

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**RHAISSA DAYANE CARNEIRO DE CHRISTAN**

**FOTOCATÁLISE DO ANTIBIÓTICO SULFAMETOXAZOL UTILIZANDO NITRETO  
DE CARBONO GRAFÍTICO E QUITOSANA, COM AVALIAÇÃO TOXICOLÓGICA**

**DISSERTAÇÃO**

**CURITIBA  
2023**

**RHAISSA DAYANE CARNEIRO DE CHRISTAN**

**FOTOCATÁLISE DO ANTIBIÓTICO SULFAMETOXAZOL UTILIZANDO NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO E QUITOSANA, COM AVALIAÇÃO TOXICOLÓGICA**

**PHOTOCATALYSIS OF THE ANTIBIOTIC SULFAMETHOXAZOLE USING GRAPHIC CARBON NITRIDE AND CHITOSAN, WITH TOXICOLOGICAL EVALUATION**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Marcus Vinicius de Liz

Coorientadora: Dra. Liziê Daniela Tentler Prola

Coorientadora: Dra. Wanessa Algarte Ramsdorf

**CURITIBA  
2023**



Esta licença permite que outros distribuam, remixem, adaptem e criem a partir do seu trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que lhe atribuam o devido crédito pela criação original.

[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)



**Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Campus Curitiba**



RHAISSA DAYANE CARNEIRO DE CHRISTAN

**FOTOCATÁLISE DO ANTIBIÓTICO SULFAMETOXAZOL UTILIZANDO NITRETO DE CARBONO  
GRAFÍTICO E QUITOSANA, COM AVALIAÇÃO TOXICOLÓGICA**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestra Em Ciência E Tecnologia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Tecnologias E Processos Ambientais.

Data de aprovação: 24 de Abril de 2023

Dr. Marcus Vinicius De Liz, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Arlene Bispo Dos Santos Nossol, Doutorado - Universidade Federal de Uberlândia (Ufu)

Dra. Lizie Daniela Tentler Prola, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná (Utfpr)

Dra. Wanessa Algarte Ramsdorf Nagata, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. William Gerson Matias, Doutorado - Universidade Federal de Santa Catarina (Ufsc)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 03/05/2023.

## AGRADECIMENTOS

Sem dúvidas estas linhas são poucas para expressar e agradecer todas as pessoas que fizeram parte dessa fase tão importante de minha vida.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Marcus Vinicius de Liz, por acreditar em meu potencial, pelos ensinamentos, conselhos, apoio e pela sabedoria com que me guiou nesta trajetória.

A Dra. Liziê Daniela Tentler Prola, pela ajuda valiosa com os experimentos, pelos ensinamentos, conselhos e por aceitar ser minha coorientadora.

A Profa. Dra. Wanessa Algarte Ramsdorf, pela amizade, confiança, ensinamentos e dedicação durante os momentos que permaneci no Laboratório de Ecotoxicologia e por aceitar ser minha coorientadora.

Aos professores Dra. Arlene Bispo Dos Santos Nossol e Dr. William Gerson Matias pelos ensinamentos, apontamentos e por aceitarem ser banca avaliadora.

Aos meus amigos Yorrannys Mannes, Priscilla Vicente Lopes e Suellen Ticiane Ferreira, por estar comigo nos momentos mais difíceis, pela amizade, apoio e companheirismo.

Aos colegas do GPTEC e do Laboratório de Ecotoxicologia da UTFPR, pela convivência, apoio, respeito e bons momentos.

Ao Laboratório Multiusuário de Equipamentos e Análises Ambientais (LAMEAA) e a Rafaela Imoski que operou o HPLC-DAD-FLD.

Ao Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais pela ajuda enquanto à difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura da Universidade Tecnológica Federal de Paraná (UTFPR).

A Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) pelas análises de espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS).

Gostaria de deixar registrado também, o meu reconhecimento à minha família, pois sem o apoio deles seria muito difícil vencer esse desafio. Especialmente meu esposo André e meus filhos Gabriel e João Rafael, pelo apoio incondicional, carinho, compreensão e por entenderem os momentos de ausência.

A Deus, por ter me dado sabedoria, paciência, discernimento, forças e determinação para enfrentar as dificuldades que encontrei pelo caminho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da UTFPR, por viabilizar a pesquisa, disponibilizando laboratórios e materiais.

Dedico essa pesquisa ao meu avô Lauro Pereira Filho, que esteja onde estiver, sei que está olhando e torcendo por mim.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

"Os químicos são uma estranha classe de mortais, impelidos por um impulso quase insano a procurar seus prazeres em meio a fumaça e vapor, fuligem e chamas, venenos e pobreza, e, no entanto, entre todos esses males, tenho a impressão de viver tão agradavelmente que preferiria morrer a trocar de lugar com o rei da Pérsia."

(BECHER, 1667).

## RESUMO

CHRISTAN, Rhaissa Dayane Carneiro de. **Fotocatálise do antibiótico sulfametoxazol utilizando nitreto de carbono grafítico e quitosana, com avaliação toxicológica** 150f. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2023.

A ineficiência da remoção de contaminantes emergentes através dos métodos convencionais de tratamento de efluentes, contribui para a frequente detecção do antibiótico sulfametoxazol e seus metabólitos em corpos hídricos receptores. Com isso, faz-se necessário o estudo e o desenvolvimento de novas tecnologias para remoção desse contaminante. Nesse contexto, a utilização da fotocatalise heterogênea aparece como uma alternativa. O catalisador polimérico, nitreto de carbono grafítico atrai atenção por ser um material livre de metais, absorver luz visível (~455nm) e ser de baixo custo. O objetivo desse trabalho foi avaliar a degradação e a toxicidade do antibiótico sulfametoxazol, antes e após fotocatalise utilizando nitreto de carbono grafítico (em pó) e microesferas de quitosana com ureia. Nos testes de degradação para avaliação da atividade fotocatalítica dos materiais, foi avaliada a remoção do antibiótico Sulfametoxazol, comparando com a fotólise. Também foram utilizadas diferentes fontes de radiação nas fotocatalises, a fim de comparação; com a fonte UVA-Vis foi utilizada uma lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio, com potência de 125 W e também foram comparadas as degradações utilizando a lâmpada suspensa (S) à 10 cm da solução e mergulhada em solução (M); com fonte de radiação visível foi utilizada uma lâmpada Halógena (marca Xelux, 250 W), e também uma de lâmpada LED (marca ASUS, 40W) ambas suspensas a distância de 10 cm do reator. Através da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC-FLD) verificou-se a eficiência das degradações. Sendo que utilizando radiação UVA-Vis (M), com nitreto de carbono grafítico (em pó), a eficiência foi de 96,93%; já com as microesferas foi de 99,71% e por fotólise foi de 100%. UVA-Vis (S), com nitreto de carbono grafítico (em pó), a eficiência foi de 66,34%; já com as microesferas foi de 37,29% e por fotólise foi de 56,96%. Com lâmpada halógena e nitreto de carbono grafítico (em pó) a eficiência foi de 17,40%; com as microesferas não pode ser observada a degradação do antibiótico, e por fotólise foi de 29,17%. Com lâmpada LED e nitreto de carbono grafítico (em pó) a eficiência foi de 33,69%; com as microesferas e por fotólise não pode ser observada a degradação do antibiótico. Antes e após as degradações foram realizados os monitoramentos toxicológicos, para determinar a toxicidade aguda para *Daphnia magna* e fitotoxicidade com sementes de *Lactuca sativa*. Em todos os processos foram originados subprodutos com níveis de toxicidade variáveis ao longo das degradações. Porém, foi possível observar que na fotodegradação utilizando o material nitreto de carbono grafítico (em pó), com todas as lâmpadas, houve a diminuição da toxicidade com o passar do tempo de tratamento, em comparação com as fotodegradações utilizando as microesferas de quitosana com ureia. Relacionando os resultados do monitoramento toxicológico com a eficiência dos tratamentos propostos, foi possível estabelecer que o fotocatalise utilizando lâmpada UVA-Vis (M) com o nitreto de carbono grafítico (em pó) foi o método mais eficaz no tratamento para a degradação do antibiótico sulfametoxazol.

Palavras-chave: fotocatalise heterogênea; *Daphnia magna*; *Lactuca sativa*.

## ABSTRACT

CHRISTAN, Rhaissa Dayane Carneiro de. **Photocatalysis of the antibiotic sulfamethoxazole using graphitic carbon nitride and chitosan, with toxicological evaluation** 150f. Thesis (Master's in Environmental Science and Technology) – Federal University of Technology – Paraná, Curitiba, 2023.

The inefficiency of removing emerging contaminants through conventional methods of effluent treatment contributes to the frequent detection of the antibiotic sulfamethoxazole and its metabolites in receiving water bodies. Therefore, it is necessary to study and develop new technologies to remove this contaminant. In this context, the use of heterogeneous photocatalysis appears as an alternative. The polymeric catalyst, graphitic carbon nitride, attracts attention because it is a metal-free material, absorbs visible light (~455nm) and is low cost. The objective of this work was to evaluate the degradation and toxicity of the antibiotic sulfamethoxazole, before and after photocatalysis using graphitic carbon nitride (in powder form) and chitosan microspheres with urea. In the degradation tests to evaluate the photocatalytic activity of the materials, the removal of the antibiotic Sulfamethoxazole was evaluated, comparing it with photolysis. Different sources of radiation were also used in the photocatalysis, in order to compare; with the UVA-Vis source, a high pressure mercury vapor lamp was used, with a power of 125 W and the degradations were also compared using the lamp suspended (S) at 10 cm from the solution and dipped in solution (M); with a visible radiation source, a Halogen lamp (brand Xelux, 250 W) and also an LED lamp (brand ASUS, 40 W) were used, both suspended at a distance of 10 cm from the reactor. Through the technique of high performance liquid chromatography (HPLC-FLD) the efficiency of the degradations was verified. Using UVA-Vis radiation (M), with graphitic carbon nitride (powder), the efficiency was 96.93%; already with the microspheres it was 99.71% and by photolysis it was 100%. UVA-Vis (S), with graphitic carbon nitride (powder), the efficiency was 66.34%; already with the microspheres it was 37.29% and by photolysis it was 56.96%. With halogen lamp and graphitic carbon nitride (powder) the efficiency was 17.40%; with the microspheres, the degradation of the antibiotic could not be observed, and by photolysis it was 29.17%. With LED lamp and graphitic carbon nitride (powder) the efficiency was 33.69%; with the microspheres and by photolysis, the degradation of the antibiotic could not be observed. Before and after degradation, toxicological monitoring was carried out to determine acute toxicity to *Daphnia magna* and phytotoxicity with *Lactuca sativa* seeds. In all processes, by-products were produced with varying levels of toxicity over the course of degradation. However, it was possible to observe that in the photodegradation using the material graphitic carbon nitride (in powder), with all the lamps, there was a decrease in toxicity over the treatment time, in comparison with the photodegradations using the chitosan microspheres with urea. Relating the results of the toxicological monitoring with the efficiency of the proposed treatments, it was possible to establish that the photocatalysis using a UVA-Vis lamp (M) with graphitic carbon nitride (in powder) was the most effective method in the treatment for the degradation of the antibiotic sulfamethoxazole.

Keywords: heterogeneous photocatalysis; *Daphnia magna*; *Lactuca sativa*.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura química do sulfametoxazol.....	25
Quadro 1 - Propriedades do sulfametoxazol.....	25
Figura 2 - Ilustração do processo da reação fotocatalítica de um semicondutor.....	31
Figura 3- Unidades de s-triazina e tri-s-triazina de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	33
Figura 4 - Mecanismo de formação do nitreto de carbono grafítico g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /U através do precursor ureia (U).....	34
Figura 5 - Estrutura do polímero Quitosana .....	355
Figura 6 - <i>Daphnia magna</i> .....	43
Figura 7 - Sementes de <i>Lactuca sativa</i> .....	44
Figura 8 - Representação esquemática geral da metodologia desenvolvida....	46
Figura 9 - Síntese das microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U) .....	48
Quadro 2 - Condições do método cromatográfico estabelecido para detecção e quantificação do sulfametoxazol em água e acetonitrila .....	50
Figura 10 - Reator fotoquímico utilizado nas degradações com lâmpada UVA-Vis (mergulhada) .....	54
Figura 11 - Reator fotoquímico utilizado nas degradações com lâmpada UVA-Vis (suspensa) .....	55
Figura 12 - Reator fotoquímico utilizado nas degradações com lâmpada visível (halógena).....	56
Figura 13 - Reator fotoquímico utilizado nas degradações com lâmpada visível (LED) .....	57
Figura 14 - Classificação dos efeitos sobre o crescimento radicular .....	61
Figura 15 - (A) Curva de calibração de baixa concentração do sulfametoxazol por HPLC-FLD. (B) Gráfico de dispersão dos resíduos da regressão linear.....	65
Figura 16 - (A) Curva de calibração de alta concentração do sulfametoxazol por HPLC-FLD. (B) Gráfico de dispersão dos resíduos da regressão linear.....	69
Figura 17 - Etapas da fotodegradação do sulfametoxazol mostrando produtos de degradação .....	72
Figura 18 - Cromatograma do sulfametoxazol antes e após tratamento por radiação UVA-Vis mergulhada com nitreto de carbono grafítico (g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /U) ....	73

Figura 19 - Cromatograma do sulfametoxazol antes e após tratamento por radiação UVA-Vis mergulhada com microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U) .....	75
Figura 20 - Cromatograma do sulfametoxazol antes e após tratamento por fotólise com radiação UVA-Vis mergulhada .....	76
Figura 21- Cromatograma do sulfametoxazol antes e após tratamento por radiação UVA-Vis suspensa com nitreto de carbono grafítico (g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /U).....	77
Figura 22 - Cromatograma do sulfametoxazol antes e após tratamento por radiação UVA- Vis suspensa com microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U).....	78
Figura 23 - Cromatograma do sulfametoxazol antes e após tratamento por fotólise com radiação UVA-Vis suspensa .....	79
Figura 24 - Cromatograma do sulfametoxazol antes e após tratamento por radiação visível halógena com nitreto de carbono grafítico (g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /U).....	81
Figura 25 - Cromatograma do sulfametoxazol antes e após tratamento por radiação visível halógena com microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U)	82
Figura 26 - Cromatograma do sulfametoxazol antes e após tratamento por fotólise com radiação visível halógena .....	83
Figura 27 - Cromatograma do sulfametoxazol antes e após tratamento por radiação visível LED com nitreto de carbono grafítico (g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /U).....	84
Figura 28 - Cromatograma do sulfametoxazol antes e após tratamento por radiação visível LED com microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U).....	85
Figura 29 - Cromatograma do sulfametoxazol antes e após tratamento por fotólise com radiação visível LED .....	86
Figura 30 - ICR médios das sementes de <i>L. sativa</i> expostas com controle dos materiais g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /U e 3Q:1U nos intervalos de tempo de tratamento com lâmpada UVA-Vis mergulhada .....	101
Figura 31 - ICR médios das sementes de <i>L. sativa</i> expostas com controle dos materiais g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /U e 3Q:1U nos intervalos de tempo de tratamento com lâmpada UVA-Vis suspensa .....	102
Figura 32 - ICR médios das sementes de <i>L. sativa</i> expostas com controle dos materiais g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /U e 3Q:1U em intervalos de tempo de tratamento com lâmpada visível halógena.....	103
Figura 33 - ICR médios das sementes de <i>L. sativa</i> expostas com controle dos materiais g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /U e 3Q:1U em intervalos de tempo de tratamento com lâmpada visível LED.....	104
Figura 34 - ICR médios das sementes de <i>L. sativa</i> expostas com SMX e materiais g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /U e 3Q:1U em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada UVA-Vis mergulhada.....	105

Figura 35 - ICR médios das sementes de <i>L. sativa</i> após tratamento por fotólise em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada UVA-Vis mergulhada.	106
Figura 36 - ICR médios das sementes de <i>L. sativa</i> expostas com SMX e materiais g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /U e 3Q:1U em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada UVA-Vis suspensa.....	107
Figura 37- ICR médios das sementes de <i>L. sativa</i> após tratamento por fotólise em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada UVA-Vis suspensa.....	108
Figura 38 - ICR médios das sementes de <i>L. sativa</i> expostas com SMX e materiais g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /U e 3Q:1U em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada visível halógena.....	109
Figura 39 - ICR médios das sementes de <i>L. sativa</i> após tratamento por fotólise em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada visível halógena .....	110
Figura 40 - ICR médios das sementes de <i>L. sativa</i> expostas com SMX e materiais g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /U e 3Q:1U em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada visível LED.....	111
Figura 41. ICR médios das sementes de <i>L. sativa</i> após tratamento por fotólise em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada visível LED .....	112

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Concentrações de sulfametoxazol detectadas no meio ambiente e em estações de tratamento .....	28
Tabela 2 - Dados toxicológicos do sulfametoxazol (padrão puro) .....	41
Tabela 3 – Insumos usados na síntese dos materiais .....	46
Tabela 4 – Reagentes usados na síntese dos materiais .....	47
Tabela 5 – Equipamentos usados na síntese dos materiais.....	47
Tabela 6 – Materiais usados nas etapas de fotodegradação do sulfametoxazol.....	53
Tabela 7 – Equipamentos usados nas etapas de fotodegradação do sulfametoxazol .....	53
Tabela 8 - Dados de concentração, áreas do pico cromatográfico, desvio padrão e CV para os pontos selecionados para construção da curva analítica de baixa concentração por HPLC-FLD .....	64
Tabela 9 - Dados de regressão da curva analítica de baixa concentração e análise estatística (ANOVA) para o método analítico de quantificação do sulfametoxazol por HPLC-FLD .....	65
Tabela 10 - Dados estatísticos calculados para comprovação da linearidade do método.....	66
Tabela 11 - Limite de quantificação e detecção calculados para detector FLD 67	
Tabela 12 - Dados de concentração, áreas do pico cromatográfico, desvio padrão e CV para os pontos selecionados para construção da curva analítica de alta concentração por HPLC-FLD .....	68
Tabela 13 - Dados de regressão da curva analítica de alta e análise estatística (ANOVA) para o método analítico de quantificação do sulfametoxazol por HPLC-FLD .....	69
Tabela 14 - Dados estatísticos calculados para comprovação da linearidade do método .....	69
Tabela 15 - Limite de quantificação e detecção calculados para detector FLD.....	71
Tabela 16 - Imobilidade média (%) para <i>D. magna</i> em diferentes fatores de diluição do controle de 3Q:1U em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada UVA-Vis mergulhada .....	88
Tabela 17 - Imobilidade média (%) para <i>D. magna</i> em diferentes fatores de diluição d do controle de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /U em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada UVA-Vis suspensa .....	88
Tabela 18 - Imobilidade média (%) para <i>D. magna</i> em diferentes fatores de diluição do controle de 3Q:1U em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada UVA-Vis suspensa .....	89
Tabela 19 - Imobilidade média (%) para <i>D. magna</i> em diferentes fatores de diluição do controle de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /U em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada visível halógena .....	89
Tabela 20 - Imobilidade média (%) para <i>D. magna</i> em diferentes fatores de diluição do controle de 3Q:1U em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada visível halógena .....	90

Tabela 21 - Imobilidade média (%) para <i>D. magna</i> em diferentes fatores de diluição do controle de g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /U em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada visível LED .....	91
Tabela 22 - Imobilidade média (%) para <i>D. magna</i> em diferentes fatores de diluição controle de 3Q:1U em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada visível LED .....	91
Tabela 23 - Imobilidade média (%) para <i>D. magna</i> em diferentes fatores de diluição de SMX com g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /U em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada UVA-Vis mergulhada.....	92
Tabela 24 - Imobilidade média (%) para <i>D. magna</i> em diferentes fatores de diluição de SMX com 3Q:1U em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada UVA-Vis mergulhada .....	92
Tabela 25 - Imobilidade média (%) para <i>D. magna</i> em diferentes fatores de diluição de SMX em intervalos de tempos de tratamento de fotólise com lâmpada UVA-Vis mergulhada .....	93
Tabela 26 - Fator de toxicidade (FT) para <i>D. magna</i> correspondente a fotocatalise com radiação UVA-Vis mergulhada, utilizando g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /U, 3Q:1U e fotólise .....	93
Tabela 27 - Imobilidade média (%) para <i>D. magna</i> em diferentes fatores de diluição de SMX com g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /U em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada UVA-Vis suspensa.....	94
Tabela 28 - Imobilidade média (%) para <i>D. magna</i> em diferentes fatores de diluição de SMX com 3Q:1U em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada UVA-Vis suspensa.....	94
Tabela 29 - Imobilidade média (%) para <i>D. magna</i> em diferentes fatores de diluição de SMX em intervalos de tempos de tratamento de fotólise com lâmpada UVA-Vis suspensa.....	95
Tabela 30 - Fator de toxicidade (FT) para <i>D. magna</i> correspondente a fotocatalise com radiação UVA-Vis suspensa, utilizando g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /U, 3Q:1U e fotólise.....	95
Tabela 31 - Imobilidade média (%) para <i>D. magna</i> em diferentes fatores de diluição de SMX com g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /U em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada visível halógena.....	96
Tabela 32 - Imobilidade média (%) para <i>D. magna</i> em diferentes fatores de diluição de SMX com 3Q:1U em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada visível halógena.....	96
Tabela 33 - Imobilidade média (%) para <i>D. magna</i> em diferentes fatores de diluição de SMX em intervalos de tempos de tratamento de fotólise com lâmpada visível halógena.....	97
Tabela 34 - Fator de toxicidade (FT) para <i>D. magna</i> correspondente a fotocatalise com radiação visível halógena, utilizando g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /U, 3Q:1U e fotólise.....	97
Tabela 35 - Imobilidade média (%) para <i>D. magna</i> em diferentes fatores de diluição de SMX com g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /U em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada visível LED.....	98
Tabela 36- Imobilidade média (%) para <i>D. magna</i> em diferentes fatores de diluição de SMX com 3Q:1U em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada visível LED.....	99

Tabela 37 - Imobilidade média (%) para <i>D. magna</i> em diferentes fatores de diluição de SMX em intervalos de tempos de tratamento de fotólise com lâmpada visível LED .....	99
Tabela 38 - Fator de toxicidade (FT) para <i>D. magna</i> correspondente a fotocatalise com radiação visível LED, utilizando g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /U, 3Q:1U e fotólise..	99
Tabela 39 - Resultados compilados dos tratamentos utilizando lâmpada UVA-Vis mergulhada .....	113
Tabela 40 - Resultados compilados dos tratamentos utilizando lâmpada UVA-Vissuspensa.....	115
Tabela 41 - Resultados compilados dos tratamentos utilizando lâmpada visível halógena.....	117
Tabela 42 - Resultados compilados dos tratamentos utilizando lâmpada visível LED .....	119

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AOP`s	processos avançados de oxidação
DRX	difração de raio X
ERD	espectroscopia de reflectância difusa
FTIR	espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	nitreto de carbono grafitico
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /U	nitreto de carbono grafitico a partir da ureia
O <sub>2</sub> <sup>•-</sup>	ânion radical superóxido
•OH	radical hidroxila
TiO <sub>2</sub>	dióxido de titânio
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	peróxido de hidrogênio
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
LD	limite de detecção
LQ	limite de quantificação
MEV	microscopia eletrônica de varredura
Q	quitosana
Q:U	quitosana: ureia
SMX	sulfametoxazol
UVA-Vis	ultravioleta A-visível
UVA-Vis (M)	radiação ultravioleta A - visível/ lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio com bulbo de vidro mergulhada
UVA-Vis (S)	radiação ultravioleta A - visível/ lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio com bulbo de vidro suspensa
Vis	visível
Vis H	radiação visível / lâmpada halógena
Vis LED	radiação visível /lâmpada LED
XPS	espectroscopia de fotoelétrons por raios X

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>19</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>22</b>
<b>2.1 Objetivo Geral</b> .....	<b>22</b>
<b>2.2 Objetivos específicos</b> .....	<b>22</b>
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>23</b>
<b>3.1 Fármacos antibióticos</b> .....	<b>23</b>
<b>3.2 Sulfametoxazol</b> .....	<b>24</b>
<b>3.3 Sulfametoxazol no Ambiente</b> .....	<b>26</b>
<b>3.4 Processos avançados de oxidação (AOP`s)</b> .....	<b>29</b>
<b>3.5 Nitreto de Carbono Grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)</b> .....	<b>32</b>
<b>3.6 Quitosana</b> .....	<b>35</b>
<b>3.7 Validação analítica</b> .....	<b>36</b>
3.7.1 Linearidade .....	36
3.7.2 Precisão .....	38
3.7.3 Limite de detecção .....	39
<b>3.8 Monitoramento toxicológico</b> .....	<b>40</b>
3.8.1 <i>Daphnia magna</i> como organismo-teste .....	42
3.8.2 <i>Lactuca sativa</i> como organismo-teste .....	43
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	<b>45</b>
<b>4.1 Síntese dos materiais</b> .....	<b>46</b>
4.1.1 Síntese do Nitreto de Carbono grafítico (g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /U) .....	47
4.1.2 Síntese das microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U) .....	47
<b>4.2 Caracterização dos materiais</b> .....	<b>49</b>
<b>4.3 Análises cromatográficas</b> .....	<b>49</b>
4.3.1 Validação analítica .....	50
<b>4.4 Fotodegradações</b> .....	<b>53</b>
4.4.1. Preparo da solução de sulfametoxazol .....	53
4.4.2. Materiais e equipamentos .....	53
4.4.3. Fotocatálise com lâmpada UVA-Vis (Mergulhada) .....	53
4.4.4. Fotocatálise com lâmpada UVA-Vis (Suspensa) .....	55
4.4.5. Fotocatálise com lâmpada visível (Halógena) .....	56



4.4.6. Fotocatálise com lâmpada visível (LED) .....	57
4.4.7. Fotólise .....	58
4.4.8. Controle .....	58
<b>4.5 Cultivo de <i>Daphnia magna</i> .....</b>	<b>58</b>
<b>4.6 Testes de Sensibilidade e carta controle de <i>Daphnia magna</i> .....</b>	<b>59</b>
<b>4.7 Teste de toxicidade aguda com <i>Daphnia magna</i>.....</b>	<b>60</b>
<b>4.8 Fitotoxicidade com sementes de <i>Lactuca sativa</i>.....</b>	<b>60</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>62</b>
<b>5.1 Síntese dos materiais.....</b>	<b>62</b>
5.1.1. Nitreto de Carbono grafitico (g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /U).....	62
5.1.2 Microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U) .....	63
<b>5.2 Análises Cromatográficas .....</b>	<b>64</b>
5.2.1. Validação analítica .....	64
<b>5.3 Fotodegradações.....</b>	<b>71</b>
5.3.1. Fotodegradações com lâmpada UVA-Vis mergulhada.....	73
5.3.2. Fotodegradações com lâmpada UVA-Vis suspensa .....	77
5.3.3. Fotodegradação com lâmpada visível halógena .....	80
5.3.4. Fotodegradação com lâmpada visível LED .....	83
<b>5.4 Teste de toxicidade aguda com <i>Daphnia magna</i>.....</b>	<b>87</b>
5.4.1. Toxicidade aguda com <i>D. magna</i> para materiais nitreto de carbono grafitico em pó (g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /U) e microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U) .....	87
5.4.2. Toxicidade aguda com <i>D. magna</i> após fotodegradação com lâmpada UVA-Vis mergulhada. ....	92
5.4.3. Toxicidade aguda com <i>D. magna</i> após fotodegradação com lâmpada UVA-Vis suspensa.....	94
5.4.4. Toxicidade aguda com <i>D. magna</i> após fotodegradação com lâmpada visível halógena.....	96
5.4.5. Toxicidade aguda com <i>D. magna</i> após fotodegradação com lâmpada visível LED.....	98
<b>5.5 Fitotoxicidade com sementes de <i>Lactuca sativa</i>.....</b>	<b>100</b>
5.5.1. Toxicidade aguda com <i>L. sativa</i> para materiais nitreto de carbono grafitico (g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /U) e microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U).....	101
Primeiramente para avaliar a toxicidade dos materiais sintetizados .....	101
5.5.2. Toxicidade aguda com <i>L. sativa</i> após fotocatalise com lâmpada UVA-Vis mergulhada. ....	105

5.5.3. Toxicidade aguda com <i>L. sativa</i> após fotólise com lâmpada UVA-Vis mergulhada.....	106
5.5.4. Toxicidade aguda com <i>L. sativa</i> após fotocátalise com lâmpada UVA-Vis suspensa.....	107
5.5.5. Toxicidade aguda com <i>L. sativa</i> após fotólise com lâmpada UVA-Vis suspensa.....	108
5.5.6. Toxicidade aguda com <i>L. sativa</i> após fotocátalise com lâmpada visível halógena.....	109
5.5.7. Toxicidade aguda com <i>L. sativa</i> após fotólise com lâmpada visível halógena.....	110
5.5.8. Toxicidade aguda com <i>L. sativa</i> após fotocátalise com lâmpada visível LED.....	111
5.5.9. Toxicidade aguda com <i>L. sativa</i> após fotólise com lâmpada visível LED.....	111
<b>5.6 Considerações sobre os resultados cromatográficos e monitoramento toxicológico .....</b>	<b>113</b>
<b>6. CONCLUSÃO .....</b>	<b>121</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>123</b>
<b>ANEXO A.....</b>	<b>135</b>
<b>ANEXO B.....</b>	<b>136</b>
<b>ANEXO C.....</b>	<b>137</b>
<b>ANEXO D.....</b>	<b>138</b>

## 1.INTRODUÇÃO

O monitoramento de fármacos residuais no meio ambiente apresenta grande interesse, devido ao fato dessas substâncias serem frequentemente encontradas em efluentes de Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) e águas naturais, em concentrações na faixa de  $\text{ng L}^{-1}$  e  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Estudos demonstram que várias dessas substâncias podem ser persistentes no meio ambiente e não são completamente removidas nas ETEs, com isso muitos fármacos residuais resistem a vários processos de tratamento convencional de água (BILA e DEZZOTTI, 2003). As principais rotas de entrada dos fármacos no ambiente são através das redes de esgotos (BOUND *et al.*, 2006).

De acordo com Center for Disease Dynamics, Economics & Policy (CDDEP), em 2020 o consumo de antibióticos no Brasil foi de 1,906 milhões de doses diárias, representando um acréscimo de 75,6%, quando comparado com o consumo no ano de 2010 (MARKET RESEARCH REPORT, 2022). Após a administração do antibiótico, cerca de 25 a 75%, são excretados nas fezes ou urina de forma inalterada (CHEE-SANFORD *et al.*, 2001); aumentando assim de forma significativa a probabilidade de introdução do fármaco no ambiente (DAUGHTON e TERNES, 1999). O sulfametoxazol é um antibiótico da classe das sulfonamidas, e devido ao seu amplo uso, é detectado em descargas de estações de tratamento de águas residuais, rios e águas subterrâneas (KIM e KAN, 2016). Mesmo detectado em baixas concentrações no ambiente, a presença de antibióticos em ambiente aquático pode desencadear resistência bacteriana (MIDURA-NOWACZEK e MARKOWSKA, 2014).

Como os processos convencionais de tratamento apresentam pouca eficiência na remoção de fármacos do ambiente, existe uma necessidade de tratamentos terciários adicionais que permitem a degradação desse contaminante, como por exemplo, os processos avançados de oxidação (CRUZ *et al.*, 2010). Uma das tecnologias dos AOP's (Advanced Oxidation Processes) heterogêneos mais utilizadas é a fotocatalise heterogênea, que se fundamenta na incidência de radiação em semicondutores sólidos, para a degradação de poluentes em corpos d'água (AHMED e HAIDER, 2018; ZHU e ZHOU, 2019). Os materiais semicondutores sólidos utilizados são denominados fotocatalisadores, na estrutura

desses fotocatalisadores há uma banda de valência (BV) preenchida com elétrons e uma banda de condução (BC) vazia, e separando-as existe um *band gap*. Ao se incidir radiação, esses fotocatalisadores absorvem fótons que promovem os elétrons da banda de valência para a banda de condução, e forma-se pares de elétron/lacuna ( $e^-_{BC}/h^+_{BV}$ ) que podem iniciar reações de redução e oxidação (GE *et al.*, 2019; ZHU e ZHOU, 2019).

Um dos fotocatalisadores mais estudados e utilizados é o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), porém ele apresenta algumas desvantagens, como *band gap* elevado, alta taxa de recombinação e absorção na região do ultravioleta. Por esses motivos, é necessário encontrar e realizar a síntese de compostos que tenham *band gap* reduzido e que responda em comprimentos de onda da região do visível. Um destes novos compostos é o nitreto de carbono grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) (MELCHIONNA e FORNASIERO, 2020; ONG *et al.*, 2016 TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

O nitreto de carbono grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) é um semicondutor polimérico livre de metal e que possui absorção na região do visível, estabilidade em diversos solventes e estabilidade térmica em ar até 600 °C. Apresenta diversas vantagens, quando comparado com o TiO<sub>2</sub>, como absorção na região do ultravioleta e visível; facilidade de síntese, utilizando compostos baratos como ureia; grande estabilidade e menor *band gap* (CAO *et al.*, 2015; ONG *et al.*, 2016).

Porém, o nitreto de carbono grafítico puro, apresenta alguns problemas de aproveitamento da luz visível, devido às recombinações dos portadores de carga, além de difícil separação da solução a ser tratada. Para aumentar o espectro de absorção desses compostos, podem ser utilizados materiais poliméricos junto ao fotocatalisador, os quais podem melhorar a transferência de carga e ajudar na disposição final das estruturas formadas (WEN *et al.*, 2017; XU *et al.*, 2018; ZHAO *et al.*, 2018). A quitosana é um biopolímero natural, que possui grupos amino, álcoois primários e secundários em sua estrutura e tem sítios disponíveis para modificações químicas (YANG *et al.*, 2016). Vários trabalhos descrevem o uso do polímero quitosana para imobilização de fotocatalisadores, e seu uso na degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos (LI *et al.*, 2016). O desenvolvimento desses fotocatalisadores de baixo custo e origem natural, propõe uma alternativa de desenvolver aplicações em larga escala para controle de poluição, usando fontes de

energia renováveis como luz solar para a degradação de contaminantes (KUMAR *et al.*, 2018).

A legislação brasileira atual não apresenta limites para a concentração ambiental de fármacos, portanto, não há um tratamento adequado para resíduos farmacológicos no país (GODOY, 2014), porém a resolução Nº 430 do CONAMA (2011), enfatiza que efluentes lançados não devem ocasionar toxicidade aos organismos aquáticos do corpo receptor. Apesar de serem encontrados em baixas concentrações em ambientes aquáticos, os fármacos são introduzidos continuamente no ambiente, e estão sujeitos a alterações quantitativas e qualitativas, através de diluição, reconcentração ou transferência de fase, através dos processos de degradação e de diversas reações químicas que podem modificar o seu potencial tóxico, podendo provocar efeitos crônicos à comunidade biótica (BILA e DEZZOTTI, 2003; OLIVEIRA *et al.*, 2013; ZAGATTO e BERTOLETTI, 2008).

Os ensaios ecotoxicológicos têm a finalidade de demonstrar os efeitos que tais substâncias podem causar na biota aquática e terrestre. A exposição de organismos a agentes tóxicos ou amostras ambientais geralmente ocorre por via hídrica. A escolha de organismos representativos do ambiente aquático é muito importante na avaliação de toxicidade de determinado poluente. Geralmente utilizam-se organismos de níveis tróficos diferentes, tendo em vista que estes podem ter sensibilidades distintas (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2008).

A *Daphnia magna* é um dos organismos mais utilizados na avaliação de toxicidade, pois apresenta estabilidade genética, representatividade de seu nível trófico e seletividade constante e elevada a contaminantes (LACH *et al.*, 2022). O ensaio de fitotoxicidade com sementes de *Lactuca sativa* é um ensaio muito utilizado devido a sua simplicidade de execução, baixo custo e resposta com elevado nível de sensibilidade a exposição a produtos químicos (REDE *et al.*, 2019).

O objetivo desse trabalho foi avaliar a degradação, a ecotoxicidade e fitotoxicidade do antibiótico sulfametoxazol antes e após fotocatalise utilizando  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  como fotocatalisador a partir do precursor ureia e microesferas de quitosana com ureia e comparar com a fotólise, sob radiação UVA-Vis (mergulhada e suspensa) e visível (lâmpada halógena e LED) ambas suspensas.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Avaliar a degradação do antibiótico sulfametoxazol, utilizando nitreto de carbono grafítico com precursor ureia (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U) e microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U) como fotocatalisadores e compará-las com a fotólise, utilizando fontes de radiação diferentes. Monitorar a eficiência de degradação por HPLC-FLD e com acompanhamento toxicológico.

### 2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a degradação do antibiótico sulfametoxazol em solução aquosa, em reator de bancada, através do processo de fotocátalise considerando dois materiais diferentes (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U e 3Q:1U), utilizando três fontes diferentes de radiação (lâmpada UVA-Vis de vapor de mercúrio de alta pressão, lâmpada visível Halógena e LED. Em tempos pré-determinados e comparar os resultados obtidos entre as diferentes fontes de radiação e os resultados obtidos com a fotólise direta;
- Validar o método analítico para quantificação do sulfametoxazol por cromatografia líquida acoplada a detector de fluorescência (HPLC-FLD);
- Determinar a concentração de sulfametoxazol antes e após os processos avaliados, por meio da cromatografia líquida acoplada a detector de fluorescência (HPLC-FLD), nos tempos pré-determinados;
- Avaliar a toxicidade aguda, pré e pós tratamento do antibiótico, com dois organismos-teste, *Daphnia magna* e sementes de *Lactuca sativa*.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Fármacos antibióticos

Os fármacos antimicrobianos são empregados para tratamentos de diversas condições infecciosas. Essa classe de fármaco é dividida em dois grupos principais, antibióticos e quimioterápicos. Os antibióticos são moléculas produzidas por microrganismos que são capazes de agir na lise ou inibição de crescimento de outros microrganismos. Já os quimioterápicos são substâncias químicas sintéticas ou de origem vegetal, que apresentam pouca toxicidade para células normais do hospedeiro e elevado poder lesivo sobre os agentes patogênicos (BATISTA e GOMES, 2011).

Os antibióticos são usados extensivamente na medicina humana, veterinária e nas atividades de produção animal (SARMAH *et al.*, 2006). São essenciais na prevenção e no tratamento de infecções microbianas, impedindo o crescimento e a reprodução de bactérias patogênicas (BARBERATO *et al.*, 2017).

De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS) no relatório sobre a vigilância sanitária no consumo de antibióticos, o Brasil ocupa o 17º lugar no consumo de antibióticos, com uma média de 22 doses diárias a cada mil habitantes, sendo o líder nas três Américas (Central, Norte e Sul) e superando o continente europeu, que tem um consumo médio de 18 doses diárias (OPAS, 2019).

Segundo o Center for Disease Dynamics, Economics & Policy (CDDEP), no ano de 2020 o consumo de antibióticos no Brasil foi de 1,906 milhões de doses diárias, aumentando 75,6% quando comparado com o consumo no ano de 2010, 1,805 milhões de doses diárias (MARKET RESEARCH REPORT, 2022). O aumento do consumo de antibióticos durante esse período pode estar associado a pandemia de Covid-19, pois no ano de 2020 cresceu a busca por medicamentos que pudessem ser utilizadas contra o vírus SARS-COV-2, visto que, não tinham medicamentos específicos para o vírus. Nesse período as internações aumentaram drasticamente, e a evolução para formas mais graves da doença foram inevitáveis, contribuindo para o aumento de infecções hospitalares, as quais necessitavam do

tratamento com antibióticos. A adoção do “kit-covid” no Brasil, utilizado como profilaxia e tratamento da Covid-19, mesmo não sendo indicado contra vírus, também foi responsável por elevar a procura por antibióticos. Um dos grandes problemas do aumento da dispensação de antibióticos, é a resistência bacteriana. Segundo IOC/Fiocruz (2021) a detecção de bactérias resistentes a antibióticos, triplicou durante a pandemia, e as superbactérias tem requerido cada vez mais atenção (SANTO, *et al.*, 2023).

Assim que consumidos os antibióticos, cerca de 25 a 75% são excretados nas fezes ou urina de forma inalterada (CHEE-SANFORD *et al.*, 2001). Aumentando assim de forma significativa a probabilidade de introdução do fármaco no ambiente (DAUGHTON e TERNES, 1999).

### 3.2 Sulfametoxazol

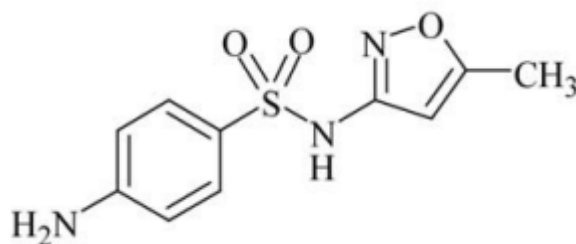
O Sulfametoxazol (SMX) é denominado pela IUPAC como 4-Amino-N-(5-metil-3-isoxazolil) benzenossulfonamida, é uma sulfonamida que atua como agente bacteriostático, bloqueando a enzima di-hidropteroato sintetase e afetando a síntese bacteriana do ácido fólico (FDA, 2013). Atualmente é prescrito para tratar infecções do trato urinário, infecções de ouvido, conjuntivite, bronquite, sinusite e toxoplasmose. O fármaco é usado na aquicultura e pecuária e também na medicina veterinária no tratamento de doenças ou como medicina preventiva; também é utilizado como aditivo alimentar para promover o crescimento e ganho de peso dos animais. Por esse motivo, existem alguns estudos, que detectaram sulfametoxazol em resíduo na carne suína ou em solo agrícola (GARCIA *et al.*, 2022).

