onde  $K$  é fator geométrico da partícula, usualmente 0,9;  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente;  $B$  é o alargamento da linha de difração medida a meia altura de sua intensidade máxima e  $\theta$  é o ângulo de Bragg do pico<sup>39</sup>.

**Tabela 2 – Tamanho do cristalito para os filmes posteriormente ao emprego do tratamento térmico.**

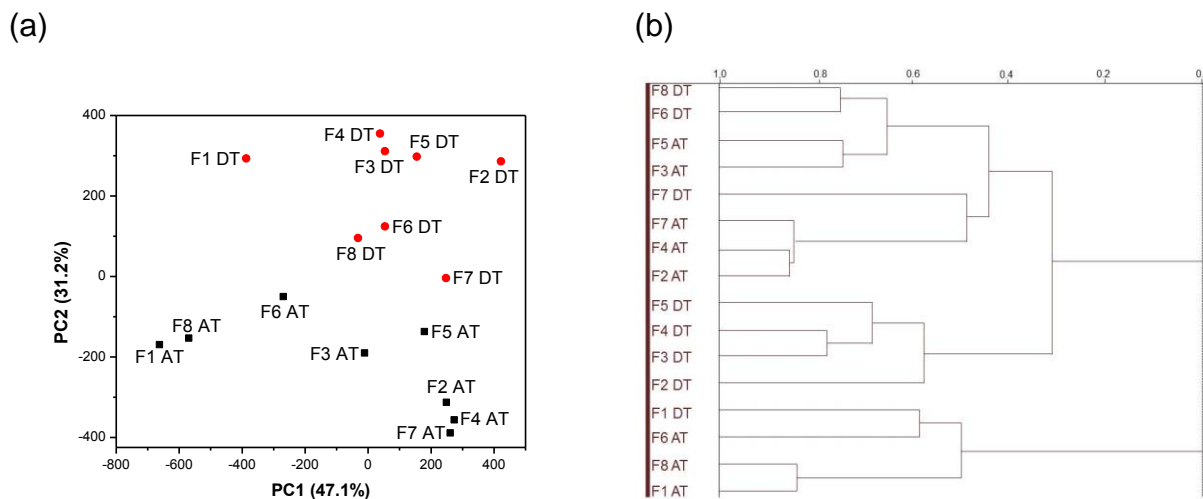
<b>Filmes</b>	<b>Tamanho do Cristalito (Å)</b>
1	6,18
2	4,30
3	10,14
4	5,92
5	4,90
6	4,18
7	7,89
8	4,44

De acordo com os resultados obtidos, os filmes 3, 7, 1 e 4 apresentam os maiores valores para o tamanho de cristalito e conseqüentemente podem apresentar maior fotoatividade. De acordo com Sikora et al.<sup>40</sup> a atividade fotocatalítica dos filmes de TiO<sub>2</sub> pode estar diretamente associada ao tamanho de cristalito da fase anatase, de modo que quanto maior o tamanho do cristalito, menor é a ocorrência dos processos de recombinação do par  $e^-/h^+$ .

## 5.2 QUIMIOMETRIA

Afim de verificar a existência de diferenças significativas entre os filmes antes do tratamento térmico e posteriormente a ele, empregou-se análise quimiométrica aos dados obtidos por DRX.

A PCA e HCA obtidas a partir das análises são mostradas nas Figuras 13 (a) e (b), respectivamente.



**Figura 13 – (a) Gráfico de scores e (b) dendrograma obtidos a partir dos difratogramas, onde (■) AT e (●) DT, referem-se aos filmes anteriormente e posteriormente ao tratamento térmico, respectivamente, e os filmes são nomeadas de F1, F2, F3, F4, F5, F6, F7 e F8, de acordo com as condições de síntese apresentadas na Tabela 1**

A PCA, caracterizada pela PC1 e a PC2 as quais explicam 47,1 e 31,2% da variedade dos dados, respectivamente, mostra uma clara discriminação entre os filmes F1, F2, F3, F4, F5, F6, F7 e F8. Observa-se na Figura 13a dois agrupamentos distintos formados segundo a PC2, que ocorrem em função do tratamento térmico aplicado às amostras.

