

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA  
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

**AMANDA SANTOS DE LIMA**

**INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DE FILMES  
DE  $\text{TiO}_2$  OBTIDOS POR *PEO* NA FOTOCATÁLISE DO  
CIPROFLOXACINO**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**PATO BRANCO  
2017**

**AMANDA SANTOS DE LIMA**

**INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DE FILMES  
DE TiO<sub>2</sub> OBTIDOS POR *PEO* NA FOTOCATÁLISE DO  
CIPROFLOXACINO**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado como requisito parcial à  
obtenção do título de Bacharel em  
Química, da Universidade Tecnológica  
Federal do Paraná, *Campus Pato Branco*.

Orientadora: Prof. Dra. Mariana de Souza  
Sikora

Pato Branco, 2017

## TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **Influência das propriedades estruturais de filmes de TiO<sub>2</sub> obtidos por PEO na fotocatalise do ciprofloxacino** foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° 1.1.2017-B de 2017.

Fizeram parte da banca os professores.

Mariana de Souza Sikora

Andressa Pilonetto

Rodrigo Brackmann

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a base da minha vida, pai e mãe, agradeço por todo carinho, amor, dedicação, suporte, por sonharem comigo e acreditarem em mim. Nada disso seria possível sem vocês, essa conquista é nossa!!!

A minha princesa que chamo de irmã, que desde pequena teve que aprender a lidar com uma relação à distância, mas que não deixou isso abalar a nossa amizade sincera. Eu amo você!!!

Ao meu amor, pelas infinitas noites e finais de semana no laboratório, por todo suporte durante a graduação, por toda a paciência, pelos incentivos e palavras de luz. Você é simplesmente incrível, anjo!

A minha orientadora por todos esses anos de iniciação científica e, por fim, TCC. Obrigada pela paciência, dedicação e por todos os ensinamentos passados. O crescimento é imensurável.

A professora Raquel por toda dedicação, paciência e suporte nesse final de curso. Foi um prazer trabalhar com você.

Aos demais, amigos, familiares e professores, que de alguma forma contribuíram para o final dessa etapa...a vocês eu deixo o meu muito obrigada!

*“Não importa o que aconteça, continue a nadar.”*

*(Procurando Nemo, 2003).*

## RESUMO

LIMA, A. S. **Influência das propriedades estruturais de filmes de TiO<sub>2</sub> obtidos por PEO na fotocatalise do ciprofloxacino.** 49p. Trabalho de conclusão de curso (Bacharel em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2017.

Nesse trabalho, foi avaliada a influência das propriedades estruturais de filmes de TiO<sub>2</sub> crescidos eletroquimicamente pela técnica de *PEO (plasma electrolytic oxidation)*. Os filmes foram analisados quanto as suas propriedades microestruturais e morfológicas através de ensaios fotocatalíticos utilizando o fármaco cloridrato de ciprofloxacino. Pelos resultados obtidos, pôde-se verificar uma relação entre o diâmetro de poro e o tamanho de cristalito, chamado de razão estrutural, e por gráficos de Pareto, análise estatística, verificou-se uma forte influência da temperatura de síntese; sendo os resultados favorecidos com as temperaturas de síntese maiores. Como estudo complementar, foram realizados ensaios de ecotoxicidade, utilizando sementes de *Lactuca sativa* L. e a macrófita *Lemna minor*. Nos testes com a semente, além de se observar uma diferença no ensaio do medicamento com os demais, mostrando que o fármaco *in natura* causa danos à semente, também foi verificado que há significativa influência da temperatura de síntese na toxicidade do efluente gerado. Nos estudos com a macrófita, as menores taxas de mortalidade foram em testes com os filmes de maior fotoatividade, comprovando também a forte influência da temperatura de síntese na fotoatividade dos filmes de TiO<sub>2</sub>.

**Palavras chave:** Fotocatálise, Dióxido de Titânio, Degradação, Cloridrato de Ciprofloxacino.

## ABSTRACT

LIMA, A. S. **Influence of the structural properties of TiO<sub>2</sub> films obtained by PEO in the ciprofloxacin photocatalysis.** 49p. Final Paper (Bachelor of Chemistry). University Technological Federal of Paraná.

In this work we investigate the influence of the structural properties of TiO<sub>2</sub> films grown electrochemically through PEO (plasma electrolytic oxidation). The film's microstructural and morphological properties were analyzed by photocatalytic tests using the ciprofloxacin hydrochloride. By the results obtained it was possible to verify a relation between the pore diameter and the crystallite size, also called the structural ratio, and by Pareto graphs, statistical analysis, a strong influence of the synthesis temperature was verified; the results were better in higher synthesis temperatures. As a complementary study, ecotoxicity tests were realized using *Lactuca sativa* L. seeds and the *Lemna minor* macrophyte. In the tests with the seeds in addition to observing a difference in the test of the drug with the others, showing that the drug *in natura* causes damage to the seed, also showed strong influence of temperature of synthesis on the toxicity of the effluent. In the studies with the macrophyte the lower mortality rates were found in tests of films of greater photoactivity, in addition to being statistically influenced by the temperature of synthesis, proving a strong influence of synthesis' temperature on TiO<sub>2</sub> films' photoactivity.