Como medicamento de referência, o sulfametoxazol possui o Bactrim®, que possui também na formulação a trimetoprima, nomeada como 5-[(3,4,5-trimetoxifenil)metil]-2,4-pirimidinodiamina, derivada da diaminopiridina. O antibiótico é disponibilizado na forma de comprimidos e suspensão, nas concentrações de 200+40mg, 400+80mg e 800+160mg, de sulfametoxazol e trimetropina, respectivamente. Os compostos ativos do medicamento (sulfametoxazol e trimetropina) agem sinergicamente, ou seja, uma substância potencializa a outra, inibindo duplamente o desenvolvimento dos microrganismos (FDA, 2013).

A Figura 1 representa a estrutura química e o Quadro 1 apresenta as principais propriedades físicas e químicas do sulfametoxazol.



Figura 1 - Estrutura química do sulfametoxazol.



Fonte: Farmacopéia Brasileira (2019)

Quadro 1 - Propriedades do sulfametoxazol

Nome Químico <sup>a</sup>	4-Amino-N-(5-metil-3-isoxazolil) benzenossulfonamida
Sinônimos <sup>a,b</sup>	Sulfametoxazol, Sulfamethoxazolum
Fórmula Molecular <sup>b</sup>	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S
Peso molecular <sup>b</sup>	253,28 g mol <sup>-1</sup>
Número de registro no CAS <sup>b</sup>	723-46-6
Aspecto <sup>b</sup>	Pó cristalino branco ou quase branco
Coef. partição octanol/água (Log Kow) <sup>d</sup>	0,89
pka <sup>e</sup>	3,23 – 6,76
Solubilidade em água <sup>b</sup>	Praticamente insolúvel em água
Solubilidade em etanol <sup>b</sup>	Ligeiramente solúvel em etanol
Ponto de Fusão <sup>a</sup>	168°C a 172°C
Meia-vida biológica <sup>d</sup>	10 horas

Fonte: <sup>a</sup> Garcia *et al.* (2022); <sup>b</sup> Farmacopéia Brasileira (2019) <sup>c</sup> Medscape (2013); <sup>d</sup> MSD (2021); <sup>e</sup> Lindberg *et al.* (2007); Autoria própria (2023)

Após a administração via oral o sulfametoxazol é rapidamente absorvido e fica presente no sangue nas formas ligadas a proteínas, não ligadas, metabolizadas e conjugada. Aproximadamente 70% do sulfametoxazol se liga a proteínas plasmáticas. O pico do componente no nível sanguíneo ocorre entre 1 a 4 horas após da administração. O tempo de meia-vida biológica do SMX é de 10 horas (FDA, 2013).

O sulfametoxazol é metabolizado em humanos originando pelo menos 5 metabólitos: N4-acetil-, N4-hidroxi-, 5-metilhidroxi-, N4-acetil metabólito de 5-metilhidroxi-sulfametoxazol e um conjugado de N-glicuronídeo. A formulação do metabólito N4-hidroxi é mediada via enzima CYP2C9 (FDA, 2013).

A excreção do sulfametoxazol ocorre principalmente pelos rins através da filtração glomerular e secreção tubular, a concentração do sulfametoxazol é mais alta na urina que no sangue, a porcentagem média da dose recuperada na urina, após 0 a 72 horas da administração via oral é de 84,5% de sulfonamida total. Sendo que 30% da sulfonamida total é excretada como sulfametoxazol livre e o restante como o metabólito N4- acetil (FDA, 2013).

### **3.3 Sulfametoxazol no Ambiente**

As principais rotas de entrada dos fármacos no ambiente são por meio da excreção de pacientes e do descarte inapropriado de medicamentos não utilizados ou com prazo de validade expirado nas redes de esgotos (BOUND *et al.*, 2006). A falta de saneamento básico e gerenciamento de efluentes também contribuem para a inserção de fármacos no ambiente (SILVA e COLLINS, 2011). Ao serem consumidos, os fármacos e seus metabólitos são liberados através das fezes, urina e plasma sanguíneo, podendo atingir matrizes ambientais como solos, corpos hídricos ou organismos livres (VICENTE, 2011).

Nas estações de tratamento de efluentes (ETE), o processo visa a estabilização da matéria carbonácea, remoção de patógenos e redução da concentração de fósforo e nitrogênio (SPERLING, 2002). Como muitos fármacos tem pouca biodegradabilidade, ocorre apenas a degradação de parte desses fármacos, permitindo que o restante possa atingir águas subterrâneas e superficiais (FERREIRA, 2011).

A portaria nº 888/2021 dispõe sobre os padrões de potabilidade da água para consumo humano, estipulando concentrações máximas permitidas de substâncias químicas prejudiciais à saúde humana, como metais e agrotóxicos, e diversos outros compostos orgânicos e inorgânicos. Porém, não há valores máximos permitidos para fármacos em água para abastecimento doméstico (BRASIL, 2021).

Os fármacos, podem ser encontrados no ambiente, em concentrações na faixa de  $\text{ng L}^{-1}$  até  $\mu\text{g L}^{-1}$ , concentrações significativamente baixas, porém podem provocar efeitos crônicos à comunidade biótica (BILA e DEZZOTTI, 2003). Em ambientes aquáticos e no solo, os compostos estão sujeitos a alterações quantitativas e qualitativas, através de diluição, reconcentração ou transferência de fase, através dos processos de degradação e de diversas reações químicas que podem modificar o seu potencial tóxico (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2008). Com isso, destaca-se a necessidade de adequações da legislação, a fim de minimizar os efeitos tóxicos gerados pela exposição a compostos farmacêuticos.

Devido ao seu amplo uso, o antibiótico sulfametoxazol é detectado, em descargas de estações de tratamento de águas residuais, rios, águas subterrâneas e no solo (KIM e KAN, 2016; CYCON *et al.*, 2019). Na Tabela 1 são apresentados alguns dados referentes às concentrações de sulfametoxazol detectadas no meio ambiente. Mesmo em baixas concentrações a presença de antibióticos em ambiente aquático pode desencadear resistência bacteriana, efeitos tóxicos no ecossistema aquático e na saúde humana (KIM e KAN, 2016; MIDURA-NOWACZEK e MARKOWSKA, 2014). Os antibióticos afetam os microrganismos do solo, podem causar alteração nos organismos envolvidos nos ciclos biogeoquímicos dos nutrientes presentes no solo ou na própria raiz das plantas (CYCON *et al.*, 2019; NETO *et al.*, 2022).

**Tabela 1 - Concentrações de sulfametoxazol detectadas no meio ambiente e em estações de tratamento.**

ORIGEM	CONCENTRAÇÃO	LOCAL	FONTE
Afluente de ETE	1,374 $\mu\text{g L}^{-1}$	RS/Brasil	BISOGNIN <i>et al.</i> , 2019
Afluente de ETE	6,9 a 28 $\text{ng L}^{-1}$	Japão	BONATO, 2018
Efluente de ETE	0,01 a 2 $\mu\text{g L}^{-1}$	Espanha, França, Grécia Itália, Alemanha e Suécia	TROVÓ <i>et al.</i> , 2009
Efluente de ETE	304 $\mu\text{g L}^{-1}$	Itália	PATEL <i>et al.</i> , 2019
Efluente Hospitalar	6,6 $\mu\text{g L}^{-1}$	RS/Brasil	BRENNER, 2009
Água de esgoto	0,058 a 0,084 $\mu\text{g mL}^{-1}$	PR/Brasil	BATISTA <i>et al.</i> , 2021
Água potável	0,39 $\text{ng L}^{-1}$	EUA	PATEL <i>et al.</i> , 2019
Águas superficiais	1,32 $\text{ng L}^{-1}$	PR/Brasil	BÖGER <i>et al.</i> , 2021
Águas superficiais	9,91 $\text{ng L}^{-1}$	MG/Brasil	STARLING <i>et al.</i> , 2019
Águas superficiais	0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$	Brasil	LOCATELLI <i>et al.</i> , 2010
Águas superficiais	106 $\text{ng L}^{-1}$	Brasil	BONATO, 2018
Águas superficiais	22 a 120 $\text{ng L}^{-1}$	Nordeste/Brasil	CHAVES <i>et al.</i> , 2020
Águas superficiais	43 $\text{ng L}^{-1}$	Portugal	PATEL <i>et al.</i> , 2019
Águas superficiais	0,44 a 115,3 $\text{ng L}^{-1}$	China	PATEL <i>et al.</i> , 2019
Água subterrânea	0,410 $\mu\text{g L}^{-1}$	Alemanha	BASTOS, 2012
Lençol freático	0,1 a 1,820 $\text{ng L}^{-1}$	Taiwan	PATEL <i>et al.</i> , 2019
Solo	54,5 $\mu\text{g kg}^{-1}$	-	CYCON <i>et al.</i> , 2019

Fonte: Autoria própria (2023)

### 3.4 Processos avançados de oxidação (AOP`s)

De forma geral, observa-se que processos convencionais de tratamento apresentam pouca eficiência na remoção de contaminantes emergentes. Os contaminantes emergentes são substâncias encontradas no ambiente e tem seu efeito tóxico pouco conhecido. Podem ser considerados contaminantes emergentes substâncias como fármacos, pesticidas, produtos de higiene pessoal, drogas ilícitas, microplásticos, hormônios, entre outros (MONTAGNER *et al.*, 2017).

Nos processos biológicos, por exemplo, a eficiência de degradação é fortemente influenciada pela presença de outros constituintes, fazendo com que a degradação dos fármacos, além de ocasional, seja apenas parcial (CRUZ *et al.*, 2010). Vários métodos como a oxidação química, separação por membrana e adsorção, foram estudados para a remoção do sulfametoxazol em águas e águas residuais, mas infelizmente, esses métodos não conseguem a remoção completa ou efetiva do sulfametoxazol devido às suas baixas concentrações e natureza biorrefratária (KIM e KAN, 2016). Portanto, existe uma necessidade de tratamentos terciários adicionais que permitam a degradação desse contaminante, como os processos avançados de oxidação.

Os Processos avançados de oxidação (AOP`s), são uma alternativa para o tratamento de substâncias recalcitrantes, são caracterizados pela geração de radicais, como o radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), espécie muito reativa e pouco seletiva, que atuam como oxidantes e podem transformar, parcial ou totalmente, os contaminantes em espécies mais simples, como o dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos ou substâncias menos tóxicas e de fácil degradação por tecnologias comuns. Os radicais hidroxila são produzidos no meio reacional pela adição de compostos fortemente oxidantes, como ozônio e peróxido de hidrogênio, ou pela combinação de semicondutores e radiação. Porém, deve-se ressaltar que em alguns casos os produtos de degradação dos AOP`s podem ser mais tóxicos e menos biodegradáveis dos que os compostos originais. Assim, um critério importante a ser levado em consideração na avaliação de tecnologias de tratamento é a formação de subprodutos tóxicos (BONATO, 2018; ARAUJO *et al.*, 2016).

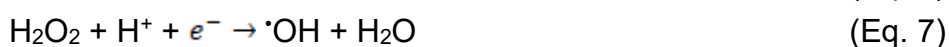
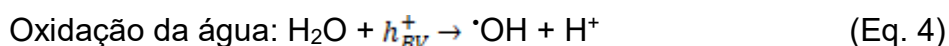
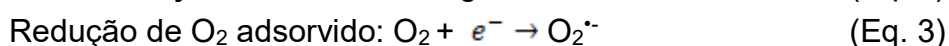
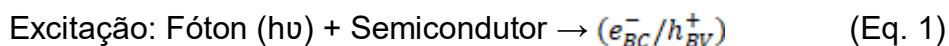
Os processos de oxidação podem ser homogêneos e heterogêneos, os homogêneos ocorrem em uma fase e dependem das interações entre os reagentes

químicos e os compostos alvo de degradação (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Já os heterogêneos ocorrem em duas fases, devido à presença do catalisador, geralmente sólido, utilizado para aumentar a velocidade da reação e sem ser consumido pelo tratamento (AHMED e HAIDER, 2018; AMOR *et al.*, 2019). Uma das tecnologias dos AOP's heterogêneos mais utilizadas é a fotocatalise heterogênea.

A fotocatalise heterogênea se fundamenta na incidência de radiação em semicondutores sólidos, para a degradação de poluentes em corpos d'água (AHMED e HAIDER, 2018; ZHU e ZHOU, 2019). Os materiais semicondutores sólidos utilizados são denominados fotocatalisadores, na estrutura desses fotocatalisadores há uma banda de valência (BV) preenchida com elétrons e uma banda de condução (BC) vazia, e separando-as existe um *band gap*. Ao incidir radiação, esses fotocatalisadores absorvem fótons que promovem os elétrons da banda de valência para a banda de condução, e forma-se pares de elétron/buraco ( $e_{BC}^-/h_{BV}^+$ ) (Eq. 1) que podem iniciar reações de redução e oxidação (GE *et al.*, 2019; ZHU e ZHOU, 2019). Uma vez que o elétron é excitado, ele pode voltar ao seu estado fundamental, por emissão térmica ou fluorescência, pelo processo de recombinação, o que limita a eficiência do fotocatalisador após a absorção do fóton (Eq. 2) (DARKWAH e OSWALD, 2019; GE *et al.*, 2019; LITTER, 2005; PICHAT, 2013; XIA *et al.*, 2019). Os elétrons e buracos ( $e_{BC}^-/h_{BV}^+$ ) que não sofreram recombinação, migrarão para a superfície do fotocatalisador, para promover reações de oxido-redução com adsorvatos, como a água, o oxigênio e outras espécies orgânicas ou inorgânicas na superfície do semicondutor (IBHADON e FITZPATRICK, 2013; XU e GAO, 2012). Como as reações fotocatalíticas ocorrem geralmente com moléculas de oxigênio molecular dissolvido no meio, os elétrons da banda de condução podem reagir com o O<sub>2</sub> adsorvido no semicondutor, para formar um ânion radical superóxido (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) (Eq. 3). Como a superfície dos fotocatalisadores é coberta com moléculas de água adsorvida, ela é oxidada pelo buraco ( $h_{BV}^+$ ), e produz os radicais <sup>•</sup>OH e íons H<sup>+</sup>, processo considerado muito importante na oxidação fotocatalítica (Eq. 4) (DARKWAH e AO, 2018; PICHAT, 2013; WEN *et al.*, 2017).

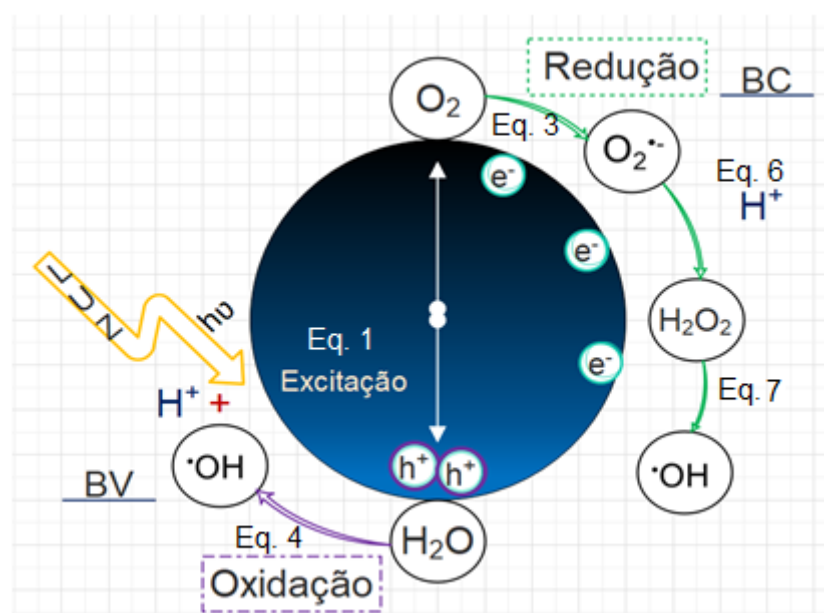
De forma complementar, pode ocorrer a formação de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) no meio, o qual sob a incidência da luz (hν) adequada, pode formar radicais hidroxila <sup>•</sup>OH (Eq. 5). Os elétrons da banda de condução, junto com os íons H<sup>+</sup> resultantes da oxidação, reagem com o ânion radical superóxido (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) para formar

novamente peróxido de hidrogênio (Eq. 6), o qual da mesma forma, junto com o íon  $H^+$  e os  $e^-_{BC}$ , irá gerar um radical hidroxila ( $\cdot OH$ ) e  $H_2O$  (Eq. 7) (ONG *et al.*, 2016; WEN *et al.*, 2017).



A ilustração do processo da reação fotocatalítica de um semicondutor, descrita anteriormente, está representada na Figura 2 a seguir.

Figura 2 – Ilustração do processo da reação fotocatalítica de um semicondutor



Fonte: Adaptado de PICHAT (2013)

As fontes radiação utilizadas nas fotodegradações podem ser encontradas no espectro ultravioleta (UV) e/ou visível (Vis). Através do uso de luz artificial (lâmpadas) ou luz natural. A busca de semicondutores com o *band gap* adequado e que obtenham resposta à radiação, é a preocupação de muitos pesquisadores na

fotocatálise para degradação de contaminantes emergentes (LIU *et al.*, 2020; ONG *et al.*, 2016; PINSON e THIRY, 2020; WEN *et al.*, 2017). Nas lâmpadas, de fonte de radiação ultravioleta, a luz é produzida pela corrente elétrica que atravessa eletrodos de tungstênio que passam pelo vapor de mercúrio. Um arco é estabelecido entre dois eletrodos em um tubo cheio de gás, fazendo com que um vapor metálico produza energia radiante (AL-AMRI *et al.*, 2016). Nas fontes de radiação visíveis, a estrutura mais simples de LED é uma junção p-n consistindo em uma camada de material semiconductor dopado do tipo p conectado a uma camada dopada do tipo n para formar um diodo com uma região ativa fina na junção (XELUX-BR, 2018). A lâmpada halógena tem um filamento de tungstênio semelhante ao da lâmpada incandescente padrão, porém menor em tamanho, mas com a mesma potência. Ela contém um gás halogênio (geralmente bromo ou iodo), e o bulbo é feito de vidro de quartzo fundido, sílica ou alumino silicato. Na lâmpada halógena, a temperatura aumenta rapidamente até o gás halógeno entrar em ebulição, formando íons negativos e produzindo a emissão de luz (PHILIPS BR, 2019).

Comparando com métodos convencionais de degradação, a oxidação fotocatalítica usando fotocatalisadores, como o dióxido de titânio, tem mostrado alto potencial para degradar o sulfametoxazol, sob irradiação UV (KIM e KAN, 2016). Porém, o dióxido de titânio, apesar de ser o fotocatalisador mais utilizado, pode apresentar algumas desvantagens como, o *band gap* na região do ultravioleta em comparação com outros semicondutores, sofrer recombinação do par elétron/lacuna, dificuldade de recuperação após o tratamento por formar suspensão no meio (SCHNEIDER *et al.*, 2014).

### 3.5 Nitreto de Carbono Grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)

Para contornar esses inconvenientes, compostos poliméricos vêm sendo estudados como alternativa em fotocatalise heterogênea. Esses compostos possuem estabilidade em diversos solventes e estabilidade térmica em ar até 600 °C. Também são materiais que geralmente não apresentam toxicidade (CAO *et al.*, 2015; RODRIGUEZ-PEREZ, 2021).

No ano de 1834 Berzelius e Liebig encontraram a forma polimérica “melon”. O Melon é um polímero linear que consiste em unidades de tri-s-triazinas interconectadas por meio de átomos de nitrogênio secundário, o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (nitreto de

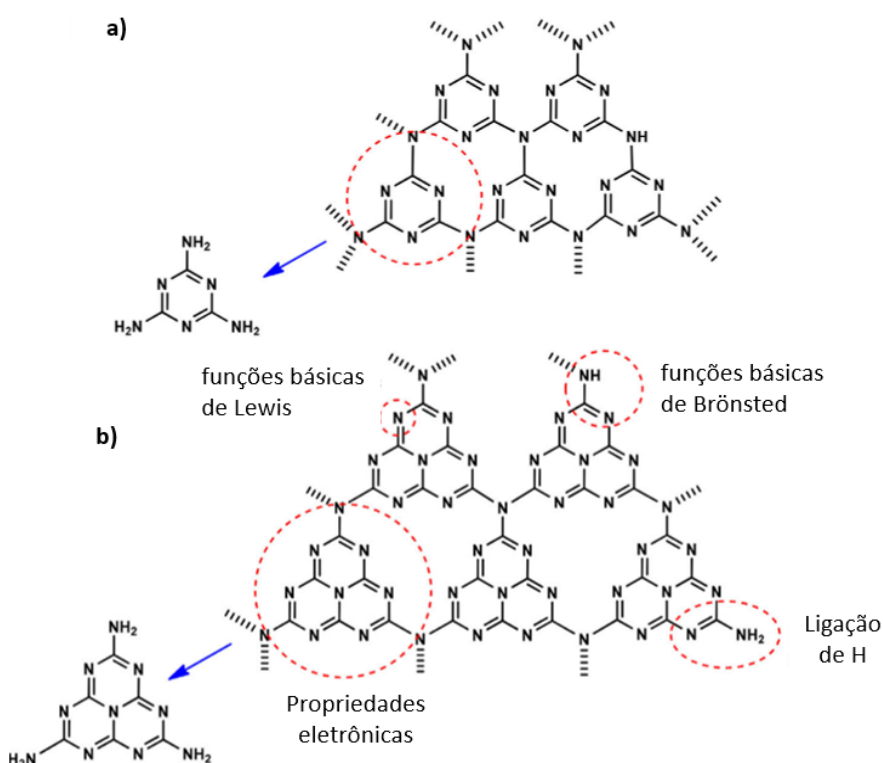


carbono grafitico) está na forma de folhas 2D consistindo em tri-s-triazinas interconectadas através de aminas terciárias. Porém, a introdução de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> na área da catálise heterogênea ocorreu somente em 2006. A sua utilização para fotocatalise foi relatada pela primeira vez por Wang et al. em 2009 para geração de H<sub>2</sub> através da fotólise da água sob irradiação de radiação visível (CAO *et al.*, 2015; ONG *et al.*, 2016; WEN *et al.*, 2017).

O nitreto de carbono grafitico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) é um material livre de metal e apresenta *band gap* reduzido (~ 2.7 eV), absorve radiação em comprimentos de onda até 470 nm, que abrange a radiação na região visível do espectro eletromagnético (CAO *et al.*, 2015; RODRIGUEZ-PEREZ, 2021).

Quanto a sua estrutura, o nitreto de carbono grafitico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) é um composto polimérico construído a partir de planos de s-triazina (1,3,5-triazina, C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>) (Figura 3a) e planos heptazina (Figura 3b), também denominada tri-s-triazina (1,3,4,6,7,9,9b-heptaazafenaleno, C<sub>6</sub>N<sub>7</sub>). Estas unidades constituem moléculas aromáticas com um arranjo alternado de átomos de carbono e nitrogênio no anel, conferindo as propriedades eletrônicas e determinando possíveis funcionalidades na superfície do material conforme a Figura 3 (GADDAM *et al.*, 2019; ONG *et al.*, 2016).

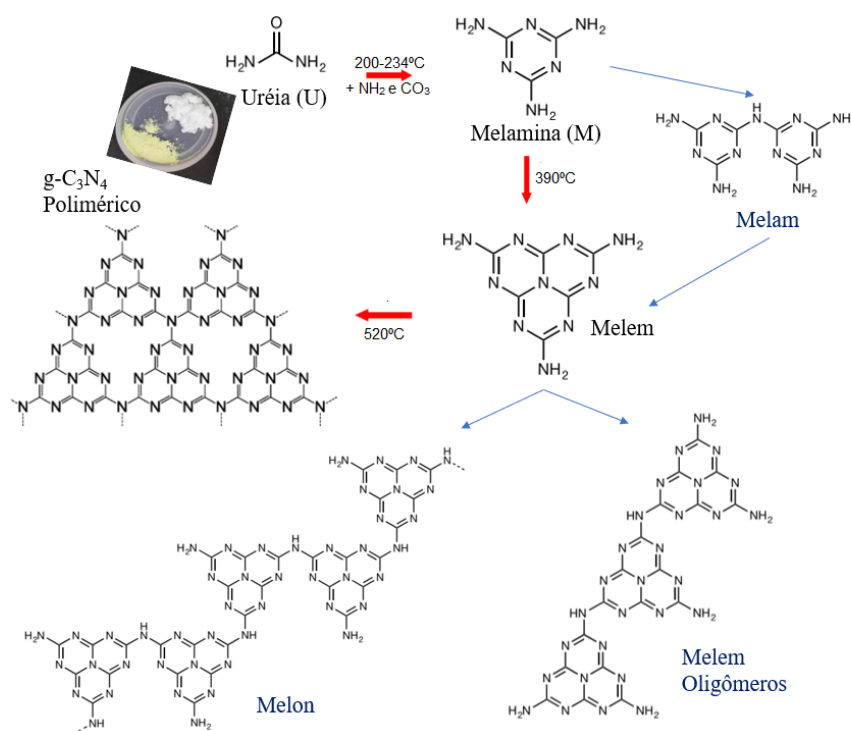
**Figura 3 – Unidades de s-triazina e tri-s-triazina de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>**



**Nota: a) s-triazina, b) tri-s-triazina Fonte: GADDAM *et al.* (2019).**

Na síntese do nitreto de carbono grafitico ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) utilizam-se materiais precursores como ureia, tiourea e melamina, com sua posterior condensação térmica em temperaturas na faixa de 520 a 550°C (CAO *et al.*, 2015). A Figura 4 a seguir representa o mecanismo de formação do precursor (U) em nitreto de carbono grafitico  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{U}$ .

**Figura 4 – Mecanismo de formação do nitreto de carbono grafitico  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{U}$  através do precursor ureia (U).**



Fonte: Adaptado de Rodriguez-Perez (2021)

Devido ao precursor utilizado e ao processo de carbonização, o  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  pode apresentar alguns compostos intermediários como melam, melem, melon (Figura 4), bem como moléculas e outros arranjos (oligômeros) que podem apresentar propriedades diferentes (KESSLER *et al.*, 2017). Esses intermediários apresentam absorção em diferentes comprimentos de onda. Segundo Wen *et al.* (2017) o valor do *band gap* para a molécula melem, melon e uma hipotética folha infinita de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  condensado, são de 3.5 eV, 2.6 eV e 2,1 eV respectivamente. A *band gap* do melon (composto mais semelhante ao  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  com ~2,7 eV) encontra-se muito próxima da *band gap* teórico, esses valores baixos permitirão que os elétrons necessitem de

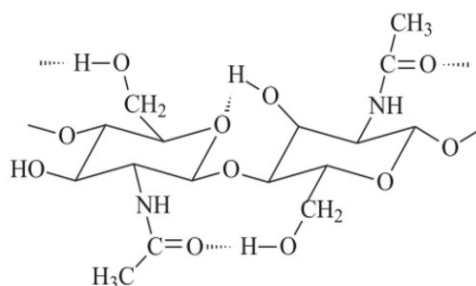
menos energia para passar da Banda de Valência (BV) para a Banda de Condução (BC), melhorando assim a transferência de carga entre as bandas.

Para aumentar o espectro de absorção do nitreto de carbono grafitico, podem ser adicionados materiais poliméricos ao fotocatalisador, os quais além de melhorar a transferência de carga ajudam na disposição final das estruturas formadas (ONG *et al.* 2016). A quitosana pode ser utilizada como matriz polimérica para suporte e reutilização de fotocatalisadores, pois sua estrutura permite a produção de materiais com propriedades que podem ser moduladas via tratamento térmico (LI *et al.*, 2016).

### 3.6 Quitosana

A estrutura do biopolímero quitosana representada na Figura 5, foi descrita pela primeira vez por Charles Rouget em 1859, é uma macromolécula derivada da desacetilação parcial da quitina. Depois da celulose, a quitosana é o segundo biopolímero natural mais abundante, é o componente da concha e exoesqueleto dos crustáceos. Sua estrutura é suscetível a modificações químicas devido à presença dos grupos aminos no carbono 2 (C-2) e dos grupos hidroxilas, nas posições C-3 e C-6; permite reações que introduzem novos grupos funcionais nas cadeias poliméricas e dão origem a características e propriedades diferentes ao material. A quitosana apresenta propriedades como biocompatibilidade, biodegradabilidade, não toxicidade, baixo custo e uma estrutura estável, insolúvel em água e meio alcalino, solúvel em meios aquosos ligeiramente ácidos devido à protonação dos grupos amino ( $-NH_3^+$ ) (CAMPANA *et al.*, 2007; LENDLEIN e ADAM, 2011; NITHYA *et al.*, 2014; YANG *et al.*, 2016).

Figura 5 – Estrutura do polímero Quitosana



Fonte: YANG *et al.*, (2016)

A aplicabilidade de materiais naturais na síntese de compostos, promove uma interface para transferência de carga eletrônica, que pode resultar em maior eficiência fotocatalítica, resolvendo problemas como de recombinação, além de ser atóxico para o meio ambiente (NITHYA *et al.*, 2014; ZHAO *et al.*, 2018).

### 3.7 Validação analítica

A validação de um método analítico, tem como objetivo demonstrar que o método avaliado é adequado para a finalidade proposta, com o propósito de assegurar a confiabilidade dos resultados obtidos. Na validação devem ser avaliados parâmetros como linearidade, precisão, exatidão, robustez, limite de detecção, limite de quantificação, entre outras; os quais são avaliados para confirmar ou não a adequabilidade do método analítico (BRASIL, 2011; BRASIL, 2017; SKOOG *et al.*, 2002).

#### 3.7.1 Linearidade

A linearidade de um método analítico é a capacidade do método de gerar respostas analíticas diretamente proporcionais a concentração do analito avaliado. Na construção da curva de analítica é fundamental analisar no mínimo 5 níveis de concentração em triplicatas ou mais réplicas. Para a validação da linearidade do método analítico, devem-se avaliar a representação gráfica das respostas em relação a concentração do analito e dos resíduos com a avaliação estatística; a equação da reta de regressão de  $y$  em  $x$ ; avaliar os coeficientes de correlação ( $R$ ) e de determinação ( $R^2$ ) e avaliar a significância do coeficiente angular (BRASIL, 2011; BRASIL, 2017).

Para validar a linearidade do método, além da análise visual, uma análise estatística deve ser realizada. Pode-se calcular a variância em  $y$  para cada concentração utilizada (Equação 8), para a determinar a homoscedasticidade ou não dos dados e assim escolher o melhor método de ajuste do conjunto (BRASIL, 2017).

$$S_{yi}^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{j=1}^m (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 \quad (\text{Eq. 8})$$

onde:  $S$  é a variância;  $j$  representa o  $j$ -ésimo resultado para o conjunto de réplicas  $i$ ;  $y$  a resposta analítica do valor de  $y$  em cada ponto;  $\bar{y}$  a média aritmética dos valores de  $y$ ;  $m$  representa o número de réplicas para cada  $y$  em cada ponto.

Para avaliar se os dados são homocedásticos ou não, é aplicado o teste de Cochran (Equação 9), com as hipóteses representadas na Equação 10.

$$C = \frac{S_{y_{max}}^2}{\sum_i^n S_{yi}^2} \quad (\text{Eq. 9})$$

onde:  $S_{y_{max}}^2$  é a variância máxima em  $y$ ;  $\sum_i^n S_{yi}^2$  representa a soma de todas as variâncias em  $y$ .

$$\begin{cases} H_0: \sigma_{y_1}^2 = \sigma_{y_2}^2 = \sigma_{y_i}^2 \dots = \sigma_{y_u}^2 \\ H_1: \text{pelo menos um dos } \sigma_{y_i}^2 \text{ é diferente} \end{cases} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (\text{Eq. 10})$$

onde:  $\sigma_{y_i}^2$  é a variância dos valores de  $y$  para um determinado nível de concentração.

( $H_0$ ) hipótese nula, que as variâncias sejam todas iguais.

( $H_1$ ) hipótese alternativa, que pelo menos uma das variâncias seja diferente das outras.

O valor de  $C$  calculado deve ser comparado com o valor crítico (tabelado) com nível de significância de 5%, considerando que se  $C_{\text{calculado}} < C_{\text{tabelado}}$ , aceita-se a hipótese nula de forma que os dados são homocedásticos e se  $C_{\text{calculado}} \geq C_{\text{tabelado}}$ , a hipótese é rejeitada e os dados são classificados como heterocedásticos (BRASIL, 2017).

Para avaliar a significância do coeficiente de correlação linear, da curva analítica, é utilizado o teste  $t$  de Student (Equação 11), avaliado com base em 2 hipóteses com nível de significância de 5% (Equação 12) em que se  $t_{\text{calc}} > t_{\text{tab}}$ , rejeita-se a hipótese nula e indica que existe diferença significativa entre as variáveis.

$$t = \frac{r\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} \quad (\text{Eq.11})$$

onde:  $r$  é o coeficiente de correlação para os dados amostrais e  $n-2$  é o número total de pontos

$$\begin{cases} H_0: \rho = 0 \\ H_1: \rho \neq 0 \end{cases} \quad (\text{Eq.12})$$

A análise estatística dos resíduos da regressão linear pode ser feita pelo Teste-F, aplicando a análise de variância (ANOVA), utilizando o software estatístico. No qual são obtidos os valores quadrados médios da regressão ( $QM_{\text{reg}}$ ) e

os quadrados médios do resíduo ( $QM_{res}$ ), para obtenção de  $F_{Calculado}$ , cujo cálculo é feito pela Equação 13, considerando as hipóteses (Equação 14).

$$F = \frac{QM_{Reg}}{QM_{Res}} \quad (\text{Eq.13})$$

$$\begin{cases} H_0: b = 0 \\ H_1: b \neq 0 \end{cases} \quad (\text{Eq.14})$$

Onde  $F_{calculado} \geq F_{(\alpha,1,n)}$ , rejeita-se a hipótese nula de que  $b = 0$  e assume-se que  $y$  varia em função de  $x$  e o método é considerado linear (BRASIL, 2017).

Para análise dos resíduos e avaliação da normalidade, são construídos os gráficos de dispersão, e é aplicado teste estatístico Shapiro-Wilk através do software estatístico. O teste de Shapiro Wilk verifica se um conjunto de dados segue a distribuição normal, onde as hipóteses do teste estão representadas na Equação 15.

$$\begin{cases} H_0: \text{os dados seguem uma distribuição normal} \\ H_1: \text{os dados não seguem uma distribuição normal} \end{cases} \quad (\text{Eq.15})$$

Para tomada de decisão a respeito da normalidade dos dados, são comparados os valores de  $w_{calculado}$  obtidos (Equação 16) com valor de  $w_{tabelado}$ , onde  $w_{calculado} < w_{tabelado}$  rejeitando-se a hipótese de normalidade ao nível de  $\alpha=0,05$  de significância. E também é analisado o valor de p-valor obtido com nível de significância de 5% (SHAPIRO e WILK; 1965).

$$w = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \quad (\text{Eq.16})$$

onde:  $y_{n-1+i}$  é a  $i$ -ésima estatística da ordem;  $y$  é o valor observado e  $\bar{y}$  é a média dos valores observados.

### 3.7.2 Precisão

A precisão de um método analítico expressa o grau de concordância entre uma série de medidas realizadas em condições determinadas. Pode ser calculada através de determinação do desvio padrão, do intervalo de confiança ou coeficiente de variação (Equação 17), onde os valores de CV aceitos devem chegar no máximo 20% (BRASIL, 2011; SKOOG *et al.*, 2002).

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (\text{Eq.17})$$

### 3.7.3 Limite de detecção

O limite de detecção (LD) é definido como a menor concentração do analito que pode ser detectado pelo método analítico, mas não necessariamente quantificado. Pode ser calculado de quatro formas diferentes: pelo método visual, determinado pela adição de padrão na matriz, distinguindo entre ruído e sinal analítico; pelo método da relação sinal-ruído comparando com a medição de amostra em baixa concentração na matriz e uma matriz isenta do analito, estabelecendo-se uma relação sinal-ruído nas proporções 3:1 ou 2:1; e pelo método baseado em parâmetros da curva analítica descrito pela Equação 18 (BRASIL, 2011; SKOOG *et al.*, 2002).

$$LD = 3,3 \frac{s}{S} \quad (\text{Eq.18})$$

Onde  $S$  é a inclinação da curva e  $s$  é a estimativa do desvio padrão obtido: a partir do desvio padrão do eixo Y de no mínimo 3 curvas de calibração do analito em concentração próxima ao limite de detecção, do desvio padrão residual da regressão ou da estimativa do ruído de análises do branco (BRASIL, 2011; SKOOG *et al.*, 2002).

### 3.7.4 Limite de quantificação

O limite de quantificação (LQ) é definido como a menor concentração do analito que pode ser quantificado com exatidão e precisão. Pode ser determinado e três formas diferentes: pelo método visual a partir da análise de 6 réplicas, em concentração decrescente com o desvio padrão relativo versus a concentração; pela avaliação do sinal-ruído a partir da menor concentração considerando a proporção 10:1 e pelo método baseado na curva analítica descrito pela Equação 19 (BRASIL, 2011; SKOOG *et al.*, 2002).

$$LQ = 10 \frac{s}{S} \quad (\text{Eq.19})$$

Onde  $S$  é a inclinação da curva e  $s$  é a estimativa do desvio padrão obtido: a partir do desvio padrão do eixo Y de no mínimo 3 curvas de calibração do analito em concentração próxima ao limite de detecção; do desvio padrão residual da regressão

ou da estimativa do ruído de análises do branco (BRASIL, 2011; SKOOG *et al.*, 2002).

### **3.8 Monitoramento toxicológico**

A Ecotoxicologia é uma ciência que estuda os efeitos das substâncias naturais ou sintéticas em organismos vivos, populações e comunidades, animais ou vegetais, terrestres ou aquáticos, que constituem a biosfera, incluindo assim a interação das substâncias com o meio nos quais os organismos vivem em um contexto integrado (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2008).

Estudos de toxicidade aguda visam demonstrar a ocorrência de efeitos adversos num curto período de tempo, estes estudos frequentemente envolvem a determinação de dose letal média ( $DL_{50}$ ) ou concentração letal média ( $CL_{50}$ ) (AZEVEDO e CHASIN, 2004). Os estudos de toxicidade crônica são realizados observando o ser vivo exposto durante toda ou parte da vida. Para determinar o efeito tóxico crônico de uma substância, os organismos são expostos por períodos prolongados, estes ensaios visam à determinação da concentração de efeito não observável (CENO), relativo à maior concentração da amostra em que não há efeito tóxico significativo sobre os organismos (AZEVEDO e CHASIN, 2004). Quando o ensaio é realizado com uma série de diluições de amostras, é determinado o Fator de Toxicidade (FT). O FT não é calculável e deve ser expresso pelo valor de (FD) Fator de Diluição correspondente à maior concentração da amostra na qual não se observa toxicidade superior a 10% dos organismos-teste (ABNT, 2022).

Os estudos de toxicidade ajudam a compreender os mecanismos de ação de diversos contaminantes ambientais, e são muito importantes na toxicologia ambiental, inclusive para determinar a eficiência de um processo de tratamento, pois dificilmente a mineralização do contaminante será completa, e também é determinante, quando as análises quantitativas disponíveis não atingem determinações em níveis traços. A utilização de organismos de diferentes níveis tróficos é muito importante para a compreensão dos efeitos tóxicos dos compostos em análise, e também auxilia na comparação entre trabalhos de áreas distintas (ANGELI, 2019).

Os agentes antibacterianos são conhecidos por causar efeitos irreversíveis aos genes dos microrganismos, porém existem poucas informações sobre os efeitos



causados após processos de tratamento de efluentes e avaliação ecotoxicológica (BASTOS, 2012). Na tabela 2 constam alguns dados disponíveis na literatura referentes a estudos ecotoxicológicos com o sulfametoxazol padrão puro.

**Tabela 2 - Dados toxicológicos do sulfametoxazol (padrão puro)**

ORGANISMO	EXPRESSÃO	CONCENTRAÇÃO	REFERÊNCIA
<i>Vibrio fischeri</i>	CE <sub>50</sub>	78,1 mg L <sup>-1</sup>	Bastos (2012)
<i>Desmodemus subspicatus</i>	CENO	1,53 mg L <sup>-1</sup>	Brenner (2009)
<i>Synechococcus leopoliensis</i> (alga)	CE <sub>50</sub>	0,0268 mg L <sup>-1</sup>	MSD (2021)
<i>Leiostyla gibba</i>	CE <sub>50</sub>	81 µg L <sup>-1</sup>	Bastos (2012)
<i>Daphnia magna</i>	CENO	0,01 mg L <sup>-1</sup>	MSD (2021)
	CE <sub>50</sub>	25,20 mg L <sup>-1</sup>	Isidori <i>et al.</i> (2005)
<i>Ceriodaphnia dubia</i>	CE <sub>50</sub>	0,21 mg L <sup>-1</sup>	MSD (2021)
<i>Cichorium endívia</i> (semente de aveia)	CE <sub>50</sub>	69 mg L <sup>-1</sup>	LIU <i>et al.</i> , 2008
<i>Cucumis sativus</i> (semente de pepino)	CE <sub>50</sub>	300 mg L <sup>-1</sup>	LIU <i>et al.</i> , 2008
<i>Oryza sativa</i> (semente de arroz)	CE <sub>50</sub>	8 mg L <sup>-1</sup>	LIU <i>et al.</i> , 2008
<i>Oryzias latipes</i> (peixe)	CL <sub>50</sub>	562,5 mg L <sup>-1</sup>	MSD (2021)
<i>Danio rerio</i> (peixe-zebra)	CENO	0,533 mg L <sup>-1</sup>	MSD (2021)

**Legenda: (CE<sub>50</sub>):** Concentração que apresenta efeito em 50% dos organismos testados. **(CL<sub>50</sub>):** Concentração em que apresenta letalidade em 50% dos organismos testados. **(CENO):** concentração de efeito não observado.