Contudo, a significativa separação das amostras F1 AT, F6 AT, F8 AT e F1 DT das demais, segundo a PC1 faz com que as mesmas apresentem-se agrupadas na HCA (Figura 13b). Esta separação ocorreu em função de um parâmetro importante na formação do óxido, a densidade da corrente aplicada. Este resultado corrobora com os de Sikora<sup>8</sup> (Figura 14), onde esta autora mostrou que este é o principal parâmetro de correlação positiva com a formação do óxido, em outras palavras, quanto maior a densidade da corrente, maior é a taxa de formação do óxido.

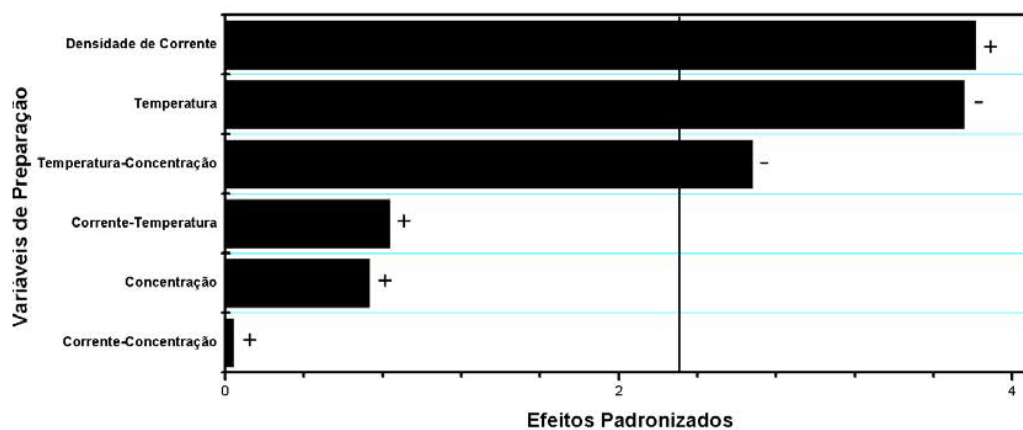


Figura 14 – Gráfico de Pareto referente a taxa de formação dos filmes de  $\text{TiO}_2$ .  
Fonte: SIKORA<sup>8</sup>.

### 5.3 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A degradação fotocatalítica do Ciprofloxacino é acompanhada pelo espectro de absorção (Figura 15), obtida por meio da espectroscopia de ultravioleta-visível.