**Key-words:** Photocatalysis, Titanium Dioxide, Degradation, Ciprofloxacin Hydrochloride.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural do ciprofloxacino .....	17
Figura 2 - (a) Transferência de elétron e lacuna em um semiconductor acoplado. (b) Transferência de elétron e lacuna em um semiconductor recoberto.....	20
Figura 3 – Representação de um semiconductor.....	21
Figura 4 - As diferentes formas cristalinas apresentadas pelo dióxido de titânio. ....	22
Figura 5 - Representação esquemática do reator fotoquímico.....	25
Figura 6 - Micrografias mostrando a morfologia dos filmes sintetizados. ....	28
Figura 7 - Difratogramas das amostras sintetizadas (A – Anatase). ....	29
Figura 8 – (a) Espectros de absorvância do cloridrato de ciprofloxacino; (b) Ampliação na banda de absorvância máxima, localizada em $\lambda=277$ nm. ....	31
Figura 9 - Fotodegradação do cloridrato de ciprofloxacino. ....	31
Figura 10 - Gráficos de Pareto padronizados para: (a) constante cinética, (b) eficiência. ....	33
Figura 11 - Comportamento da: (a) constante cinética em função da razão estrutural; (b) eficiência em função da razão estrutural.....	35
Figura 12 - Sementes acomodadas no algodão sobre as placas de Petri para os ensaios.....	36
Figura 13 - Crescimento da semente de <i>Lactuca</i> no controle positivo, água, e após o período de secagem.....	36
Figura 14 - Sementes de <i>Lactuca sativa</i> L. germinadas após 168 horas de ensaio. ....	37
Figura 15 - Gráficos de Pareto padronizado para a raiz.....	39
Figura 16 - Placa de cultura com os poços utilizados para os testes com a <i>Lemna minor</i> . ....	40
Figura 17 - Gráfico de barras para a mortalidade da <i>Lemna minor</i> .....	41
Figura 18 - Gráfico de Pareto padronizado para a mortalidade das <i>Lemnas</i> . ....	42



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Concentração média de antibióticos detectados em meios aquáticos. ....	17
Tabela 2 - Principais sistemas dos POA's.....	19
Tabela 3 - Condições de síntese dos filmes de dióxido de titânio.....	24
Tabela 4 - Descrição da solução Hoangland.....	27
Tabela 5 - Média dos diâmetros de poros dos filmes. ....	29
Tabela 6 - Tamanho de cristalito obtido pela equação de Scherrer. ....	30
Tabela 7 - Constantes cinéticas e eficiência de degradação do cloridrato de ciprofloxacino. ....	32
Tabela 8 - Dados obtidos dos testes de toxicidade com a <i>Lactuca</i> .....	38
Tabela 9 - Ensaio de toxicidade para avaliação do cultivo de <i>Lemna minor</i> . ....	40

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

C+F – Caule mais folha

DST's – Doenças sexualmente transmissíveis

$e^-$  – Elétrons

$e^-_{BC}$  – Elétron na banda de condução

FDA – Food and Drug Administration

$h\nu$  – Fótons

$h^+$  – Lacunas

$h_{BV}^+$  – Lacuna na banda de valência

k – Constante cinética

MaU – Massa da amostra úmida

MaS – Massa da amostra seca

ONU – Organização das Nações Unidas

•OH – Radical hidroxila

*PEO – Plasma electrolytic oxidation*

POA – Processo oxidativo avançado

TiO<sub>2</sub> – Dióxido de titânio

US – Ultrassom

UV – Ultravioleta

UV/Vis – Ultravioleta e visível

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>14</b>
2.1	OBJETIVOS GERAIS .....	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	14
<b>3</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>15</b>
3.1	POLUENTES EMERGENTES .....	15
3.2	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS .....	18
3.3	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA .....	19
3.4	DIÓXIDO DE TITÂNIO .....	20
3.5	SÍNTESE ELETROQUÍMICA DO FILME POROSO .....	22
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>24</b>
4.1	ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS .....	24
4.2	ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE .....	25
4.2.1	<i>Lactuca sativa</i> L.....	26
4.2.2	<i>Lemna minor</i> .....	26
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>28</b>
5.1	ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS .....	30
5.2	ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE .....	35
5.2.1	<i>Lactuca sativa</i> L.....	35
5.2.2	<i>Lemna minor</i> .....	39
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>43</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>45</b>

## 1 INTRODUÇÃO

As águas superficiais formam as principais fontes de abastecimento de água potável de todo planeta, recebendo esse nome por serem aquelas águas que, ao escoarem, formam rios, lagos, dentre outros. Hoje elas constituem somente 0,14% da água presente em todo o planeta. O Brasil apresenta 8% da disponibilidade total de água doce do planeta, onde 70% se encontra na Amazônia, maior rio em extensão e volume do planeta<sup>1,2</sup>. Com o crescimento industrial e populacional, aumenta-se a demanda de água, sendo o seu tratamento muitas vezes não realizado de forma adequada; hoje a atividade antrópica é apontada como uma das principais razões na alteração de qualidade e disponibilidade das águas superficiais<sup>3,4</sup>. Cerca de 400 toneladas de lixo são produzidas por ano em todo o planeta<sup>5,6</sup>.