**Fonte:** Autoria própria (2023)

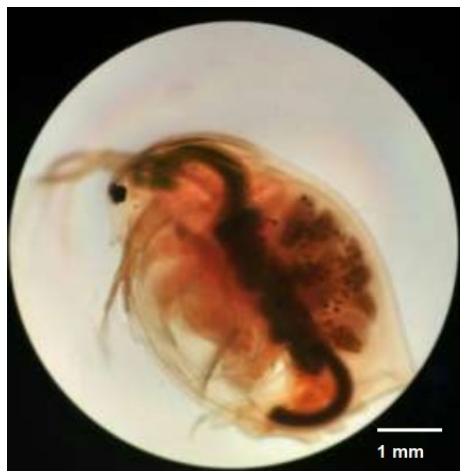
Observando os valores do sulfametoxazol encontrados no ambiente e os valores ecotoxicológicos frente a cada organismo-teste, é possível verificar que as concentrações de sulfametoxazol consideradas como tóxicas aos organismos nos testes conduzidos são, em sua maioria, significativamente superiores às concentrações detectadas em corpos aquáticos e estação de tratamento. Porém, para este trabalho em específico, a avaliação ecotoxicológica, tem também a finalidade de avaliar a toxicidade dos materiais sintetizados e avaliar se a degradação do antibiótico sulfametoxazol formou subprodutos tóxicos frente aos organismos testados.

Com o levantamento bibliográfico foi possível observar que existem trabalhos que estudam a influência de antibióticos no desenvolvimento, na germinação e crescimento de sementes de *L. sativa* (REDE *et al.*, 2019; NETO *et al.*, 2022). Porém, os dados disponíveis não contemplam informações ecotoxicológicas do efeito do antibiótico sulfametoxazol sobre o organismo *Lactuca sativa* especificamente.

### 3.8.1 *Daphnia magna* como organismo-teste

*Daphnia magna* (Figura 6) é um microcrustáceo planctônico de água doce, que apresenta o tamanho médio de 5 a 6 mm. Atua na cadeia alimentar aquática como consumidor primário, alimentando-se por filtração de material orgânico particulado, principalmente de algas unicelulares. Em condições ambientais favoráveis reproduz-se assexuadamente por partenogênese, originando apenas fêmeas. São vulgarmente conhecidas como pulgas d'água (KNIE e LOPES, 2004).

Figura 6 - *Daphnia magna*



Fonte: Adams (2020)

A *Daphnia magna* é um dos organismos mais utilizados na avaliação de toxicidade, pois apresenta estabilidade genética, representatividade de seu nível trófico e seletividade constante e elevada a uma grande variedade de agentes tóxicos (LACH *et al.*, 2022; ALVES e SILVANO, 2006). Segundo Knie e Lopes (2004), a escolha de *Daphnia magna* como organismo-teste fundamenta-se principalmente nos critérios que os descendentes são geneticamente idênticos, o que assegura uma certa uniformidade de respostas nos ensaios; a cultura em laboratório sob condições controladas é fácil e sem grandes dispêndios; o manuseio é simples, devido ao tamanho relativamente grande da espécie, em comparação com outros microcrustáceos; a espécie reage seletivamente à ampla gama de agentes nocivos; a espécie é adequada para testes estáticos, semiestáticos ou de fluxo contínuo; o ciclo de vida e de reprodução é suficientemente curto, o que permite usar em testes crônicos; é internacionalmente reconhecido e indicado como organismo-teste e vem sendo utilizada há décadas em laboratórios ecotoxicológicos.

### 3.8.2 *Lactuca sativa* como organismo-teste

O ensaio de fitotoxicidade com sementes de *Lactuca sativa* é um ensaio muito utilizado devido a sua simplicidade de execução, baixo custo e resposta com elevado nível de sensibilidade a exposição a produtos químicos (REDE *et al.*, 2019). Nesses ensaios são avaliadas a taxa de germinação, atividade enzimática ou peso de biomassa. É um método reprodutível, as sementes utilizadas são autossuficientes, o volume de amostra necessário para o ensaio é pequeno, as

sementes podem ser facilmente adquiridas a granel e permanecem viáveis por um longo tempo, além de possuírem germinação rápida (ANGELI, 2019).

Nos ensaios de toxicidade com sementes, os organismos mais utilizados são o *Allium cepa* (cebola), muito utilizado em testes de avaliação de citotoxicidade e genotoxicidade, e a *Lactuca sativa* (alface), mostrado na Figura 7, muito utilizada em avaliações de fitotoxicidade (ANGELI, 2019).

**Figura 7 – Sementes de *Lactuca sativa***



**Fonte: Adaptado REDE et al. (2019)**

#### 4. METODOLOGIA

Este trabalho é constituído por diversas etapas que compreendem primeiramente a síntese dos fotocatalisadores nitreto de carbono grafitico em pó ( $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{U}$ ) e as microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U).

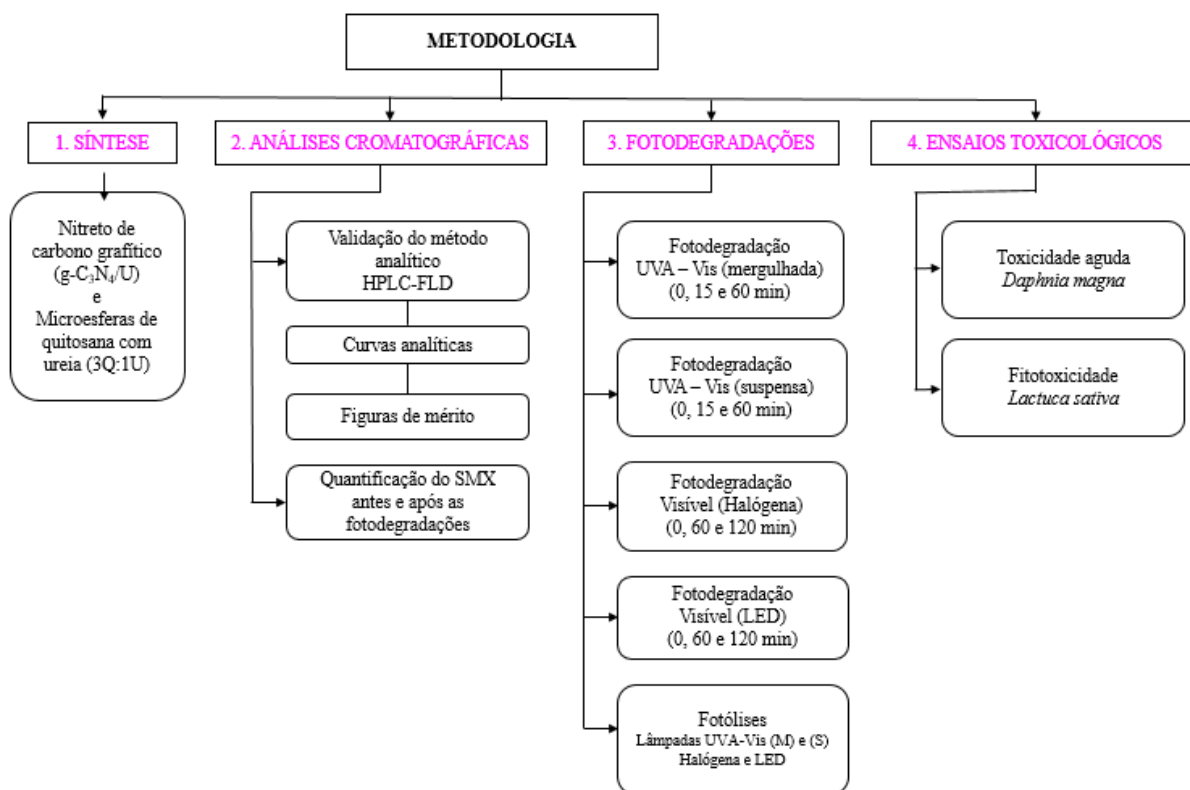
No monitoramento analítico do processo, foram desenvolvidas e validadas as análises cromatográficas por HPLC-FLD. Uma vez estabelecidas estas etapas, os testes de degradação foram realizados com os dois fotocatalisadores (nitrato de carbono grafitico e microesferas de quitosana com ureia) utilizando três fontes de radiação diferentes.

Para a fonte UVA-Vis, a fonte de radiação foi testada mergulhada em solução, com o emprego de um bulbo de vidro, e suspensa em relação à solução a uma distância de 10 cm. Usando somente a radiação visível foram testadas uma lâmpada halógena e uma lâmpada LED, ambas suspensas a 10 cm da solução. Para todos os ensaios foram realizados estudos comparativos com o efeito da fotólise.

Para os ensaios de fotodegradação foram avaliados sempre três diferentes tempos de tratamento, estabelecidos de acordo com o potencial da lâmpada envolvida, e para todos os resultados obtidos foram coletadas alíquotas que foram submetidas aos ensaios toxicológicos, para avaliação da toxicidade aguda por *D. magna* e fitotoxicidade com *L. sativa*.

As etapas desenvolvidas neste trabalho podem ser visualizadas no fluxograma apresentado na Figura 8.

Figura 8 – Representação esquemática geral da metodologia desenvolvida



Fonte: Autoria própria (2023)

#### 4.1 Síntese dos materiais

Na síntese dos materiais foram utilizados os insumos, reagentes e equipamentos demonstrados nas tabelas 3 a 5, a seguir.

Tabela 3 – Insumos usados na síntese dos materiais

Insumos	Marca	Características
Micropipetas monocal	Labmate	10 a 100 µL, 100 a 1.000 µL e 1.000 a 10.000 µL
Cadinho fechado	Não há	Cadinho de grafite com tampa (40 mm x40 mm)

Fonte: Autoria própria (2023)

**Tabela 4 – Reagentes usados na síntese dos materiais**

Reagentes	Fórmula molecular linear	Marca
Quitosana	$(C_6H_{11}O_4N)_n$	Galena
Ureia	$CO(NH_2)_2$	Sigma-Aldrich
Ácido acético glacial	$CH_3COOH$	Anidrol
Hidróxido de sódio	$NaOH$	CRQ
Ácido clorídrico	$HCl$	Alphatec

Fonte: Autoria própria (2023)

**Tabela 5 – Equipamentos usados na síntese dos materiais**

Equipamento	Marca	Modelo
Bomba peristáltica	Perista	SJ-1211
Balança analítica digital	Shimadzu	AUY220
Agitador magnético	Fisatom	752a
Estufa	SPLabor	SP-100/100-A
Mufla	Fornos Magnus	TC4S

Fonte: Autoria própria (2023)

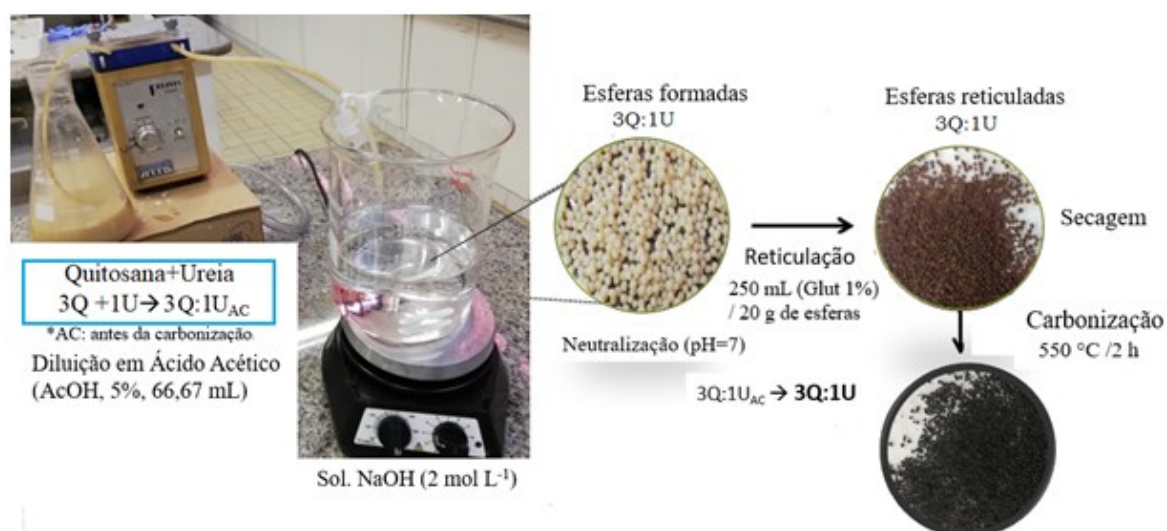
#### 4.1.1 Síntese do Nitreto de Carbono grafitico ( $g-C_3N_4/U$ )

A síntese do nitreto de carbono grafitico foi feita seguindo a metodologia de Rodriguez-Perez (2021). O material foi obtido pela condensação térmica do precursor ureia (U). Inicialmente, foi pesado 10 g da ureia em cadinho de grafite fechado. O cadinho foi levado à mufla, com taxa de aquecimento de  $18^\circ C \text{ min}^{-1}$ . O material foi carbonizado na temperatura de  $550^\circ C$  por 2 horas. Assim que terminada a carbonização o material foi denominado  $g-C_3N_4/U$ .

#### 4.1.2 Síntese das microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U)

A síntese das microesferas de quitosana (Q) com precursor ureia (U), foi feita seguindo a metodologia de Rodriguez-Perez (2021), na proporção 3:1 (m/m) correspondente a 3 gramas de quitosana e 1 grama de ureia. Assim que sintetizado o material foi denominado como 3Q:1U. A formação das microesferas foi realizada em três etapas principais: a formação das esferas, a reticulação e a carbonização. As etapas citadas são detalhadas na Figura 9 a seguir.

Figura 9 – Síntese das microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U)



**\*3Q:1U<sub>AC</sub> (quitosana: ureia antes de carbonizar) Microesferas quitosana: precursores de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> após carbonização: 3Q:1U (quitosana: ureia).**

**Fonte: Adaptado de (PROLA *et al.*, 2021) e Rodriguez-Perez (2021)**

Primeiramente foram pesadas 3,0 g de quitosana (Q) e 1,0 g de ureia (U), em seguida foram diluídas em 100 mL de uma solução de ácido acético (AcOH, 66,67 mL, 5% v/v). A solução formada foi deixada em repouso por 24 horas em temperatura ambiente para total solubilização da quitosana. Em seguida a solução foi gotejada com o auxílio de uma bomba peristáltica, em uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) na concentração 2 mol L<sup>-1</sup>. As microesferas formadas foram lavadas com água de osmose até neutralização atingindo o pH 7. Após obtidos 20 g das microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U), foram pesadas e misturadas em 250 mL de uma solução de glutaraldeído 1% v/v, permanecendo sob agitação magnética por 17 horas em temperatura ambiente. Em seguida, as microesferas reticuladas foram secas em estufa (T=100 °C) para eliminar a água. Posteriormente as microesferas secas foram carbonizadas em cadinho fechado, com taxa de aquecimento de 18°C min<sup>-1</sup>, em temperatura de 550°C por 2 horas. O material foi nomeado como: 3Q:1U<sub>AC</sub> (AC: antes de carbonizar), e 3Q:1U (após a carbonização).



## 4.2 Caracterização dos materiais

Após a síntese realizou-se a caracterização dos materiais sintetizados nitreto de carbono grafitico em pó (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U) e as microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U), a partir da Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia de Refletância Difusa de UV-Vis (ERD), Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Elementar (CHN) e Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS). Esta etapa já foi desenvolvida no grupo de pesquisa por Rodriguez-Perez (2021), a metodologia e os resultados da caracterização dos materiais, estão apresentados no anexo D.

## 4.3 Análises cromatográficas

O estudo da degradação da sulfametoxazol foi validado no LAMEAA (Laboratório Multiusuário de Equipamentos e Análises Ambientais), com análise quantitativa do Sulfametoxazol por cromatografia líquida acoplada ao detector de fluorescência (HPLC-FLD). Utilizando coluna cromatográfica (Acclaim C18 2.1x150mm; 3µm, Agilent Technologies), e cromatógrafo (1260 Infinity, Agilent) equipado com bomba quaternária (G1311B), injetor automático (G1329B), detector acoplado FLD (G1321B). As condições do método cromatográfico estão descritas no Quadro 2.

A fase móvel, acetonitrila e água ultrapura, foram sonicadas em ultrassom por 15 minutos, com a finalidade de remover a presença de gases dissolvidos.

Os cromatogramas foram registrados nos comprimentos de onda de 270 nm excitação e 340 nm emissão, para o detector FLD, com intervalos de 2 nm.

**Quadro 2 – Condições do método cromatográfico estabelecido para detecção e quantificação do sulfametoxazol em água e acetonitrila**

Temperatura	35°C
Vazão	0,3 mL min <sup>-1</sup>
Fase móvel	Água: Acetonitrila (ACN)
Tipo de eluição	Gradiente
Eluição	0 - 8 min 20% ACN 10 min 45% ACN 20 min 45% ACN 22 min 20% ACN 40 min 20% ACN
Tempo de retenção	4,1 min

**Fonte: Autoria própria (2023)**

#### 4.3.1 Validação analítica

##### 4.3.1.1 Curvas analíticas e Figuras de mérito

As curvas analíticas foram feitas por calibração externa, com soluções preparadas com Sulfametoxazol (Sigma-Aldrich,  $\geq 99,0\%$ ), pela análise de 7 concentrações em triplicata. Foram construídas duas curvas, uma curva de concentrações baixas e uma de concentrações altas. A curva de baixa foi desenvolvida nas concentrações de (5, 10, 20, 40, 60, 80, 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e a curva de alta foi desenvolvida nas concentrações (100, 200, 400, 600, 800, 1200, 2000  $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

A partir dos valores de área do pico cromatográfico quantificados por HPLC-FLD, em triplicata para cada concentração. Utilizando o software Biostat® 5.0, foram obtidos a equação da reta de regressão y em x e seus resíduos, os coeficientes linear e angular e os desvios padrão, o coeficiente de correlação (R) e coeficiente de determinação ( $R^2$ ).

Para validar a linearidade do método, foi feita a análise estatística, calculando a variância em y para cada concentração (Equação 8), para determinar a homoscedasticidade ou não dos dados e assim escolher o melhor método de ajuste do conjunto (BRASIL, 2017).

$$S_{yi}^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{j=1}^m (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 \quad (\text{Eq. 8})$$

onde:  $S$  é a variância;  $j$  representa o  $j$ -ésimo resultado para o conjunto de réplicas  $i$ ;  $y$  a resposta analítica do valor de  $y$  em cada ponto;  $\bar{y}$  a média aritmética dos valores de  $y$ ;  $m$  representa o número de réplicas para cada  $y$  em cada ponto.

Para avaliar se os dados são homocedásticos ou não, foi aplicado o teste de Cochran (Equação 9), com as hipóteses representadas na Equação 10.

$$C = \frac{S_{y_{max}}^2}{\sum_i^n S_{yi}^2} \quad (\text{Eq. 9})$$

onde:  $S_{y_{max}}^2$  é a variância máxima em  $y$ ;  $\sum_i^n S_{yi}^2$  representa a soma de todas as variâncias em  $y$ .

$$\begin{cases} H_0: \sigma_{y_1}^2 = \sigma_{y_2}^2 = \sigma_{y_i}^2 \dots = \sigma_{y_u}^2 \\ H_1: \text{pelo menos um dos } \sigma_{y_i}^2 \text{ é diferente} \end{cases} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (\text{Eq. 10})$$

onde:  $\sigma_{y_i}^2$  é a variância dos valores de  $y$  para um determinado nível de concentração.

( $H_0$ ) hipótese nula, que as variâncias sejam todas iguais.

( $H_1$ ) hipótese alternativa, que pelo menos uma das variâncias seja diferente das outras.

O valor de  $C$  calculado foi comparado com o valor crítico (tabelado) com nível de significância de 5%, considerando que se  $C_{\text{calculado}} < C_{\text{tabelado}}$ , aceita-se a hipótese nula de forma que os dados são homocedásticos e se  $C_{\text{calculado}} \geq C_{\text{tabelado}}$ , a hipótese é rejeitada e os dados são classificados como heterocedásticos (BRASIL, 2017).

Para avaliar a significância do coeficiente de correlação linear, da curva analítica, foi utilizado o teste  $t$  de Student (Equação 11), avaliado com base em 2 hipóteses com nível de significância de 5% (Equação 12) em que se  $t_{\text{calc}} > t_{\text{tab}}$ , rejeita-se a hipótese nula e indica que existe diferença significativa entre as variáveis.

$$t = \frac{r\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} \quad (\text{Eq.11})$$

onde:  $r$  é o coeficiente de correlação para os dados amostrais e  $n-2$  é o número total de pontos

$$\begin{cases} H_0: \rho = 0 \\ H_1: \rho \neq 0 \end{cases} \quad (\text{Eq.12})$$

A análise estatística dos resíduos da regressão linear foi feita pelo Teste-F, aplicando a análise de variância (ANOVA), utilizando o software

Biostat ® 5.0. No qual foram obtidos os valores quadrados médios da regressão ( $QM_{reg}$ ) e os quadrados médios do resíduo ( $QM_{res}$ ), para obtenção de  $F_{Calculado}$ , cujo cálculo foi feito pela Equação 13, considerando as hipóteses (Equação 14).

$$F = \frac{QM_{Reg}}{QM_{Res}} \quad (\text{Eq.13})$$

$$\begin{cases} H_0: b = 0 \\ H_1: b \neq 0 \end{cases} \quad (\text{Eq. 14})$$

Onde  $F_{calculado} \geq F_{(\alpha,1,n)}$ , rejeita-se a hipótese nula de que  $b = 0$  e assume-se que  $y$  varia em função de  $x$  e o método é considerado linear (BRASIL, 2017).

Para análise dos resíduos e avaliação da normalidade, foram construídos os gráficos de dispersão, e foi aplicado teste estatístico Shapiro-Wilk através do software Biostat ® 5.0. O teste de Shapiro Wilk verifica se um conjunto de dados segue a distribuição normal, onde as hipóteses do teste estão representadas na Equação 15.

$$\begin{cases} H_0: \text{os dados seguem uma distribuição normal} \\ H_1: \text{os dados não seguem uma distribuição normal} \end{cases} \quad (\text{Eq.15})$$

Para tomada de decisão a respeito da normalidade dos dados, foram comparados os valores de  $w_{calculado}$  obtidos (Equação 16) com valor de  $w_{tabelado}$ , onde  $w_{calculado} < w_{tabelado}$  rejeitando-se a hipótese de normalidade ao nível de  $\alpha=0,05$  de significância. E também foi analisado o valor de p-valor obtido com nível de significância de 5% (SHAPIRO e WILK; 1965).

$$w = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \quad (\text{Eq. 16})$$

onde:  $y_{n-1+i}$  é a  $i$ -ésima estatística da ordem;  $y$  é o valor observado e  $\bar{y}$  é a média dos valores observados.

As curvas analíticas foram verificadas a partir do coeficiente de correlação linear, do coeficiente linear e angular e seus respectivos erros, para determinar os limites de detecção e quantificação. A validação foi baseada na Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) n. 166/2017 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (BRASIL, 2017).

## 4.4 Fotodegradações

### 4.4.1. Preparo da solução de sulfametoxazol

Uma solução estoque de  $1 \times 10^6 \mu\text{g L}^{-1}$  foi preparada a partir do padrão analítico Sulfametoxazol (Sigma-Aldrich,  $\geq 99,0\%$ ) dissolvidos em álcool metílico ultrapuro. Para as fotodegradações, foi feita uma diluição a partir da solução estoque em água de osmose, preparando soluções de Sulfametoxazol com a concentração de  $2000 \mu\text{g L}^{-1}$ .

### 4.4.2. Materiais e equipamentos

Nas etapas de fotodegradações do sulfametoxazol foram utilizados os materiais e equipamentos demonstrados nas tabelas a seguir.

**Tabela 6 – Materiais usados nas etapas de fotodegradação do sulfametoxazol**

Insumos	Marca	Características
Filtro de fibra de vidro (glass fiber)	Macherey-Nagel	Porosidade $0,45 \mu\text{m}$
Micropipetas monocanal	Labmate	10 a $100 \mu\text{L}$ , 100 a $1.000 \mu\text{L}$ e $1.000$ a $10.000 \mu\text{L}$
Reator de vidro	Não há	Vidro – 300 mL
Reator (pirex)	Não há	Vidro – 300 mL

**Fonte: Autoria própria (2023)**

**Tabela 7 – Equipamentos usados nas etapas de fotodegradação do sulfametoxazol**

Equipamento	Marca	Modelo
Balança analítica digital	Shimadzu	AUY220
Agitador magnético	Fisatom	752a

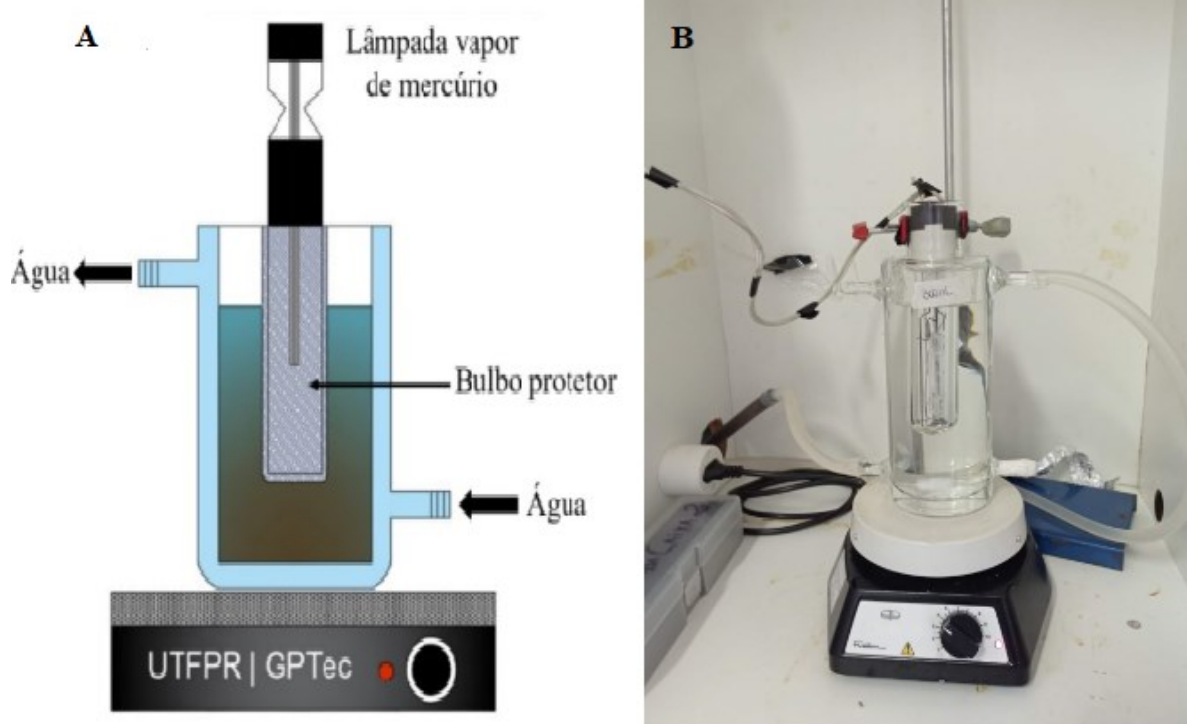
**Fonte: Autoria própria (2023)**

### 4.4.3. Fotocatálise com lâmpada UVA-Vis (Mergulhada)

O processo de fotodegradação foi realizado em um reator de bancada de vidro borossilicato com capacidade de 300 mL (Figura 10), equipado com recirculação de água para resfriamento da solução, e sistema de agitação magnética. A radiação foi fornecida por uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão ( $125 \text{ W}$ ,  $\lambda=315\text{-}800 \text{ nm}$ ), imersa na solução, adaptada a um bulbo de vidro e

desprovida de bulbo original, para filtrar a radiação abaixo de 300 nm e avaliar a atividade fotocatalítica dos materiais na região do espectro UVA-Vis (315 – 800 nm).

**Figura 10 - Reator fotoquímico utilizado nas degradações com lâmpada UVA- Vis (mergulhada)**



**Nota: A representação esquemática do reator. Fonte: SILVA (2020)  
B imagem durante degradação. Fonte: Autoria própria 2023**

No reator colocou-se 300 mL de uma solução de sulfametoxazol ( $2000 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Foram adicionados 30 mg do fotocatalisador g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{U}$  ou 3Q:1U, quantidade pré-determinada por Rodriguez-Perez (2021). Todos os tratamentos foram realizados com pH natural da solução (entre 5 e 6). Primeiramente deixou-se a solução de SMX e o fotocatalisador, sob agitação durante 15 minutos no escuro, para o equilíbrio de adsorção-dessorção, tempo pré-determinado por Rodriguez-Perez (2021). Após decorrido o tempo de adsorção-dessorção iniciou-se a irradiação de luz por 1 hora. Nos tempos determinados anteriormente por Rodriguez-Perez (2021), 0 min (adsorção-dessorção), 15 min e 60 min, uma nova batelada do reator era iniciada. As amostras foram coletadas, filtradas e acondicionadas em freezer  $-20^\circ\text{C}$  para os posteriores ensaios ecotoxicológicos e, também, análise cromatográfica.

#### 4.4.4. Fotocatálise com lâmpada UVA-Vis (Suspensa)

O processo de fotodegradação foi realizado utilizando um reator tipo pirex com capacidade de 300 mL (Figura 11), equipamento sem circulação de água, com agitação magnética. A radiação foi fornecida por uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (125 W,  $\lambda=315-800$  nm), com uma distância de 10 cm do reator, adaptada a um bulbo de vidro e desprovida de bulbo original, para filtrar a radiação abaixo de 300 nm e avaliar a atividade fotocatalítica dos materiais na região do espectro UVA-Vis (315 – 800 nm).

**Figura 11 - Reator fotoquímico utilizado nas degradações com lâmpada UVA-Vis (suspensa)**



**Fonte: Autoria própria, 2023**

No reator colocou-se 300 mL de uma solução de sulfametoxazol ( $2000 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Foram adicionados 30 mg do fotocatalisador  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{U}$  ou 3Q:1U, quantidade pré-determinada por Rodriguez-Perez (2021). Todos os tratamentos foram realizados com pH natural da solução (entre 5 e 6). Primeiramente deixou-se a solução de SMX e o fotocatalisador, sob agitação durante 15 minutos no escuro, para o equilíbrio de adsorção-dessorção, tempo pré-determinado por Rodriguez-Perez (2021). Após decorrido o tempo de adsorção-dessorção iniciou-se a irradiação de luz por 1 hora. Nos tempos determinados anteriormente por Rodriguez-Perez (2021), 0 min

(adsorção-dessorção), 15 min e 60 min, uma nova batelada do reator era iniciada. As amostras foram coletadas, filtradas e acondicionadas em freezer  $-20^{\circ}\text{C}$  para os posteriores ensaios ecotoxicológicos e, também, análise cromatográfica.

#### 4.4.5. Fotocatálise com lâmpada visível (Halógena)

O processo de fotodegradação foi realizado utilizando um reator tipo pirex com capacidade de 300 mL (Figura 12), refrigerado com gelo e com agitação magnética. A radiação foi fornecida por uma lâmpada halógena (marca Xelux, 250 W,  $\lambda=350-800$  nm), com uma distância de 10 cm do reator.

**Figura 12 - Reator fotoquímico utilizado nas degradações com lâmpada visível (halógena)**



**Fonte: Autoria própria (2023)**

No reator colocou-se 300 mL de uma solução de Sulfametoxazol ( $2000 \mu\text{g L}^{-1}$ ), foram adicionados 30 mg do fotocatalisador  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{U}$  ou 3Q:1U, quantidade pré-determinada por Rodriguez-Perez (2021). Todos os tratamentos foram realizados com pH natural da solução (entre 5 e 6). Primeiramente deixou-se a solução de SMX e o fotocatalisador, sob agitação durante 15 minutos no escuro, para o equilíbrio de adsorção-dessorção, tempo pré-determinado por Rodriguez-Perez (2021). Após decorrido o tempo de adsorção-dessorção iniciou-se a irradiação de luz por 2 horas. Nos tempos de determinados anteriormente por Rodriguez-Perez (2021), 0 min



(adsorção-dessorção), 60 min e 120 min, uma nova batelada do reator era iniciada. As amostras foram coletadas, filtradas e acondicionadas em freezer  $-20^{\circ}\text{C}$  para os posteriores ensaios ecotoxicológicos e, também, análise cromatográfica.

#### 4.4.6. Fotocatálise com lâmpada visível (LED)

O processo de fotodegradação foi realizado utilizando um reator tipo pirex com capacidade de 300 mL (Figura 13), com agitação magnética. A radiação foi fornecida por uma lâmpada LED (marca ASUS, 40W,  $\lambda=380-800$  nm), com uma distância de 10 cm do reator.

**Figura 13. Reator fotoquímico utilizado nas degradações com lâmpada visível (LED)**



**Fonte: Autoria própria (2023)**

No reator colocou-se 300 mL de uma solução de Sulfametoxazol ( $2000 \mu\text{g L}^{-1}$ ), foram adicionados 30 mg do fotocatalisador g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{U}$  ou 3Q:1U, quantidade pré-determinada por Rodriguez-Perez (2021). Todos os tratamentos foram realizados com pH natural da solução (entre 5 e 6). Primeiramente deixou-se a solução de SMX e o fotocatalisador, sob agitação durante 15 minutos no escuro, para o equilíbrio de adsorção-dessorção, tempo pré-determinado por Rodriguez-Perez (2021). Após decorrido o tempo de adsorção-dessorção iniciou-se a irradiação de luz por 2 horas. Nos tempos determinados anteriormente por Rodriguez-Perez (2021), 0 min

(adsorção-dessorção), 60 min e 120 min, uma nova batelada do reator era iniciada. As amostras foram coletadas, filtradas e acondicionadas em freezer -20°C para os posteriores ensaios ecotoxicológicos e, também, análise cromatográfica.

#### 4.4.7. Fotólise

A fim de comparação da eficiência de degradação do SMX, com ou sem a presença dos fotocatalisadores, foram feitas as fotólises. Nas fotólises, não foram adicionados os fotocatalisadores nos reatores; foram repetidos os mesmos estudos realizados nas fotocátalises. Nos reatores foram colocados 300 mL da solução de sulfametoxazol (2000 µg L<sup>-1</sup>), utilizando as diferentes fontes de radiação: UVA-Vis (M); UVA-Vis (S); visível (halógena) e visível (LED).

#### 4.4.8. Controle

Para a avaliação da toxicidade dos materiais, foram feitos os controles (brancos) das fotocátalises, onde foram adicionados somente 300 mL de água de osmose aos reatores no lugar da solução de sulfametoxazol e os fotocatalisadores, com repetição dos demais parâmetros. As amostras foram coletadas nos mesmos tempos determinados nas fotocátalises e não foram filtradas, para exposição aos organismos testados (*Daphnia magna* e *Lactuca sativa*).

### 4.5 Cultivo de *Daphnia magna*

O cultivo de *Daphnia magna* utilizado para realizar os ensaios de toxicidade aguda foi mantido no laboratório de Ecotoxicologia da UTFPR. O manejo e a manutenção do cultivo foram feitos de acordo com a norma ABNT NBR 12713:2022.

Os neonatos da cultura-estoque de *D. magna* foram cultivados em grupos de aproximadamente 60 organismos, distribuídos em béqueres de 2000 mL contendo meio de cultivo, meio M4 (Anexo A), previamente preparado e aerado durante 24 horas. Os lotes foram mantidos em incubadora tipo BOD (Solab, SL 224) com controle de temperatura (20±2°C) e fotoperíodo (16 horas de claridade e 8 horas escuro).

Nos primeiros 10 dias de vida dos neonatos, a troca do meio de cultivo foi

feita em dias intercalados e após o 11º dia, as trocas do meio foram feitas diariamente. Após o 12º dia, cada matriz, passa a produzir cerca de 30 a 50 filhotes, com isso estes neonatos já podem ser usados como organismos-teste e também para iniciar novos cultivos.

Os organismos foram alimentados diariamente, com uma suspensão de células de alga da espécie *Desmodesmus subspicatus*, que foi cultivada conforme metodologia descrita na ABNT NBR 12648:2018, também mantida no laboratório de Ecotoxicologia da UTFPR.

#### **4.6 Testes de Sensibilidade e carta controle de *Daphnia magna***

Todos os procedimentos relativos ao cultivo de *D. magna* refletem na sua sensibilidade, cuja estabilidade é essencial para a confiabilidade dos resultados dos testes. Por isso, foram realizados ensaios de sensibilidade com *D. magna*, conforme a ABNT NBR 12713:2022, utilizando como substância de referência o ZnSO<sub>4</sub> (Sulfato de Zinco) preparado com meio básico de diluição (ANEXO B) nas concentrações 2, 10, 18, 26 e 34 mgL<sup>-1</sup>.

O teste agudo foi realizado expondo 10 neonatos (2-26 h), adicionados a 20 mL de soluções de sulfato de zinco nas diferentes concentrações. Os organismos foram incubados a 20±2°C por 48h no escuro. Após o tempo da exposição o número de organismos imóveis por amostra foi observado e a concentração efetiva a 50% dos organismos testados (CE<sub>50</sub>) foi calculada. Os resultados só foram válidos se a porcentagem de organismos imóveis no controle negativo não ultrapassasse os 10% (ABNT, 2022).

Os resultados foram determinados através do método estatístico Probitos, com o auxílio do programa estatístico BioStat® e Microsoft Excel®. Nos testes, foi calculada a média da imobilidade para cada concentração utilizada. O resultado da média de imobilidade determinou uma CE<sub>50</sub> (concentração efetiva que causa efeito em 50% dos organismos-teste) para avaliar a saúde do lote em questão e verificar se é possível a utilização dos filhotes de tal lote em outros testes ecotoxicológicos. A sensibilidade dos organismos cultivados foi controlada através de ensaios rotineiros e a confecção das cartas-control (ANEXO C). Estas foram elaboradas através do método de Probitos com auxílio de softwares estatísticos, a partir do resultado de 20 ensaios de sensibilidade onde foram calculados o valor médio de CE<sub>50</sub>, o desvio

padrão e o coeficiente de variação da sensibilidade dos organismos com relação à substância de referência.

#### **4.7 Teste de toxicidade aguda com *Daphnia magna***

A fim de obter o percentual de imobilidade e por consequência o fator de toxicidade, os ensaios de toxicidade aguda foram realizados de acordo com metodologia descrita na NBR 12713:2022.

Para todas as amostras provenientes da fotodegradação, foram feitas diluições utilizando meio básico de diluição (ANEXO B), gerando soluções-teste, com as concentrações de 100; 50; 25; 12,5; 6,25 e 3,125% (percentual de amostra em 100 mL de solução). Sendo assim, a toxicidade das amostras tratadas foram determinadas através do fator de toxicidade (FT), cujos valores variaram de 1 até 32, correspondentes das soluções-teste com 100% e 3,125% de volume da amostra, respectivamente (ABNT, 2022).

Os ensaios foram feitos em triplicata, expondo 10 neonatos (2-26 h), em 20 mL de solução em cada réplica. Os organismos foram incubados a  $20\pm 2^{\circ}\text{C}$  por 48h no escuro. A leitura do resultado do ensaio foi realizada após a exposição, contabilizando os organismos imóveis para obter o percentual de imobilidade e fator de toxicidade.

#### **4.8 Fitotoxicidade com sementes de *Lactuca sativa***

Os testes de fitotoxicidade com sementes de alface (*Lactuca sativa*) foram realizados baseados na metodologia descrita por Sobrero e Ronco (2008) e Young *et al.* (2012).

Em placa de Petri, foram dispostas 15 sementes de *L. sativa* da variedade delícia americana e marca Isla Pak®, lote 151310-000, sobre um papel filtro, com 4 mL de amostra em placa. As placas foram seladas com filme plástico e incubadas em BOD a  $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ , sem fotoperíodo, por 120 horas.

Como controle negativo foi utilizada água de osmose reversa, e como controle positivo uma solução de glifosato comercial (48% m/v) a 5%. Todos os testes foram feitos em triplicata.

Após o período de exposição o número de sementes germinadas foi

contabilizado e as radículas foram medidas, com auxílio de uma régua. Segundo Sobrero e Ronco (2008), as sementes em que as radículas não eram aparentes ou menores que 0,2 cm não foram consideradas germinadas.

Após os resultados obtidos, foram calculados os desvios padrão e os coeficientes de variação de comprimento de cada réplica. Os resultados foram observados e analisados em função do índice de germinação (IG) (GARCIA, 2009) e do índice de crescimento relativo (ICR) (YOUNG *et al.*, 2012), aos quais podem ser observados mediante as Equações 20 e 21, respectivamente. Para garantir a qualidade do ensaio, apenas foram aceitos, os ensaios em que o coeficiente de variação fosse menor que 30% e a taxa de germinação para o controle maior que 90%.

$$\text{IG \%} = \frac{\text{número do sementes germinadas}}{\text{número total de sementes}} \times 100 \quad (\text{Eq.20})$$

$$\text{ICR} = \frac{\text{média das radículas da amostra}}{\text{média das radículas do controle}} \quad (\text{Eq.21})$$

Os valores obtidos a partir do cálculo do índice de crescimento relativo (ICR) foram utilizados para classificar os efeitos sobre crescimento radicular, considerando os seguintes parâmetros apresentados na Figura 14 a seguir, segundo Young *et al.* (2012).