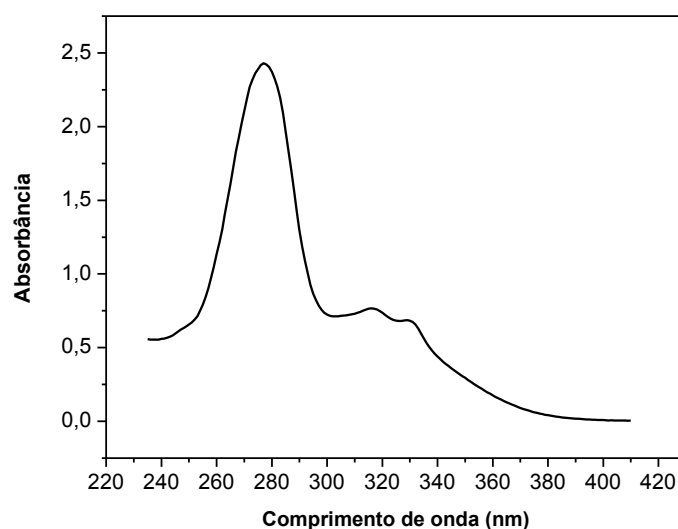
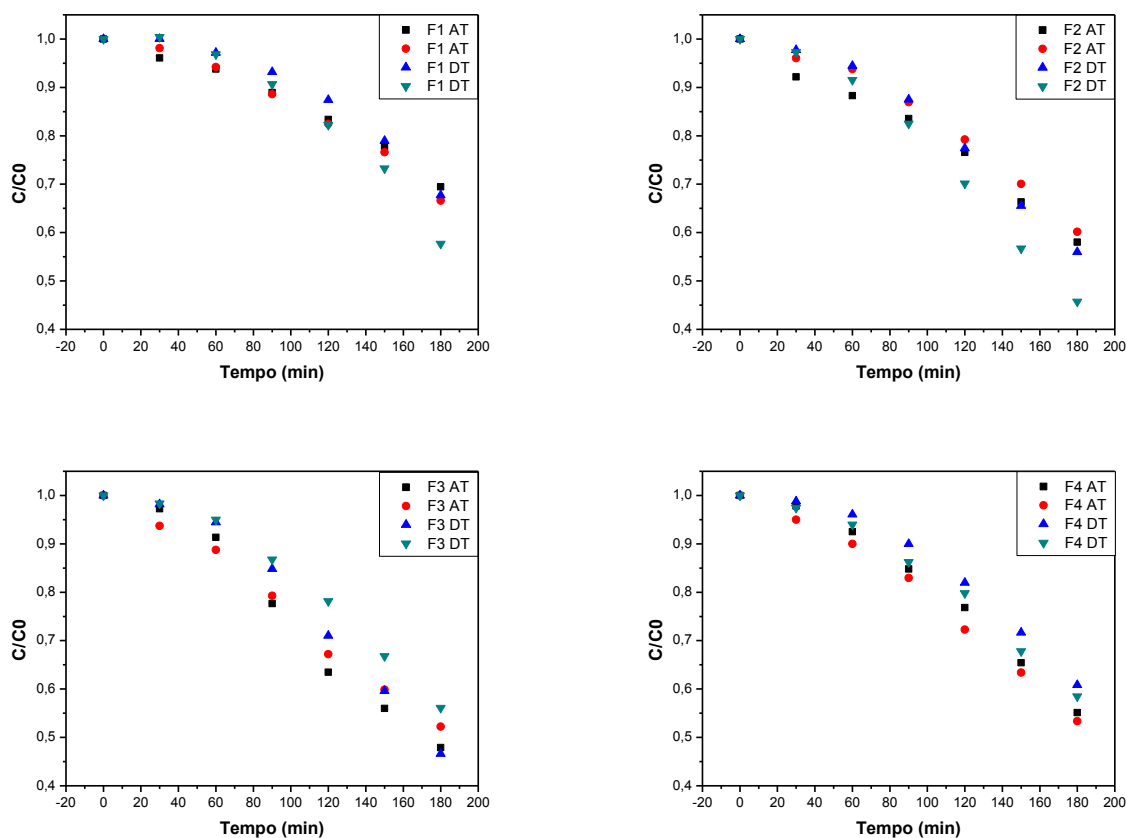


Figura 15 – Espectro de absorção do Ciprofloxacino.