A mídia relata a todo o momento os problemas ambientais gerados por esses tipos de poluentes, promove e incentiva campanhas de conscientização, assim gerando uma corrida contra o tempo. Nas últimas décadas, várias conferências sobre o meio ambiente ocorreram no mundo, sendo uma das primeiras a Conferência de Estocolmo (Suécia, 1972), onde foram apresentados 26 princípios para preservar e recuperar o meio ambiente<sup>7</sup>. Em 1998, Paris, ocorreu a Conferência Internacional sobre a Água onde foi divulgado um relatório da ONU que alertava sobre a escassez da água que ameaça dois terços da população mundial. Na Rio + 20 (2012), uma das últimas conferências ocorridas com foco ambiental, foi definida a agenda de desenvolvimento sustentável para as próximas décadas, além de renovar o compromisso dos estados com o desenvolvimento sustentável<sup>8</sup>.

Há tempos, somos alertados sobre a escassez da água, porém, mesmo o Brasil tendo 12% da água potável do planeta, o desperdício em algumas cidades chega a 70%, nos colocando em uma posição de extremo descaso<sup>2</sup>. Como consequência, hoje muitos estados do Brasil estão em estado de alerta, pois não há água de consumo básico para a população<sup>9,10</sup>. Cidades com uma densidade demográfica maior já sofrem com a falta de água, como São Paulo e Minas Gerais.

Se a falta de água já não fosse problema suficiente, o esgoto doméstico apresenta inúmeros compostos que não são completamente eliminados pelas estações de tratamento, como os antibióticos. Voltando aos rios, os antibióticos

podem causar a mutação de microrganismos e animais aquáticos. A mutação de bactérias é extremamente preocupante uma vez que pode gerar as chamadas “superbactérias”, resistentes a uma série de fármacos antimicrobianos, podendo ser extremamente danosas à saúde humana.

Como alternativa para a eliminação de fármacos no tratamento de águas, várias metodologias já foram testadas, dentre as quais se destaca a degradação de efluentes por fotólise e fotocátalise<sup>3,11,12</sup>. A fotocátalise refere-se ao aumento da velocidade de uma reação química por absorção de fótons. As propriedades fotocatalíticas de um material estão relacionadas com a capacidade de gerar radicais livres, pela produção de espécies portadoras de carga quando expostos à irradiação, promovendo reações de oxidação. O processo de fotocátalise é um tipo de catálise heterogênea, sendo que um dos fotocatalisadores mais utilizados é o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>).

Quando o fotocatalisador é irradiado com radiação ultravioleta, os fótons absorvidos excitam os elétrons (e<sup>-</sup>) da banda de valência, promovendo-os para a banda de condução, formando as lacunas (h<sup>+</sup>) na banda de valência. Estes portadores de carga formam radicais extremamente reativos, que são capazes de oxidar compostos orgânicos presentes na solução.

A síntese do material poroso de TiO<sub>2</sub> pode ser realizada de diferentes formas, dentre elas, deposição em templates de alumina anódica<sup>13</sup>, métodos hidrotérmicos<sup>14</sup>, anodização<sup>15</sup> (todas elas por via úmida). Nos processos apresentados, vantagens e desvantagens podem ser encontradas, porém a síntese por anodização se destaca devido a sua relação custo/benefício, podendo ser realizada a potencial ou a corrente constante (potenciostática ou galvanostaticamente).

Em relação à síntese eletroquímica, o método conhecido como *PEO* (plasma *electrolytic oxidation*) apresenta um diferencial interessante no óxido neoformado, que é a cristalização do material durante o processo de síntese. Após a formação, estes filmes apresentam grande quantidade da fase cristalina anatase, que é a grande responsável pelas propriedades fotocatalíticas do TiO<sub>2</sub><sup>16</sup>.

Tendo em mente os problemas enfrentados pela falta de tratamento adequado de medicamentos, altamente prejudiciais para o meio ambiente e a saúde humana; e da importância da água para se manter a vida, neste trabalho foi investigado a influência das propriedades estruturais, como a morfologia e

microestrutura na atividade fotocatalítica de filmes de  $\text{TiO}_2$  com respeito à degradação do fármaco ciprofloxacino. A toxicidade do medicamento após a degradação também foi investigada através do crescimento da *Lactuca sativa* L. e da taxa de mortalidade da macrófita *Lemna minor*

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVOS GERAIS

O presente trabalho tem como objetivo central correlacionar os resultados fotoquímicos com as propriedades morfológicas e microestruturais dos filmes de  $\text{TiO}_2$  sintetizados por *PEO*.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos do presente trabalho, tem-se:

- Calcular o tamanho de cristalito de filmes de  $\text{TiO}_2$ ;
- Estudar a cinética dos processos fotocatalíticos do ciprofloxacino usando filmes de  $\text{TiO}_2$  como catalisador;
- Avaliar a fotoatividade dos filmes sintetizados por *PEO*;
- Realizar estudo comparativo entre os diferentes tipos de filmes;
- Verificar a viabilidade do tratamento fotoquímico através de testes de toxicidade utilizando dois microssistemas.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 POLUENTES EMERGENTES

Nas últimas décadas, o termo “sustentável” vem sendo muito utilizado como forma de alertar sobre os inúmeros impactos ambientais causados pela ação humana. Sendo assim, muitos projetos de incentivo à conscientização ambiental vêm sendo realizados. Muitas conferências, como citadas anteriormente, foram realizadas visando possíveis ações que pudessem ajudar o planeta e a sua possível descontaminação ou desaceleração do processo de contaminação. Muitos foram levados por modismo, outros tiveram uma real conscientização ambiental, enquanto outros ficaram indiferentes sobre a situação.