**Figura 14 - Classificação dos efeitos sobre o crescimento radicular**

<b>Classificação</b>	<b>ICR</b>
Inibição no alongamento de raiz	< 0,8
Sem Efeito	≥ 0,8 ou ≤ 1,2
Estimulação no alongamento de raiz	> 1,2
<b>Classificação</b>	<b>IG (%)</b>
Inibição de germinação	< 90

**Fonte: Adaptado de Young *et al.* (2012)**

Os resultados foram analisados estatisticamente com o auxílio do software BioEstat 5.0®, através da análise de variância (ANOVA) e teste de Dunnett.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Síntese dos materiais

#### 5.1.1. Nitreto de Carbono grafítico ( $g-C_3N_4/U$ )

Seguindo a metodologia proposta, o precursor (ureia) foi carbonizado a  $550^\circ C$ , a fim de obter o nitreto de carbono grafítico ( $g-C_3N_4/U$ ). Para que o precursor ureia (pó branco) formasse o  $g-C_3N_4/U$  (pó amarelado) como mostrado na Figura 4, foi utilizado um cadinho fechado, pois durante a carbonização liberam-se gases essenciais para polimerizar os compostos intermediários produzidos durante a pirólise. Segundo Alagmanfard e Khashayar (2022) a conversão global da ureia em melamina é endotérmica. A primeira reação endotérmica ocorre em temperaturas mais altas que sua temperatura de fusão, que está na faixa de  $133$  e  $180^\circ C$ . A segunda reação requer um pré-aquecimento de  $260-280^\circ C$  para decompor a ureia na presença de amônia e gás carbônico. Para formar completamente a melamina, os vapores obtidos na primeira reação devem ser mantidos a  $400^\circ C$ . Segundo Yan *et al.* (2019), a ureia vem se mostrando um excelente precursor do nitreto de carbono grafítico, pois sua condensação pode liberar gases, tornando o  $g-C_3N_4$  produzido com alta área de superfície e atividades específicas.

O mecanismo de formação de  $g-C_3N_4/U$  (Figura 4), ocorre pela formação de cianamida a partir de moléculas do precursor (ureia) a  $200^\circ C$ . Com o aumento da temperatura para  $234^\circ C$  ocorre a condensação de moléculas de cianamida para a formação de dicianamida e melamina. O aquecimento do material a  $390^\circ C$  resulta em unidades de melem via rearranjo da melamina. Em seguida, o composto polimérico  $g-C_3N_4$  forma-se a partir de  $520^\circ C$  e torna-se instável em temperaturas superiores a  $600^\circ C$  (ALAGMANFARD e KHASHAYAR, 2022; ONG *et al.*, 2016; YAN *et al.*, 2009). Como não há uma metodologia padrão para carbonização da ureia, o  $g-C_3N_4$  pode apresentar vários compostos intermediários como melam, melem, melon; devido à polimerização incompleta do precursor (KESSLER *et al.*, 2017; WEN *et al.*, 2017).

### 5.1.2 Microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U)

A síntese das microesferas e adição do material polimérico (quitosana) foi feita para aumentar o espectro de absorção do nitreto de carbono grafitico na região visível, melhorar a transferência de carga, ajudar na disposição final dos materiais formados (ONG *et al.*, 2016), e favorecer a recuperação e reutilização do semiconductor (WEN *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2013).

A utilização de materiais carbonados com g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, vem sendo muito utilizada em estudos de degradação resíduos, devido à presença de grupos funcionais na sua estrutura, que permitem formar várias ligações (CHEE-SANFORD, 2001; ZHANG *et al.*, 2013), podendo aumentar a sua atividade fotocatalítica. Materiais que são ricos em carbono podem atuar como um bom receptor de elétrons, as fortes interações entre g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e materiais carbonados podem formar ligações químicas específicas, levando ao estreitamento da *band gap* (WANG *et al.*, 2020).

O desenvolvimento desses materiais propõe a aplicação em larga escala para a degradação de contaminantes, devido seu baixo custo e origem natural (KUMAR *et al.*, 2018).

## 5.2 Análises Cromatográficas

### 5.2.1. Validação analítica

#### 5.2.1.1. Curva analítica de baixa concentração

Os dados de concentração e respectivos dados de área de pico, média, desvio padrão e CV, da curva de baixa para o detector FLD, encontram-se na Tabela 8.

**Tabela 8 - Dados de concentração, áreas do pico cromatográfico, desvio padrão e CV para os pontos selecionados para construção da curva analítica de baixa concentração por HPLC-FLD**

Sulfametoxazol					Desvio	
$\mu\text{g L}^{-1}$	Área 1	Área 2	Área 3	Média	padrão	CV (%)
5	2,2	2,7	2,2	2,4	0,28	12,19
10	2,8	3	2,7	2,8	0,15	5,39
20	5,3	5,2	5,3	5,3	0,06	1,15
40	9,9	9,8	10,2	9,9	0,21	2,08
60	14,9	14,8	15,0	14,9	0,10	0,67
80	21,6	21,6	21,1	21,4	0,28	1,35
100	25,4	25,3	25,4	25,4	0,06	0,23

**Nota. CV: coeficiente de variação. Condições cromatográficas: coluna Acclaim C18;  $\lambda$ : varredura 270 a 340 nm; Fase móvel (FM): Acetonitrila; Vazão da FM: 0,3 mL min<sup>-1</sup>. Fonte: Autoria própria (2023)**

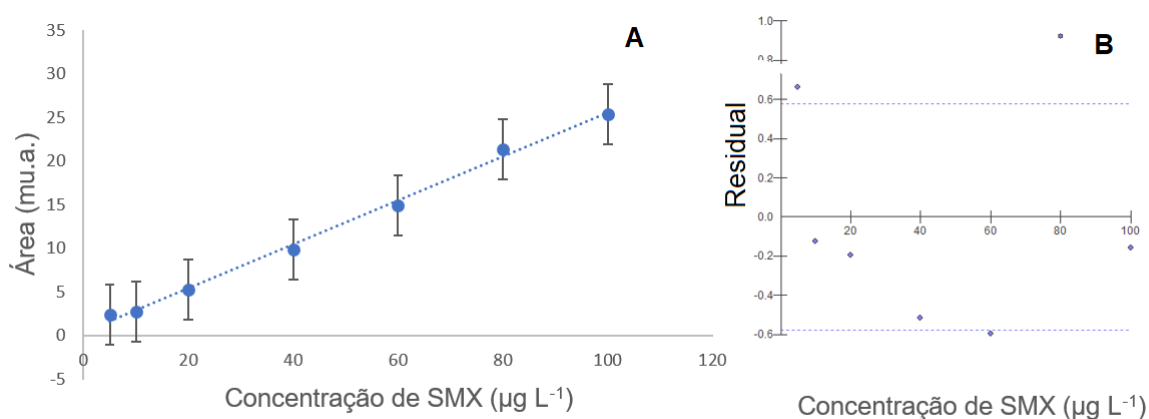
#### 5.2.1.1.1. Linearidade

A regressão linear obtida a partir dos valores de área do pico correspondente ao sulfametoxazol (Figura 15a) e os valores de coeficiente angular e linear, assim como seus respectivos desvios-padrão encontram-se na tabela a seguir (Tabela 9). O valor de coeficiente de correlação (R) obtido, igual a 0,9959, evidencia a boa linearidade do método de análise, pois está acima do definido para a aceitação da linearidade, que deve ser  $\geq 0,990$  (INMETRO, 2020). Porém, para confirmar a adequabilidade do método linear foi preciso utilizar testes estatísticos adicionais. Através do tratamento estatístico ANOVA, obteve-se os valores de grau



de liberdade (G.L), Soma dos Quadrados (SQ), Quadrados Médios (QM) e  $F_{\text{calculado}}$ , apresentados na Tabela 9.

**Figura 15 - (A) Curva de calibração de baixa concentração do sulfametoxazol por HPLC-FLD. (B) Gráfico de dispersão dos resíduos da regressão linear.**



Fonte: Autoria própria (2023)

**Tabela 9 - Dados de regressão da curva analítica de baixa concentração e análise estatística (ANOVA) para o método analítico de quantificação do sulfametoxazol por HPLC-FLD**

		Coefficiente	Desvio padrão			
Linear		-1,5835	0,3784			
Angular		3,9718	0,0007			
<b>ANOVA</b>						
	GL	SQ	QM	Fcalculado	Valor-p	
Regressão	1	7917,77	7917,8	1228,35	<0,0001	
Erro	5	32,22	6,4459			
Total	6	7950	-			

Nota: GL= grau de liberdade. SQ= Soma dos Quadrados. QM= Quadrado Médio.

Fonte: Autoria própria (2023)

Para verificar se o método é adequado, foi feita a análise da homocedasticidade (variância em y), através do teste estatístico de Cochran, seguido do teste t de Student para avaliação do coeficiente de correlação linear (Tabela 10).

**Tabela 10 - Dados estatísticos calculados para comprovação da linearidade do método.**

Teste estatístico	Valor calculado	Valor tabelado
Cochran	0,333	0,561 <sup>1</sup>
t de Student <sup>3</sup>	35,3022	2,4469 <sup>2</sup>

Nota: <sup>1</sup>: n=7, réplicas=3; <sup>2</sup>: gl=6; <sup>3</sup>:  $\alpha = 0,05$ .

Fonte: Autoria própria (2023)

A partir do resultado do teste estatístico, onde  $C_{cal} < C_{tab}$ , se aceita a hipótese nula e comprova-se que os dados são homocedásticos. Como  $t_{cal} > t_{tab}$ , a hipótese nula de que o coeficiente linear não é estatisticamente diferente de zero é rejeitada, comprovando a linearidade do método (BRASIL, 2017).

Com base nos testes estatísticos obtidos (Tabela 9), foi aplicado o teste F, onde  $F_{calculado} = 1228,35$  e  $F_{tabelado} = 6,61$ . O valor de  $F_{calculado}$ , indica que a hipótese de que  $b=0$  deve ser rejeitada e que, portanto, o valor de y varia em função de x e o método é considerado linear, podendo-se seguir com a validação (BRASIL, 2017).

A avaliação dos resíduos da curva analítica foi realizada a partir da análise visual do gráfico de resíduos (Figura 15b) e pela aplicação do teste estatístico de Shapiro-Wilk. Com o teste estatístico foram encontrados os valores de  $w_{calculado} = 0,9128$   $w_{tabelado} = 0,979$  e  $p = 0,4323$ . Avaliando os valores calculados em relação aos valores tabelados, onde  $w_{calculado} < w_{tabelado}$  e  $p > 0,05$ , indicam que deve-se rejeitar a hipótese de que os dados não seguem uma distribuição normal, ou seja, afirma a dispersão dos dados de resíduos (SHAPIRO e WILK, 1965).

#### 5.2.1.1.2. Precisão

Avaliando os dados obtidos (Tabela 8), observa-se que os valores de área do pico cromatográfico não variaram significativamente, havendo concordância entre os resultados. Há o aumento dos valores de CV conforme diminui a concentração, pois há a aproximação do limite de quantificação, entretanto dentro do limite aceitável de variabilidade (20%) segundo Inmetro (2020). Portanto, o intervalo linear estabelecido para o método foi de 5 a 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

### 5.2.1.1.3. Limite de detecção e Limite de quantificação

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do método foram determinados a partir da inclinação da curva e do desvio padrão relativo referente ao eixo y das curvas de calibração.

**Tabela 11 - Limite de quantificação e detecção calculados para detector FLD**

Parâmetro avaliado	Curva baixa FLD
LQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,9527
LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,3144

**Fonte: Aatoria própria (2023)**

A Resolução nº 899/2003 da Anvisa apontou que para aceitação da curva analítica deve-se verificar desvio menor ou igual a 20% da concentração nominal do LQ. Neste sentido, foi observada para a menor concentração da curva analítica (n=3), sendo  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  apresentou coeficiente de variação (CV) de 12,96%.

### 5.2.1.2. Curva analítica de alta concentração

Os dados de concentração e respectivos dados de área de pico, média, desvio padrão e CV, da curva de alta concentração para o detector fluorescência (FLD), encontram-se na Tabela 12 a seguir.

**Tabela 12 - Dados de concentração, áreas do pico cromatográfico, desvio padrão e CV para os pontos selecionados para construção da curva analítica de alta concentração por HPLC-FLD Sulfametoxazol**

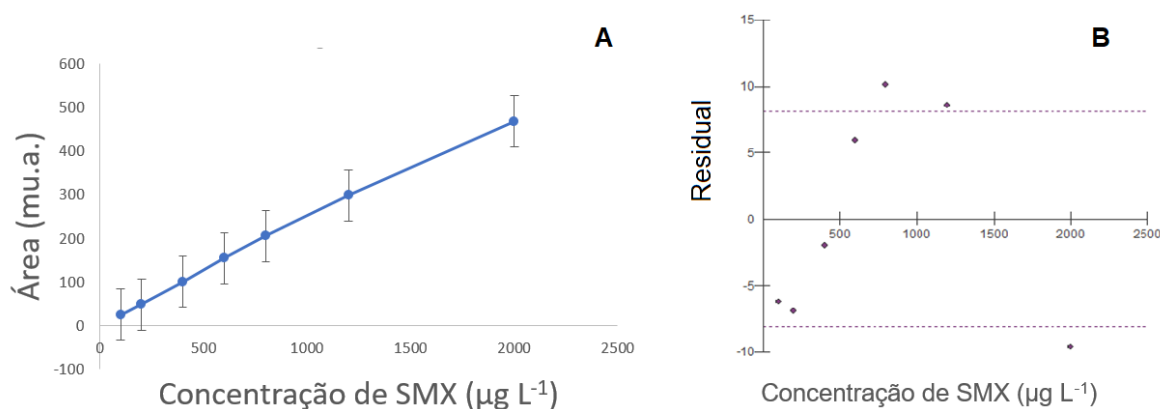
$\mu\text{g L}^{-1}$	Área 1	Área 2	Área 3	Média	Desvio padrão	CV (%)
100	25,4	25,3	25,4	25,36	0,06	0,23
200	48,2	48,2	47,9	48,10	0,17	0,36
400	100,6	99,6	99,7	99,96	0,55	0,55
600	154,1	155,3	154,8	154,73	0,60	0,39
800	205,2	205,9	206,4	205,83	0,60	0,29
1200	297,3	297,3	299,6	298,06	1,33	0,44
2000	467,5	469,0	466,0	467,50	1,50	0,32

**Nota. CV: coeficiente de variação. Condições cromatográficas: coluna Acclaim C18;  $\lambda$ : varredura 270 a 340 nm; Fase móvel (FM): Acetonitrila; Vazão da FM: 0,3 mL min<sup>-1</sup>. Fonte: Autoria própria (2023).**

#### 5.2.1.2.1. Linearidade

A regressão linear obtida a partir dos valores de área do pico correspondente ao sulfametoxazol (Figura 16a) e os valores de coeficiente angular e linear, assim como seus respectivos desvios-padrão encontram-se na tabela a seguir (Tabela 13). O valor de coeficiente de correlação (R) obtido, igual a 0,9973, evidencia a boa linearidade do método de análise, pois está acima do definido para a aceitação da linearidade, que deve ser  $\geq 0,990$  (INMETRO, 2020). Porém, para confirmar a adequabilidade do método linear foi preciso utilizar testes estatísticos adicionais. Através do tratamento estatístico ANOVA, obteve-se os valores de grau de liberdade (G.L), Soma dos Quadrados (SQ), Quadrados Médios (QM) e  $F_{\text{calculado}}$ , apresentados na Tabela 13.

**Figura 16 - (A) Curva de calibração de alta concentração do sulfametoxazol por HPLC-FLD. (B) Gráfico de dispersão dos resíduos da regressão linear.**



Fonte: Autoria própria (2023)

**Tabela 13 - Dados de regressão da curva analítica de alta e análise estatística (ANOVA) para o método analítico de quantificação do sulfametoxazol por HPLC-FLD**

		<b>Coefficiente</b>	<b>Desvio padrão</b>		
<b>Linear</b>		-32,4388	0,2222		
<b>Angular</b>		4,2531	0,0006		
<b>ANOVA</b>					
	GL	SQ	QM	Fcalculado	Valor-p
<b>Regressão</b>	1	2630016,407	2630016,407	1845,25	<0,0001
<b>Erro</b>	5	7126,45	1425,29		
<b>Total</b>	6	2637142,857	-		

Nota: GL= grau de liberdade. SQ= Soma dos Quadrados. QM= Quadrado Médio.

Fonte: Autoria própria (2023)

Para verificar se o método é adequado, foi feita a análise da homocedasticidade (variância em y), através do teste estatístico de Cochran, seguido do teste t de Student para avaliação do coeficiente de correlação linear (Tabela 14).

**Tabela 14 - Dados estatísticos calculados para comprovação da linearidade do método**

<b>Teste estatístico</b>	<b>Valor calculado</b>	<b>Valor tabelado</b>
Cochran	0,3473	0,561 <sup>1</sup>
t de Student <sup>3</sup>	59,677	2,4469 <sup>2</sup>

Nota: <sup>1</sup>: n=7, réplicas=3; <sup>2</sup>: gl=6; <sup>3</sup>:  $\alpha = 0,05$ .

Fonte: Autoria própria (2023)

A partir do resultado do teste estatístico, onde  $C_{cal} < C_{tab}$ , se aceita a hipótese nula e comprova-se que os dados são homocedásticos. Como  $t_{cal} > t_{tab}$ , a hipótese nula de que o coeficiente linear não é estatisticamente diferente de zero é rejeitada, comprovando a linearidade do método (BRASIL, 2017).

Com base nos testes estatísticos obtidos (Tabela 13), foi aplicado o teste F, onde  $F_{calculado} = 1845,25$  e  $F_{tabelado} = 6,61$ . O valor de  $F_{calculado}$ , indica que a hipótese de que  $b=0$  deve ser rejeitada e que, portanto, o valor de  $y$  varia em função de  $x$  e o método é considerado linear, podendo-se seguir com a validação (BRASIL, 2017).

A avaliação dos resíduos da curva analítica foi realizada a partir da análise visual do gráfico de resíduos (Figura 16b) e pela aplicação do teste estatístico de Shapiro-Wilk. Com o teste estatístico foram encontrados os valores de  $w_{calculado} = 0,9222$   $w_{tabelado} = 0,979$  e  $p = 0,4744$ . Avaliando os valores calculados em relação aos valores tabelados, onde  $w_{calculado} < w_{tabelado}$  e  $p > 0,05$ , indicam que deve-se rejeitar a hipótese de que os dados não seguem uma distribuição normal, ou seja, afirma a dispersão dos dados de resíduos (SHAPIRO e WILK, 1965).

#### 5.2.1.2.2. Precisão

Avaliando os dados obtidos (Tabela 12), observa-se que os valores de área do pico cromatográfico não variaram significativamente, havendo concordância entre os resultados. Há o aumento dos valores de CV conforme diminui a concentração, pois há a aproximação do limite de quantificação, entretanto, dentro do limite aceitável de variabilidade (20%) segundo Inmetro (2020). Portanto, o intervalo linear estabelecido para o método foi de 100 a 2000  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

#### 5.2.1.2.3. Limite de detecção e Limite de quantificação

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do método foram determinados a partir da inclinação da curva e do desvio padrão relativo referente ao eixo  $y$  das curvas de calibração.

**Tabela 15 - Limite de quantificação e detecção calculados para detector FLD**

Parâmetro avaliado	Curva baixa FLD
LQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,5219
LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,1722

Fonte: Autoria própria (2023)

A Resolução nº 899/2003 da Anvisa apontou que para aceitação da curva analítica deve-se verificar desvio menor ou igual a 20% da concentração nominal do LQ. Neste sentido, foi observada para a menor concentração da curva analítica (n=3), sendo  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  apresentou coeficiente de variação (CV) de 0,23%.

Mediante aos parâmetros obtidos, conclui-se que é possível aplicar as regressões lineares para determinar as concentrações de sulfametoxazol, em função das áreas (INMETRO, 2020).

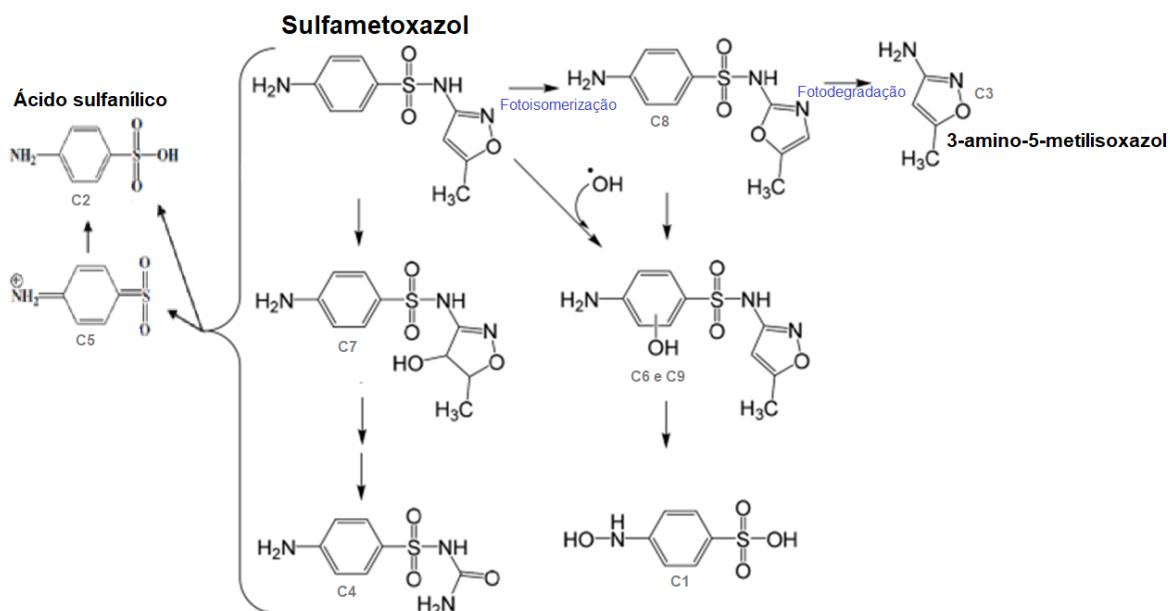
### 5.3 Fotodegradações

Existem vários estudos que avaliaram a degradação do antibiótico Sulfametoxazol, por diferentes técnicas de processos avançados de oxidação (AOP's):  $\text{TiO}_2$ /Microesferas de carbono de quitosana (PROLA *et al.*, 2020);  $\text{TiO}_2$ (P25)/UV-Vis (TOLEDO, 2018);  $\text{TiO}_2$ /ZnO/UV (CRUZ *et al.*, 2010);  $\text{TiO}_2$  (KIM e KAN, 2016);  $\text{TiO}_2$  / UV (ABELLÁN *et al.*, 2007);  $\text{TiO}_2$ /solar (SANTOS *et al.*, 2020);  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ /UV (GONZÁLEZ *et al.*, 2007);  $\text{O}_3$  (TERNES *et al.*, 2003);  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  (HUBER *et al.*, 2003); Fenton e Foto Fenton (DURIGAN *et al.*, 2012); Fotólise (BONATO, 2018; BASTOS, 2012); Eletrocoagulação (BRENNER, 2009). Porém, não há relatos de aplicação específica do nitreto de carbono gráfico (g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{U}$ ) e microesferas de quitosana ureia (3Q:1U), para degradação do antibiótico Sulfametoxazol.

Para avaliar a fotodegradação do sulfametoxazol, utilizando radiação UVA-Vis mergulhada e suspensa e visível (lâmpada halógena e LED), a quantificação foi feita em cromatógrafo HPLC-FLD. De acordo com os cromatogramas representados nas Figuras (18 a 29) pode-se observar que o pico com tempo de retenção de 4,1 minutos, corresponde ao sulfametoxazol, o qual é degradado, formando picos à esquerda que representam os subprodutos de degradação. Alguns subprodutos de

degradação do sulfametoxazol, foram identificados e demonstrados por Patel *et al.* (2019) e Trovó *et al.* (2009), segundo a Figura 17.

**Figura 17 - Etapas da fotodegradação do sulfametoxazol mostrando produtos de degradação**



**Fonte: Adaptado de Patel *et al.* (2019) e Trovó *et al.* (2009)**

De acordo com os autores, o mecanismo proposto para as reações fotoquímicas, apresentado na Figura 17, demonstra a clivagem da ligação do ácido sulfanílico e o rearranjo do anel isoxazol. Essa clivagem gera intermediários mais abundantes e persistentes (C2, C3, C8), ácido sulfanílico, 3-amino-5-metilsoxazol e o isômero do sulfametoxazol. Também ocorrem reações de hidroxilação no anel aromático. Na formação do composto C7, ocorre a adição do radical hidroxila ao anel isoxazol. No composto C4 pode-se observar a abertura do anel isoxazol.

O subproduto 3-amino-5-metilsoxazol foi identificado em vários estudos (ZHOU e MOORE, 1994; KIM *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2020; YAN *et al.*, 2019) mas nesses estudos foram utilizados detectores LC/MS. Porém, segundo Toledo (2018), quando o tratamento de fotólise UVA é monitorado por HPLC-DAD, é possível observar a queda do pico do sulfametoxazol (TR=4,1 min) e a formação de subprodutos de degradação, podendo formar o ácido sulfanílico e o 3-amino-5-metilsoxazol.

Segundo Zhou e Moore (1994) e Trovó *et al.* (2009) um dos subprodutos de transformação formados pode ser um isômero de tautomeria do sulfametoxazol, que



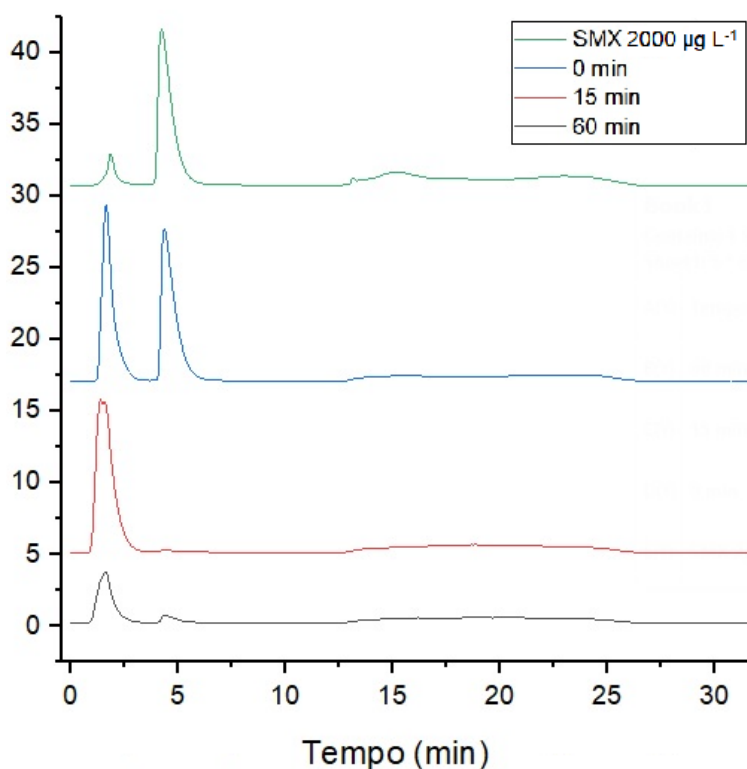
é formado a partir do rearranjo da estrutura, provocado pela radiação fornecida durante a degradação, o subproduto é denominado fotoisômero. De acordo com os autores, o produto de transformação formado é o 4-amino-N-(5-metil-2-oxazolin) benzenosulfonamida, que possui a máxima absorção no comprimento de onda de 264 nm, muito próximo ao do sulfametoxazol (269 nm), característica que poderia provocar o aumento de sinal observado na detecção por DAD.

### 5.3.1. Fotodegradações com lâmpada UVA-Vis mergulhada

#### 5.3.1.1 Fotocatálises com lâmpada UVA-Vis mergulhada utilizando nitreto de carbono grafítico em pó

As fotocatálises utilizando o material nitreto de carbono grafítico em pó ( $g-C_3N_4/U$ ), estão representadas no cromatograma (Figura 18).

**Figura 18 - Cromatograma do sulfametoxazol antes e após tratamento por radiação UVA-Vis mergulhada com nitreto de carbono grafítico ( $g-C_3N_4/U$ ).**



**Nota:** onde 0, 15 e 60 min (tempo de tratamento);  
**SMX 2000 µg L<sup>-1</sup>** (antes do tratamento) - Tempo de retenção 4,1 min.  
**λ:** varredura 270 a 340 nm; Fase móvel (FM): Acetonitrila; Vazão da FM: 0,3 mL min<sup>-1</sup>.  
**Fonte:** Autoria própria (2023)

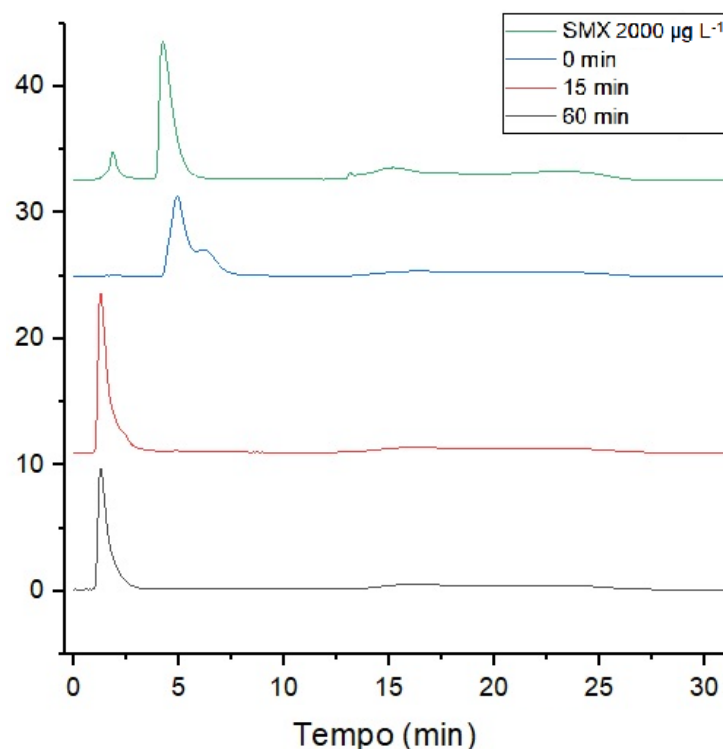
Quando submetido ao tratamento por fotocatalise com g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U, pode-se observar que após 15 minutos de tratamento, o pico correspondente ao SMX diminuiu consideravelmente e a concentração residual de SMX quantificada foi de 18,2 µg L<sup>-1</sup>; apresentando a eficácia de 99,11% de degradação. Após decorridos 60 minutos de tratamento, a concentração residual de SMX foi de 62,9 µg L<sup>-1</sup>; apresentando a eficácia de 96,93 % de degradação.

De acordo com a Figura 18, pode-se observar a formação de um pico indicativo de subproduto de degradação no tempo de retenção aproximado de 2,0 minutos. No tempo 0 minutos (absorção-dessorção) de tratamento, o pico indicativo de subproduto tem maior intensidade e vai diminuindo com o decorrer do tempo de tratamento.

#### 5.3.1.2 Fotocatálises com lâmpada UVA-Vis mergulhada utilizando microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U)

As fotocátalises utilizando as microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U), estão representadas no cromatograma da Figura 19.

**Figura 19 - Cromatograma do sulfametoxazol antes e após tratamento por radiação UVA-Vis mergulhada com microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U).**



**Nota: onde 0, 15 e 60 min (tempo de tratamento);  
SMX 2000  $\mu\text{g L}^{-1}$  (antes do tratamento) - Tempo de retenção 4,1 min.  
A: varredura 270 a 340 nm; Fase móvel (FM): Acetonitrila; Vazão da FM: 0,3 mL min<sup>-1</sup>.  
Fonte: Autoria própria (2023)**

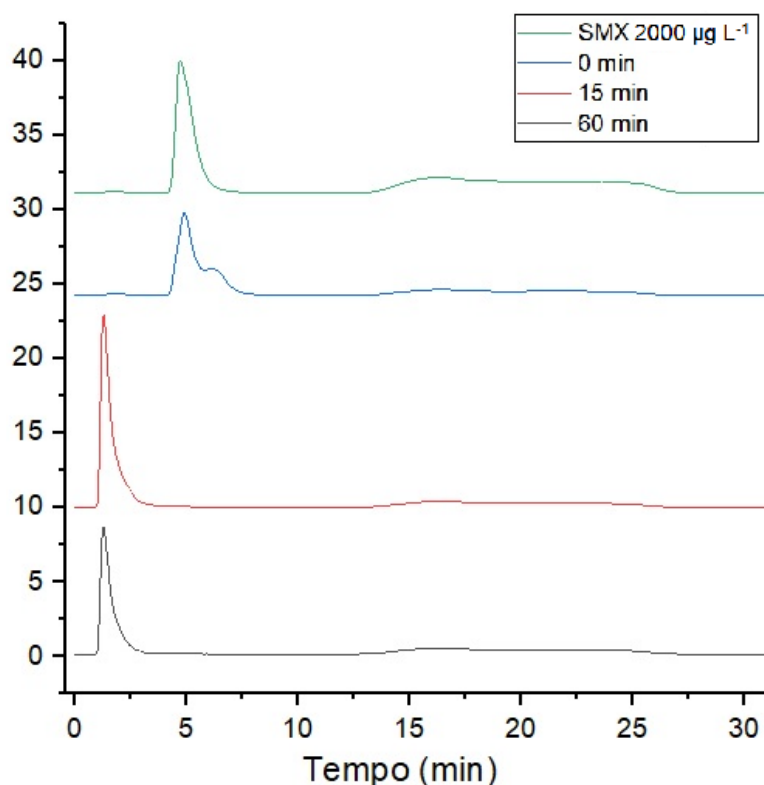
Quando submetido ao tratamento por fotocatalise com 3Q:1U, pode-se observar que após 15 minutos de tratamento, o pico correspondente ao SMX diminuiu consideravelmente e a concentração residual de SMX quantificada foi de 13,4  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; apresentando a eficácia de 99,35% de degradação. Após decorridos 60 minutos de tratamento, a concentração residual de SMX foi de 5,9  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; apresentando a eficácia de 99,71 % de degradação.

Segundo a Figura 19, pode-se observar a formação de um pico indicativo de subproduto de degradação no tempo de retenção aproximado de 2,0 minutos. No tempo 0 minutos (absorção-dessorção) de tratamento, o pico indicativo de subproduto não é observado, já nos tempos 15 minutos e 60 minutos de tratamento o subproduto é observado.

### 5.3.1.3 Fotólise com lâmpada UVA-Vis mergulhada

A fotólise com radiação UVA-Vis mergulhada, está representada no cromatograma da Figura 20.

**Figura 20 - Cromatograma do sulfametoxazol antes e após tratamento por fotólise com radiação UVA-Vis mergulhada.**



**Nota: onde 0, 15 e 60 min (tempo de tratamento);  
SMX 2000 µg L<sup>-1</sup> (antes do tratamento) - Tempo de retenção 4,1 min.  
λ: varredura 270 a 340 nm; Fase móvel (FM): Acetonitrila; Vazão da FM: 0,3 mL min<sup>-1</sup>.  
Fonte: A autoria própria (2023)**

Ao ser submetido por tratamento por fotólise, pode-se observar que após 15 minutos de tratamento, o SMX não foi quantificado, evidenciando a eficácia de 100% de degradação.

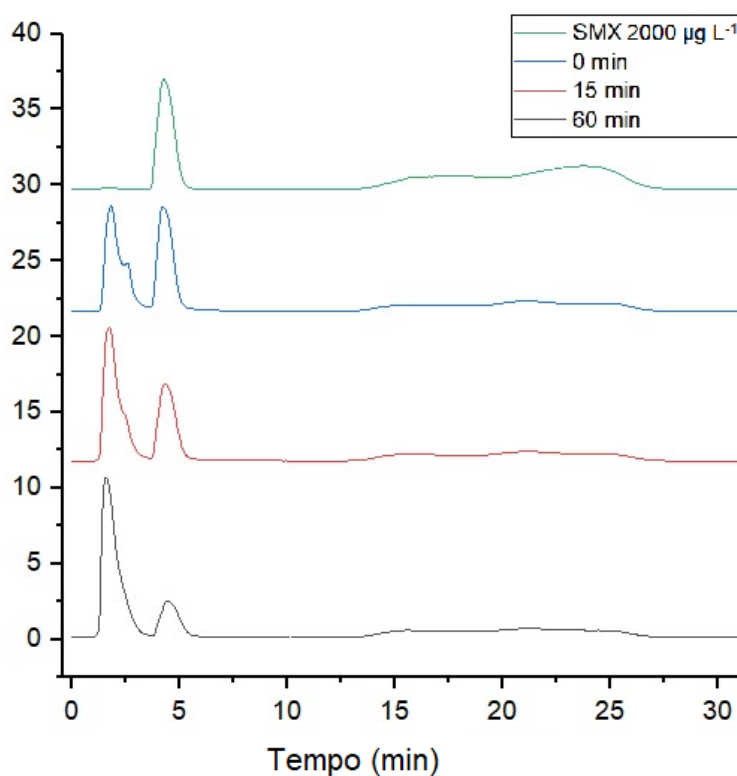
Segundo a Figura 20, pode-se observar a formação de um pico indicativo de subproduto de degradação, no tempo de retenção aproximado de 2,0 minutos. No tempo 0 minutos (absorção-dessorção) de tratamento, o pico indicativo de subproduto não é observado, já nos tempos 15 minutos e 60 minutos de tratamento o subproduto é observado.

### 5.3.2. Fotodegradações com lâmpada UVA-Vis suspensa

#### 5.3.2.1 Fotocatálises com lâmpada UVA-Vis suspensa utilizando nitreto de carbono grafítico em pó (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U)

As fotocatalises utilizando o nitreto de carbono grafítico em pó (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U), estão representadas no cromatograma da Figura 21.

**Figura 21- Cromatograma do sulfametoxazol antes e após tratamento por radiação UVA-Vis suspensa com nitreto de carbono grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U)**



**Nota: onde 0, 15 e 60 min (tempo de tratamento);  
SMX 2000 µg L<sup>-1</sup> (antes do tratamento) - Tempo de retenção 4,1 min.  
λ: varredura 270 a 340 nm; Fase móvel (FM): Acetonitrila; Vazão da FM: 0,3 mL min<sup>-1</sup>.  
Fonte: Autoria própria (2023)**

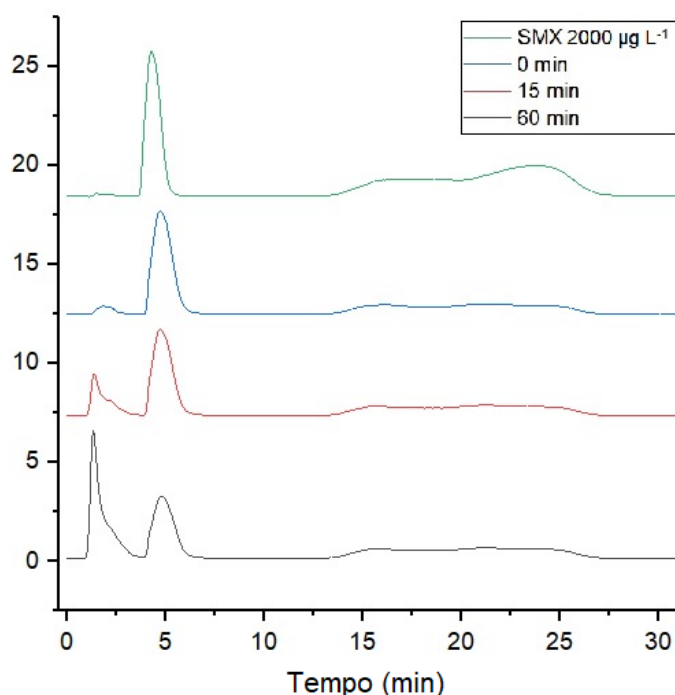
Ao ser submetido por tratamento por fotocatalise com g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U, pode-se observar que após 15 minutos de tratamento, o pico correspondente ao SMX diminui relativamente e a concentração residual de SMX quantificada foi de 1337 µg L<sup>-1</sup>; apresentando a eficácia de 13,83% de degradação. Após decorridos 60 minutos de tratamento, a concentração residual de SMX foi de 649,9 µg L<sup>-1</sup>; apresentando a eficácia de 66,34 % de degradação.

De acordo com a Figura 21, pode-se observar a formação de um pico indicativo de subproduto de degradação no tempo de retenção aproximado de 2,0 minutos. No tempo 0 minutos (absorção-dessorção) de tratamento, o pico indicativo de subproduto tem menor intensidade e vai aumentando com o passar do tempo de tratamento.

### 5.3.2.2 Fotocatálises com lâmpada UVA-Vis suspensa utilizando microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U)

As fotocátalises utilizando microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U), estão representadas no cromatograma da Figura 22.