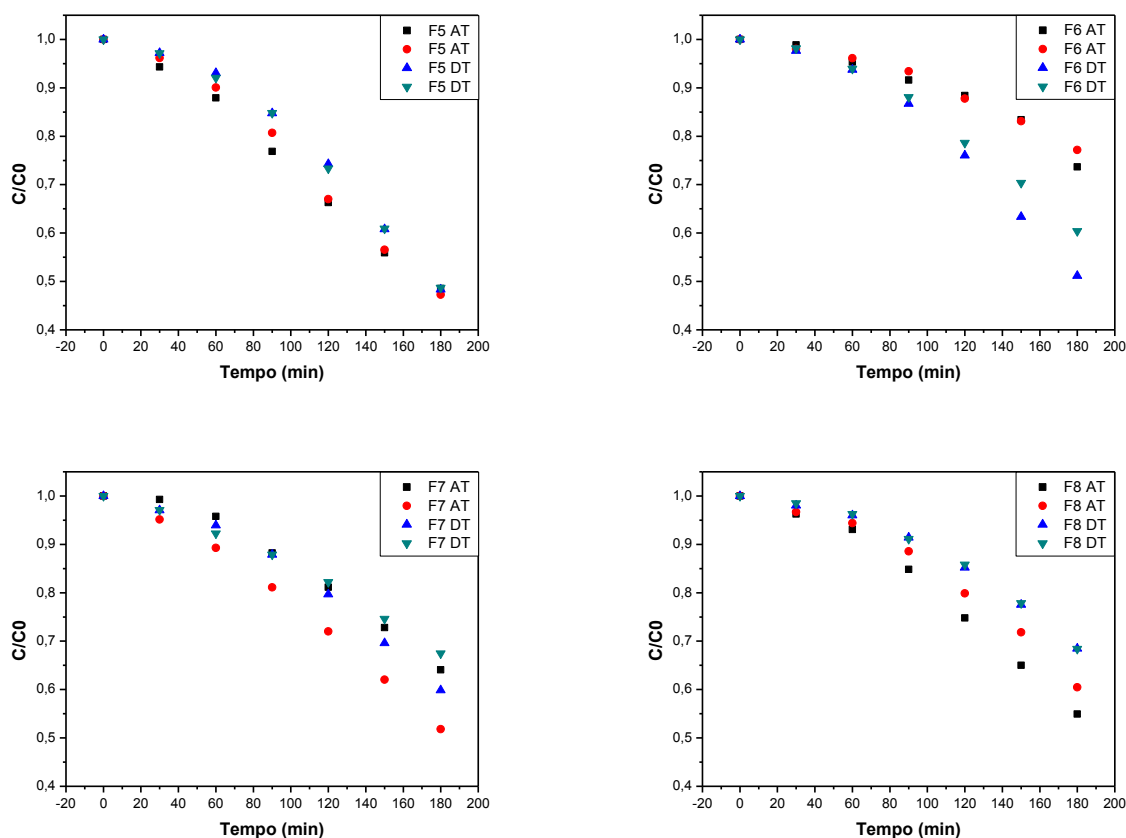
Conforme demonstrado, a absorção máxima do Ciprofloxacino ocorre no comprimento de onda de 277 nm. A degradação do fármaco por sua vez, foi monitorada pela redução dos sinais de absorção, em função do tempo do processo.

A vantagem da utilização dos filmes de TiO<sub>2</sub> encontra-se no fato de que o material é imobilizado e, por isso, pode ser reutilizado várias vezes, desde que se faça uma simples lavagem no filme. Isto torna o processo ainda mais interessante do ponto de vista sustentável.

Os resultados obtidos para a fotocatalise heterogênea seguem conforme mostrados nas Figuras 16 e 17 para os filmes de 1 à 8, respectivamente



**Figura 16 – Resultados obtidos para a fotocatalise heterogênea empregando os filmes 1 à 4 respectivamente, antes e depois do tratamento térmico.**



**Figura 17 – Resultados obtidos para a fotocatalise heterogênea empregando os filmes 5 à 8 respectivamente, antes e depois do tratamento térmico.**

De acordo com os resultados experimentais, analisa-se que, apesar do tratamento térmico promover mudanças estruturais nos filmes, estas não foram significativas a ponto de aumentar a velocidade de degradação fotocatalítica do fármaco.

Desse modo, propôs-se realizar um estudo sobre a constante de velocidade e eficiência de degradação do Ciprofloxacino em função de parâmetros estruturais, como tamanho do cristalito, diâmetro do poro e dimensão fractal, dos filmes submetidos ao tratamento térmico.

A constante de velocidade foi obtida por meio das curvas obtidas no processo de fotocatalise (Figuras 16 e 17). Foi realizado uma modelagem matemática, onde aplicou-se o logaritmo natural (ln), de forma que as curvas obedecem a uma cinética de pseudo-primeira ordem, conforme equação 5<sup>41</sup>.

$$\frac{-d[C]}{dt} = k[C] \quad (5)$$

onde  $\frac{-d[C]}{dt}$  é a velocidade da reação,  $k$  é a constante de velocidade e  $[C]$  é a concentração.