A água é a fonte da vida, sendo importante para o nosso planeta, pois dela depende o crescimento e a sobrevivência da biota e do homem<sup>17</sup>. A maior das preocupações, no quesito poluição, é a das águas uma vez que cobrem quase 70% da superfície terrestre<sup>18</sup>.

O desenvolvimento tecnológico nos proporcionou inúmeros benefícios, como por exemplo o aumento da expectativa de vida através do desenvolvimento de novos medicamentos, porém houve consequências pela falta de planejamento com os seus dejetos. A legislação brasileira, ao contrário de países de primeiro mundo, exige apenas o tratamento secundário de seus efluentes, sendo obrigatórios o tratamento preliminar, que envolve mecanismos físicos, o primário, que remove a matéria orgânica em suspensão, como o lodo primário bruto, e os sólidos flutuantes, como óleos e graxas, e o tratamento secundário, que envolve a retirada da matéria orgânica dissolvida, suspensa, sólidos não sedimentáveis e patogênicos<sup>19</sup> por meio de mecanismos biológicos. Na indústria farmacêutica, é realizado somente o tratamento físico-químico, que consiste na remoção de sólidos em suspensão e materiais coloidais por processos físicos, químicos ou combinados, e biológico, que consiste em degradar a matéria orgânica através de microrganismos aeróbios e anaeróbios. Esses tratamentos não são suficientes para degradar efluentes com



origem farmacêutica, pois não conseguem degradar a gama de compostos presente, voltando, dessa forma, ao corpo hídrico inalterados<sup>20</sup>.

Outra forma de incorporação de fármacos no corpo hídrico é através do esgoto doméstico, oriundo da excreção metabólica humana, pois, assim como os tratamentos realizados pela indústria farmacêutica, as estações de tratamento não apresentam etapas que degradem esses compostos<sup>21</sup>.

Sendo assim, os fármacos se tornaram uma preocupação mundial e estão entre os contaminantes emergentes, que são definidos por apresentarem algum risco à saúde humana e à biota, e, mesmo que encontrados em baixas concentrações, da ordem de micro ou nanogramas, podem se acumular no solo e na água, gerando efeitos adversos ao meio ambiente uma vez que são substâncias biologicamente ativas<sup>21,22</sup>.

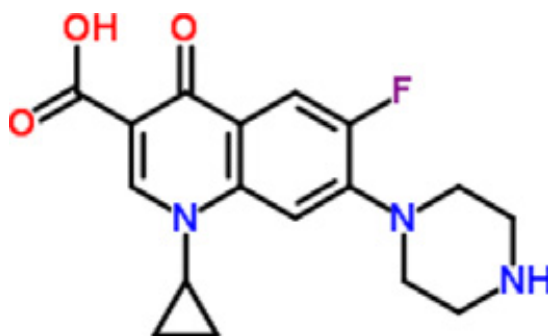
Dentre os fármacos, grande atenção deve ser dada aos antibióticos uma vez que já há registro da resistência de bactérias devido ao seu uso indiscriminado uma vez que pequenas concentrações já são suficientes para alterar a biodiversidade e o equilíbrio dos ecossistemas aquáticos, como comunidades bacterianas, comprometendo a qualidade dos recursos hídricos<sup>21,23</sup>.

Na Tabela 1 a seguir são listados alguns antibióticos com as suas respectivas concentrações e origens.

**Tabela 1 - Concentração média de antibióticos detectados em meios aquáticos.**  
**Fonte - Adaptado de MELO et al<sup>24</sup>.**

Fármaco	Concentração média ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Matriz	Referência
Amoxicilina	0,013	Esgoto bruto/Itália	Castiglioni <i>et al.</i> (2006)
	0,26	Esgoto bruto/Itália	Castiglioni <i>et al.</i> (2006)
	0,097	Efluente de ETE/Itália	Castiglioni <i>et al.</i> (2006)
	0,06	Efluente de ETE/França	Andreozzi <i>et al.</i> (2003b)
	0,07	Efluente de ETE/Grécia	Andreozzi <i>et al.</i> (2003b)
	0,03	Efluente de ETE/Suécia	Andreozzi <i>et al.</i> (2003b)
	0,37	Efluente de ETE/Suíça	Golet <i>et al.</i> (2001)
Ciprofloxacina	0,02	Aguá superficial/EUA	Kolpin <i>et al.</i> (2002)
	0,08	Efluente de ETE/França	Andreozzi <i>et al.</i> (2003b)
	0,09	Efluente de ETE/Grécia	Andreozzi <i>et al.</i> (2003b)
	0,01	Efluente de ETE/Itália	Andreozzi <i>et al.</i> (2003b)
	0,02	Efluente de ETE/Suécia	Andreozzi <i>et al.</i> (2003b)
	0,049	Efluente de ETE/Canadá	Gagné <i>et al.</i> (2006)
	0,58	Esgoto bruto/Espanha	Cabala <i>et al.</i> (2004)
	0,25	Efluente de ETE/Espanha	Cabala <i>et al.</i> (2004)
Sulfametoxazol	0,4	Efluente de ETE/Alemanha	Hirsch <i>et al.</i> (1999)
	0,05	Aguá superficial/EUA	Stackelberg <i>et al.</i> (2004)
	0,01	Aguá superficial/Itália	Calamari <i>et al.</i> (2003)
Tetraciclina	0,11	Aguá superficial/EUA	Kolpin <i>et al.</i> (2002)
	0,08	Esgoto bruto/Suécia	Bendz <i>et al.</i> (2005)
	0,04	Efluente de ETE/Suécia	Bendz <i>et al.</i> (2005)
	0,03	Efluente de ETE/França	Andreozzi <i>et al.</i> (2003b)
	0,08	Efluente de ETE/Grécia	Andreozzi <i>et al.</i> (2003b)
	0,065	Efluente de ETE/Canadá	Gagné <i>et al.</i> (2006)
	0,15	Aguá superficial/EUA	Kolpin <i>et al.</i> (2002)
Trimetoprim	0,32	Efluente de ETE/Alemanha	Hirsch <i>et al.</i> (1999)