**Figura 22 - Cromatograma do sulfametoxazol antes e após tratamento por radiação UVA- Vis suspensa com microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U)**



**Nota: onde 0, 15 e 60 min (tempo de tratamento);  
SMX 2000  $\mu\text{g L}^{-1}$  (antes do tratamento) - Tempo de retenção 4,1 min.  
 $\lambda$ : varredura 270 a 340 nm; Fase móvel (FM): Acetonitrila; Vazão da FM: 0,3 mL min<sup>-1</sup>.  
Fonte: Autoria própria (2023)**

Ao ser submetido por tratamento por fotocatalise com microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U), pode-se observar que após 15 minutos de tratamento, o pico correspondente ao SMX diminui relativamente e a concentração residual de

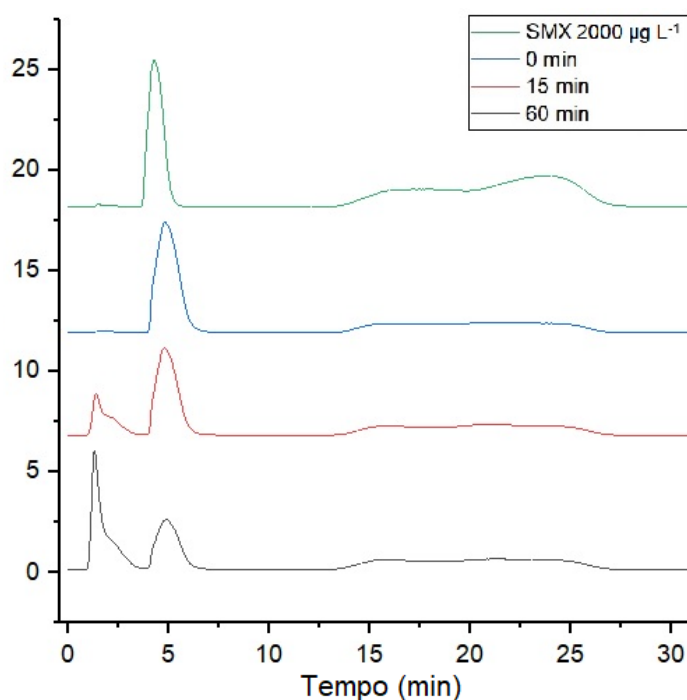
SMX quantificada foi de  $1566 \mu\text{g L}^{-1}$ ; apresentando a eficácia de 18,90% de degradação. Após decorridos 60 minutos de tratamento, a concentração residual de SMX foi de  $1211 \mu\text{g L}^{-1}$ ; apresentando a eficácia de 37,29 % de degradação.

Segundo a Figura 22, pode-se observar a formação de um pico indicativo de subproduto de degradação no tempo de retenção aproximado de 2,0 minutos. No tempo 0 minutos (absorção-dessorção) de tratamento, o pico indicativo de subproduto é pouco observado, e sua intensidade aumenta com o tempo de tratamento.

### 5.3.2.3 Fotólise com lâmpada UVA-Vis suspensa

A fotólise com radiação UVA-Vis mergulhada, está representada no cromatograma da Figura 23.

**Figura 23 - Cromatograma do sulfametoxazol antes e após tratamento por fotólise com radiação UVA-Vis suspensa**



**Nota: onde 0, 15 e 60 min (tempo de tratamento);  
SMX  $2000 \mu\text{g L}^{-1}$  (antes do tratamento) - Tempo de retenção 4,1 min.  
 $\lambda$ : varredura 270 a  $340 \text{ nm}$ ; Fase móvel (FM): Acetonitrila; Vazão da FM:  $0,3 \text{ mL min}^{-1}$ .  
Fonte: Autoria própria (2023)**

Segundo a Figura 23, pode-se observar que após 15 minutos de tratamento, o pico correspondente ao SMX diminui relativamente e a concentração residual de SMX quantificada foi de  $1537 \mu\text{g L}^{-1}$ ; apresentando a eficácia de 31,01% de degradação. Após decorridos 60 minutos de tratamento, a concentração residual de SMX foi de  $959 \mu\text{g L}^{-1}$ ; apresentando a eficácia de 56,96 % de degradação. Pode-se observar também a formação de um pico indicativo de subproduto de degradação, no tempo de retenção aproximado de 2,0 minutos. No tempo 0 minutos (absorção-dessorção) de tratamento, o pico indicativo de subproduto não é observado, já nos tempos 15 minutos e 60 minutos de tratamento o subproduto é observado e aumenta a intensidade com o tempo de tratamento.

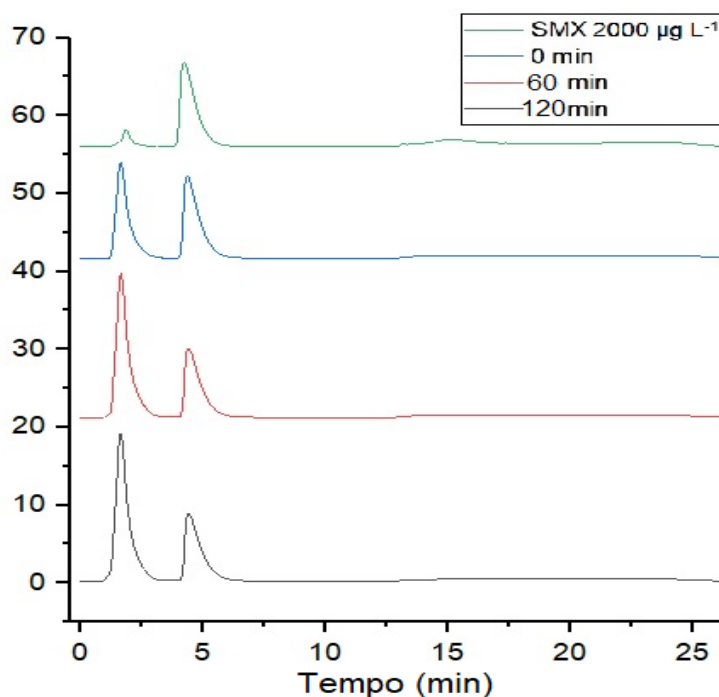
### 5.3.3. Fotodegradação com lâmpada visível halógena

#### 5.3.3.1 Fotocatálise com lâmpada visível halógena utilizando nitreto de carbono grafítico em pó ( $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{U}$ )

As fotocatálises utilizando o material nitreto de carbono grafítico em pó ( $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{U}$ ), estão representadas no cromatograma da Figura 24.



**Figura 24 - Cromatograma do sulfametoxazol antes e após tratamento por radiação visível halógena com nitreto de carbono grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U)**



**Nota:** onde 0, 60 e 120 min (tempo de tratamento);  
**SMX 2000 µg L<sup>-1</sup>** (antes do tratamento) - Tempo de retenção 4,1 min.  
**λ:** varredura 270 a 340 nm; Fase móvel (FM): Acetonitrila; Vazão da FM: 0,3 mL min<sup>-1</sup>.  
**Fonte:** Autoria própria (2023)

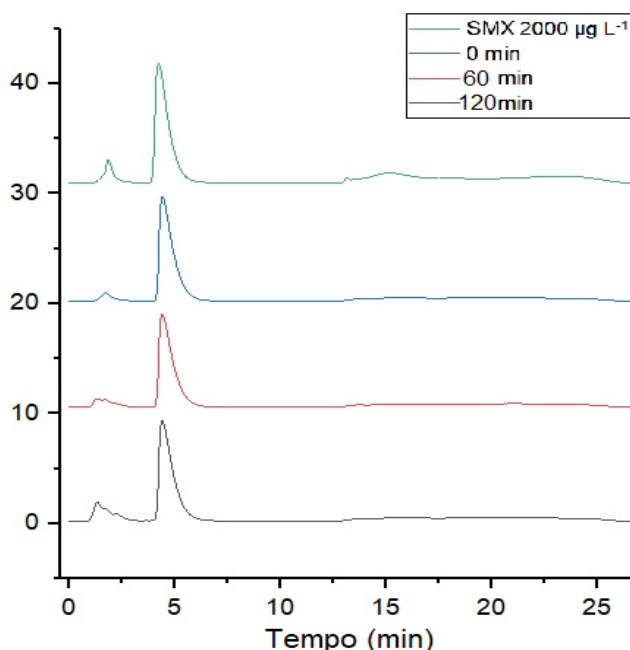
Ao ser submetido por tratamento por fotocatalise com g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U, pode-se observar que após 60 minutos de tratamento, o pico correspondente ao SMX diminui e a concentração residual de SMX quantificada foi de 1693 µg L<sup>-1</sup>; apresentando a eficácia de 17,30% de degradação. Após decorridos 120 minutos de tratamento, a concentração residual de SMX foi de 1691 µg L<sup>-1</sup>; o que indica a eficácia de 17,40 % de degradação.

De acordo com a Figura 24, pode-se observar a formação de um pico indicativo de subproduto de degradação no tempo de retenção aproximado de 2,0 minutos. No tempo 0 minutos (absorção-dessorção) de tratamento, o pico indicativo de subproduto tem menor intensidade e vai aumentando com o passar do tempo de tratamento.

### 5.3.3.2 Fotocatálise com lâmpada visível halógena utilizando microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U)

As fotocátalises utilizando o material microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U), estão representadas no cromatograma da Figura 25.

**Figura 25 - Cromatograma do sulfametoxazol antes e após tratamento por radiação visível halógena com microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U)**



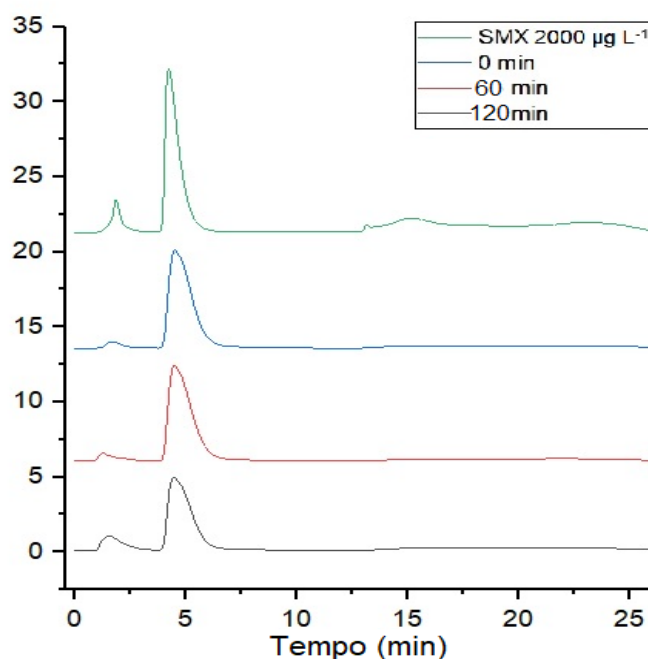
**Nota: onde 0, 60 e 120 min (tempo de tratamento);  
SMX 2000 µg L<sup>-1</sup> (antes do tratamento) - Tempo de retenção 4,1 min.  
λ: varredura 270 a 340 nm; Fase móvel (FM): Acetonitrila; Vazão da FM: 0,3 mL min<sup>-1</sup>.  
Fonte: Autoria própria (2023)**

Ao ser submetido por tratamento por fotocátalise com 3Q:1U, não se pode observar a degradação do SMX.

### 5.3.3.3 Fotólise com lâmpada visível halógena

A fotólise com radiação visível está representada no cromatograma da Figura 26.

**Figura 26 - Cromatograma do sulfametoxazol antes e após tratamento por fotólise com radiação visível halógena**



**Nota:** onde 0, 60 e 120 min (tempo de tratamento);  
**SMX 2000 µg L<sup>-1</sup>** (antes do tratamento) - Tempo de retenção 4,1 min.  
**λ:** varredura 270 a 340 nm; Fase móvel (FM): Acetonitrila; Vazão da FM: 0,3 mL min<sup>-1</sup>.  
**Fonte:** Autoria própria (2023)

Ao ser submetido por tratamento por fotólise com radiação visível, pode-se observar que após 60 minutos de tratamento, o pico correspondente ao SMX diminuiu e a concentração residual de SMX quantificada foi de 1952 µg L<sup>-1</sup>; notando a eficácia de 4,64% de degradação. Após decorridos 120 minutos de tratamento, a concentração residual de SMX foi de 1450 µg L<sup>-1</sup>; apresentando a eficácia de 29,17% de degradação.

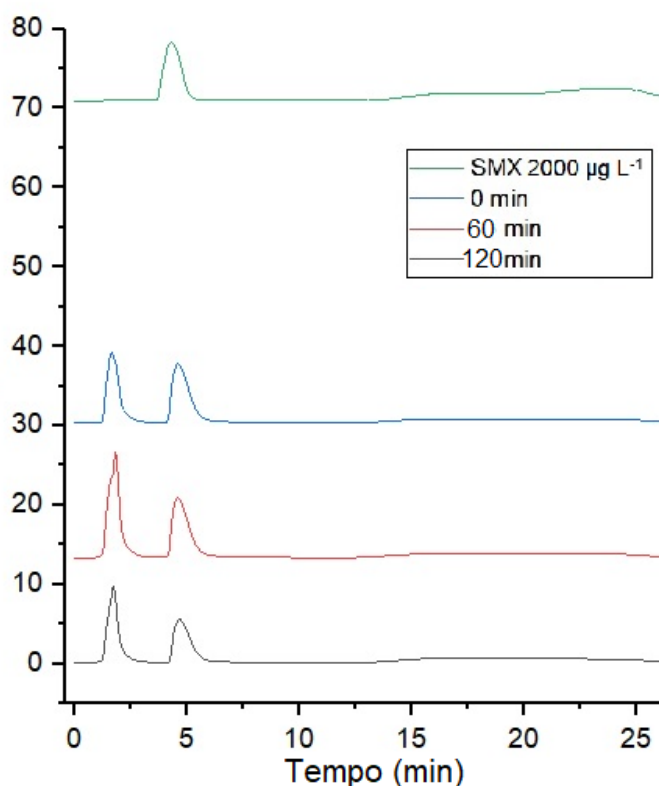
Segundo a Figura 26, a intensidade do pico indicativo de SMX foi diminuindo com o tempo de tratamento e formação de subproduto aumentou.

#### 5.3.4. Fotodegradação com lâmpada visível LED

##### 5.3.4.1 Fotocatálise com lâmpada visível LED utilizando nitreto de carbono gráfico em pó (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U)

As fotocatálises utilizando o nitreto de carbono gráfico em pó (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U), estão representadas no cromatograma da Figura 27.

**Figura 27 - Cromatograma do sulfametoxazol antes e após tratamento por radiação visível LED com nitreto de carbono grafítico em pó (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U)**



**Nota: onde 0, 60 e 120 min (tempo de tratamento);  
SMX 2000 µg L<sup>-1</sup> (antes do tratamento) - Tempo de retenção 4,1 min.  
λ: varredura 270 a 340 nm; Fase móvel (FM): Acetonitrila; Vazão da FM: 0,3 mL min<sup>-1</sup>.  
Fonte: Autoria própria (2023)**

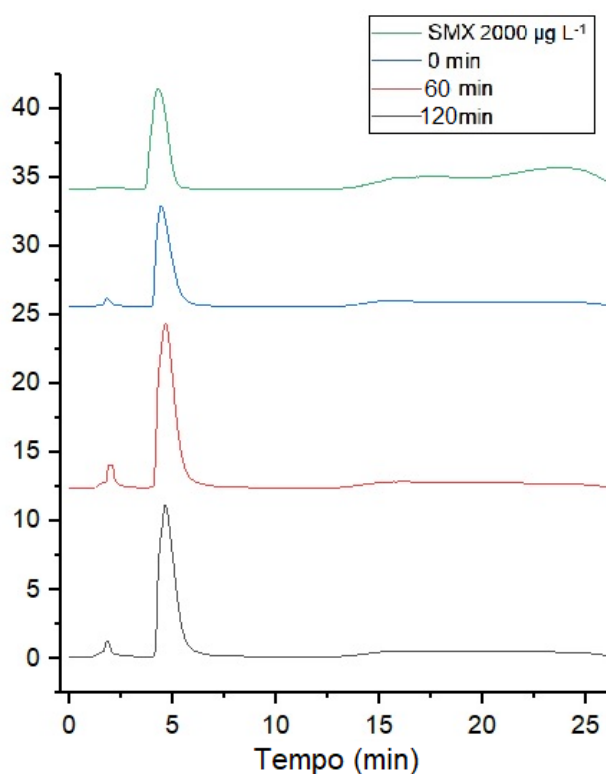
Ao ser submetido por tratamento por fotocatalise com g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U, pode-se observar que após 60 minutos de tratamento, o pico correspondente ao SMX diminui e a concentração residual de SMX quantificada foi de 1691 µg L<sup>-1</sup>; apresentando a eficácia de 8,12% de degradação. Após decorridos 120 minutos de tratamento, a concentração residual de SMX foi de 1220 µg L<sup>-1</sup>; o que indica a eficácia de 33,69 % de degradação.

De acordo com a Figura 27, pode-se observar a formação de um pico indicativo de subproduto de degradação no tempo de retenção aproximado de 2,0 minutos. No tempo 0 minutos (absorção-dessorção) de tratamento, o pico indicativo de subproduto tem menor intensidade e vai aumentando com o passar do tempo de tratamento.

### 5.3.4.2 Fotocatálise com lâmpada visível LED utilizando microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U)

As fotocátalises utilizando microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U), estão representadas no cromatograma da Figura 28.

**Figura 28 - Cromatograma do sulfametoxazol antes e após tratamento por radiação visível LED com microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U)**



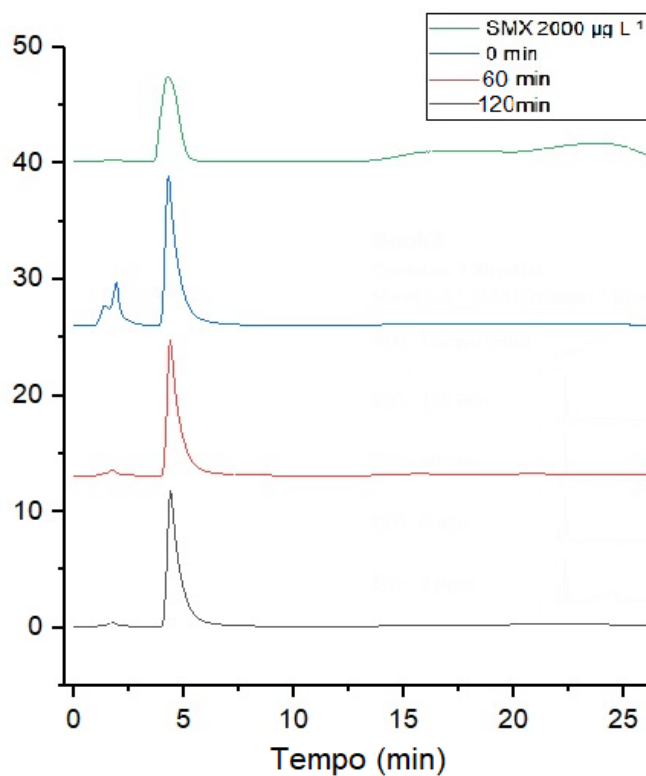
**Nota: onde 0, 60 e 120 min (tempo de tratamento);  
SMX 2000 µg L<sup>-1</sup> (antes do tratamento) - Tempo de retenção 4,1 min.  
λ: varredura 270 a 340 nm; Fase móvel (FM): Acetonitrila; Vazão da FM: 0,3 mL min<sup>-1</sup>.  
Fonte: Autoria própria (2023)**

Ao ser submetido por tratamento por fotocátalise com 3Q:1U, não se pode observar a degradação do SMX.

### 5.3.4.3 Fotólise com lâmpada visível LED

A fotólise com radiação visível LED está representada no cromatograma da Figura 29.

**Figura 29 - Cromatograma do sulfametoxazol antes e após tratamento por fotólise com radiação visível LED**



**Nota: onde 0, 60 e 120 min (tempo de tratamento);  
SMX 2000 µg L<sup>-1</sup> (antes do tratamento) - Tempo de retenção 4,1 min.  
λ: varredura 270 a 340 nm; Fase móvel (FM): Acetonitrila; Vazão da FM: 0,3 mL min<sup>-1</sup>.  
Fonte: Autoria própria (2023)**

Ao ser submetido por tratamento de fotólise, não se pode observar a degradação do SMX.

## 5.4 Teste de toxicidade aguda com *Daphnia magna*

5.4.1. Toxicidade aguda com *D. magna* para materiais nitreto de carbono grafitico em pó (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U) e microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U)

Primeiramente, para determinar a toxicidade dos materiais sintetizados, frente a *D. magna*, foram feitos controles (brancos), contendo somente os materiais sintetizados em água de osmose, sem presença do antibiótico sulfametoxazol. As amostras foram submetidas as diferentes radiações: lâmpada UVA-Vis mergulhada e suspensa, lâmpada halógena e lâmpada LED e coletadas nos tempos de tratamento pré-determinados.

### 5.4.1.1 Controle utilizando lâmpada UVA-Vis mergulhada para o nitreto de carbono grafitico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U)

Para o controle utilizando a lâmpada de radiação UVA mergulhada, com material nitreto de carbono grafitico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U), em todos os fatores de diluição propostos pela ABNT (2022), (100; 50; 25; 12,5; 6,25; 3,125 %) não foi observada imobilidade em nenhum organismo exposto, confirmando assim que os subprodutos formados na fotodegradação com o material, não apresentaram toxicidade frente a *D. magna*.

### 5.4.1.2 Controle utilizando lâmpada UVA-Vis mergulhada para as microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U)

Para o controle utilizando a lâmpada de radiação UVA mergulhada, com material microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U), a imobilidade média do ensaio agudo para *D. magna*, nos intervalos de tempos de tratamento, esta apresentada na Tabela 16.

**Tabela 16 - Imobilidade média (%) para *D. magna* em diferentes fatores de diluição do controle de 3Q:1U em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada UVA-Vis mergulhada**

Tempo de tratamento (min)	Imobilidade média (%)							$\sigma$ (%)	CV (%)
	CT	3,125%	6,25%	12,5%	25%	50%	100%		
0'	0	0	0	0	0	0	13,33	1,15	8,66
15'	0	0	0	0	0	0	13,33	1,15	8,66
60'	0	0	0	0	0	0	16,66	0,57	3,46

Fonte: Autoria própria (2023)

Analisando os dados apresentados na Tabela 16, observa-se  $FT=2$ , para todos os tempos de tratamento, confirmando a ausência de subprodutos formados na fotodegradação com o material, e a não toxicidade do material frente a *D. magna*.

#### 5.4.1.3 Controle utilizando lâmpada UVA-Vis suspensa para o nitreto de carbono grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U)

Para o controle utilizando a lâmpada de radiação UVA suspensa, com nitreto de carbono grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U), a imobilidade média do ensaio agudo para *D. magna*, nos intervalos de tempos de tratamento, esta apresentada na Tabela 17.

**Tabela 17 - Imobilidade média (%) para *D. magna* em diferentes fatores de diluição do controle de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada UVA-Vis suspensa**

Tempo de tratamento (min)	Imobilidade média (%)							$\sigma$ (%)	CV (%)
	CT	3,125%	6,25%	12,5%	25%	50%	100%		
0'	0	0	0	0	0	0	10,00	0,00	0,00
15'	0	0	0	0	0	0	10,00	0,00	0,00
60'	0	0	0	0	0	0	20,00	0,00	0,00

Fonte: Autoria própria (2023)

Analisando os dados apresentados na Tabela 17, observa-se nos tempos 0 e 15 minutos de tratamento o  $FT=1$ , e no tempo de 60 minutos de tratamento o  $FT=2$ , aumentando assim a toxicidade com o decorrer do tempo de tratamento, sugerindo a formação de subproduto mais tóxico frente a *D. magna* no tempo 60 minutos de tratamento.



#### 5.4.1.4 Controle utilizando lâmpada UVA-Vis suspensa para as microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U).

Para o controle utilizando a lâmpada de radiação UVA suspensa, com as microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U), a imobilidade média do ensaio agudo para *D. magna*, nos intervalos de tempos de tratamento, esta apresentada na Tabela 18.

**Tabela 18 - Imobilidade média (%) para *D. magna* em diferentes fatores de diluição do controle de 3Q:1U em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada UVA-Vis suspensa**

Tempo de tratamento (min)	Imobilidade média (%)							$\sigma$ (%)	CV (%)
	CT	3,125%	6,25%	12,5%	25%	50%	100%		
0'	0	0	0	0	0	0	100,00	0,00	0,00
15'	0	0	0	0	0	0	100,00	0,00	0,00
60'	0	0	0	0	0	0	100,00	0,00	0,00

Fonte: Autoria própria (2023)

Analisando os dados apresentados na Tabela 18, observa-se FT= 2, para todos os tempos de tratamento, confirmando a ausência de subprodutos formados na fotodegradação com o material, e a não toxicidade do material frente a *D. magna*.

#### 5.4.1.5 Controle utilizando lâmpada visível halógena para o nitreto de carbono grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U)

Para o controle utilizando a lâmpada de radiação visível, com material g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U, a imobilidade média do ensaio agudo para *D. magna*, nos intervalos de tempos de tratamento, esta apresentada na Tabela 19.

**Tabela 19 - Imobilidade média (%) para *D. magna* em diferentes fatores de diluição do controle de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada visível halógena**

Tempo de tratamento (min)	Imobilidade média (%)							$\sigma$ (%)	CV (%)
	CT	3,125%	6,25%	12,5%	25%	50%	100%		
0'	0	0	0	0	0	0	6,66	1,15	17,32
60'	0	0	0	0	3,33	6,66	76,66	1,15	1,51
120'	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Fonte: Autoria própria (2023)

Observando assim o FT =1 no tempo 0 min (absorção- dessorção) e FT =2 no tempo 60 min de tratamento. E não observou toxicidade aguda após 120 min para o

controle de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U, com radiação visível halógena. Os subprodutos formados tiveram a mesma intensidade em todos os tempos de tratamento, porém nos tempos 0 e 60 minutos, foi observada toxicidade a *D. magna*, enquanto que no tempo 120 minutos de tratamento não foi possível observar toxicidade frente a *D. magna*.

#### 5.4.1.6 Controle utilizando lâmpada visível halógena para as microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U)

Para o controle utilizando a lâmpada de radiação visível, com as microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U), a imobilidade média observada no ensaio agudo com *D. magna*, nos intervalos de tempos de tratamento, esta apresentado na Tabela 20.

**Tabela 20 - Imobilidade média (%) para *D. magna* em diferentes fatores de diluição do controle de 3Q:1U em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada visível halógena**

Tempo de tratamento (min)	Imobilidade média (%)							$\sigma$ (%)	CV (%)
	CT	3,125%	6,25%	12,5%	25%	50%	100%		
0'	0	0	0	0	0	20,0	100,0	1,73	8,66
60'	0	0	0	0	0	0	20,0	1,00	5,00
120'	0	0	0	0	0	0	16,66	0,57	3,46

**Fonte: Autoria própria (2023)**

Observando assim o FT =4 para o tempo 0 minutos e FT =2 para os tempos 60 e 120 min de tratamento. Os subprodutos formados na fotodegradação do material apresentaram maior toxicidade no início do tratamento, porém a toxicidade diminuiu com o decorrer do tempo de tratamento, frente a *D. magna*.

#### 5.4.1.7 Controle utilizando lâmpada visível LED para o nitreto de carbono gráfico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U)

Para o controle utilizando a lâmpada de radiação LED, com o nitreto de carbono gráfico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U), a imobilidade média do ensaio agudo para *D. magna*, nos intervalos de tempos de tratamento, esta apresentada na Tabela 21.

**Tabela 21 - Imobilidade média (%) para *D. magna* em diferentes fatores de diluição do controle de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada visível LED**

Tempo de tratamento (min)	Imobilidade média (%)							$\sigma$ (%)	CV (%)
	CT	3,125%	6,25%	12,5%	25%	50%	100%		
0'	0	0	0	0	0	0	3,33	0,57	17,32
60'	0	0	0	0	0	0	63,33	0,57	0,99
120'	0	0	0	0	0	0	100,00	0	0

Fonte: Autoria própria (2023)

Observando assim o FT=1 no tempo 0 min (absorção- desorção), FT=2 nos tempos 60 e 120 min de tratamento. Os subprodutos formados na fotodegradação do material, aumentaram a toxicidade com o decorrer do tempo de tratamento frente a *D. magna*.

#### 5.4.1.8 Controle utilizando lâmpada visível LED para as microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U)

Para o controle utilizando a lâmpada de radiação visível, com as microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U), a imobilidade média observada no ensaio agudo com *D. magna*, nos intervalos de tempos de tratamento, esta apresentado na Tabela 23.

**Tabela 22 - Imobilidade média (%) para *D. magna* em diferentes fatores de diluição do controle de 3Q:1U em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada visível LED**

Tempo de tratamento (min)	Imobilidade média (%)							$\sigma$ (%)	CV (%)
	CT	3,125%	6,25%	12,5%	25%	50%	100%		
0'	0	0	0	0	0	0	0,00	0,00	0,00
60'	0	0	0	0	0	0	0,00	0,00	0,00
120'	0	0	0	0	0	0	30,00	4,35	14,5

Fonte: Autoria própria (2023)

Observando assim o que nos tempos 0 e 60 minutos de tratamento, não foi observada toxicidade frente ao organismo teste, porém, no tempo 120 minutos o FT=2. Aumentando assim a toxicidade do material frente a *D. magna* com o decorrer do tempo de tratamento.

5.4.2. Toxicidade aguda com *D. magna* após fotodegradação com lâmpada UVA-Vis mergulhada.

Para o tratamento do sulfametoxazol ( $2000 \mu\text{g L}^{-1}$ ), utilizando a lâmpada de radiação UVA- Vis mergulhada, com o nitreto de carbono grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U), os valores de imobilidade média, nos intervalos de tempos de tratamento estão dispostos na Tabela 23.

**Tabela 23- Imobilidade média (%) para *D. magna* em diferentes fatores de diluição de SMX com g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada UVA-Vis mergulhada.**

Tempo de tratamento (min)	Imobilidade média (%)							$\sigma$ (%)	CV (%)
	CT	3,125%	6,25%	12,5%	25%	50%	100%		
0'	0	0	0	0	0	0	16,66	0,57	3,46
15'	0	0	0	0	0	0	13,33	0,57	4,33
60'	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Fonte: Autoria própria (2023)

Para o tratamento do sulfametoxazol ( $2000 \mu\text{g L}^{-1}$ ), utilizando a lâmpada de radiação UVA-Vis mergulhada, com as microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U), os valores de imobilidade média, nos intervalos de tempos de tratamento estão dispostos na Tabela 24.

**Tabela 24. Imobilidade média (%) para *D. magna* em diferentes fatores de diluição de SMX com 3Q:1U em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada UVA-Vis mergulhada**

Tempo de tratamento (min)	Imobilidade média (%)							$\sigma$ (%)	CV (%)
	CT	3,125%	6,25%	12,5%	25%	50%	100%		
0'	0	0	0	0	0	0	26,66	1,09	4,10
15'	0	0	0	0	0	0	20,00	1,00	5,00
60'	0	0	0	0	0	0	16,66	1,15	6,93

Fonte: Autoria própria (2023)

Para a fotólise utilizando a lâmpada de radiação UVA-Vis mergulhada, os valores de imobilidade média estão dispostos, nos intervalos de tempos de tratamento na Tabela 25.

**Tabela 25. Imobilidade média (%) para *D. magna* em diferentes fatores de diluição de SMX em intervalos de tempos de tratamento de fotólise com lâmpada UVA-Vis mergulhada.**

Tempo de tratamento (min)	Imobilidade média (%)						$\sigma$ (%)	CV (%)	
	CT	3,125%	6,25%	12,5%	25%	50%			100%
0'	0	0	0	0	0	0	80,00	0,00	0,00
15'	0	0	0	0	0	0	0,00	0,00	0,00
60'	0	0	0	0	0	0	16,66	1,54	6,93

Fonte: Autoria própria (2023)

A partir dos valores de imobilidade média para as amostras tratadas utilizando os materiais g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U e 3Q:1U e por fotólise, em seus respectivos FD, foram obtidos os valores de fator de toxicidade (FT) (Tabela 26).

**Tabela 26. Fator de toxicidade (FT) para *D. magna* correspondente a fotocátalise com radiação UVA-Vis mergulhada, utilizando g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U, 3Q:1U e fotólise**

Tempo de tratamento (min)	FT		
	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /U	3Q:1U	Fotólise
0'	2	2	1
15'	2	2	0
60'	0	2	1

Fonte: Autoria própria (2023)

Na fotocátalise utilizando o nitreto de carbono grafitico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U), o valor de FT foi igual a 2, decaindo para 0 no tempo final de tratamento 60 min. Avaliando o resultado do ensaio de toxicidade com *D. magna*, e comparando com o cromatograma representado na Figura 18, os estudos sugerem que com a diminuição de intensidade de subprodutos apresentados, a fotodegradação do sulfametoxazol produz subprodutos menos tóxicos ao organismo-teste com o passar do tempo de tratamento.

Já na fotocátalise utilizando as microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U) o FT foi igual 2 em todos os tempos de tratamento. Segundo o cromatograma apresentado na Figura 19, os subprodutos formados apresentaram a mesma toxicidade frente ao organismo-teste.

Na fotólise utilizando radiação UVA-Vis mergulhada, o valor de FT foi igual a 1 no tempo 0 min (adsorção-dessorção), o FT foi igual a 0 no tempo 15 minutos de tratamento, aumentou para FT=1 no tempo final de tratamento 60 min. Avaliando o resultado do ensaio de toxicidade com *D. magna*, e comparando com cromatograma

apresentado na Figura 20, os estudos sugerem que apesar do aumento da intensidade de subprodutos apresentados, no tempo de 15 minutos de tratamento, a fotodegradação do sulfametoxazol produz subprodutos menos tóxicos ao organismo-teste.

#### 5.4.3. Toxicidade aguda com *D. magna* após fotodegradação com lâmpada UVA-Vis suspensa.

Para o tratamento do sulfametoxazol ( $2000 \mu\text{g L}^{-1}$ ), utilizando a lâmpada de radiação UVA-Vis suspensa, com o nitreto de carbono grafitico ( $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{U}$ ), os valores de imobilidade média, nos intervalos de tempos de tratamento estão dispostos na Tabela 27.

**Tabela 27. Imobilidade média (%) para *D. magna* em diferentes fatores de diluição de SMX com  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{U}$  em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada UVA-Vis suspensa.**

Tempo de tratamento (min)	Imobilidade média (%)							$\sigma$ (%)	CV (%)
	CT	3,125%	6,25%	12,5%	25%	50%	100%		
0'	0	0	0	0	0	0	13,33	2,31	17,32
15'	0	0	0	0	0	0	23,33	0,57	2,47
60'	0	0	0	0	0	0	83,33	0,57	0,69

Fonte: Autoria própria (2023)

Para o tratamento do sulfametoxazol ( $2000 \mu\text{g L}^{-1}$ ), utilizando a lâmpada de radiação UVA-vís suspensa, com material 3Q:1U, os valores de imobilidade média, nos intervalos de tempos de tratamento estão dispostos na Tabela 28.

**Tabela 28. Imobilidade média (%) para *D. magna* em diferentes fatores de diluição de SMX com 3Q:1U em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada UVA-Vis suspensa.**

Tempo de tratamento (min)	Imobilidade média (%)							$\sigma$ (%)	CV (%)
	CT	3,125%	6,25%	12,5%	25%	50%	100%		
0'	0	0	0	0	0	0	33,33	4,04	12,12
15'	0	0	0	0	0	0	13,33	0,57	4,33
60'	0	0	0	0	0	0	10,00	1,73	17,32

Fonte: Autoria própria (2023)

Para a fotólise utilizando a lâmpada de radiação UVA-vís suspensa, os valores de imobilidade média estão dispostos, nos intervalos de tempos de tratamento na Tabela 29.

**Tabela 29. Imobilidade média (%) para *D. magna* em diferentes fatores de diluição de SMX em intervalos de tempos de tratamento de fotólise com lâmpada UVA-Vis suspensa.**

Tempo de tratamento (min)	Imobilidade média (%)						$\sigma$ (%)	CV (%)	
	CT	3,125%	6,25%	12,5%	25%	50%			100%
0'	0	0	0	0	0	0	26,66	0,57	2,16
15'	0	0	0	0	0	0	40,00	1,73	4,33
60'	0	0	0	0	0	0	26,66	1,54	4,33

Fonte: Autoria própria (2023)

A partir dos valores de imobilidade média para as amostras tratadas utilizando os materiais g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U e 3Q:1U e por fotólise, em seus respectivos FD, foram obtidos os valores de fator de toxicidade (FT) (Tabela 30).

**Tabela 30. Fator de toxicidade (FT) para *D. magna* correspondente a fotocatalise com radiação UVA-Vis suspensa, utilizando g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U, 3Q:1U e fotólise.**

Tempo de tratamento (min)	FT		
	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /U	3Q:1U	Fotólise
0'	2	2	2
15'	2	2	2
60'	2	1	2

Fonte: Autoria própria (2023)

Na fotocatalise utilizando o nitreto de carbono grafitico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U), o valor de FT foi igual a 2, em todos os tempos de tratamento. Avaliando o resultado do ensaio de toxicidade com *D. magna*. Segundo o cromatograma apresentado na Figura 21, os subprodutos formados apresentaram a mesma toxicidade frente ao organismo-teste.

Já na fotocatalise utilizando as microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U) o FT foi igual 2 nos tempos 0 e 15 minutos de tratamento, e FT=1 no tempo 60 min de tratamento. Segundo o cromatograma apresentado na Figura 22, os subprodutos formados diminuem a toxicidade com o passar do tempo de tratamento frente ao organismo-teste.

Na fotólise utilizando radiação UVA-Vis suspensa, o valor de FT foi igual a 2, em tempos de tratamento, avaliando o resultado do ensaio de toxicidade com *D. magna*. Segundo o cromatograma apresentado na Figura 23, os subprodutos formados apresentaram a mesma toxicidade frente ao organismo-teste.

5.4.4. Toxicidade aguda com *D. magna* após fotodegradação com lâmpada visível halógena.

Para o tratamento do sulfametoxazol ( $2000 \mu\text{g L}^{-1}$ ), utilizando a lâmpada de radiação visível halógena, com nitreto de carbono grafitico ( $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{U}$ ) os valores de imobilidade média, nos intervalos de tempos de tratamento estão dispostos na Tabela 31.

**Tabela 31. Imobilidade média (%) para *D. magna* em diferentes fatores de diluição de SMX com  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{U}$  em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada visível halógena.**

Tempo de tratamento (min)	Imobilidade média (%)						$\sigma$ (%)	CV (%)	
	CT	3,125%	6,25%	12,5%	25%	50%			100%
0'	0	0	0	0	0	0	73,33	0,57	0,78
60'	0	0	0	0	0	0	53,33	4,73	8,87
120'	0	0	0	0	0	0	6,66	0,57	8,66

Fonte: Autoria própria (2023)

Para o tratamento do sulfametoxazol ( $2000 \mu\text{g L}^{-1}$ ), utilizando a lâmpada de radiação visível halógena, com as microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U), os valores de imobilidade média, nos intervalos de tempos de tratamento estão dispostos na Tabela 32.

**Tabela 32. Imobilidade média (%) para *D. magna* em diferentes fatores de diluição de SMX com 3Q:1U em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada visível halógena.**

Tempo de tratamento (min)	Imobilidade média (%)						$\sigma$ (%)	CV (%)	
	CT	3,125%	6,25%	12,5%	25%	50%			100%
0'	0	0	0	0	0	0	100,0	0,00	0,00
60'	0	0	0	0	0	0	100,0	0,00	0,00
120'	0	0	0	0	0	0	100,0	0,00	0,00

Fonte: Autoria própria (2023)



Para a fotólise utilizando a lâmpada de radiação visível, os valores de imobilidade média estão dispostos, nos intervalos de tempos de tratamento na Tabela 33.

**Tabela 33. Imobilidade média (%) para *D. magna* em diferentes fatores de diluição de SMX em intervalos de tempos de tratamento de fotólise com lâmpada visível halógena.**

Tempo de tratamento (min)	Imobilidade média (%)						$\sigma$ (%)	CV (%)
	CT	3,125%	6,25%	12,5%	25%	50%		
0'	0	0	0	0	0	0	100,0	0,00
60'	0	0	0	0	0	0	86,66	2,31
120'	0	0	0	0	0	0	6,66	0,57

Fonte: Autoria própria (2023)

A partir dos valores de imobilidade média para as amostras tratadas utilizando os materiais g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U, 3Q:1U e por fotólise em seus respectivos FD, foram obtidos os valores de fator de toxicidade (FT) (Tabela 34).

**Tabela 34. Fator de toxicidade (FT) para *D. magna* correspondente a fotocátalise com radiação visível halógena, utilizando g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U, 3Q:1U e fotólise.**

Tempo de tratamento (min)	FT		
	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /U	3Q:1U	Fotólise
0'	2	2	2
60'	2	2	2
120'	1	2	1

Fonte: Autoria própria (2023)

Na fotocátalise utilizando o nitreto de carbono grafitico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U), o valor de FT foi igual a 2 no tempo 0 min (adsorção-dessorção), o FT foi igual a 2 no tempo 60 minutos de tratamento, decaiu para FT=1 no tempo final de tratamento 120 min. Avaliando o resultado do ensaio de toxicidade com *D. magna*, e comparando com o cromatograma representado na Figura 24, os estudos sugerem que apesar do aumento da intensidade de subprodutos apresentados, a fotodegradação do sulfametoxazol produz subprodutos menos tóxicos ao organismo-teste com o passar do tempo de tratamento.

Já na fotocátalise utilizando as microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U) o FT foi igual 2 em todos tempo de tratamento. Segundo o cromatograma apresentado na Figura 25, não foi possível observar a degradação do SMX, porém,

os subprodutos formados apresentaram a mesma toxicidade frente ao organismo-teste *D. magna*.

Na fotólise utilizando radiação visível, o valor de FT foi igual a 2 no tempo 0 min (adsorção-dessorção), o FT foi igual a 2 no tempo 60 minutos de tratamento, decaiu para FT=1 no tempo final de tratamento 120 min. Avaliando o resultado do ensaio de toxicidade com *D. magna*, e comparando com cromatograma apresentado na Figura 26, os estudos sugerem que apesar do aumento da intensidade de subprodutos apresentados, a fotodegradação do sulfametoxazol produz subprodutos menos tóxicos ao organismo-teste.

#### 5.4.5. Toxicidade aguda com *D. magna* após fotodegradação com lâmpada visível LED.

Para o tratamento do sulfametoxazol ( $2000 \mu\text{g L}^{-1}$ ), utilizando a lâmpada de radiação visível LED, com nitreto de carbono grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U), os valores de imobilidade média, nos intervalos de tempos de tratamento estão dispostos na Tabela 35.