O coeficiente angular, por sua vez, que representa o  $k$  possui valores médios conforme Tabela 3.

**Tabela 3 – Valores médios obtidos para  $k$ .**

<b>Filmes</b>	<b><math>k</math> (<math>\text{min}^{-1}</math>)</b>
F1 DT	0,00357
F2 DT	0,00517
F3 DT	0,00514
F4 DT	0,00389
F5 DT	0,00541
F6 DT	0,00439
F7 DT	0,00321
F8 DT	0,00280

Observa-se por meio dos valores apresentados que o filme F5 foi o que demonstrou a maior velocidade de degradação ao longo do processo, seguido dos filmes F2 e F3, respectivamente.

Quanto a eficiência do processo, este foi calculado por intermédio da equação 6, sendo que os valores obtidos estão dispostos na Tabela 4.

$$\epsilon = \frac{A-B}{A} \quad (6)$$

onde  $\epsilon$  é a média dos valores de eficiência;  $A$  é o primeiro ponto da curva de fotocatalise e o  $B$  é o último ponto da mesma.



Tabela 4 – Valores do cálculo de eficiência obtidos a partir das curvas de fotocatalise.

Filmes	A	B	Eficiência	€
F1 DT	2,414	1,635	0,32270	0,37304
F1DT	2,369	1,366	0,42338	
F2 DT	2,433	1,362	0,44020	0,49154
F2 DT	2,437	1,114	0,54288	
F3 DT	2,43	1,133	0,53374	0,48645
F3 DT	2,457	1,378	0,43915	
F4 DT	2,486	1,512	0,39179	0,40352
F4 DT	2,478	1,449	0,41525	
F5 DT	2,488	1,238	0,50241	0,50768
F5 DT	2,472	1,204	0,51294	
F6 DT	2,479	1,269	0,48810	0,44205
F6 DT	2,548	1,539	0,39600	
F7DT	2,509	1,502	0,40136	0,36337
F7 DT	2,517	1,698	0,32539	
F8 DT	2,447	1,676	0,31508	0,31556
F8 DT	2,544	1,740	0,31604	

Assim como os valores encontrados para a constante de velocidade, a eficiência do processo apresentou-se maior para os filmes F5, F2 e F3 respectivamente.

A correlação entre o tamanho de cristalito com a eficiência e a constante de velocidade da reação foi realizada somente para os dados obtidos após o tratamento térmico (Figura 18), uma vez que antes do tratamento, a quantidade de anatase, se presente, estava abaixo dos limites de detecção do equipamento (Figuras 11 e 12).