Dentre os antibióticos apresentados na Tabela 1, o ciprofloxacino (Figura 1) é de extrema importância visto que se trata de um antibiótico de amplo espectro, muito utilizado para uso tanto em humanos quanto em animais. Sendo assim, nesse trabalho, foi investigada a degradação do cloridrato de ciprofloxacino, que é a forma solúvel do medicamento vendido comercialmente.



**Figura 1 - Fórmula estrutural do ciprofloxacino**  
**Fonte - ZAVALA, REYNOSO-CUEVAS<sup>25</sup>.**

O ciprofloxacino (*1-cyclopropyl-6-fluoro-4-oxo-7-(piperazin-1-yl)-quinoline-3-carboxylic acid*) é um antibiótico sintético, classificado quimicamente como uma quinolona de terceira geração (fluorquinolona), sendo que cada geração apresenta maior ação antimicrobiana, maior capacidade bactericida e maior diversidade de propriedades farmacológicas; apresentando valores de  $pK_a$  de 6,2 e 8,8<sup>20,21,25</sup>. Utilizada para fins veterinários, no combate a ataques terroristas, pois é a única droga aprovada pela FDA para o tratamento após a exposição ao antraz, indicado como fármaco de primeira linha na quimioterapia da tuberculose, no tratamento de infecções urinárias e DST's; por isso, é um dos fármacos mais prescritos no Brasil mundo, sendo fabricado em larga escala como medicamento genérico<sup>21,26</sup>.

A grande quantidade prescrita do medicamento torna necessária uma metodologia a ser aplicada para a sua eliminação dos efluentes industriais e do esgoto doméstico. Devido à simplicidade, os processos oxidativos avançados vêm se tornando uma alternativa viável para a eliminação desta classe de contaminantes, sendo um dos processos tecnológicos mais utilizados no tratamento terciário de efluentes.

### 3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os Processos Oxidativos Avançados, também chamado de POA's, consistem na formação de espécies radiculares, dentre as mais comuns e potencialmente ativas o radical hidroxila ( $\bullet OH$ ), que é altamente reativo ( $E^0 = 2,8 V$ ), fazendo com que seja um processo pouco seletivo uma vez que o radical reage com uma vasta gama de compostos<sup>12</sup>. Pode-se classificar os POA's em homogêneos ou heterogêneos, dependendo do número de fases presentes na reação fotoquímica<sup>12</sup>. Na Tabela 2, pode-se verificar as principais classificações dos POA's. No presente trabalho, a degradação do fármaco será realizada usando-se a metodologia de fotocatalise heterogênea.

**Tabela 2 - Principais sistemas dos POA's.**  
**Fonte – Adaptado de NOGUEIRA, JARDIM<sup>12</sup>.**

	Com irradiação	Sem irradiação
Sistemas Homogêneos	O <sub>3</sub> /UV	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup>
	Feixe de elétrons	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> (Fenton)
	US	-
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /US	-
	UV/US	-
Sistemas Heterogêneos	TiO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /UV	Eletron-Fenton
	TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	-

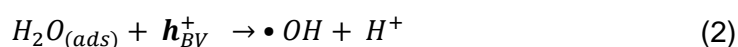
### 3.3 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Nos processos de degradação fotocatalítica, utiliza-se um material semicondutor para a decomposição do composto contaminante. Um dos semicondutores mais utilizados como material fotocatalisador é o TiO<sub>2</sub>.

Como o TiO<sub>2</sub> é um material semicondutor, que apresenta uma grande densidade eletrônica na banda de valência, a irradiação do material com energia equivalente ao seu *bandgap* promove a excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron/lacuna. O processo é descrito pela Equação 1 abaixo:



As espécies geradas podem migrar para a superfície do material, e as lacunas reagem com as hidroxilas ou com as moléculas de água adsorvidas na interface produzindo radicais hidroxilas ( $\bullet OH$ ), responsáveis pela oxidação de compostos orgânicos. As equações (2 e 3) abaixo descrevem tais processos.



Já os elétrons migram para superfície e atuam como sítios redutores, reduzindo cátions metálicos ou a própria água.

Para a formação dessas espécies, o material, no caso o  $\text{TiO}_2$ , deve ser irradiado por uma energia de mesmo valor que seu *bandgap*, entre 3,0 e 3,2 eV. A Figura 2 apresenta um esquema de como os pares elétron/lacuna são gerados em partículas de  $\text{TiO}_2$ . A eficiência de formação de portadores pode ser reduzida pelo processo de recombinação. Nesse processo, os elétrons ( $e^-$ ) e as lacunas ( $h^+$ ) sofrem recombinação numa escala de nano segundos, diminuindo a quantidade de radicais hidroxila formados.