**Tabela 35. Imobilidade média (%) para *D. magna* em diferentes fatores de diluição de SMX com g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada visível LED.**

Tempo de tratamento (min)	Imobilidade média (%)						$\sigma$ (%)	CV (%)	
	CT	3,125%	6,25%	12,5%	25%	50%			100%
0'	0	0	0	0	0	0	100,00	0,00	0,00
60'	0	0	0	0	0	0	100,00	0,00	0,00
120'	0	0	0	0	0	0	60,00	1,00	1,66

Fonte: Autoria própria (2023)

Para o tratamento do sulfametoxazol ( $2000 \mu\text{g L}^{-1}$ ), utilizando a lâmpada de radiação visível LED, com as microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U), os valores de imobilidade média, nos intervalos de tempos de tratamento estão dispostos na Tabela 36.

**Tabela 36. Imobilidade média (%) para *D. magna* em diferentes fatores de diluição de SMX com 3Q:1U em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada visível LED.**

Tempo de tratamento (min)	Imobilidade média (%)						$\sigma$ (%)	CV (%)	
	CT	3,125%	6,25%	12,5%	25%	50%			100%
0'	0	0	0	0	0	0	3,33	0,57	17,32
60'	0	0	0	0	0	0	16,66	2,88	17,32
120'	0	0	0	0	3,33	3,33	6,66	0,57	8,66

Fonte: Autoria própria (2023)

Para a fotólise utilizando a lâmpada de radiação visível LED, os valores de imobilidade média estão dispostos, nos intervalos de tempos de tratamento na Tabela 37.

**Tabela 37. Imobilidade média (%) para *D. magna* em diferentes fatores de diluição de SMX em intervalos de tempos de tratamento de fotólise com lâmpada visível LED.**

Tempo de tratamento (min)	Imobilidade média (%)						$\sigma$ (%)	CV (%)	
	CT	3,125%	6,25%	12,5%	25%	50%			100%
0'	0	0	0	0	0	0	0,00	0,00	0,00
60'	0	0	0	0	0	0	60,00	5,19	8,66
120'	0	0	0	0	0	0	26,66	2,31	8,66

Fonte: Autoria própria (2023)

A partir dos valores de imobilidade média para as amostras tratadas utilizando os materiais g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U, 3Q:1U e por fotólise em seus respectivos FD, foram obtidos os valores de fator de toxicidade (FT) (Tabela 38).

**Tabela 38. Fator de toxicidade (FT) para *D. magna* correspondente a fotocatalise com radiação visível LED, utilizando g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U, 3Q:1U e fotólise.**

Tempo de tratamento (min)	FT		
	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /U	3Q:1U	Fotólise
0'	2	1	0
60'	2	2	2
120'	2	1	2

Fonte: Autoria própria (2023)

Na fotocatalise utilizando o nitreto de carbono grafitico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U), o valor de FT foi igual a 2 em todos tempo de tratamento. Avaliando o resultado do ensaio de toxicidade com *D. magna*, e comparando com cromatograma apresentado na Figura 27, os estudos sugerem que apesar do aumento da intensidade de subprodutos

apresentados, a fotodegradação do sulfametoxazol produz subprodutos menos tóxicos ao organismo-teste.

Já na fotocatalise utilizando as microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U) o FT foi igual 1 no tempo 0 minutos, FT=2 no tempo 60 minutos de tratamento e diminuiu para FT=1 no tempo final de tratamento, 120 minutos. Segundo o cromatograma apresentado na Figura 28, não foi possível observar a degradação do SMX, porém, os subprodutos formados apresentaram toxicidade variável frente ao organismo-teste *D. magna*.

Na fotólise utilizando radiação visível LED, o valor de FT foi igual a 0 no tempo 0 min (adsorção-dessorção), o FT foi igual a 2 nos tempos 60 e 120 minutos de tratamento. Avaliando o resultado do ensaio de toxicidade com *D. magna*, e comparando com cromatograma apresentado na Figura 29, onde também não pode observar a degradação do SMX, a fotodegradação do sulfametoxazol produz subprodutos mais tóxicos ao organismo-teste com o decorrer do tempo de tratamento.

### **5.5 Fitotoxicidade com sementes de *Lactuca sativa***

Os ensaios de fitotoxicidade com sementes de *L. sativa* demonstraram que após o tempo de exposição de 120 horas, foi observado que todas as sementes germinaram, obtendo assim o índice de germinação (IG) de 100%. No teste com controle positivo com glifosato comercial (5%), não houve germinação das sementes, assim como era esperado, devido a função do herbicida. No controle positivo, com água de osmose, houve 100% de germinação.

Os valores do Índice de Crescimento Relativo (ICR), comparados ao crescimento da radícula do controle negativo, foram calculados conforme Equação 21. O efeito foi classificado segundo Young *et al.* (2012), onde (ICR) superior a 1,2 corresponde a efeito tóxico significativo de estímulo (E) ao crescimento das sementes, valores de ICR inferiores a 0,8 correspondem ao efeito significativo de inibição (I) do crescimento; e valores de ICR entre 0,8 e 1,2 são classificados como sem efeito (SE) significativo ao crescimento das sementes.

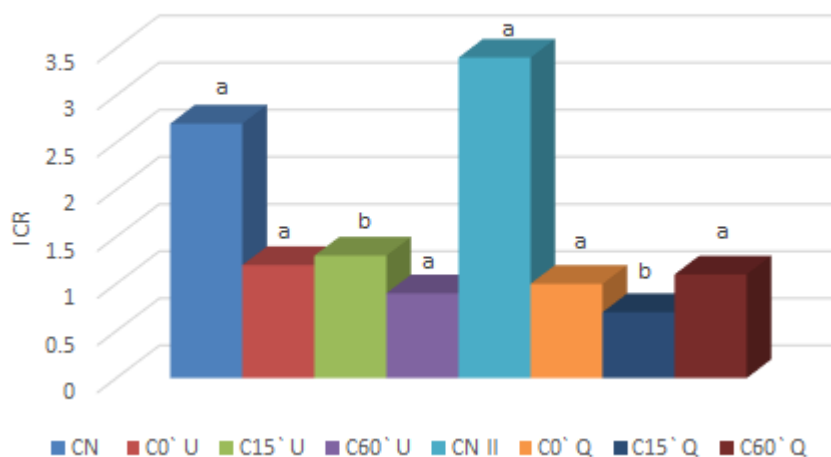
5.5.1. Toxicidade aguda com *L. sativa* para materiais nitreto de carbono grafitico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U) e microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U).

Primeiramente para avaliar a toxicidade dos materiais sintetizados, frente a *L. sativa* foram feitos controles (brancos), contendo somente os materiais em água de osmose. As amostras foram submetidas as diferentes radiações lâmpada UVA-Vis mergulhada e suspensa, lâmpada halógena e lâmpada LED e coletadas nos tempos de tratamento pré-determinados.

#### 5.5.1.1 Controle utilizando lâmpada UVA-Vis mergulhada

Os valores do Índice de Crescimento Relativo (ICR), para as amostras de branco expostas a lâmpada UVA-Vis mergulhada, comparados ao crescimento da radícula do controle negativo, estão representados na Figura 30.

**Figura 30- ICR médios das sementes de *L. sativa* expostas com controle dos materiais g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U e 3Q:1U nos intervalos de tempo de tratamento com lâmpada UVA-Vis mergulhada.**



**Nota:** onde CN= controle negativo; (C0`U) C=controle 0`=tempo 0 min de tratamento e U= g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U; (C0`Q) C=controle 0`=tempo 0 min de tratamento e Q= 3Q:1U. a,b = letras iguais indicam falta de diferença estatística significativa e letras diferente indicam diferença estatisticamente significativa após o Teste de Dunnet (p<0,05).

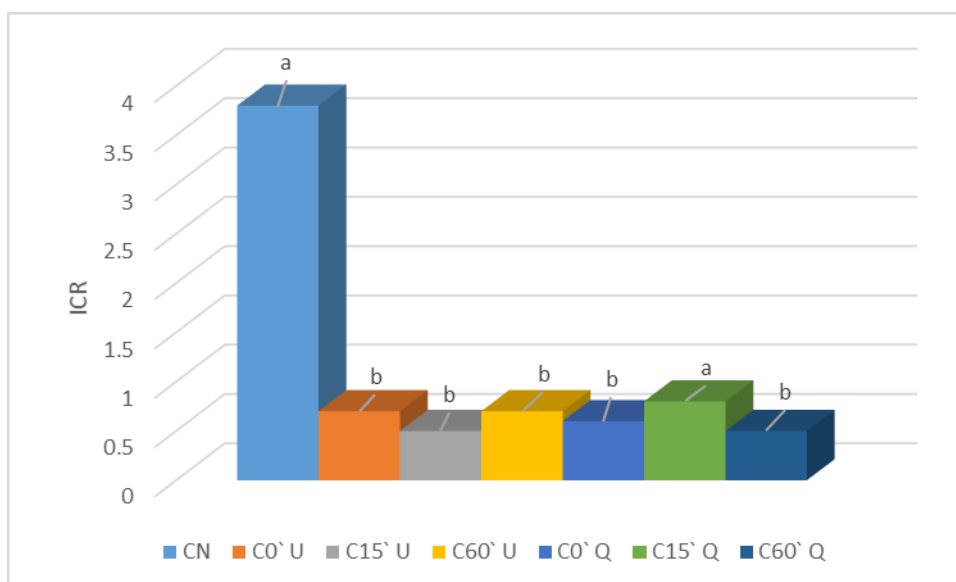
Fonte: Autoria própria (2023)

Analisando a Figura 30, observa-se que a amostra C15`U C=controle, 15 min de tratamento, utilizando o nitreto de carbono grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U), apresentou estímulo do crescimento radicular ICR= 1,3. Esse resultado indica a geração de subprodutos de degradação menos tóxicos que o controle negativo em questão. A amostra C15`Q C=controle, 15 min de tratamento, utilizando o material as microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U), apresentou inibição do crescimento radicular ICR= 0,7. Este resultado indica a geração de subprodutos da fotodegradação do material 3Q:1U mais tóxicos que o controle negativo em questão.

### 5.5.1.2 Controle utilizando lâmpada UVA-Vis suspensa

Os valores do Índice de Crescimento Relativo (ICR), para as amostras de branco expostas a lâmpada UVA-Vis suspensa, comparados ao crescimento da radícula do controle negativo, estão representados na Figura 31.

**Figura 31 - ICR médios das sementes de *L. sativa* expostas com controle dos materiais g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U e 3Q:1U nos intervalos de tempo de tratamento com lâmpada UVA-Vis suspensa.**



**Nota:** onde CN= controle negativo; (C0`U) C=controle 0`=tempo 0 min de tratamento e U= g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U; (C0`Q) C=controle 0`=tempo 0 min de tratamento e Q= 3Q:1U. a,b = letras iguais indicam falta de diferença estatística significativa e letras diferente indicam diferença estatisticamente significativa após o Teste de Dunnet (p<0,05).

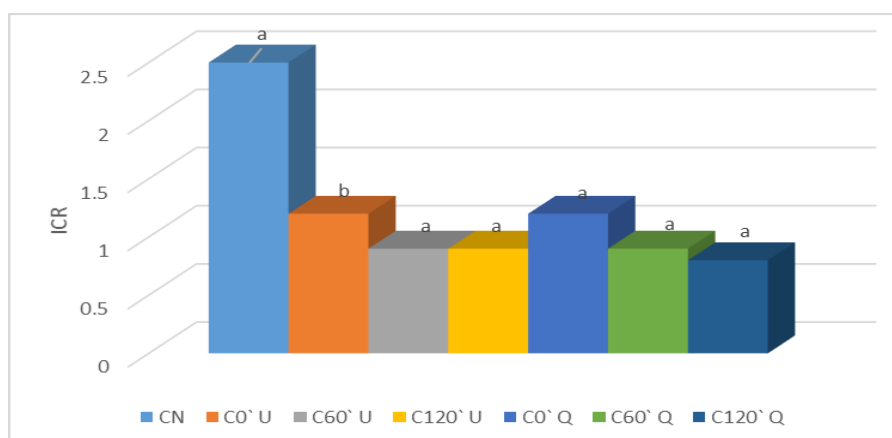
Fonte: Autoria própria (2023)

Analisando a Figura 31, observa-se que as amostras: C0`U C=controle, 0 min de tratamento, utilizando o nitreto de carbono grafítico ( $g-C_3N_4/U$ ), apresentou inibição do crescimento radicular ICR= 0,7; CB15`U C=controle, 15 min de tratamento, utilizando o nitreto de carbono grafítico ( $g-C_3N_4/U$ ), apresentou inibição do crescimento radicular ICR= 0,5; C60`U C=controle, 60 min de tratamento, utilizando o nitreto de carbono grafítico ( $g-C_3N_4/U$ ), apresentou inibição do crescimento radicular ICR= 0,7; C0`Q C=controle, 0 min de tratamento, utilizando as microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U), apresentou inibição do crescimento radicular ICR= 0,6; C60`Q C=controle, 60 min de tratamento, utilizando as microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U), apresentou inibição do crescimento radicular ICR= 0,5. Estes resultados indicam a geração de subprodutos da fotodegradação dos materiais mais tóxicos que o controle negativo em questão.

### 5.5.1.3 Controle utilizando lâmpada visível halógena

Os valores do Índice de Crescimento Relativo (ICR), para amostras de branco expostas a lâmpada visível halógena, comparados ao crescimento da radícula do controle negativo, estão representados na Figura 32.

**Figura 32 - ICR médios das sementes de *L. sativa* expostas com controle dos materiais  $g-C_3N_4/U$  e 3Q:1U em intervalos de tempo de tratamento com lâmpada visível halógena.**



**Nota:** onde CN= controle negativo; (C0`U) C=controle 0`=tempo 0 min de tratamento e U=  $g-C_3N_4/U$ ; (C0`Q) C=controle 0`=tempo 0 min de tratamento e Q= 3Q:1U. a,b = letras iguais indicam falta de diferença estatística significativa e letras diferente indicam diferença estatisticamente significativa após o Teste de Dunnet ( $p<0,05$ ).

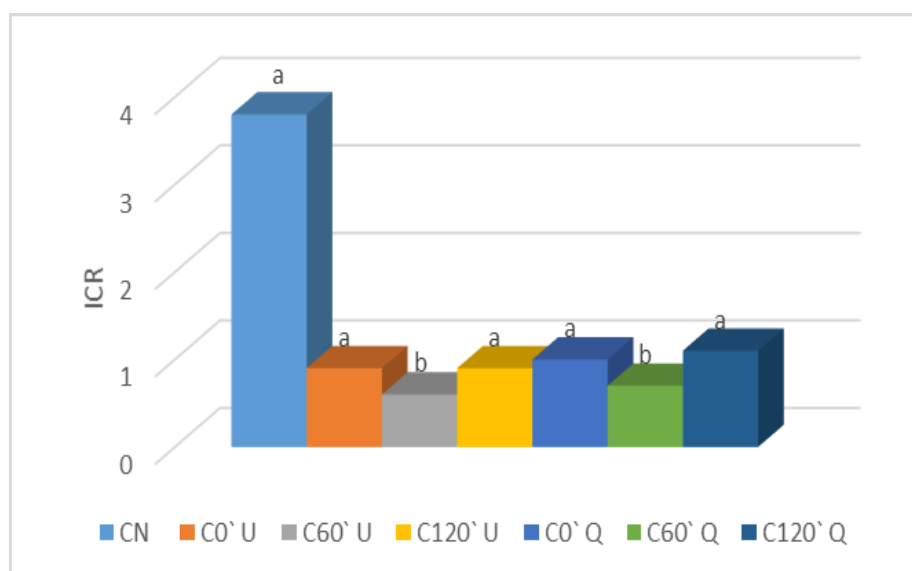
Fonte: Autoria própria (2023)

Nas amostras do controle, utilizando radiação de lâmpada visível halógena, nenhuma delas teve o índice de crescimento relativo abaixo de 0,8, e acima de 1,2. Apesar de a amostra C0`U C=controle, 0 min de tratamento, utilizando o nitreto de carbono grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U), apresentar diferença significativa em comparação com controle negativo, a avaliação indica que as amostras não apresentaram toxicidade para este organismo.

#### 5.5.1.4 Controle utilizando lâmpada visível LED

Os valores do Índice de Crescimento Relativo (ICR), para amostras de branco expostas a lâmpada visível halógena, comparados ao crescimento da radícula do controle negativo, estão representados na Figura 33.

**Figura 33 - ICR médios das sementes de *L. sativa* expostas com controle dos materiais g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U e 3Q:1U em intervalos de tempo de tratamento com lâmpada visível LED.**



**Nota:** onde CN= controle negativo; (C0`U) C=controle 0`=tempo 0 min de tratamento e U= g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U; (C0`Q) C=controle 0`=tempo 0 min de tratamento e Q= 3Q:1U. a,b = letras iguais indicam falta de diferença estatística significativa e letras diferente indicam diferença estatisticamente significativa após o Teste de Dunnet (p<0,05).

Fonte: Autoria própria (2023)

Analisando a Figura 33, observa-se que as amostras: C60`U C=controle, 60 min de tratamento, utilizando o nitreto de carbono grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U), apresentou

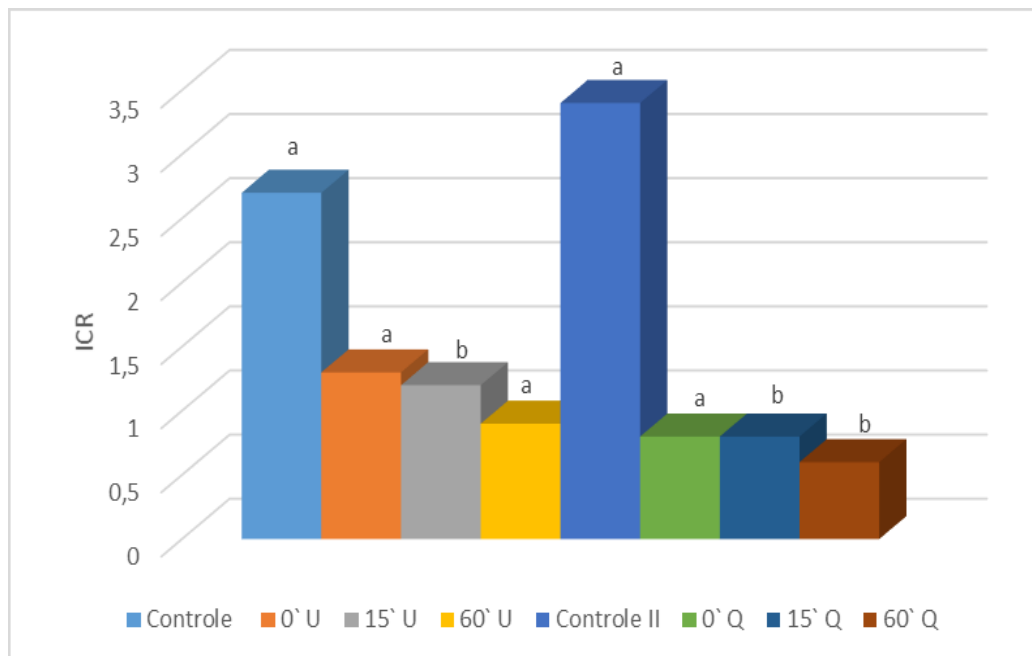


inibição do crescimento radicular ICR= 0,6 e C60`Q C=controle, 60 min de tratamento, utilizando as microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U), apresentou inibição do crescimento radicular ICR= 0,7. Estes resultados indicam a geração de subprodutos da fotodegradação dos materiais mais tóxicos que o controle negativo em questão.

### 5.5.2. Toxicidade aguda com *L. sativa* após fotocatalise com lâmpada UVA-Vis mergulhada.

Os valores do Índice de Crescimento Relativo (ICR), para amostras de SMX (2000  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), expostas a lâmpada UVA em diferentes tempos de tratamento; comparados ao crescimento da radícula do controle negativo, estão representados na Figura 34.

**Figura 34 - ICR médios das sementes de *L. sativa* expostas com SMX e materiais g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U e 3Q:1U em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada UVA-Vis mergulhada.**



**Nota:** onde (0`U) 0`=tempo 0 min de tratamento e U= g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U; onde (0`Q) 0`=tempo 0 min de tratamento e Q= 3Q:1U. a,b = letras iguais indicam falta de diferença estatística significativa e letras diferente indicam diferença estatisticamente significativa após o Teste de Dunnet (p<0,05).

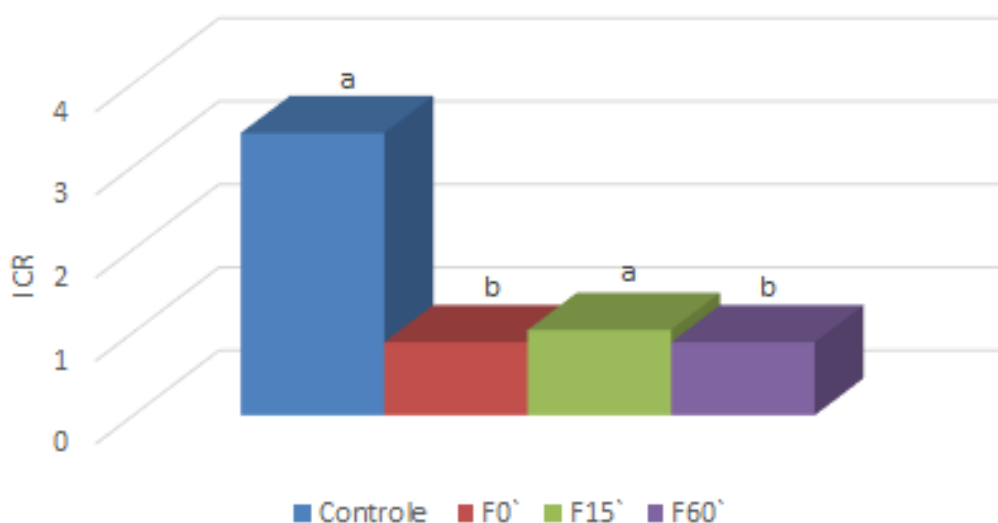
Fonte: Autoria própria (2023)

Analisando a Figura 34, observa-se que a amostra 0`U, 0 min de tratamento, utilizando o nitreto de carbono grafitico ( $g-C_3N_4/U$ ), apresentou estímulo do crescimento radicular ICR= 1,3. Esse resultado indica a geração de subprodutos de degradação menos tóxicos que o controle negativo em questão. A amostra 60`Q, 60 min de tratamento, utilizando as microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U), apresentou inibição do crescimento radicular ICR= 0,6. Este resultado indica a geração de subprodutos da fotodegradação das microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U) mais tóxicos que o controle negativo em questão.

### 5.5.3. Toxicidade aguda com *L. sativa* após fotólise com lâmpada UVA-Vis mergulhada.

Os valores do Índice de Crescimento Relativo (ICR), para tratamento por fotólise das amostras de SMX ( $2000 \mu g L^{-1}$ ), expostas a lâmpada UVA-vis mergulhada em diferentes tempos de tratamento; comparados ao crescimento da radícula do controle negativo, estão representados na Figura 48.

**Figura 35 - ICR médios das sementes de *L. sativa* após tratamento por fotólise em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada UVA-Vis mergulhada.**



Nota: onde (F0') F= fotólise e 0'=tempo 0 min de tratamento. a,b = letras iguais indicam falta de diferença estatística significativa e letras diferente indicam diferença estatisticamente significativa após o Teste de Dunnet ( $p < 0,05$ ).

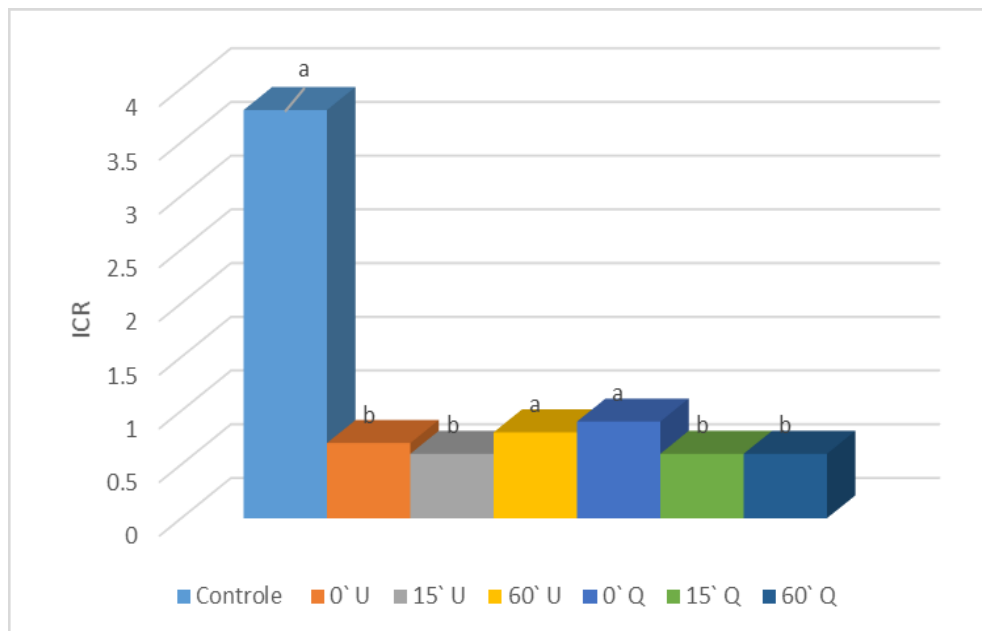
Fonte: Autoria própria (2023)

Analisando a Figura 35, observa-se que as amostras tratadas por fotólise, em todos os tempos (0, 15 e 60 minutos), nenhuma delas teve o índice de crescimento relativo abaixo de 0,8, e acima de 1,2 e foram classificadas como sem efeito. Estes resultados indicam a geração de subprodutos da fotólise menos tóxicos que o controle negativo em questão.

#### 5.5.4. Toxicidade aguda com *L. sativa* após fotocatalise com lâmpada UVA-Vis suspensa.

Os valores do Índice de Crescimento Relativo (ICR), para amostras de SMX (2000  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), expostas a lâmpada UVA em diferentes tempos de tratamento; comparados ao crescimento da radícula do controle negativo, estão representados na Figura 36.

**Figura 36 - ICR médios das sementes de *L. sativa* expostas com SMX e materiais  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{U}$  e  $3\text{Q}:1\text{U}$  em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada UVA-Vis suspensa.**



**Nota:** onde (0'U) 0'=tempo 0 min de tratamento e U=  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{U}$ ; onde (0'Q) 0'=tempo 0 min de tratamento e Q=  $3\text{Q}:1\text{U}$ . a,b = letras iguais indicam falta de diferença estatística significativa e letras diferente indicam diferença estatisticamente significativa após o Teste de Dunnet ( $p < 0,05$ ).

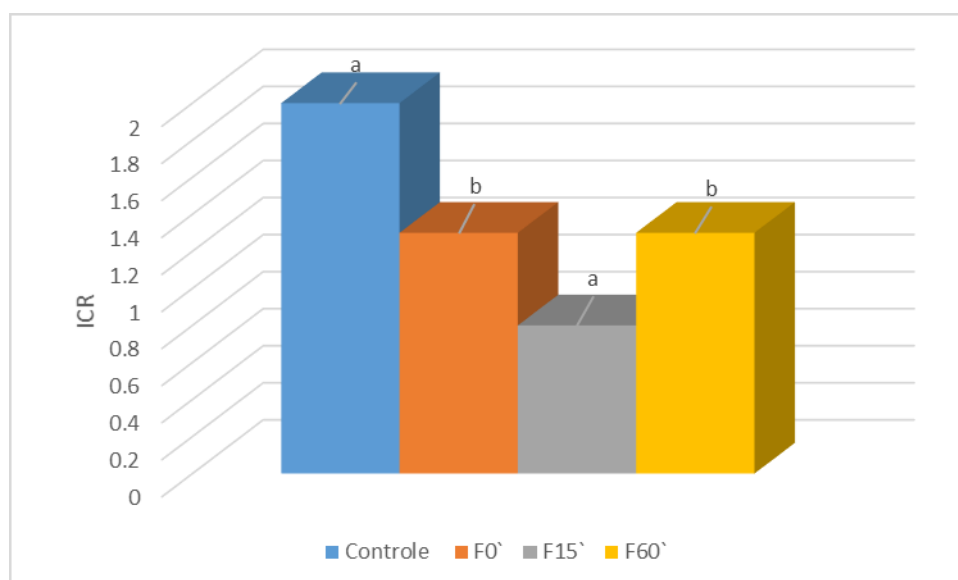
Fonte: Autoria própria (2023)

Analisando a Figura 36, observa-se que a amostra 0`U, 15`U e 60`U, nos tempos 0, 15 e 60 minutos, utilizando o material g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U, apresentaram inibição do crescimento radicular e ICR= 0,7; 0,6; 0,8 respectivamente. E as amostras 15`Q e 60`Q, 15 e 60 min de tratamento, utilizando o material 3Q:1U, apresentaram inibição do crescimento radicular e ambos com ICR= 0,6. Estes resultados indicam a geração de subprodutos da fotodegradação dos materiais mais tóxicos que o controle negativo em questão.

#### 5.5.5. Toxicidade aguda com *L. sativa* após fotólise com lâmpada UVA-Vis suspensa.

Os valores do Índice de Crescimento Relativo (ICR), para tratamento por fotólise das amostras de SMX (2000 µg L<sup>-1</sup>), expostas a lâmpada UVA-vis suspensa em diferentes tempos de tratamento; comparados ao crescimento da radícula do controle negativo, estão representados na Figura 37.

**Figura 37- ICR médios das sementes de *L. sativa* após tratamento por fotólise em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada UVA-Vis suspensa.**



**Nota:** onde (F0`) F= fotólise e 0`=tempo 0 min de tratamento. a,b = letras iguais indicam falta de diferença estatística significativa e letras diferente indicam diferença estatisticamente significativa após o Teste de Dunnet (p<0,05).

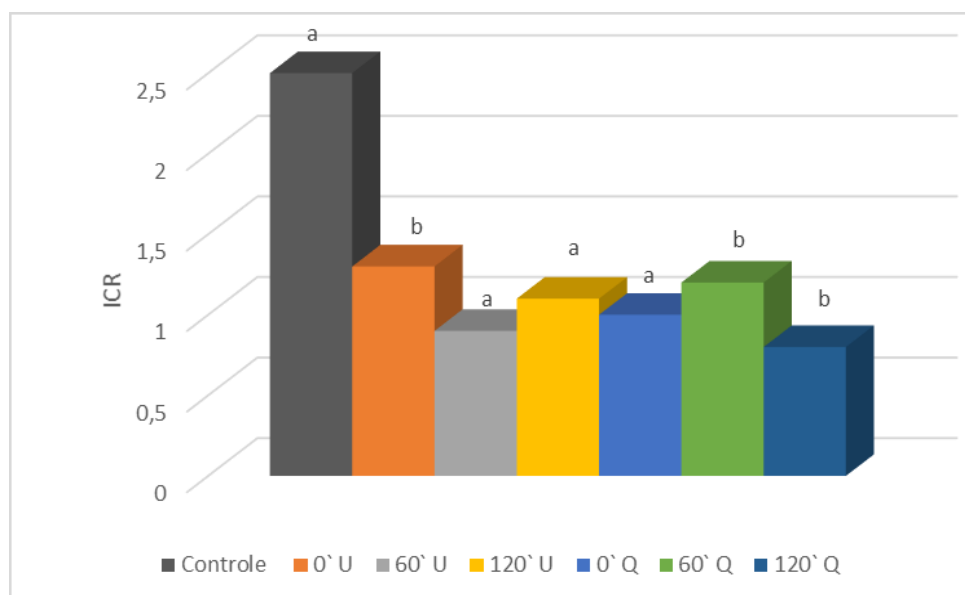
**Fonte:** Autoria própria (2023)

Analisando a Figura 37, observa-se que as amostras tratadas por fotólise, nos tempos (0 e 60 minutos), apresentaram estímulo do crescimento radicular e ambos com  $ICR = 1,3$ . Esse resultado indica a geração de subprodutos de degradação menos tóxicos que o controle negativo em questão. A amostra F15', 15 min de tratamento, apresentou inibição do crescimento radicular  $ICR = 0,8$ . Este resultado indica a geração de subprodutos da fotodegradação do SMX mais tóxicos que o controle negativo em questão.

5.5.6. Toxicidade aguda com *L. sativa* após fotocatalise com lâmpada visível halógena.

Os valores do Índice de Crescimento Relativo (ICR), para amostras de SMX ( $2000 \mu\text{g L}^{-1}$ ), expostas a lâmpada visível em diferentes tempos de tratamento; comparados ao crescimento da radícula do controle negativo, estão representados na Figura 38.

**Figura 38 - ICR médios das sementes de *L. sativa* expostas com SMX e materiais  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{U}$  e  $3\text{Q}:1\text{U}$  em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada visível halógena.**



**Nota:** onde (0'U) 0' = tempo 0 min de tratamento e U =  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{U}$ ; onde (0'Q) 0' = tempo 0 min de tratamento e Q =  $3\text{Q}:1\text{U}$ . a, b = letras iguais indicam falta de diferença estatística significativa e letras diferente indicam diferença estatisticamente significativa após o Teste de Dunnet ( $p < 0,05$ ).

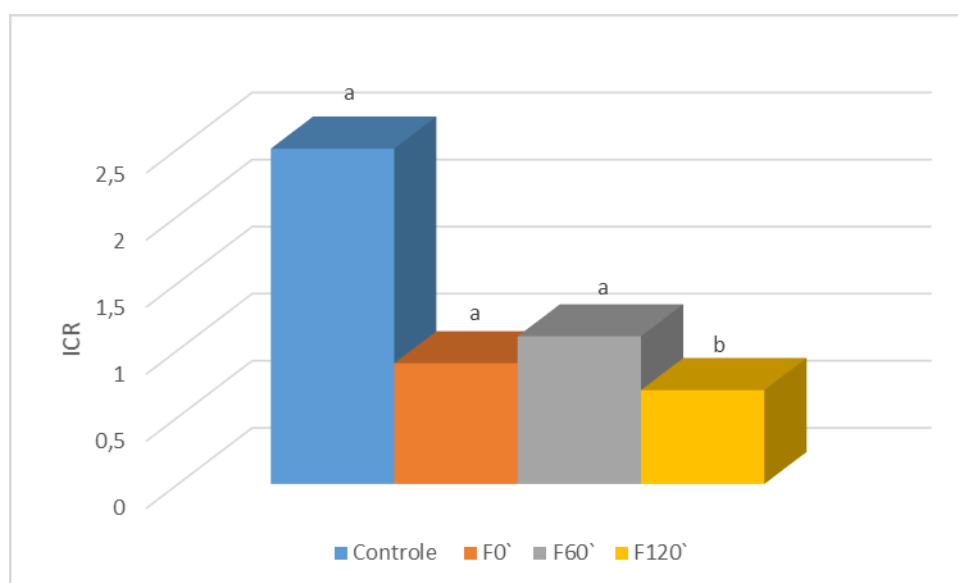
**Fonte:** A autoria própria (2023)

Analisando a Figura 38, observa-se que a amostra 0`U, 0 min de tratamento, utilizando o material g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U, apresentou estímulo do crescimento radicular ICR= 1,3. Este resultado indica a geração de subprodutos da fotodegradação do material g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U menos tóxico que o controle negativo em questão, corroborando com dados da literatura (ROCHA e ULHÔA, 2020).

#### 5.5.7. Toxicidade aguda com *L. sativa* após fotólise com lâmpada visível halógena

Os valores do Índice de Crescimento Relativo (ICR), para tratamento por fotólise das amostras de SMX (2000 µg L<sup>-1</sup>), expostas a lâmpada visível halógena em diferentes tempos de tratamento; comparados ao crescimento da radícula do controle negativo, estão representados na Figura 39.

**Figura 39 - ICR médios das sementes de *L. sativa* após tratamento por fotólise em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada visível halógena**



**Nota:** onde (F0`) F= fotólise e 0`=tempo 0 min de tratamento. a,b = letras iguais indicam falta de diferença estatística significativa e letras diferente indicam diferença estatisticamente significativa após o Teste de Dunnet ( $p < 0,05$ ).

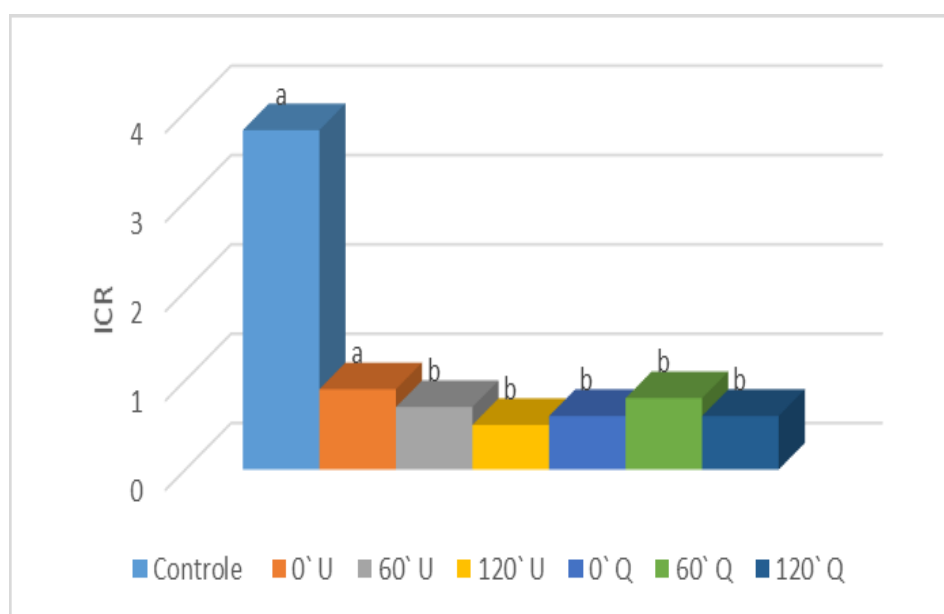
**Fonte:** Autoria própria (2023)

Analisando a Figura 39, observa-se que a amostra tratada por fotólise, no tempo de tratamento de 120 min, apresentou inibição do crescimento radicular ICR= 0,7. Este resultado indica a geração de subprodutos da fotólise mais tóxicos que o controle negativo em questão.

### 5.5.8. Toxicidade aguda com *L. sativa* após fotocatalise com lâmpada visível LED.

Os valores do Índice de Crescimento Relativo (ICR), para amostras de SMX (2000  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), expostas a lâmpada visível LED em diferentes tempos de tratamento; comparados ao crescimento da radícula do controle negativo, estão representados na Figura 40.

**Figura 40 - ICR médios das sementes de *L. sativa* expostas com SMX e materiais  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{U}$  e  $3\text{Q}:1\text{U}$  em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada visível LED.**



**Nota:** onde (0' U) 0' = tempo 0 min de tratamento e U =  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{U}$ ; onde (0' Q) 0' = tempo 0 min de tratamento e Q =  $3\text{Q}:1\text{U}$ . a, b = letras iguais indicam falta de diferença estatística significativa e letras diferentes indicam diferença estatisticamente significativa após o Teste de Dunnett ( $p < 0,05$ ).

**Fonte:** Autoria própria (2023)

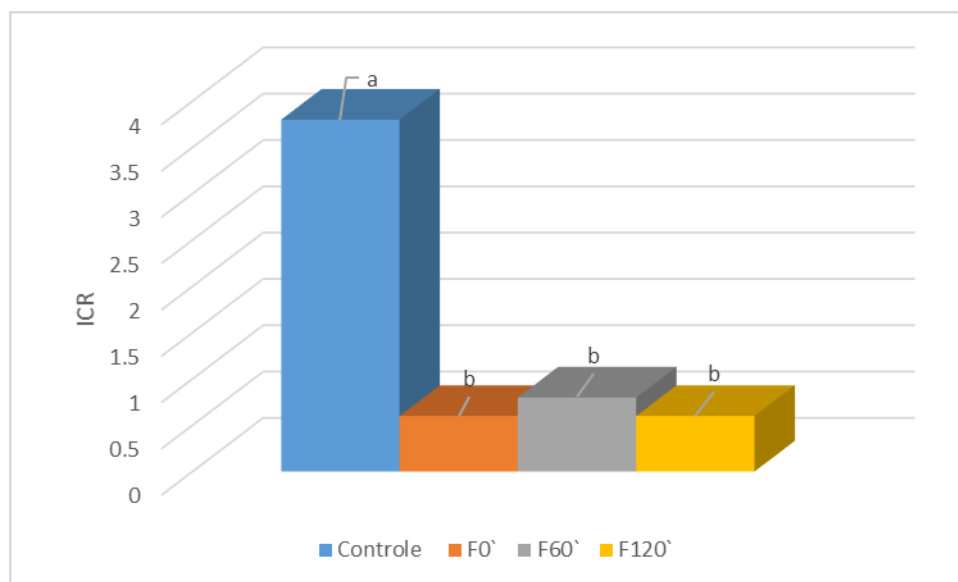
Analisando a Figura 40, observa-se somente a amostra 0' U, 0 min de tratamento, utilizando o material  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{U}$ , não apresentou efeito quando comparada com o controle negativo. Todas as outras amostras apresentaram inibição do crescimento radicular, 60' U ICR=0,7; 120' U ICR=0,5; 0' Q ICR=0,6; 60' Q ICR=0,8 e 120' Q ICR=0,6. Estes resultados indicam a geração de subprodutos da fotodegradação com os materiais mais tóxicos que o controle negativo em questão.

### 5.5.9. Toxicidade aguda com *L. sativa* após fotólise com lâmpada visível LED

Os valores do Índice de Crescimento Relativo (ICR), para tratamento por fotólise das amostras de SMX (2mgL<sup>-1</sup>), expostas a lâmpada visível LED em

diferentes tempos de tratamento; comparados ao crescimento da radícula do controle negativo, estão representados na Figura 41.