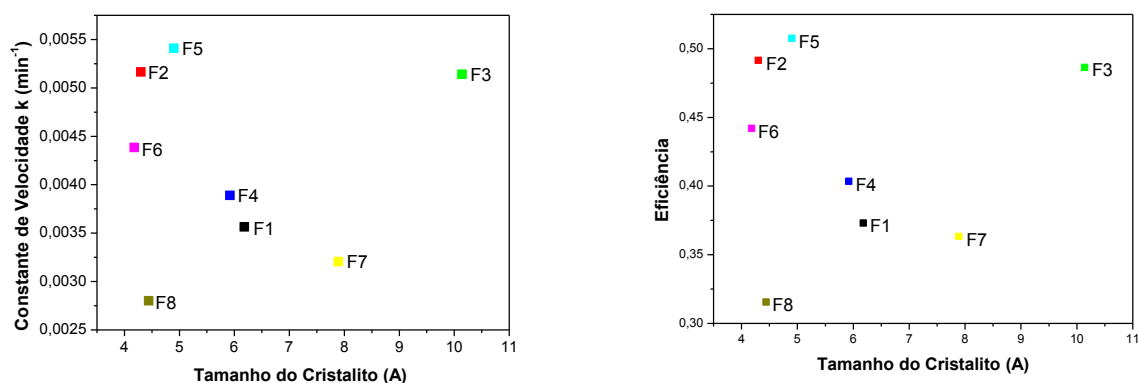
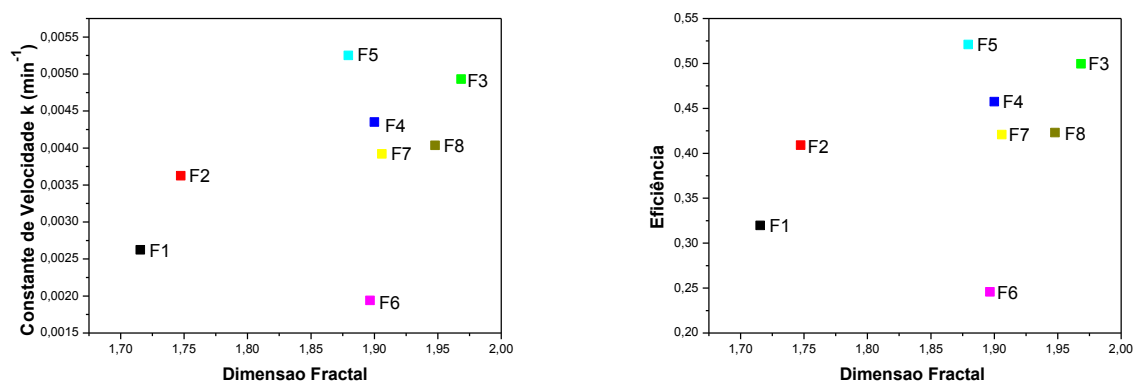


Figura 18 – Gráfico da constante de velocidade  $k$  e eficiência do processo em função do tamanho de cristalito.

Observa-se nos gráficos de constante de velocidade e eficiência em função do tamanho de cristalito, uma tendência onde há um mínimo nesta propriedade nas regiões centrais de cada gráfico. Esta tendência torna difícil a explicação da fotoatividade em função dos parâmetros analisados, uma vez que é conhecido que a fotoatividade é uma função linear do tamanho de cristalito.

A equiparação da dimensão fractal com a eficiência e a constante de velocidade da reação (Figura 19), no entanto, foi realizada com os dados obtidos anteriormente ao tratamento térmico, uma vez que a análise deste parâmetro ocorreu anteriormente ao processo de calcinação.



**Figura 19 – Gráficos de velocidade e eficiência do processo após ao tratamento térmico.**

Quando se analisa a constante de velocidade da reação e a eficiência do processo em função da dimensão fractal pode-se observar que, excluindo-se a amostra 6, tanto a constante de velocidade quanto a eficiência do processo de degradação aumentam proporcionalmente com o parâmetro dimensão fractal. Como a dimensão fractal é um parâmetro associado à irregularidades morfológicas na amostra, este resultado indica que a morfologia desempenha grande papel tanto na fotoatividade quanto na eficiência do processo de degradação do Ciprofloxacino usando os filmes obtidos no presente trabalho.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados de DRX mostraram que o tratamento térmico, apesar de não ter aumentado substancialmente a fase cristalina, promoveu mudanças estruturais nos filmes, corroborando com os resultados encontrados na análise quimiométrica, em razão de que, do ponto de vista estatístico, os filmes são diferentes e podem ser classificados em função do tratamento térmico. No entanto, este tratamento não promoveu mudanças expressivas a ponto de melhorar a degradação fotocatalítica do fármaco.

Contudo, os estudos referentes a eficiência e velocidade de reação, permitiram observar que o filme 5 foi o que, de fato, apresentou o melhor resultado, antes e pós ao tratamento térmico, devido a morfologia que este filme apresenta.

Destaca-se que os resultados obtidos neste trabalho, como um todo, foram de grande relevância, pois inúmeras foram as dificuldades encontradas na degradação do fármaco, visto que a matriz estudada é muito complexa e, assim sendo, este trabalho pode apoiar estudos futuros que apliquem filmes de  $\text{TiO}_2$  na degradação de fármacos. Sugere-se ainda, visando os futuros trabalhos, além do emprego da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para analisar a morfologia do material, a utilização da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, do inglês, *High Performance Liquid Chromatography*) na análise dos resíduos gerados durante a cinética da reação, de modo a avaliar, até mesmo quantitativamente, os produtos que são gerados na degradação do medicamento.