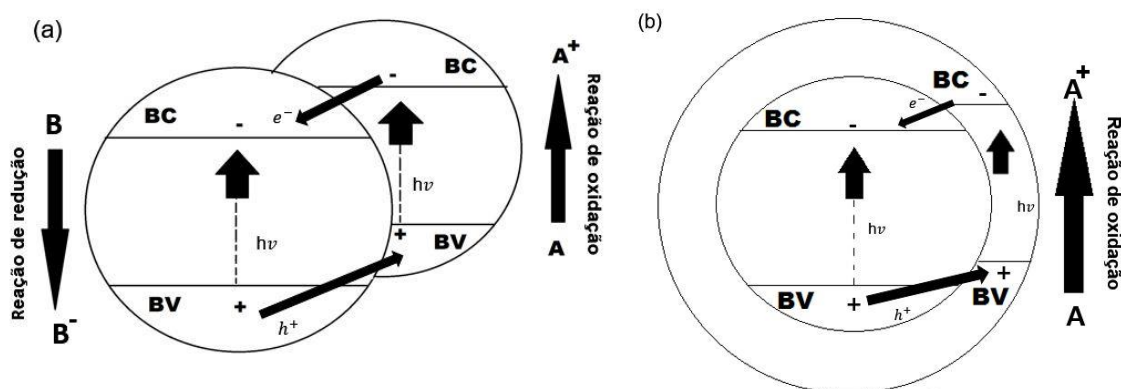


Figura 2 - (a) Transferência de elétron e lacuna em um semicondutor acoplado. (b) Transferência de elétron e lacuna em um semicondutor recoberto.

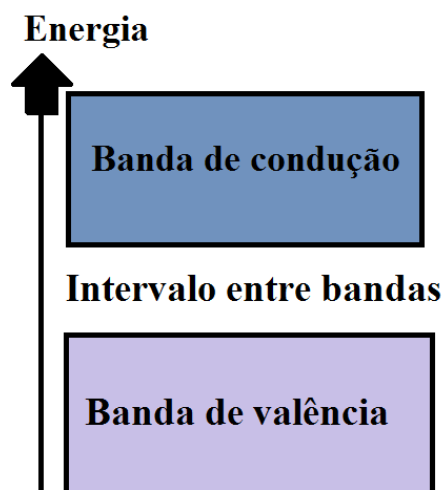
Fonte - Adaptado de SANTOS<sup>35</sup>.

A fotocatalise heterogênea surge como uma alternativa limpa para a descontaminação de águas residuais, além disso, como o óxido tem alta adesão ao substrato metálico, o material catalisador pode ser reutilizado inúmeras vezes após o tratamento.

### 3.4 DIÓXIDO DE TITÂNIO

O  $\text{TiO}_2$  é um material semicondutor. Os semicondutores apresentam banda de condução vazia ou incompleta e banda de valência completa. Entre as bandas, existe uma faixa de energias onde não existem orbitais; a diferença de energia entre as bandas recebe o nome de *bandgap*<sup>27</sup>. A *bandgap* nos semicondutores é menor do que nos isolantes e, nesse caso, quando excitados, os elétrons passam da banda

de valência para a banda de condução, diminuindo a resistividade elétrica do material. A Figura 3 ilustra um semicondutor.



**Figura 3 – Representação de um semicondutor.**  
Fonte - Adaptado de ATKINS, JONES<sup>28</sup>.

Existem dois tipos de semicondutores: os intrínsecos, que são os materiais onde existe a equivalência no número de portadores (elétrons e lacunas) e os extrínsecos, que são os materiais que apresentam excesso de um dos portadores, podendo ser do tipo p (excesso de lacunas) ou do tipo n (excesso de elétrons).

O  $\text{TiO}_2$  é um semicondutor extrínseco do tipo n, ou seja, apresenta excesso de portadores eletrônicos. Este material vem sendo muito estudado especialmente por suas propriedades únicas que permitem aplicações na fotocatalise<sup>29</sup>, biomedicina<sup>30</sup>, cerâmicas<sup>31</sup>, entre outras. O óxido do metal é obtido por diversas metodologias, dentre as quais se destaca a técnica eletroquímica devido ao baixo custo de síntese, além da auto-organização do material obtido<sup>32</sup>.

O  $\text{TiO}_2$  apresenta três formas cristalinas distintas: rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal) e brookita (ortorrômbico), como pode-se verificar na Figura 4. A forma rutilo apresenta maior absorção de luz que a anatase em uma faixa mais ampla do espectro magnético, porém a anatase apresenta melhores resultados em aplicações eletrocatalíticas que as demais, mas a excelente condição fotocatalítica é obtida pela mistura das duas formas<sup>33</sup>.