**Figura 41. ICR médios das sementes de *L. sativa* após tratamento por fotólise em intervalos de tempos de tratamento com lâmpada visível LED**



**Nota:** onde (F0') F= fotólise e 0'=tempo 0 min de tratamento. a,b = letras iguais indicam falta de diferença estatística significativa e letras diferente indicam diferença estatisticamente significativa após o Teste de Dunnet ( $p < 0,05$ ).

**Fonte:** Autoria própria (2023)

Analisando a Figura 41, observa-se que as amostras tratadas por fotólise, em todos os tempos (0, 60 e 120 minutos), apresentaram inibição no crescimento radicular, com ICR= 0,6; 0,8 e 0,6 respectivamente. Estes resultados indicam a geração de subprodutos da fotólise mais tóxicos que o controle negativo em questão.



## 5.6 Considerações sobre os resultados cromatográficos e monitoramento toxicológico

Para facilitar a observação conjunta dos resultados, os dados das análises cromatográficas e dos testes de ecotoxicidade, dos tratamentos em diferentes radiações, estão compilados nas Tabelas 39, 40, 41 e 42.

**Tabela 39. Resultados compilados dos tratamentos utilizando lâmpada UVA-Vis mergulhada.**

Processo		0'	15'	60'
UVA-Vis/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /U	SMX ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	1986	18,2	62,9
	Subprodutos visualizados	Sim	Sim	Sim
	<i>D. magna</i>	FT 2	FT 2	FT 0
	<i>L. sativa</i>	E	SE	SE
UVA-Vis/3Q:1U	SMX ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	1821	13,4	5,9
	Subprodutos visualizados	Não	Sim	Sim
	<i>D. magna</i>	FT 2	FT 2	FT 2
	<i>L. sativa</i>	SE	SE	I
UVA-Vis/Fotólise	SMX ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	1685	0	0
	Subprodutos visualizados	Não	Sim	Sim
	<i>D. magna</i>	FT 1	FT 0	FT 1
	<i>L. sativa</i>	SE	SE	SE

**Nota:** FT=Fator de toxicidade; E=estimulo do crescimento radicular; SE= sem efeito no crescimento radicular; I= inibição do crescimento radicular.

**Fonte:** Autoria própria (2023)

Analisando os dados obtidos no tratamento com a lâmpada UVA-Vis mergulhada, utilizando o nitreto de carbono grafitico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U), pode-se observar que com o decorrer do tempo de tratamento houve a degradação do antibiótico sulfametoxazol. Apesar de apresentar subprodutos da degradação em todos os tempos de tratamento, frente ao organismo teste *D. magna*, esses subprodutos

apresentaram toxicidade apenas nos tempos 0 e 15 minutos de tratamento. Para a *L. sativa* houve um estímulo do crescimento radicular no tempo 0 minutos de tratamento, nos tempos 15 e 60 minutos de tratamento o crescimento radicular foi classificado como sem efeito comparado com o controle negativo. Evidenciando a efetividade do tratamento, com a diminuição da toxicidade das amostras com o passar do tempo, frente aos organismos-teste.

No tratamento com a lâmpada UVA-Vis mergulhada, utilizando as microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U), também pode-se observar que com o passar do tempo de tratamento houve a degradação do antibiótico sulfametoxazol. Subprodutos de degradação foram observados nos tempos 15 e 60 minutos de tratamento, porém frente ao organismo teste *D. magna* esses subprodutos não apresentaram toxicidade. Para a *L. sativa* nos tempos 0 e 15 minutos de tratamento o crescimento radicular foi classificado como sem efeito comparado com o controle negativo, já no tempo de tratamento de 60 minutos houve inibição do crescimento radicular, pode-se concluir que houve a formação de subproduto mais tóxico do que o composto inicial. Com os resultados, fica evidente a necessidade do monitoramento toxicológico com organismos de diferentes níveis tróficos, para que os resultados não sejam tendenciosos.

No tratamento de fotólise utilizando lâmpada UVA-Vis mergulhada, pode-se observar que com o passar do tempo de tratamento houve a degradação do antibiótico sulfametoxazol. Subprodutos de degradação foram observados nos tempos 15 e 60 minutos de tratamento, porém frente ao organismo teste *D. magna* esses subprodutos não apresentaram toxicidade no decorrer do tratamento. Para *L. sativa* em todos os tempos de tratamento, o crescimento radicular foi classificado como sem efeito comparado com o controle negativo, pode-se concluir que houve a formação de subproduto menos tóxico do que o composto inicial. Desta forma, fica evidente a importância do monitoramento toxicológico com organismos de diferentes níveis tróficos.

Tabela 40. Resultados compilados dos tratamentos utilizando lâmpada UVA-Vis suspensa.

Processo		0`	15`	60`
UVA-Vis/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /U	SMX (µg L <sup>-1</sup> )	1664	1337	649,9
	Subprodutos visualizados	Sim	Sim	Sim
	<i>D. magna</i>	FT 2	FT 2	FT 2
	<i>L. sativa</i>	I	I	I
UVA-Vis/3Q:1U	SMX (µg L <sup>-1</sup> )	1714	1566	1211
	Subprodutos visualizados	Sim	Sim	Sim
	<i>D. magna</i>	FT 2	FT 2	FT 1
	<i>L. sativa</i>	SE	I	I
UVA-Vis/Fotólise	SMX (µg L <sup>-1</sup> )	2000	1537	959
	Subprodutos visualizados	Não	Sim	Sim
	<i>D. magna</i>	FT 2	FT 2	FT 2
	<i>L. sativa</i>	E	I	E

Nota: FT=Fator de toxicidade; E=estimulo do crescimento radicular; SE= sem efeito no crescimento radicular; I= inibição do crescimento radicular.

Fonte: Autoria própria (2023)

Analisando os dados obtidos no tratamento com a lâmpada UVA-Vis suspensa, utilizando o nitreto de carbono grafitico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U), pode-se observar que com o passar do tempo de tratamento houve a degradação do antibiótico sulfametoxazol. Apesar de apresentar subprodutos da degradação em todos os tempos de tratamento, frente ao organismo teste *D. magna*, esses subprodutos não apresentaram toxicidade. Para a *L. sativa* houve inibição do crescimento radicular em todos os tempos de crescimento comparado com o controle negativo. Evidenciando a efetividade do tratamento, porém, para as sementes de *L. sativa* os subprodutos formados nos tratamentos ocasionam a inibição do crescimento das mesmas.

No tratamento com a lâmpada UVA-Vis suspensa, utilizando as microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U), também pode-se observar que com o passar do tempo de tratamento houve a degradação do antibiótico sulfametoxazol. Subprodutos de degradação foram observados em todos os tempos de tratamento, porém frente ao organismo teste *D. magna* esses subprodutos diminuíram a toxicidade com o passar do tempo de tratamento. Para a *L. sativa* no tempo 0 minutos de tratamento o crescimento radicular foi classificado como sem efeito comparado com o controle negativo, já nos 15 e 60 minutos tratamento houve inibição do crescimento radicular, pode-se concluir que houve a formação de subproduto mais tóxico do que o composto inicial. Desta forma, fica evidente a necessidade do monitoramento toxicológico com organismos de diferentes níveis tróficos, pois para a *D. magna* foi observada a diminuição de toxicidade com o passar do tempo de tratamento, mas frente a *L. sativa* houve um aumento da toxicidade.

No tratamento de fotólise utilizando lâmpada UVA-Vis suspensa, pode-se observar que com o passar do tempo de tratamento houve a degradação do antibiótico sulfametoxazol. Subprodutos de degradação foram observados nos tempos 15 e 60 minutos de tratamento, porém frente ao organismo teste *D. magna* esses subprodutos não apresentaram toxicidade. Para *L. sativa* houve uma toxicidade variável com o passar do tempo de tratamento.

**Tabela 41. Resultados compilados dos tratamentos utilizando lâmpada visível halógena.**

Processo		0'	60'	120'
<b>Visível/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U</b>	SMX ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	1986	1693	1691
	Subprodutos visualizados	Sim	Sim	Sim
	<i>D. magna</i>	FT 2	FT 2	FT 1
	<i>L. sativa</i>	E	SE	SE
<b>Visível/3Q:1U</b>	SMX ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	4663	4127	4451
	Subprodutos visualizados	Sim	Sim	Sim
	<i>D. magna</i>	FT 2	FT 2	FT 2
	<i>L. sativa</i>	SE	SE	SE
<b>Visível/Fotólise</b>	SMX ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	1991	1952	1450
	Subprodutos visualizados	Sim	Sim	Sim
	<i>D. magna</i>	FT 2	FT 2	FT 1
	<i>L. sativa</i>	SE	SE	I

**Nota:** FT=Fator de toxicidade; E=estimulo do crescimento radicular; SE= sem efeito no crescimento radicular; I= inibição do crescimento radicular.

**Fonte:** Autoria própria (2023)

Analisando os dados obtidos no tratamento com a lâmpada visível halógena, utilizando o nitreto de carbono grafitico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U), pode-se observar que com o passar do tempo de tratamento houve a degradação do antibiótico sulfametoxazol. Apesar de apresentar subprodutos da degradação em todos os tempos de tratamento, frente ao organismo teste *D. magna*, esses subprodutos apresentaram toxicidade apenas nos tempos 0 e 60 minutos de tratamento. Para a *L. sativa* houve um estímulo do crescimento radicular no tempo 0 minutos de tratamento, nos tempos 60 e 120 minutos de tratamento o crescimento radicular foi classificado como sem efeito comparado com o controle negativo. Evidenciando a efetividade do tratamento, com a diminuição da toxicidade das amostras no decorrer do tempo, frente aos organismos-teste.

No tratamento com a lâmpada visível halógena, utilizando o material 3Q:1U, foi possível observar que não houve a degradação do antibiótico sulfametoxazol durante o tratamento. Apesar de apresentar subprodutos da degradação em todos os tempos de tratamento, frente aos organismos-teste *D. magna* e *L. sativa*, esses subprodutos não apresentaram toxicidade.

No tratamento de fotólise utilizando lâmpada visível, pode-se observar que com o decorrer do tratamento houve a degradação do antibiótico sulfametoxazol. Apesar de apresentar subprodutos da degradação em todos os tempos de tratamento, frente ao organismo teste *D. magna*, esses subprodutos apresentaram toxicidade apenas nos tempos 0 e 60 minutos de tratamento. Para a *L. sativa* nos tempos 0 e 60 minutos de tratamento o crescimento radicular foi classificado como sem efeito comparado com o controle negativo, já no tempo de tratamento de 120 minutos houve inibição do crescimento radicular, pode-se concluir que houve a formação de subproduto mais tóxico do que o composto inicial. Evidenciando assim a comparação com organismos de diferentes níveis tróficos, para que os resultados sejam imparciais.

**Tabela 42. Resultados compilados dos tratamentos utilizando lâmpada visível LED.**

Processo		0'	60'	120'
<b>Visível/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U</b>	SMX ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	1690	1615	1220
	Subprodutos visualizados	Sim	Sim	Sim
	<i>D. magna</i>	FT 2	FT 2	FT 2
	<i>L. sativa</i>	SE	I	I
<b>Visível/3Q:1U</b>	SMX ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	1538	2822	2484
	Subprodutos visualizados	Sim	Sim	Sim
	<i>D. magna</i>	FT 1	FT 2	FT 1
	<i>L. sativa</i>	I	I	I
<b>Visível/Fotólise</b>	SMX ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	2000	2143	2068
	Subprodutos visualizados	Sim	Sim	Sim
	<i>D. magna</i>	FT 0	FT 2	FT 2
	<i>L. sativa</i>	I	I	I

**Nota:** FT=Fator de toxicidade; E=estimulo do crescimento radicular; SE= sem efeito no crescimento radicular; I= inibição do crescimento radicular.

**Fonte:** Autoria própria (2023)

Analisando os dados obtidos no tratamento com a lâmpada visível LED, utilizando o nitreto de carbono grafitico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U), pode-se observar que com o passar do tempo de tratamento houve a degradação do antibiótico sulfametoxazol. Apesar de apresentar subprodutos da degradação em todos os tempos de tratamento, frente ao organismo teste *D. magna*, esses subprodutos não apresentaram toxicidade. Para a *L. sativa* houve um aumento da toxicidade com o passar do tempo de tratamento. Evidenciando a efetividade do tratamento, porém, o aumento de toxicidade frente a *L. sativa*.

No tratamento com a lâmpada visível LED, utilizando as microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U), foi possível observar que não houve degradação do antibiótico sulfametoxazol durante o tratamento. Apesar de apresentar subprodutos da degradação em todos os tempos de tratamento, frente aos organismos-teste *D.*

*magna* esses subprodutos não apresentaram toxicidade. Para a *L. sativa* houve inibição do crescimento radicular em todos os tempos de tratamento. Evidenciando que o tratamento não foi efetivo e apresentou toxicidade frente a *L. sativa*.

No tratamento de fotólise utilizando lâmpada LED, também não foi possível observar a degradação do antibiótico sulfametoxazol durante o tratamento. Houve a formação de subprodutos da degradação em todos os tempos de tratamento, frente ao organismo teste *D. magna*, esses subprodutos apresentaram toxicidade apenas nos tempos 15 e 60 minutos de tratamento. Para a *L. sativa* houve inibição do crescimento radicular em todos os tempos de tratamento. Evidenciando que o tratamento não foi efetivo e apresentou toxicidade frente a *L. sativa*.

Analisando todos os resultados, e comparando os métodos de tratamento, pode-se definir que o melhor tratamento para o antibiótico sulfametoxazol, seria a utilização da lâmpada UVA-Vis mergulhada em solução de SMX. Comparando as fontes de radiação UVA-Vis e visível pode-se concluir que utilizando a lâmpada UVA-vís apresentou-se maior taxa de degradação, quando comparado com tratamento utilizando lâmpadas visíveis. Comparando as fotocátalises com as fotólises, foi possível observar que utilizando a lâmpada UVA-vis mergulhada em solução e a lâmpada visível halógena, as fotólises foram mais efetivas que a fotocátalises quanto a fotodegradação do antibiótico.

Analisando a toxicidade, pode-se observar que todos os processos apresentaram níveis de toxicidade, variáveis ao longo dos tratamentos, não sendo possível distinguir em qual processo de tratamento a ecotoxicidade seria removida por completo. Porém, foi possível observar que na fotodegradação utilizando o material nitreto de carbono grafitico ( $g-C_3N_4/U$ ), utilizando todas as lâmpadas, houve a diminuição da toxicidade com o passar do tempo de tratamento, comparando com a fotodegradação utilizando as microesferas de quitosana com ureia. Fato que pode ser justificado com a maior área superficial do material em pó em comparação com as microesferas. Reforçando assim a importância do monitoramento cromatográfico dos efluentes tratados aliados ao monitoramento toxicológico.



## 6. CONCLUSÃO

No estudo realizado foi possível verificar que os processos de fotodegradação, utilizando diferentes fontes de radiação UVA-Vis mergulhada e suspensão, visível halógena e LED; e diferentes fotocatalisadores  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{U}$  e 3Q:1U, demonstraram-se eficientes para o tratamento do antibiótico sulfametoxazol. Sendo que utilizando radiação UVA-Vis (M), com o nitreto de carbono grafitico  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{U}$  (em pó), a eficiência foi de 96,93%; já com (3Q:1U) foi de 99,71% e por fotólise foi de 100%. UVA-Vis (S), com  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{U}$  (em pó), a eficiência foi de 66,34%; já com as microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U) foi de 37,29% e por fotólise foi de 56,96%. Utilizando fontes de radiação visível, com lâmpada halógena e o nitreto de carbono grafitico  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{U}$  (em pó) a eficiência foi de 17,40%; com as microesferas (3Q:1U) não foi possível observar a degradação do antibiótico, e por fotólise foi de 29,17%. Com lâmpada LED e o nitreto de carbono grafitico  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{U}$  (em pó) a eficiência foi de 33,69%; com as microesferas (3Q:1U) e por fotólise não foi possível observar a degradação do antibiótico.

Um ponto relevante do estudo realizado foi a visualização, a partir dos cromatogramas obtidos, de subprodutos formados a partir das fotodegradações.

A partir de todos os resultados obtidos, e comparando os métodos de tratamento, pode-se definir que o melhor tratamento para o antibiótico sulfametoxazol, seria a utilização da lâmpada UVA-Vis mergulhada em solução de SMX. Comparando as fontes de radiação UVA-Vis e visível pode-se concluir que utilizando a lâmpada UVA-Vis apresentou-se maior taxa de degradação, quando comparado com tratamento utilizando lâmpadas visíveis. Comparando as fotocátalises com as fotólises, foi possível observar que utilizando a lâmpada UVA-vis mergulhada em solução e a lâmpada visível halógena, as fotólises foram mais efetivas que a fotocátalises quanto a fotodegradação do antibiótico.

Quanto a toxicidade, pode-se observar que todos os processos apresentaram níveis de toxicidade, variáveis ao longo dos tratamentos, não sendo possível distinguir em qual processo de tratamento a ecotoxicidade seria removida por completo. Porém, foi possível observar que na fotodegradação utilizando o material  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{U}$ , utilizando todas as lâmpadas, houve a diminuição da toxicidade com o passar do tempo de tratamento, comparando com a fotodegradação utilizando as

microesferas de quitosana/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U, fato que pode ser justificado com a maior área superficial do material em pó.

Desta forma, os resultados do monitoramento toxicológico fornecem uma avaliação mais concreta, sobre a eficiência dos tratamentos propostos, sendo possível estabelecer que o tratamento utilizando lâmpada UVA-Vis mergulhada em solução e a utilização do material g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U foram os métodos mais eficazes no tratamento para a degradação do antibiótico sulfametoxazol, uma vez que também promoveu a redução da toxicidade frente aos organismos- testes empregados (*D. magna* e *L. sativa*).

## REFERÊNCIAS

ABELLÁN, M. N.; BAYARRI, B.; GIMÉNEZ, J.; COSTA J.; **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 74, p. 233, 2007.

ADAMS, E.; NEVES, B. B.; PROLA, L. D. T.; LIZ, M.V.; MARTINS, L.R.R.; RAMSDORF, W.A.; FREITAS, A. M. Ecotoxicity and genotoxicity assessment of losartan after UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UVC/photolysis treatments. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 1, p. 1-12, 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Anuário estatístico do mercado farmacêutico** 2017, p.28, Brasília, 2018.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Resolução -RE n. 899 de 29 de maio de 2003. Publica o **Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos**. Ministério da Saúde. Brasília, 2003. Disponível em: <[http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RE\\_899\\_2003\\_COMP.pdf/ff6fd6b-3ad1-4d0f-9af2-3625422e6f4b](http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RE_899_2003_COMP.pdf/ff6fd6b-3ad1-4d0f-9af2-3625422e6f4b)>. Acesso abril de 2023.

AHMED, S. N.; HAIDER, W. Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: A review. **Nanotechnology**, v. 29, n. 34, 2018.

ALAGMANFARD, A.; KHASHAYAR, G. A Comprehensive review of graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)-metal oxide-based nanocomposites: potential for photocatalysis and sensing. **Nanomaterials**. 2 ed., v. 12, p. 294, 2022.

AL-AMRI, M. D.; EL-GOMATI M., MOHAMED M. ZUBAIRY, M. S. Optics in Our Time. **Springer**, 2016.

ALVES, A. C.; SILVANO, J. Avaliação da sensibilidade de *Daphnia magna* Straus, 1820 (Cladocera, Crustácea) ao dicromato de potássio, **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 65, p. 59-61, 2006.

AMOR, C.; MARCHÃO, L.; LUCAS, M.S.; PERES, J.A. Application of advanced oxidation processes for the treatment of recalcitrant agro-industrial wastewater: A review. **Water (Switzerland)**, v. 11, n. 2, 2019.

ANGELI, S. **Estudo do processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e da fotólise UVC na degradação do agrotóxico Lorsban® com acompanhamento da ecotoxicidade.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2019.

ARAUJO, K.S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B; GRANATO, A C.; MALPASS, G.R.P. Processos Oxidativos Avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. *Ambiente e Água – An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 12713:** Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda – Método de ensaio com *Daphnia* spp (*Cladocera*, *Crustacea*), Rio de Janeiro, 2022.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT. NBR 12648:** Ecotoxicologia aquática – Toxicidade crônica- Método de ensaio com algas (*Chlorophyceae*), Rio de Janeiro, 2018.

AZEVEDO, F. A; CHASIN, A. M. **As Bases Toxicológicas da Ecotoxicologia.** São Paulo: Editora Rima (Interfox), 2004.

BARBERATO, B; ACOSTA, A. M.L.; TEIXEIRA, A.C.S.C. **Destino ambiental fotoquímico do antibiótico Sulfametoxazol em meio aquoso**, Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica UFSCAR, São Paulo, 2017.

BASTOS, R. V. **Estudo da degradação do antibiótico sulfametoxazol em solução aquosa e fotólise.** Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, 2012.

BATISTA, A.P.; MARCHETTI, G.C.; REIS, S.L.M.; ASSUMPCÃO, J.; JUNIOR, I.L.C.; COLACITE, J. Evaluation of the presence of ciprofloxacin, sulfamethoxazole and caffeine in sewage water from Foz do Iguazu and Matelândia – PR. **Brazilian Journal of Development**, v.7, n.3, p.21374-21385, 2021.

BATISTA, R. S.; GOMES, A. P. **Antimicrobianos** – Guia prático, 2<sup>a</sup> ed. Editora Rubio, São Paulo, 2011.

BECHER, J.J., **Physica subterranea (1667). Quoted in R. Oesper, The Human Side of Scientist**, p. 11, 1973.

BILA, D. M., DEZZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, n.4, 523-530, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, 2003.

BISOGNIN, R. P.; WOLFF, D.B.; CARISSIMI, E.; PRESTES, O.D.; ZANELLA, R. Occurrence and fate of pharmaceuticals in effluent and sludge from a wastewater treatment plant in Brazil. **Environmental Technology**, v. 42, ed.15, 2019.

BONATO, A. C. H. **Avaliação da degradação de sulfametoxazol e trimetroprima por enzimas lignolíticas e fotólise**. Dissertação de mestrado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2018.

BÖGER, B.; SUREK, M.; VILHENA, R.O.; FACHI, M.M.; JUNKET, A.M.; SANTOS, J.M.M.F.; DOMINGOS, E.L.; COBRE, A F.; MOMADE, D.R.; PONTAROLO, R. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistant bacteria in subtropical urban rivers in Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, 2021.

BOUND, J.P.; KITSOU, K.; VOULVOULIS, N. Household disposal of pharmaceuticals and perception of risk to the environment. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 21, p. 301-307, 2006.

BRASIL. Ministério Da Agricultura, Pecuária E Abastecimento. **Manual de Garantia da Qualidade analítica**. Brasília: MAPA/ACS, 2011.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Guia para tratamento estatístico da validação analítica - Guia nº 10, de 30 de agosto de 2017. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**, v. 1, p. 1–19, 2017.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021**. “Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade”. 2021. Disponível em: < <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562>>. Acesso em 30 jul. 2022.

BRENNER, C.G. B. **Antimicrobiais sulfametoxazol e trimetropima em efluente hospitalar: determinação, degradação, através da eletrocoagulação e identificação de subprodutos e metabólitos**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, 2009.

CAMPANA FILHO, S. P.; SIGNINI, R.; CARDOSO, M. B. Propriedades e Aplicações de Quitosana. **Revista Processos Químicos**, v. 1, n. 2, p. 9–20, 2007.

CAO, S.; LOW, J.L.; JARONIEC, M. Polymeric photocatalysts based on graphitic carbon nitride. **Advanced Materials**, v. 27, n. 13, p. 2150–2176, 2015.

CHAVES, M.J.S.; BARBOSA, S.C.; MALINOWSKI, M.M.; VOLPATO, D.; CASTRO, I.B; FRANCI, T.C.R.S.; PRIMEL, E.G. Pharmaceuticals and personal care products in a Brazilian wetland of international importance: Occurrence and environmental risk assessment. **Science oh the Total Environment**. v.734, 2020.

CHEE-SANFORD, J. C.; AMINOV, R. I.; KRAPAC, I. J.; GARRIGUES-JEANJEAN, N.; MACKIE, R.I. Occurrence and diversity of tetracycline resistance genes in lagoons and groundwater underlying two swine production facilities. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 67, n. 4, p. 1494-1502, 2001.

CHIDHAMBARAM, N.; RAVICHANDRAN, K. Single step transformation of urea into metal-free g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanoflakes for visible light photocatalytic applications. **Materials Letters**, v. 207, p. 44–48, 2017.

CONAMA, BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011**. “Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Acesso em: 11 julho 2022.

CRUZ, L.H.; HENNING, F. G.; SANTOS, A.B.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação fotocatalítica de sulfametoxazol, trimetoprima e diclorofenaco em solução aquosa. **Química Nova**, v. 33, n.6, 2010.

CYCON, M.; MROZIK, A.; PIOTROWSKA-SEGET, Z. Antibiotics in the Soil Environment—Degradation and Their Impact on Microbial Activity and Diversity. **Front. Microbiol**, 2019.

DARKWAH, W. K.; AO, Y. Mini Review on the Structure and Properties (Photocatalysis), and Preparation Techniques of Graphitic Carbon Nitride Nano-Based Particle, and Its Applications. **Nanoscale Research Letters**, v. 13, 2018.

DARKWAH, W. K.; OSWALD, K. A. Photocatalytic Applications of Heterostructure Graphitic Carbon Nitride: Pollutant Degradation, Hydrogen Gas Production (water splitting), and CO<sub>2</sub> Reduction. **Nanoscale Research Letters**, v. 14, n. 1, 2019.

DAUGHTON, C. G.; TERNES, T. A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change. **Environmental Health Perspectives**, v. 107, n. 6, p. 907-938, 1999.

DONG, G. *et al.* A fantastic graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 20, n. 1, p. 33–50, 2014.

DURIGAN, M. A. B.; VAZ, S.R.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de poluentes emergentes por processo Fenton e Foto-Fenton. **Química Nova**. v. 35, p. 1381-1387, 2012.

FARMACOPÉIA BRASILEIRA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Volume II – **Monografias Insumos Farmacêuticos e Especialidades**, 6 ed., Brasília, 2019.

FATTAHIMOUGHADDAM, H.; MAHVELATI-SHAMSABADI, T.; LEE, B. K. Efficient Photodegradation of Rhodamine B and Tetracycline over Robust and Green g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanostructures: Supramolecular Design. **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, n. August 2020, p. 123703, 2021.

FDA-United States of America. **Bactrim**™. ID 3339935, 2013.

FERREIRA, J. C. R. **Remoção de Micropoluentes Emergentes em Efluentes Sanitários Através de Carvão Ativado**. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente Urbano e Industrial) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

GADDAM, S. K.; POTHU, R.; BODDULA, R. Graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) reinforced polymer nanocomposite systems—A review. **Polymer Composites**, v. 41, n. 2, p. 430–442, 2019.

GAO, C.; WANG, J; XU, H; XIONG, Y. Coordination chemistry in the design of heterogeneous photocatalysts. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 10, p. 2799–2823, 2017.

GARCIA, J. C. et al. Evolutive follow-up of the photocatalytic degradation of real textile effluents in TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems and their toxic effects on *Lactuca sativa* seedlings. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 20, n. 9. São Paulo, 2009.

GARCIA, M.M. DE L, M, RAGNO, G. TAULER, R. Coupling of spectrometric, chromatographic, and chemometric analysis in the investigation of the photodegradation of sulfamethoxazole. **Talanta**, 2022.

GE, J.; ZHANG, Y.; HEO, Y-J; PARK, S-J. Advanced design and synthesis of composite photocatalysts for the remediation of wastewater: A review. **Catalysts**, v. 9, n. 2, 2019.

GODOY, A. A. **Avaliação ecotoxicológica dos fármacos cloridrato de propranolol e losartana potássica, em ação individual e combinada, na macrófita *Lemna minor* L.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2014.

GONZÁLEZ, O.; SANS, C.; ESPLUGAS, S. Sulfamethoxazole abatement by photo-Fenton toxicity, inhibition and biodegradability assessment of intermediates. **J. Hazard Mater.** v.146, p. 459, 2007.

HOFFMANN, R. **Análise de Regressão: uma introdução à econometria.** Portal de livros abertos da USP, 2016.

IBHADON, A.; FITZPATRICK, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. **Catalysts**, v. 3, n. 1, p. 189–218, 2013.

HUBER, M.M., CANONICA, S., PARRK, G.Y.; VON GUNTEN, U. Oxidation of Pharmaceuticals During Ozonation and Advanced Oxidation Processes. **Environmental Science & Technology**, v.37, p. 1016-1024, 2003.

Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO); **Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos**, DOQ-CGCRE-008, 2020.

IOC/ Fiocruz. **Deteção de bactérias resistentes a antibióticos triplicou na pandemia.** Disponível em: <<https://portal.fiocruz.br/noticia/deteccao-de-bacterias-resistentes-antibioticos-triplicou-na-pandemia>>, 2021.

ISIDORI, M.; LAVORGNA, M.; NARDELLI, A.; PASCARELLA, L.; PARRELLA, A. Toxic and genotoxic evaluation of six antibiotics on non-target organisms. **The Science of the Total Environment**, v. 346, n. 1-3, p. 87-98, 2004.

KNIE, J. L. W.; LOPES, E. W. B. **Testes ecotoxicológicos: métodos, técnicas e aplicações.** FATMA, Florianópolis, p. 288, 2004.

JIA, H.; CHEN, X.; SONG, X.; ZHENG, X. Graphitic carbon nitride-chitosan composites—anchored palladium nanoparticles as high-performance catalyst for ammonia borane hydrolysis. **International Journal of Energy Research**, v. 43, n. 1, p. 535–543, 2018.

KESSLER, F. K.; YUN, Z.; SCHWARZ, D.; MERSCHJANN, C.; SCHNICK, W.; WANG, X.; BOJDYS, M. J. Functional carbon nitride materials-design strategies for electrochemical devices. **Nature Reviews Materials**, v. 2, 2017.

KIM, H. Y.; KIM, H.; CHA, S. M.; YU, S. Degradação do sulfametoxazol por radiação ionizante: identificação e caracterização de produtos radiolíticos. **Química Eng. J.** p. 556-566, 2017.

KIM, J. R.; KAN, E. Heterogeneous photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in water using a biochar-supported TiO<sub>2</sub> photocatalyst. **Journal of Environmental Management**. v. 180, p. 94-101, 2016.

KUMAR, S., KARTHIKEYAN, S.; LEE, A. F. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Based Nanomaterials for Visible Light-Driven Photocatalysis. **Catalysis**, 2018.

LINDBERG, R. H.; BJORKLUND, K.; RENDAHL, P.; JOHANSSON, M. I.; TWYSKLIND, M.; ANDERSSON, B.A.V. Environmental risk assessment of antibiotics in the swedish environment with emphasis on sewage treatment plants. **Water Research**, p 613-619, v. 41, 2007.

LACH, C. E; PAULI, C. S.; COAN, A. S.; SIMIONATTO, L.; KOSLOWSKI, L.A. Investigating the process of electrocoagulation in the removal of azo dye from synthetic textile effluents and the effects of acute toxicity on *Daphnia magna* test organisms. **Journal of Water Process Engineering**. v.45, 2022.

LENDLEIN, A.; ADAM, S. **Handbook of Biodegradable Polymers: Synthesis, Characterization and Applications.** Weinheim, Germany All: Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2011.

LI, C.; SUN, Z.; LI, X.; LIU, L.; ZHENG, S. Facile fabrication of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/precipitated silica composite with enhanced visible-light photoactivity for the degradation of rhodamine B and Congo red. **Advanced Powder Technology**, p.2051–2060, 2016.

LITTER, M. I. Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. **The Handbook**. Berlin: Berlin, Heidelberg, v. 2, 2005.

LIU, F.; YING, G-G.; TAO, R.; ZHAO, J-L.; YANG, J-F.; ZHAO, J-F. Effects of six selected antibiotics on plant growth and soil microbial and enzymatic activities. **Environmental Pollution**. v.157, p. 1636-1642, 2008.

LIU, N.; LI, T.; ZHAO, Z; LIU, Z.; LUO, X.; YUAN, X.; LUO, K.; HE, J.; YU, D.; ZHAO, Y. From Triazine to Heptazine: Origin of Graphitic Carbon Nitride as a Photocatalyst. **ACS Omega**, v. 5, n. 21, p. 12557–12567, 2020.



LOCATELLI, M.A.F.; SODRÉ, F.F.; JARDIM, W.F. Determination of antibiotics in Brazilian surface water using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**. v.60, n.3, p. 385-396, 2011.

MAMBA, G.; MISHRA, A. K. Graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) nanocomposites: A new and exciting generation of visible light driven photocatalysts for environmental pollution remediation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 198, p. 347–377, 2016.

MADHURAMBAL, G.; MARIAPPAN, M.; MOJUMDAR, S. C. Thermal, UV and FTIR spectral studies of urea-thiourea zinc chloride single crystal. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 100, n. 3, p. 763–768, 2010.

MARKET RESEARCH REPORT. **Fortune business insights**, 2022.  
< <https://www.fortunebusinessinsights.com/antibiotics-market-104583>> Acesso em 16 março 2023.

MEDSCAPE. **Bactrim™**. <<https://reference.medscape.com/drug/bactrim-trimethoprim-sulfamethoxazole-342543#0>> Acesso em 30 julho 2022.

MELCHIONNA, M.; FORNASIERO, P. Updates on the Roadmap for Photocatalysis. **ACS Catalysis**, p. 5493–5501, 2020.

MELO, S.A.S; TROVÓ, G.T; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R.F.P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, São Paulo, v.32, n.31, p. 188-197, 2009.

MIDURA-NOWACZEK, K.; MARKOWSKA A, Perspectiva. **Med. Química**, 2014.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Emerging contaminants in aquatic matrices from Brazil: Current scenario and analytical, ecotoxicological and legislative aspects. **Química Nova**, v. 40, n. 9, p. 1094-1110, 2017.

MSD. Ficha de informação de segurança do produto químico. **Sulfamethoxazole e Trimethoprim formulation**. 2021.

NETO, J.A.B.; FILHO, E. J. S., SOUZA, L.F.C. Influência de antibióticos no desenvolvimento de plantas em sistemas hidropônicos. **Revista Geama**, 2022.

NITHYA, A.; JOTHIVENKATACHALAM, K.; PRABHU, S.; JEGANATHAN, K. Chitosan Based Nanocomposite Materials as Photocatalyst – A Review. **Materials Science Forum**, v. 781, p. 79–94, 2014.

ONG, W. J.; TAN, L. L.; NG, Y. H.; YOUNG, S. T.; CHAI, S. P. (2016). Graphitic Carbon Nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer to Achieving Sustainability **Chemical Reviews**, p.7159–7329, 2016.

OPAS/OMS BRASIL. **Novo relatório pede ação urgente para evitar crise de resistência antimicrobiana. 2019.** Disponível em:

<[https://www.paho.org/bra/index.php?option=com\\_content&view=article&id=5922:vo-relatorio-pede-acao-urgente-para-evitar-crise-de-resistencia-antimicrobiana&Itemid=812](https://www.paho.org/bra/index.php?option=com_content&view=article&id=5922:vo-relatorio-pede-acao-urgente-para-evitar-crise-de-resistencia-antimicrobiana&Itemid=812)> Acesso em: 07 julho 2022.

PANTEL, M.; KUMAR, R.; KISHOR, K.; MLSNA, T.; PITTMAN, C.U.; JR; MOHAN, D. Pharmaceuticals of Emerging Concern in Aquatic Systems: Chemistry, Occurrence, Effects, and Removal Methods. **Chemical Reviews**, p. 3510-3673, 2019.

PICHAT, P. **Photocatalysis and Water Purificatio**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr, 2013.

PHILIPS BR. **Lâmpadas halógenas**. disponível em:

<<https://www.lighting.philips.com.br/consumer/lampadas-halogenas>>, 2019.

PINSON, J.; THIRY, D. **Surface Modification of Polymers: Methods and Applications**. Weinheim, Germany All: Wiley-VCH, 2020.

PROLA, L.; TOLEDO, L.B.; SCHULTZ, J.; MANGRICH, A.S.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Synthesis, Characterization, and Synergic Photocatalytic Activity of Amorphous TiO<sub>2</sub>/Chitosan Carbon Microspheres. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2020.

REDE, D.; SANTOS, L. H.M.L.M.; RAMOS, S.; OLIVA-TELES, F.; ANTÃO, C.; SOUSA, S.R.; DELERUE-MATOS, C. Individual and mixture toxicity evaluation of three pharmaceuticals to the germination and growth of *Lactuca sativa* seeds. **Science of the Total Environment**, v. 673, 2019.

ROCHA, S. A. A., ULHÔA, J. L. R. Desenvolvimento da alface americana (*Lactuca sativa* L.) sobre mulching adubo com esterco bovino e adicionado diferentes doses de ureia. **Revista Unimar Ciências**. 2021.

RODRIGUEZ-PEREZ, A.P. **Síntese e Caracterização de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e Heteroestruturas de quitosân/ g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para fotodegradação de micropoluentes.** Dissertação de mestrado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2021.

SANTOS, M. L.; FALCÃO, A.H.P.B.M.; JESUS, M.M.R.; OLIVEIRA, A. P. S.; BAIA, S.J.A.A.; BRITO, F.I.S. Increased antibiotic consumption in hospital settings during the Covid-19 pandemic. **Brazilian Journal of Health Review**, Curitiba, v. 6, n. 1, p. 2341-2350, 2023.

SANTOS, O. P.; ALCALDE, A.C.; VINENT, N.L.; ZANGANAS, D.; SANS C. Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole using TiO<sub>2</sub> in simulated seawater: Evidence for direct formation of reactive halogen species and halogenated by-products. **Science of the Environment**, 2020.

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

SHAPIRO, S. S. ; WILK, M. B. An analysis of variance test for normality. **Biometrika Trust**, v. 52, n. 3, p. 591–611, 1965.

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

SILVA, F. R. **Degradação de Atrazina, Rifampicina e 17 $\alpha$ -Ethinilestradiol em água residuária sintética por tratamento anaeróbico em reator tipo UASB combinado com processos avançados de oxidação.** Dissertação de mestrado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2020.

SKOOG, D.A.; HOLLE, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de Análises Instrumental**, tradução: Caracelli, I; Isolani, P.C.; Santos, R.H.A.; Francisco, R.H.P, 5 ed, Bookman, Porto Alegre, 2002.

SOBRERO, M. C.; RONCO, A. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga *Lactuca sativa* L. In: ROMERO, P. R.; CANTÚ, A. M. (Ed.) **Ensayos toxicológicos para la evaluación de sustancias químicas em água y suelo - La experiencia en México.** Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales, p. 55-68, 2008.

SCHNEIDER, J., MATSUOKA, M., TAKEUCHI, M., ZHANG, J., HORIUCHI, Y., ANPO, M., BAHNEMANN, D. W. Understanding TiO<sub>2</sub> Photocatalysis Mechanisms and Materials. **Chem. Rev.**, p. 9919-9986, 2014.

SPERLING, M. **Lagoas de estabilização.** 2.ed. amp e atual. Belo Horizonte: UFMG, p. 196 , 2002.

STARLING, M.C.V.M.; AMORIM, C.C.; LEÃO, M.M.D. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **Journal of Hazardous Materials.** p. 17-36, 2019.

TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. D. F. Caderno temático - Processos Oxidativos Avançados. **Caderno Temático**, v. 03, p. 1–83, 2004.

TERNES, T.A.; STUBER, J.; HERRMANN, N.; MCDOWELL, D.; RIED, A.; KAMPMANN, M.; TEISER, B. Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? **Water Res**, p. 1976-1982, 2003.

TOLEDO, L. B., **Estudo de degradação de um substrato modelo por processos fotocatalíticos sensibilizados**. Tese de doutorado. Universidade Federal do Paraná. 2018.

TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P.; AGUERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. R.; SITORI, C.; MALATO, S. Degradation of sulfamethoxazole in water by solar photo-phenon. Chemical and toxicological evaluation. **Water Research**. v. 43. P. 3922-3931, 2009.

VATTIKUTI, S. V. P. **Heterostructured Nanomaterials: Latest Trends in Formation of Inorganic Heterostructures**. Elsevier Ltda., *E-book*, 2018.

VICENTE, G. H. L. **Desenvolvimento e validação de um método analítico para determinação dos fármacos Diclofenaco, Nimesulida e Paracetamol em águas superficiais da cidade de São Carlos - SP**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

VIGNESHWARAN, S.; PREETHI, J.; MEENAKSHI, S. Removal of chlorpyrifos, an insecticide using metal free heterogeneous graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) incorporated chitosan as catalyst: Photocatalytic and adsorption studies. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 132, p. 289–299, 2019.

XELUX-BR. **Catálogo XELUX**. 2018.

XIA, P.; CHENG B.; JIANG, J.; TANG, H. Localized  $\pi$ -conjugated structure and EPR investigation of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst. **Applied Surface Science**, v. 487, p. 335–342, 2019.

XU, B.; AHMED, M. B.; ZHOU, J. L.; ALTAEE, A.; XU, G.; WU, M. Graphitic carbon nitride based nanocomposites for the photocatalysis of organic contaminants under visible irradiation: Progress, limitations and future directions. **Science of the total environment**, v.633, p. 546-599, 2018.

XU, H.; WU, L.; ZHAO, H.; JIN, L.; QI, S. **Synergic Effect between Adsorption and Photocatalysis of Metal-Free g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Derived from Different Precursors**. p. 1–20, 2015.

XU, Y.; GAO, S.-P. Band gap of C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in the GW approximation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 15, p. 11072–11080, 2012.