Por fim, ressalta-se a importância de se desenvolver uma técnica que possa ser utilizada na degradação de antimicrobianos como o fármaco Ciprofloxacino, para que, futuramente, possa ser aplicado nas estações de tratamento de água e esgoto, bem como no tratamento de efluentes em geral.

## REFERÊNCIAS

- 1 ARCHELA, E. et al. Considerações sobre a geração de efluentes líquidos em centros urbanos. **Geografia**, v. 12, n. 1, p. 517–525, 2003.
- 2 NOGUEIRA, R. F.P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69–72, 1998.
- 3 FREIRE, R. et al. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 504–511, 2000.
- 4 Silva, C.G.A. da; Collins, C.H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova**, v. 34, n. 4, p. 665–676, 2011.
- 5 FUENTEFRIA, D. et al. *Pseudomonas aeruginosa*: disseminação de resistência antimicrobiana em efluente hospitalar e água superficial. **Revista da Sociedade Brasileira de Medicina Tropical**, v. 41, n. 5, p. 470–473, 2008.
- 6 BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 523–530, 2003.
- 7 SALAZAR, R. F.S.; FILHO, H. J.I. Aplicação de processo oxidativo avançado baseado em fotocatalise heterogênea ( $\text{TiO}_2/\text{UV}_{\text{solar}}$ ) para o pré-tratamento de afluente lácteo. **AUGMDOMUS**, v. 1, p. 27–44, 2009.
- 8 SIKORA, M. de S. **Investigação do mecanismo de formação de filmes porosos de  $\text{TiO}_2$  obtidos por anodização galvanostática**. 2011. 187 f. Tese - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.
- 9 BARROS, A. et al. Estudo da degradação do ibuprofeno com uso de ozonização e fotocatalise heterogênea com  $\text{TiO}_2$  imobilizado em superfícies de PET. **X Encontro Brasileiro sobre Adsorção**, Guarujá, p. 1–5, 2014.
- 10 CRUZ, L. et al. Degradação fotocatalítica de sulfametoxazol, trimetoprima e diclofenaco em solução aquosa. **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1270–1274, 2010.
- 11 MELO, S. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188–197, 2009.

12 RODRÍGUEZ, C. et al. Eliminación de microcontaminantes orgánicos mediante tratamientos avanzados para un uso potable indirecto de aguas regeneradas. **II Workshop “Estudio, aprovechamiento y gestión del agua en terrenos e islas volcánicas”**, Las Palmas de Gran Canaria, p. 1-8, 2015.

13 SCHNEIDER, M. et al. Degradação fotocatalítica de bentazona com  $\text{TiO}_2$ . **Revista Engenharia Sanitária**, v. 19, n. 1, p. 61–66, 2014.

14 SANTANA, H. de; BONANCÊA, C. E.; TAKASHIMA, K. Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: efeito de diferentes parâmetros experimentais. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 807–811, 2003.

15 CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H. de. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre  $\text{Ti/TiO}_2$  na descoloração de corantes sintéticos. **Química Nova**, v. 32, n. 9, p. 2423–2428, 2009.

16 SOUZA, D. et al. Degradação fotocatalítica de corante alimentício Azorrubina e monitoramento de redução de toxicidade. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 8, n. 1, p. 50-56, 2016.

17 CLAUSEN, D. N.; TAKASHIMA, Keiko. Efeitos dos parâmetros operacionais na fotodegradação do azo corante Direct Red 23 na interface dióxido de titânio/água. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1896–1899, 2007.

18 ARAÚJO, K. et al. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais e efluentes industriais. **V Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental**, Belo Horizonte, p. 1–9, 2014.