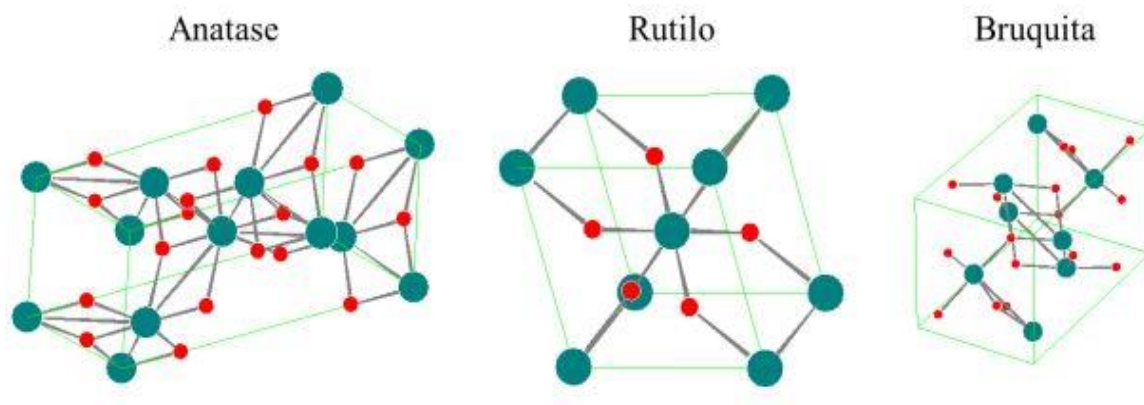


Figura 4 - As diferentes formas cristalinas apresentadas pelo dióxido de titânio.  
Fonte – MONTOYA<sup>34</sup>.

### 3.5 SÍNTESE ELETROQUÍMICA DO FILME POROSO

A obtenção de um material com morfologia macroporosa, tendo diâmetro de 50 a 1000 nm<sup>36</sup>, pode ser realizada por diversas formas, porém o método que apresenta mais vantagens (custo/benefício) é o eletroquímico por apresentar maior facilidade de obtenção, baixo custo, além de já produzir um material imobilizado pronto para o processo fotocatalítico. O método eletroquímico consiste em uma anodização (oxidação do metal ao seu óxido) por dois métodos distintos: anodização potencioestática, realizada a potencial constante e anodização galvanostática, realizada a corrente constante, além de métodos pulsados.

Na técnica galvanostática, os filmes formados não apresentam estruturas organizadas e, no início da anodização, é observado um aumento de potencial que está ligado ao aumento da espessura do óxido formado. Quando o eletrólito é inerte ao óxido, observa-se que o potencial aumenta linearmente até o início da ruptura do filme; a partir desse momento, há três processos que ocorrem simultaneamente: ruptura, crescimento e dissolução do óxido. Isso é observado pelas oscilações do potencial em torno de um valor médio<sup>37</sup>.

O método galvanostático em meios onde a taxa de dissolução do óxido é baixa consiste em um processo de oxidação do metal onde há a formação de faíscas ou descargas elétricas, também chamadas de *sparks*. Esta metodologia de síntese também é conhecida como *plasma electrolytic oxidation (PEO)*. O processo

de anodização pode ser equacionado pela Lei de Faraday tendo uma relação tensão/corrente descrito pela Lei de Ohm, porém, quando atinge um valor crítico de tensão, não segue mais esses parâmetros equacionais, tendo um comportamento característico. Quando a tensão crítica é atingida, ocorrem as rupturas, originando a emissão de *sparks*, que são microdescargas provenientes da ruptura local do filme. Durante a ruptura, há a liberação da energia química na forma de calor; as temperaturas alcançadas são extremamente elevadas, fazendo com que os filmes cristalizem durante o processo de síntese<sup>38</sup>. O aquecimento do eletrólito provoca a formação de uma camada de vapor que sofre ionização, assim ocorrendo as microdescargas<sup>37</sup>.

A principal vantagem deste método, principalmente quando o objetivo é uma aplicação industrial, é que o filme neoformado já apresenta propriedades cristalinas, eliminando a etapa de *annealing* (tratamento térmico), que é essencial em outras metodologias de síntese eletroquímicas. Sendo assim, duas vantagens emergem da síntese por *PEO*: a presença da fase cristalina anatase, e o fato do óxido estar imobilizado sobre o substrato, apresentando elevada adesão a este<sup>16</sup>, tornando possível a reutilização do filme para inúmeros ensaios fotocatalíticos.



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os filmes utilizados para esse estudo foram preparados variando-se três parâmetros de síntese: temperatura, densidade de corrente e concentração de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), conforme mostrado na Tabela 3. Para a síntese dos filmes foi utilizado uma célula eletroquímica convencional de dois eletrodos. Como eletrodo de trabalho foi utilizado uma placa de titânio (Alfa Aesar, 99,95% e de espessura 0,25 mm) e, como contra-eletrodo, um par de eletrodos de platina colocados paralelamente ao eletrodo de trabalho. Foi utilizado uma fonte de corrente, e um termostato (Nova Ética - 512/3D) para a manutenção da temperatura da célula eletrolítica.

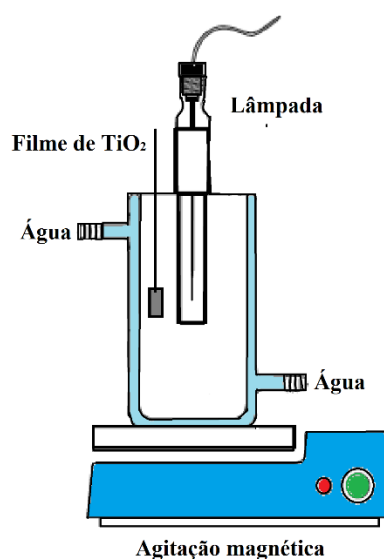
**Tabela 3 - Condições de síntese dos filmes de dióxido de titânio.**  
Fonte – Autor.