YAN, S. C., LI, Z. S., ZOU, Z. G. Photodegradation Performance of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Fabricated by Directly Heating Melamine. **Langmuir**, p.11269–11273, 2009.

- YAN, W.; YAN, L.; JING, C. Impact of doped metals on urea-derived g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for photocatalytic degradation of antibiotics: Structure, photoactivity and degradation mechanisms. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 244, p. 475–485, 2019.
- YANG, D.; LI, L.; XIAO, G.; ZHANG, S. Steering charge kinetics in metal-free g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/melem hybrid photocatalysts for highly efficient visible-light-driven hydrogen evolution. **Applied Surface Science**, v. 510, n. January, p. 145345, 2020.
- YANG, R.; LI, H; HUANG, M; LI, A. A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment. **Water Research**, v. 95, n. 2015, p. 59–89, 2016.
- YE, W.; SHAO, Y.; HU, X.; LIU, C.; SUN, C. Highly enhanced photoreductive degradation of polybromodiphenyl ethers with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> under visible light irradiation. **Nanomaterials**, v. 7, n. 4, p. 2–11, 2017.
- YOUNG, B. J.; RIERA, N.I.; BEILY, M. E. ; BRES, P. A.; CRESPO, D.C.; RONCO, A. E. Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. n. 76, p. 182-186. 2012.
- WANG, H., ZHANG, L.; CHEN, Z.; HU, J.; LI, S.; WANG, Z.; LIU, J.; WANG, X. Semiconductor heterojunction photocatalysts: Design, construction, and photocatalytic performances. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 15, p. 5234-5244, 2014.
- WANG, Z.; WANG, J; XIONG, B.; BAI, F.; WANG, S.; WAN, Y.; ZHANG, L.; XIE, P.; WIESNER, MR. Aplicação de cobalto/ácido peracético para degradar sulfametoxazol em condição neutra: eficiência e mecanismos. **Sci Technol**, v.54, p.464 475, 2020.
- WEN, J.; XIE, J.; CHEN, X.; LI, X. A review on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> -based photocatalysts. **Applied Surface Science**, v. 391, p. 72–123, 2017.
- WU, X.; LI, S.; WANG, B.; LIU, J. From biomass chitin to mesoporous nanosheets assembled loofa sponge-like N-doped carbon/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 3D network architectures as ultralow-cost bifunctional oxygen catalysts. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 240, p. 216–226, 2016.
- ZAGATTO, Pedro A.; BERTOLETTI, Eduardo. **Ecotoxicologia aquática: princípios e aplicações**. 2. ed. São Carlos, SP: RiMa, 2008.
- ZHANG, Z. L.; ZHOU, J.L. Simultaneous determination of various pharmaceutical compounds in water by solid-phase extraction – liquid chromatography- tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, p. 205-213, 2007.
- ZHANG, Y.; SCHNEPP, Z.; CAO, J.; OUYANG, S.; LI, Y.; YE, J.; LIU, S. Biopolymer-activated graphitic carbon nitride towards a sustainable photocathode material. **Scientific Reports**, v.3, p. 1–5, 2013.
- ZHAO, C.; YAN, Q.; WANG, S.; DONG, P.; ZHANG, L. Regenerable g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-chitosan beads with enhanced photocatalytic activity and stability. **RSC Advances**, v. 8, n. 48, p. 27516–27524, 2018.

ZHOU W.; MORRE, D.E. Decomposição fotoquímica do sulfametoxazol  
**Int. J. Farmácia**, v. 110, p. 55-63, 1994.

ZHU, B.; XIA, P.; HO, W.; YU, J. Isoelectric point and adsorption activity of porous g- $C_3N_4$ . **Applied Surface Science**, v. 344, p. 188–195, 2015.

ZHU, D.; ZHOU, Q. Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: A review. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, 12(June), 2019.

## ANEXO A

Soluções utilizadas no meio de cultivo da *Daphnia magna*.

Solução	Reagente	Quantidade (mg)	Preparo
1	CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	73500	Dissolver e diluir a 1000 mL com água destilada.
2	MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	123300	Dissolver e diluir a 1000 mL com água destilada.
3	KCl	5800	Dissolver e diluir a 1000 mL com água destilada.
4	NaHCO <sub>3</sub>	64800	Dissolver e diluir a 1000 mL com água destilada.
5	MnCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	7210	Dissolver e diluir a 1000 mL com água destilada.
	LiCl	6120	
	RbCl	1420	
	SrCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	3040	
	CuCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	335	
	ZnCl <sub>2</sub>	260	
	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	200	
6	NaNO <sub>3</sub>	548	Dissolver e diluir a 1000 mL com água destilada.
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	5719	
	NaBr	32	
	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	126	
	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	1,15	
	KI	6,5	
7	Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	4,38	Dissolver e diluir a 1000 mL com água destilada, deixando em agitação até o clareamento da solução.
	NaSiO <sub>3</sub>	21465	
8	Na <sub>2</sub> EDTA.7H <sub>2</sub> O	500	Dissolver e diluir a 1000 mL com água destilada. Preparar as soluções separadamente, cada uma em 500 mL de água destilada. Misturar as duas soluções e autoclavar imediatamente a 121 °C por 15 min
	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	199,1	
9	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	286	Dissolver e diluir a 1000 mL com água destilada
	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	368	
	Hidrocloreto de tiamina	750	
10	Cianocobalamina (vitamina B12)	10	Dissolver e diluir a 1000 mL com água destilada. Congelar em volume adequado para uso
	D (+) Biotina	7,5	

Adaptado da ABNT NBR 12713:2022.

**ANEXO B**

Composição do meio básico de diluição

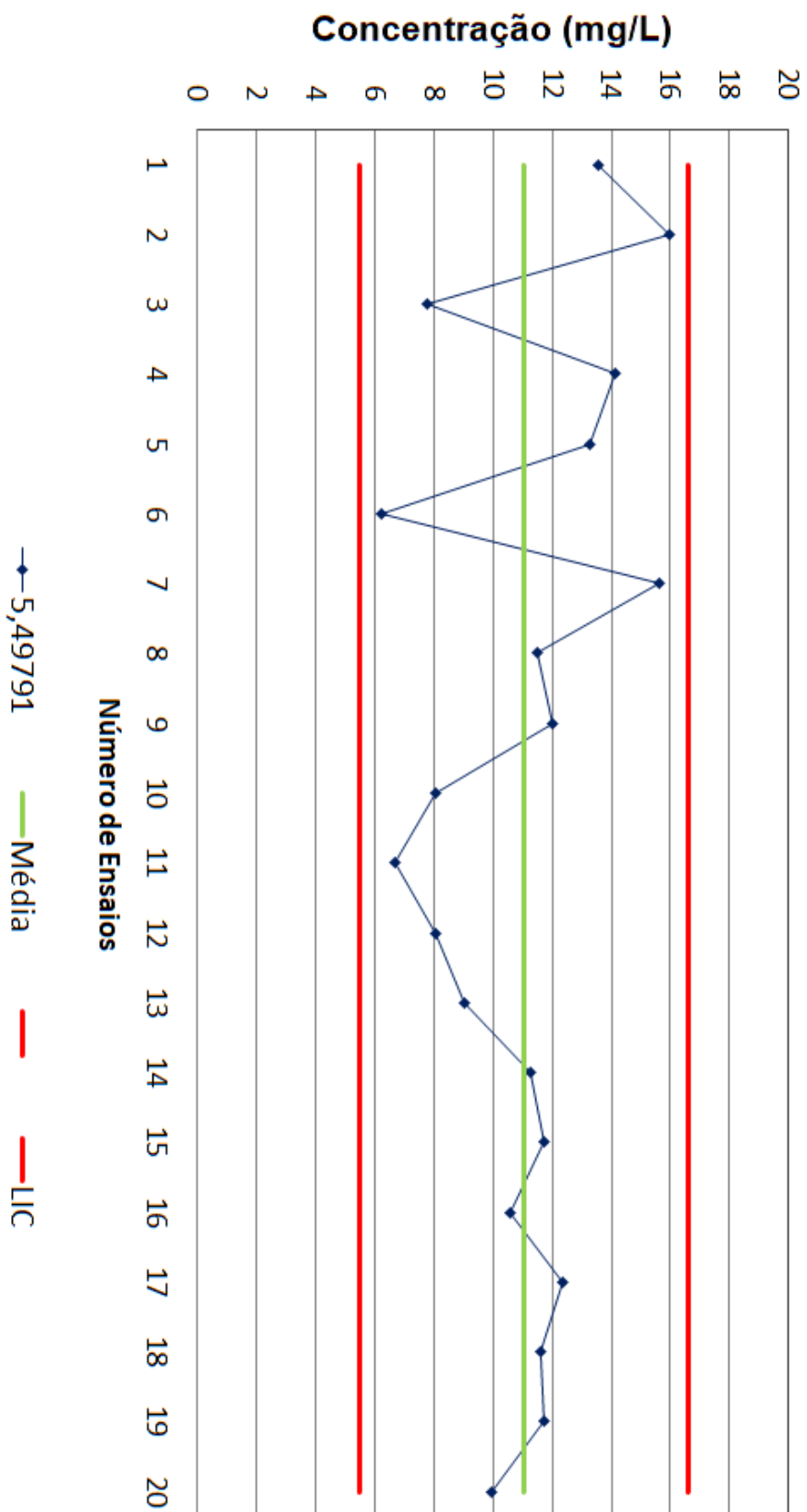
<b>Reagente</b>	<b>Quantidade</b>
Solução 1 do meio de cultivo da <i>Daphnia magna</i>	3,2 mL para 1000 mL de solução
Solução 2 do meio de cultivo da <i>Daphnia magna</i>	0,8 mL para 1000 mL de solução
Solução 3 do meio de cultivo da <i>Daphnia magna</i>	0,8 mL para 1000 mL de solução
Solução 4 do meio de cultivo da <i>Daphnia magna</i>	0,8 mL para 1000 mL de solução

Adaptado da ABNT NBR 12713:2022.



## ANEXO C

## Carta Controle de sensibilidade ZnSO4 - 48h



## ANEXO D

### Metodologia de caracterização dos materiais sintetizados

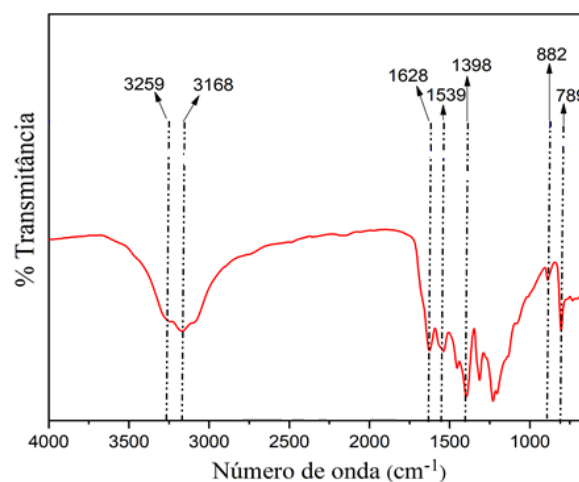
#### 1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os grupos químicos presentes na estrutura dos materiais foram confirmados pela técnica de caracterização Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). As amostras foram caracterizadas utilizando um espectrômetro de infravermelho da marca VARIAN, modelo 640-IR, com uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ . O nitreto de carbono grafítico foi medido pelo modo ATR (inglês: Attenuated total reflection), marca Pike, modelo Miracle com cristal de ZnSe, em uma faixa de leitura de  $4000$  a  $650\text{ cm}^{-1}$  realizando-se 64 varreduras. As amostras das microesferas de quitosana com uréia (3Q:1U<sub>AC</sub> e 3Q:1U) antes (AC) e após carbonização foram preparadas na forma de pastilhas usando brometo de potássio (KBr) e preparadas para análise em uma faixa de leitura de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , realizando-se 32 varreduras.

##### 1.1. Nitreto de Carbono grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U)

Para determinar os grupos funcionais do nitreto de carbono grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), o espectro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) de nitreto de carbono grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) formado a partir do precursor Ureia (U), denominado g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U é apresentado na figura a seguir.

### Espectro FTIR de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a partir da ureia



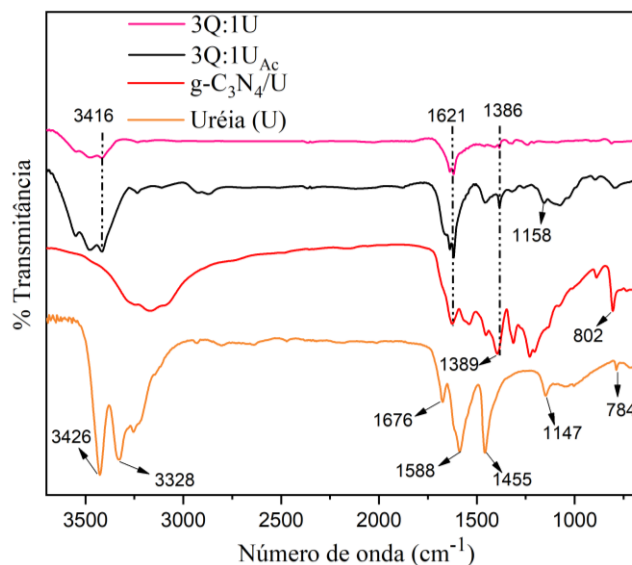
Fonte: Autoria própria (2023)

Analisando o espectro de infravermelho, observa-se que as bandas apresentadas em 3259 cm<sup>-1</sup> e 3168 cm<sup>-1</sup>, são referentes ao modo de vibração de estiramento de grupos amina não condensados (CHIDHAMBARAM e RAVICHANDRAN, 2017). As bandas principais que aparecem na região de 1200 cm<sup>-1</sup> a 1650 cm<sup>-1</sup>, correspondem ao modo de vibração de estiramento típico de heterociclos C-N e C=N (LIU *et al.*, 2020; ZHU *et al.*, 2015). Os picos em 1628, 1539 e 1398 cm<sup>-1</sup> são atribuídas às vibrações de estiramento de unidades de repetição derivadas de heptazina, incluindo o estiramento sp<sup>2</sup> C=N, e as vibrações de flexão fora do plano das ligações sp<sup>3</sup> C-N, característico dos anéis de heptazina (WEN *et al.*, 2017; ZHU *et al.*, 2015). E por fim, as bandas em 882 cm<sup>-1</sup> e 789 cm<sup>-1</sup> indicam o modo de deformação de N-H em grupos amina e modo de vibração de flexão do anel de tri-s-triazina (melem) (LIU *et al.*, 2020). O espectro de infravermelho indica as estruturas formadas, utilizando temperatura de carbonização de 550°C por 2h para o precursor ureia.

#### 1.2. Microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U)

Para determinar os grupos funcionais presentes nas microesferas de quitosana com ureia 3Q:1U (após a carbonização) e 3Q:1U<sub>AC</sub> (AC: antes de carbonizar), o espectro estão apresentados na figura a seguir.

### Espectro de Infravermelho de 3Quitosana: 1Ureia, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U e Ureia.



**\*g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U: nitreto de carbono grafítico a partir da Ureia; 3Q:1U: microesfera carbonizada na proporção em gramas de 3 quitosana: 1 Ureia. 3Q:1U Ac: microesfera antes da carbonização na proporção em gramas de 3 quitosana: 1 Ureia**

**Fonte: Autoria própria (2023)**

Analisando a figura, as bandas presentes na faixa de 3000 a 3500 cm<sup>-1</sup>, estão relacionadas a vibrações de alongamento de grupos terminais NH<sub>2</sub> e grupo NH da ureia (LIU *et al.*, 2020). Essas bandas também são observadas no material não carbonizado (3Q:1U<sub>Ac</sub>). Para a ureia, o pico em 1676 cm<sup>-1</sup> indica a banda de alongamento C=O, característica de grupamentos carbonilas. Já os picos em 1588 cm<sup>-1</sup> e 1455 cm<sup>-1</sup> referem-se a vibrações de estiramento C-O e C-N e o pico em 1147 cm<sup>-1</sup> é atribuído a vibrações assimétricas de ligação C-N (MADHURAMBAL *et al.*, 2010). Após a carbonização, ocorre a mudança na estrutura do material 3Q:1U através da diminuição das bandas entre 3000 até 3500 cm<sup>-1</sup> e do desaparecimento da banda entre 1158 cm<sup>-1</sup> do material não carbonizado (3Q:1U<sub>Ac</sub>). Além disso, para os materiais 3Q:1U antes e após a carbonização e para g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U observa-se bandas entre 1625 a 1386 cm<sup>-1</sup> que são atribuídas as ligações de estiramento dos anéis heterociclos (alongamento C=N e C-N-HC) (Li *et al.*, 2016). Para o polímero g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U, o pico característico em 802 cm<sup>-1</sup> referente à formação de das unidades de heptazina. No entanto, para o material sintetizado com quitosana (3Q:1U), essa banda foi suprimida devido a proporção (em gramas) utilizada de cada componente (WU *et al.*, 2016).

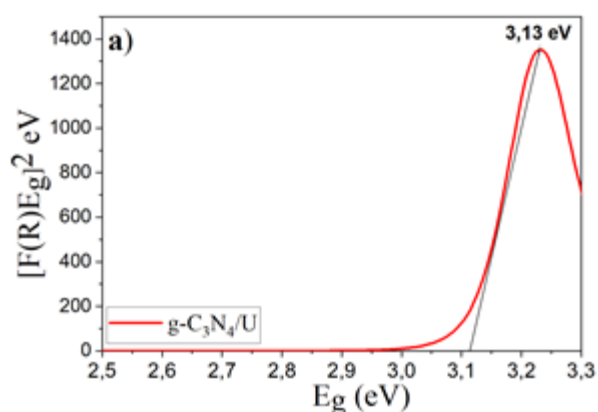
## 2. Espectroscopia de Refletância Difusa de UV-Vis (ERD)

Com a finalidade de determinar o *band gap* do nitreto de carbono grafitico, foi utilizado um espectrofotômetro Shimadzu UV-2401PC, equipado com um acessório de esfera de integração 240-52454-01. O material sólido foi moído em um moedor de panela e sendo comprimido cuidadosamente na célula do espectrômetro. Os espectros de refletância difusa foram convertidos para a função de remissão de Kubelka-Munk definida por  $f(KM) = (1 - R)^2 / 2R = k / s$ , onde  $R$  é a refletância,  $k$  é o coeficiente de absorção e  $s$  é o coeficiente de espalhamento.

### 2.1. Nitreto de Carbono grafitico ( $g-C_3N_4/U$ )

A energia de *band gap* da amostra de nitreto de carbono grafitico puro, foi determinada pelo prolongamento da curva de absorção conseguida após tratamento dos dados da refletância difusa com a função Kubelka-Munk. Conseguindo assim o *band gap* de nitreto de carbono grafitico ( $g-C_3N_4/U$ ) a partir da ureia figura a seguir.

**Energia do band gap do  $g-C_3N_4$  a partir do precursor ureia**

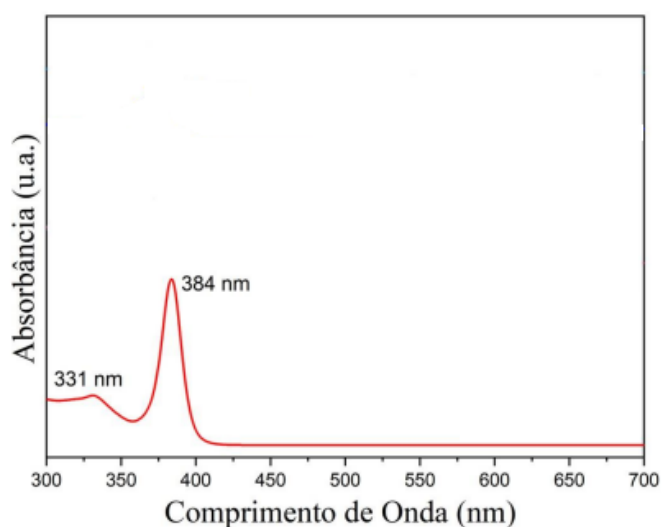


Fonte: Autoria própria (2023)

Segundo a figura, pode-se observar que a energia do *band gap* do  $g-C_3N_4/U$  é de 3,13 eV. Esta energia representa o intervalo energético entre a banda de valência e a banda de condução do material; e indica que a incidência do fóton no material tem que gerar uma energia igual ou maior que esses valores, a fim de promover o elétron até a banda de condução, evitando recombinações (GAO *et al.*, 2017). A figura a seguir, demonstra a absorção em comprimento de onda do material

sintetizado. Portanto, o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U absorve em 384 nm e apresenta um pico não bem definido em 331 nm. O material apresentou o maior pico, mais próximo da região visível (400 a 780 nm). Porém, o material absorve apenas na região do ultravioleta (100 a 400 nm), característica que pode ser devida devido a formação de compostos intermediários como o melem que absorvem apenas nessa região (KESSLER *et al.*, 2017).

**Absorção de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a partir do precursor ureia.**



**Fonte: Autoria própria (2023)**

## 2.2. Microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U)

A técnica de Espectroscopia de Refletância Difusa no material com quitosana não pode ser realizada, pois o material absorve a luz, e não transmite. Razão pela qual só foi possível realizar do nitreto de carbono grafítico puro apresentado anteriormente.

## 3. Difração de Raios X (DRX)

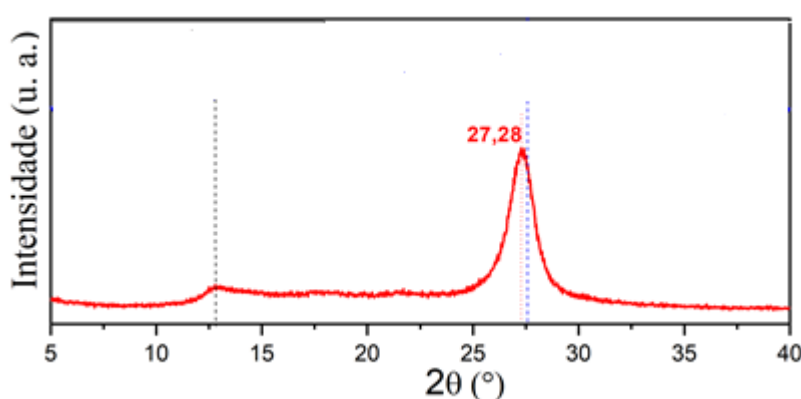
A estrutura cristalográfica do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> foi identificada por Difração de Raios X (DRX), com o uso de um difratômetro de raios X Shimadzu, modelo XRD-7000 (radiação Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda = 0,15418$  nm) ao longo da faixa  $2\theta$  de  $10^\circ - 60^\circ$  a 30 kV e 30

mA. As amostras analisadas de nitreto de carbono grafítico, foram: g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U e micro esferas de quitosana com ureia após carbonização (3Q:1U).

### 3.1 Nitreto de Carbono grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U)

Com a finalidade de determinar a estrutura cristalográfica do nitreto de carbono grafítico, a figura a seguir, apresenta o difratograma de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> formado a partir de seu precursor carbonizado a 550°C durante 2 horas.

**Difratograma de raio X de nitreto de carbono grafítico.**



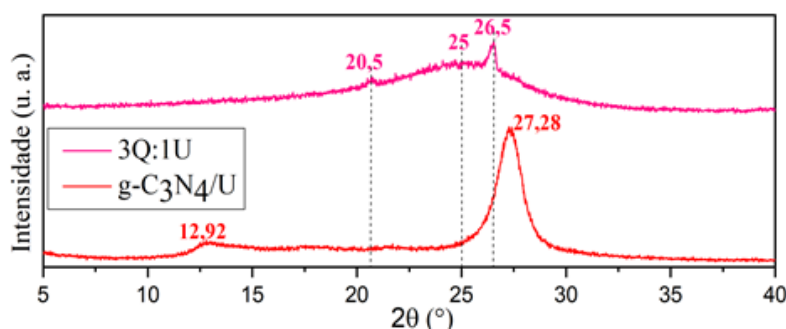
**Fonte: A autoria própria (2023)**

Os picos de difração dos materiais g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> apresentam um padrão característico da estrutura de tri-s-triazina. Em 12,90° (1 0 0) é atribuído ao empacotamento no plano das unidades de tri-s-triazina ( $d = 0,675$  nm) correspondente à região de intercamada (JIA *et al.*, 2018). O pico apresentado em 27,28° (0 0 2) refere-se ao empilhamento interplanar de sistemas aromáticos conjugados ( $d = 0,325$  nm) semelhante a distância interplanar do grafite ( $d = 0,34$  nm) (WEN *et al.*, 2017).

### 3.2. Microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U)

As estruturas cristalográficas do nitreto de carbono grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U) em comparação com a microesfera de quitosana com a ureia (3Q:1U) são apresentadas na figura a seguir.

### Difratograma de raio X de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e microesfera quitosana: precursor (3Q:1U)



\*g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U: nitreto de carbono grafítico a partir da ureia; 3Q:1U (microesfera quitosana/ureia na proporção 3:1 em g/g.

Fonte: Autoria própria (2023)

No difratograma do material 3Q:1U, observa-se um pico de difração em 20,5°, correspondente à estrutura microcristalina da quitosana, devido à existência de ligações de hidrogênio intermolecular e a formação do polímero com o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (JIA *et al.*, 2018; VIGNESHWARAN *et al.*, 2019; ZHAO *et al.*, 2018). Também foi possível observar que o material (3Q:1U) com quitosana apresenta um pico de difração do material g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> em 26,5° (0 0 2), referente ao empilhamento interplanar de sistemas aromáticos conjugados. No entanto, o pico em 12,92° (1 0 0) característico dos materiais g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> não é observado nos materiais com quitosana (LI *et al.*, 2016; ONG *et al.*, 2016; WEN *et al.*, 2017; XU *et al.*, 2015; ZHAO *et al.*, 2018). Já o deslocamento de 27,28° do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U para 26,5° e 25° do material 3Q:1U, deve-se ao aumento do espaçamento interplanar que pode levar a um estreitamento do *band gap* do material, e conseqüentemente extensão faixa de resposta à luz visível (WU *et al.*, 2016; YANG *et al.*, 2020).

#### 4. Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)

Para estabelecer as características morfológicas dos materiais, foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura (Zeiss, modelo EVO MA 15), equipado com detectores de elétrons secundários (SE) em alto vácuo (HV), elétrons secundários (SE) em pressão variável (VP) e elétrons retroespalhados (BSE). As amostras de nitreto de carbono grafítico caracterizadas por esta técnica foram: g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U e microesferas de quitosana com ureia após carbonização (3Q:1U). Estas mesmas

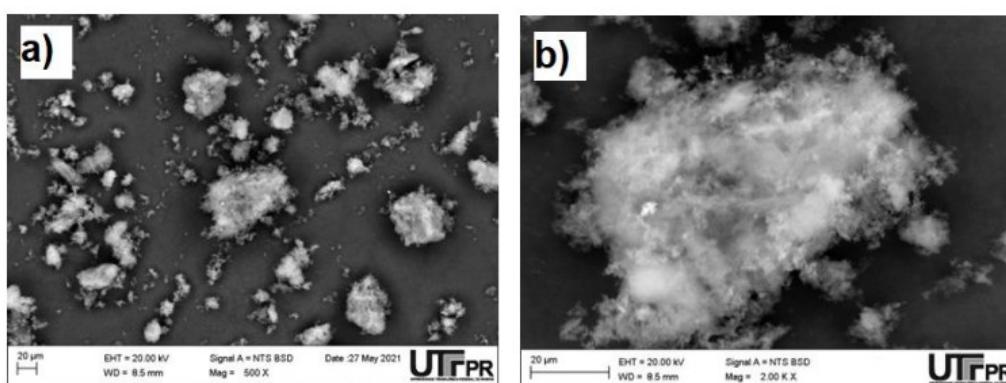


microesferas antes e após fotocatalise, usando radiação visível (3Q:1U<sub>Vis</sub> e 3Q:1 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U<sub>Vis</sub>) e radiação UVA-Vis (3Q:1U<sub>UVA-Vis</sub>, 3Q:1g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U<sub>UVA-Vis</sub>) também foram analisadas.

#### 4.1 Nitreto de Carbono grafitico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U)

A partir da microscopia eletrônica de varredura, foi possível analisar a morfologia da superfície dos materiais, apresentados na figura a seguir.

##### Micrografia eletrônica do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U nas magnificações 500X (a) e 2000X (b)

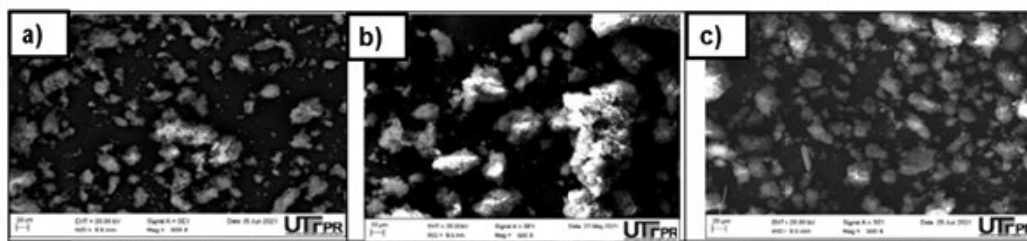


Fonte: UTFPR- CMCM (2023)

A figura demonstra, nas diferentes magnificações (500x e 2000x), que o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U possui uma superfície granulada formando agregados com ampla distribuição de tamanho de partículas. Não foi possível evidenciar claramente a estrutura, devido ao brilho, o qual é criado pelo número maior de elétrons retro espalhados (VIGNESHWARAN *et al.*, 2019).

Para avaliar se houve ou não diferenças na morfologia do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U antes e após ser irradiado com radiação visível (lâmpada LED) ou radiação ultravioleta UVA-visível (lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão adaptada a um bulbo de vidro), foram realizadas micrografias dos materiais antes: g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U figura (A) a seguir após fotocatalise: sob radiação visível g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U (B), e sob radiação UVA-vis g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U (C). Destacando que as amostras não puderam ser metalizadas, porém, por ser um material semiconductor, foi possível obter as micrografias apresentadas, mas com alguns problemas na resolução das mesmas. Analisando a figura pode-se observar que não se teve nenhuma modificação morfológica no material após irradiações.

**Micrografias na magnificação de 500X para os materiais: a) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U; b) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U após radiação visível; c) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U após radiação UVA-vis**

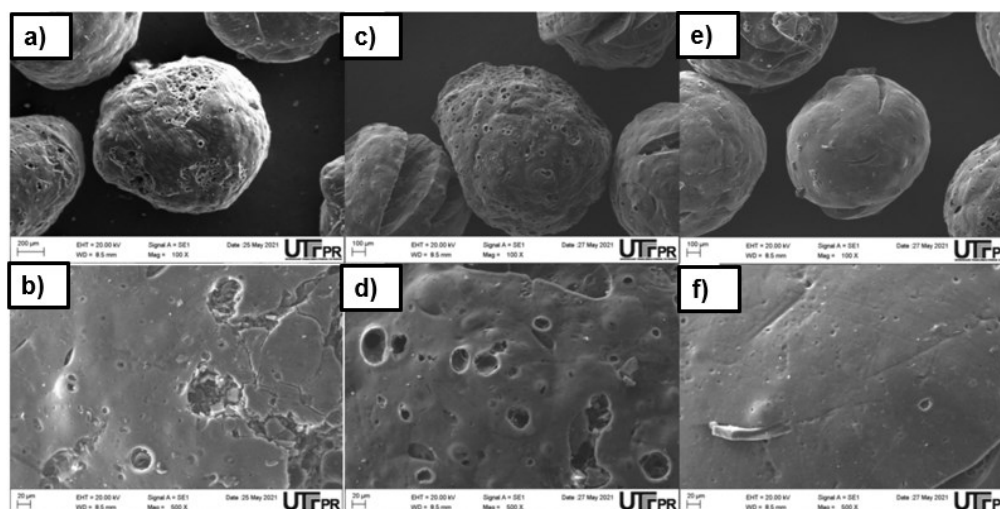


**Fonte: UTFPR- CMCM (2023)**

#### 4.2. Microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U)

A morfologia das microesferas de 3Q:1U na magnificação de 100X e 500X são apresentadas nas figuras (a) e (b), respectivamente. Para comparação, as micrografias de 3Q:1U após fotocatalise sob radiação visível (Figura c, Figura d) com lâmpada de LED e sob radiação Ultravioleta A-visível com uma lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio (Figura E e Figura F) também são representadas.

**Micrografias na magnificação de 100X para os materiais: a) 3Q:1U; c) 3Q:1U após radiação Visível; e) 3Q:1U após radiação UVA-vis. Micrografias na magnificação de 500X para os materiais: b) 3Q:1U; d) 3Q:1U após radiação Visível; f) 3Q:1U após radiação UVA-vis**



**Fonte: UTFPR- CMCM (2023)**

Analisando a figura pode-se observar que todos os materiais possuem uma forma esférica antes e após a fotocatalise (Figura a, c, e). Além disso pode-se notar que esses materiais apresentam uma superfície lisa, porosa e rachada, melhor representado na magnificação de 500X (Figura b, d, f). As amostras submetidas a radiação nos experimentos de fotocatalise não apresentam mudanças na sua morfologia.

## 5. Análise Elementar (CHN)

Para determinar das porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio, utilizou-se um analisador elementar CHN SO PE 2400 series II marca PerkinElmer.

### 5.1 Nitreto de Carbono grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U)

As composições enquanto ao carbono e nitrogênio do nitreto de carbono grafítico a partir da ureia (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U), foram determinadas por análise elementar. Os resultados estão apresentados na tabela a seguir.

Análise Elementar (CHN) do g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /U			
Amostra	%C	%N	C/N
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /U	34,31	60,98	0,56

\* %C: porcentagem de Carbono, %N: porcentagem de Nitrogênio, C/N: relação carbono/nitrogênio.

Fonte: Adaptado de UFRGS- Instituto de Química (2023).

Os valores encontrados de porcentagem de carbono e porcentagem de nitrogênio, estão de acordo com valores teóricos reportados por Liu *et al.* (2020) %C = 37,02, %N= 61,15. Já o valor de de C/N do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U de 0,56, segundo Liu *et al.* (2020), corresponde ao intermediario melam C<sub>6</sub>N<sub>11</sub>H<sub>9</sub>. Porém, de acordo com Kessler *et al.* (2017), o dímero melam reage até formar o melem C<sub>6</sub>N<sub>10</sub>H<sub>6</sub>.

## 6. Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS)

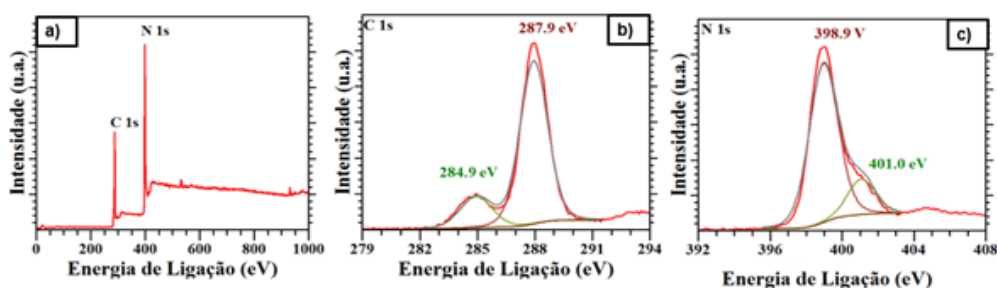
A espectroscopia fotoeletrônica de raios X (espectroscopia XPS) é uma técnica analítica de superfície, que permite determinar o estado químico e a composição dos elementos na superfície de um material. As amostras foram

analisadas com ajuda de um espectrômetro Marca Thermo Scientific, Modelo K-Alpha com fonte de raios-X de Al K $\alpha$  monocromático (1486,6 eV).

### 6.1 Nitreto de Carbono grafítico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U)

A composição química e os estados químicos da amostra de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a partir da ureia (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U) foi examinada por medições XPS, e apresentados na figura a seguir. O espectro de pesquisa apresentado na Figura a) revela que os elementos de C e N estão contidos na amostra.

#### Espectroscopia de fotoelétrons (XPS) de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

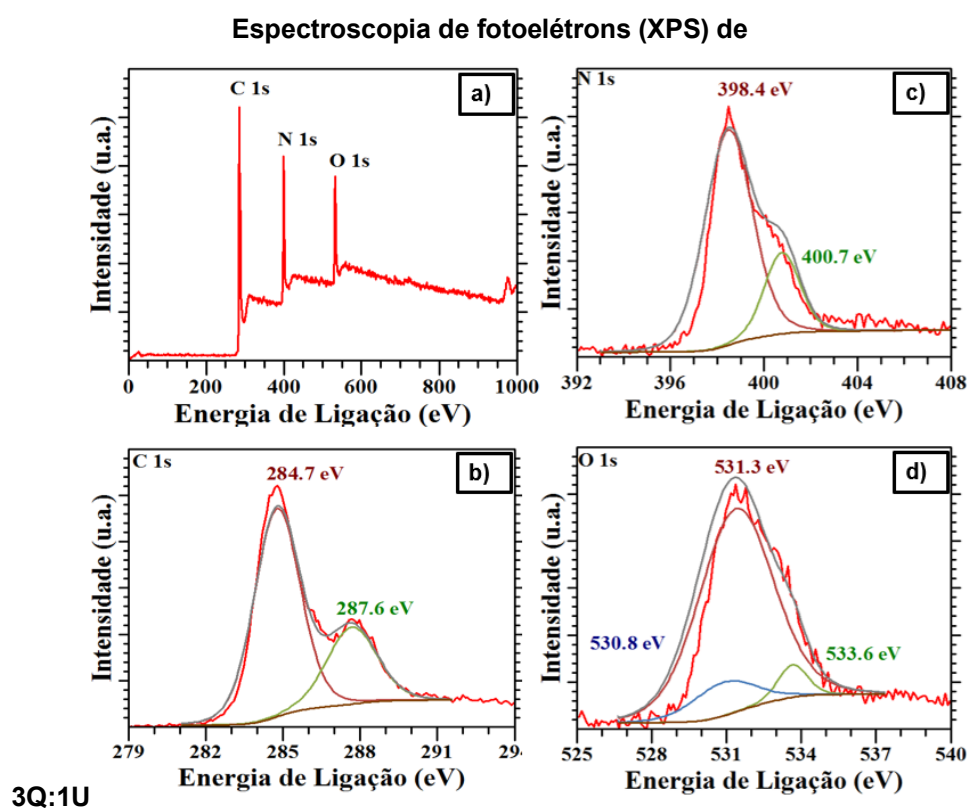


\* a) espectro de pesquisa b) C 1s, c) N 1s Fonte: Autoria própria (2023)

No espectro C 1s (Figura b) pode ser observado dois picos separados. O pico em 287,9 eV indicam os átomos sp<sup>2</sup> C ligados a N no anel tris-s-triazina (N – C = N) e o pico em 284,9 eV, estão relacionados ao carbono grafítico (C – C / C = C) (FATTAHIMOGHADDAM *et al.* 2021; WANG *et al.*, 2020; YE *et al.*, 2017; ZHAO *et al.*, 2018). O espectro N 1s (Figura c) pode ser bem ajustado a dois picos. Os picos em 398,9 eV corresponde ao nitrogênio hibridizado com sp<sup>2</sup> em anéis de triazina (C-N = C, N<sub>2</sub>C). De outra forma, a energia de ligação para o material g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U em 401,0 eV é atribuída aos grupos amino terminais (NHx) originados da condensação defeituosa da heptazina (WANG *et al.*, 2020; YE *et al.*, 2017; ZHAO *et al.*, 2018). Segundo Liu *et al.* (2020) no espectro C 1s o pico em 287,9 eV, e no espectro N1s o pico em 398,9 eV são sinais característicos do melom, o qual representa o carbono de três coordenadas (C<sub>3</sub>N) na unidade de triazina (2N–C=N) e ao nitrogênio três coordenado na unidade de heptazina (N<sub>3</sub>C) respectivamente.

## 6.2 Microesferas de quitosana com ureia (3Q:1U)

A composição química e os estados químicos da amostra do material 3Q:1U, foi analisada por medições XPS e apresentados na figura a seguir. O espectro de varredura apresentado na Figura (a) revela que os elementos de C, N e O estão presentes no material 3Q:1U.



\* XPS das amostras de 3Q:1U para o a) espectro de pesquisa, b) C 1s, c) N 1s, d) O 1s.

Fonte: Autoria própria (2023)

No espectro de C 1s (Figura b); o pico em 284,7 eV foi atribuído às ligações  $sp^2$  C-C/C=C e um pico com energia de ligação de 287,6 eV é identificado como o carbono hibridizado  $sp^2$  no C – N – C do anel triazina e o C– O das ligações de quitosana ou às ligações  $sp^2$  C – C. Em comparação com a amostra de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U, o carbono hibridizado  $sp^2$  muda para maior energia de ligação, devido à redistribuição de elétrons entre g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/U e o carbono, indicando a formação de forte interação na microesfera (XU *et al.*, 2018; YE *et al.*, 2017; ZHAO *et al.*, 2018). Os espectros de N 1s (Figura c) apresentam dois picos, em 398,4 eV e 400,7 eV, correspondendo às ligações  $sp^2$  C – N = C, ligações C – NH – C, ponte N no N– (C)<sub>3</sub> dos grupos e o N ligado a  $sp^2$  no heterocíclico aromático, respectivamente (YE *et al.*, 2017; ZHAO *et al.*, 2018). Os espectros de O 1s (Figura d) mostram três picos distintos. O pico de

530,8 eV e 531,3 eV são identificados como formação de espécies O-C-N e O-C provenientes da ligação entre g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e o polímero de quitosana carbonizada. Além disso, o pico em 533,6 eV origina-se das moléculas de água adsorvidas na superfície. O elemento O da Figura d) pode vir da quitosana, do H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> absorvidos na superfície do 3Q:1U (ZHAO *et al.*, 2018).