19 MORAES, S. G. de. Processo fotocatalítico combinado com sistemas biológicos no tratamento de efluentes têxteis. 1999. 141 f. Tese - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

20 SANTOS, L. et al. **Medicamentos na prática clínica**. Disponível em: <<http://www.gamedii.com.br/docs/area-do-profissional/medicamentos-dii.pdf>>. Acesso em: 04 abr. 2016.

21 SOUZA, M. et al. Ciprofloxacina, uma importante fluorquinolona no combate ao antraz. **Revista Brasileira de Farmácia**, v. 85, n. 1, p. 13-18, 2004.

22 CUNHA, B. M. da. **Síntese e caracterização de fotocatalisadores à base de titânia para degradação de antibióticos**. 2013. 103 f. Dissertação – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

23 MURRAY, P. R.; ROSENTHAL, K. S.; PFALLER, Michael A. **Microbiologia Médica**. 6. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2009.

24 PITA, N. O. G.; PRATES, É. de C.; FERRAZ, H. G. Avaliação do perfil de dissolução de comprimidos de ciprofloxacino 250 mg comercializados como similares no Brasil. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 40, n. 3, p. 309–315, 2004.

25 FRANÇA, L. C. **Principais antibióticos utilizados em hospitais brasileiros nos últimos 10 anos**. 2012. 24 f. Monografia – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

26 BRASTERÁPICA INDÚSTRIA FARMACÊUTICA LTDA. **CIFLOXATIL®**. Disponível em: <[http://facilbula.com.br/busca/pdf/cifloxatil/profissional\\_4797042015\\_2656236](http://facilbula.com.br/busca/pdf/cifloxatil/profissional_4797042015_2656236)>. Acesso em: 14 abr. 2016.

27 BRASIL. Decreto-lei nº 306, de 27 de agosto de 2007. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, Série 1, n. 164, p. 5747–5765, 2007.

28 BRITTO, J. M.; RANGEL, M. do C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 114–122, 2008.

29 RUSSELL, J. B. **Química Geral**. 2. ed. v. 2. São Paulo: Makron Books Mcgraw Hill, 1994

30 HERMES, N. A; PACHECO, A. S.; LANSARIN, M. A. Degradação fotocatalítica de rosuvastatina sobre catalisadores de ZnO preparados por diferentes métodos: desempenho sob radiação visível. **X Oktoberforum**, Porto Alegre, p. 1-4, 2011.

31 RODRIGUES-SILVA, C. et al. Ocorrência e degradação de quinolonas por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 37, n. 5, p. 868-885, 2014.

32 ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos

orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 319–325, 1998.

33 LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 735–758, 1995.

34 SANKAR, S. et al. Spontaneously ordered TiO<sub>2</sub> nanostructures. **Ceramics International**, v. 37, n. 8, p. 3307–3315, 2011.

35 REGONINI, D. et al. A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO<sub>2</sub> nanotubes. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 74, n. 12, p. 377–406, 2013.

36 SILVA, M. M. da; SOUZA, W. A. de. Dimensão Fractal. **Revista Eletrônica de Matemática**, v. 2, p. 1–15, 2010.

37 LI, Y. et al. Controllable preparation, growth mechanism and the properties research of ZnO nanocrystal. **Superlattices and Microstructures**, v. 297, p. 103–108, 2014.

38 DI, J. et al. Advanced photocatalytic performance of graphene-like BN modified BiOBr flower-like materials for the removal of pollutants and mechanism insight. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 183, p. 254–262, 2016.

39 MORAIS, E. A. **Incorporação de Er em SnO<sub>2</sub> obtido via sol-gel: uma análise de xerogéis e filmes finos**. 2002. 117f. Tese - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

40 SIKORA, M. de S. et al. Influence of the morphology and microstructure on the photocatalytic properties of titanium oxide films obtained by sparking anodization in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 9, p. 3122–3127, 2011.

41 Muruganandham, M.; Swaminathan, M. TiO<sub>2</sub>-UV photocatalytic oxidation of Reactive Yellow 14: Effect of operational parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 135, n. 1–3, p. 78–86, 2006