Nome do filme	j ( mA cm <sup>-2</sup> )	Temperatura (°C)	Concentração (mol L <sup>-1</sup> )
<b>F1010005</b>	10	10	0,05
<b>F2010005</b>	20	10	0,05
<b>F1020005</b>	10	20	0,05
<b>F2020005</b>	20	20	0,05
<b>F101005</b>	10	10	0,5
<b>F201005</b>	20	10	0,5
<b>F102005</b>	10	20	0,5
<b>F202005</b>	20	20	0,5

### 4.1 ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS

A fotoatividade dos filmes de  $TiO_2$  foi avaliada através de ensaios fotocatalíticos onde foi utilizado reator encamisado contendo 190 mL de solução de cloridrato de ciprofloxacino a 25 mg L<sup>-1</sup> e 10 µL de  $H_2SO_4$ , visto que em um teste preliminar o filme acabava inibindo a fotocatalise. A temperatura foi mantida constante através da manutenção de uma vazão de água corrente. Como fonte de

luz, utilizou-se uma lâmpada ultravioleta (ATMAN – 5W), e a agitação da solução foi mantida constante empregando-se um agitador magnético. Na Figura 5, é possível verificar a representação esquemática do sistema utilizado para os ensaios fotocatalíticos. Anteriormente ao "ponto zero", a solução de fármaco foi mantida em contato com o catalisador por 30 minutos na ausência de luz, para avaliação da adsorção. A degradação do fármaco foi investigada considerando-se 180 minutos de reação. Alíquotas de 2 mL foram retiradas em intervalos de 30 minutos. Todas as alíquotas foram analisadas pela técnica de espectroscopia de UV/Vis (THERMO FISHER CIENTIFIC – EVOLUTION 60S), e os ensaios realizados em duplicatas. As constantes cinéticas foram calculadas a partir da eficiência de degradação de cada filme.



**Figura 5 - Representação esquemática do reator fotoquímico.**  
**Fonte: Adaptado de TIBURTIUS<sup>39</sup>.**

## 4.2 ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE

Ao realizar a degradação fotocatalítica de fármacos, pode haver a formação de subprodutos de degradação, substâncias tóxicas, devido à quebra das ligações químicas; sendo assim, se faz necessário a realização de testes de ecotoxicidade, a fim de se complementar e validar o resultado final do processo.

Nesse trabalho, foram realizados testes de ecotoxicidade através da exposição do efluente gerado a dois organismos bioindicadores distintos: a semente de alface do tipo *Lactuca sativa* L. e a macrófita *Lemna minor*, com o intuito de analisar os efeitos fitotóxicos do medicamento sobre o ambiente<sup>40</sup>. Os procedimentos experimentais para esses testes serão descritos a seguir.

#### 4.2.1 *Lactuca sativa* L.

Para os testes com as sementes de alface, foram utilizadas 10 sementes para cada ensaio. As sementes foram acomodadas em algodão sobre uma placa de Petri e, sobre cada semente, foram adicionados 2 mL do fármaco tratado com o pH corrigido para 6 devido a acidificação realizada nos ensaios fotocatalíticos. As placas foram colocadas em recipientes fechados, mantendo-se a umidade com o auxílio de um béquer com água. Os ensaios foram realizados em uma caixa com a temperatura mantida a 22 °C com foto períodos de 16 horas, após os quais as sementes eram mantidas por 8 horas no escuro com o intuito de simular as condições naturais do período do dia e da noite. Como controle positivo, utilizaram-se 2 mL de água para cada semente e, como controle negativo, utilizaram-se 2 mL de solução de cloridrato de ciprofloxacino a 25 mg L<sup>-1</sup> para a germinação das sementes. Após 168 horas, foram realizadas as medidas de raiz e do caule mais a folha (C+F) com o auxílio de um paquímetro. A massa úmida (MaU) foi quantificada e, após 16 horas em estufa, a 35 °C, quantificou-se a massa seca (MaS). Os ensaios foram realizados em duplicatas verdadeiras, utilizando as duplicatas das fotocatalises, utilizando-se as duplicatas dos ensaios fotocatalíticos.

#### 4.2.2 *Lemna minor*

Para os testes com a macrófita, foram colocados 4 indivíduos em cada poço da placa de cultura, e contado a quantidade de froudes presente em cada poço, que foram previamente esterilizadas utilizando-se luz UV por 30 minutos. Em cada poço, foi adicionado 1 mL da solução de Hoangland, de composição descrita na Tabela 4, e 10 mL do fármaco tratado com o pH corrigido para 6. Os poços foram colocados em recipientes cobertos com papel filme e perfurados, permitindo assim as trocas gasosas e mantidos em uma caixa fechada com temperatura de 22 °C. Após 120

horas, foi avaliada a taxa de mortalidade. Os ensaios foram realizados em duplicatas, utilizando-se a duplicata obtida na fotocatalise.

**Tabela 4 - Descrição da solução Hoangland  
Fonte – Adaptado de PRADO<sup>41</sup>.**

<b>Solução</b>	<b>Quantidade (mL/5000 mL)</b>
<b>KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></b>	0,5
<b>KNO<sub>3</sub></b>	2,5
<b>Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 5H<sub>2</sub>O</b>	2,5
<b>MgSO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O</b>	1,0
<b>Micronutrientes completos</b>	0,5
<b>Fe EDTA</b>	0,5

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em um estudo anterior<sup>37</sup>, foi possível caracterizar os filmes de TiO<sub>2</sub> e foi verificado que a concentração de ácido presente no meio eletrolítico é o fator que exerce maior influência na morfologia do filme, como é possível verificar na Figura 6, onde são apresentadas as micrografias das amostras utilizadas nesse trabalho.

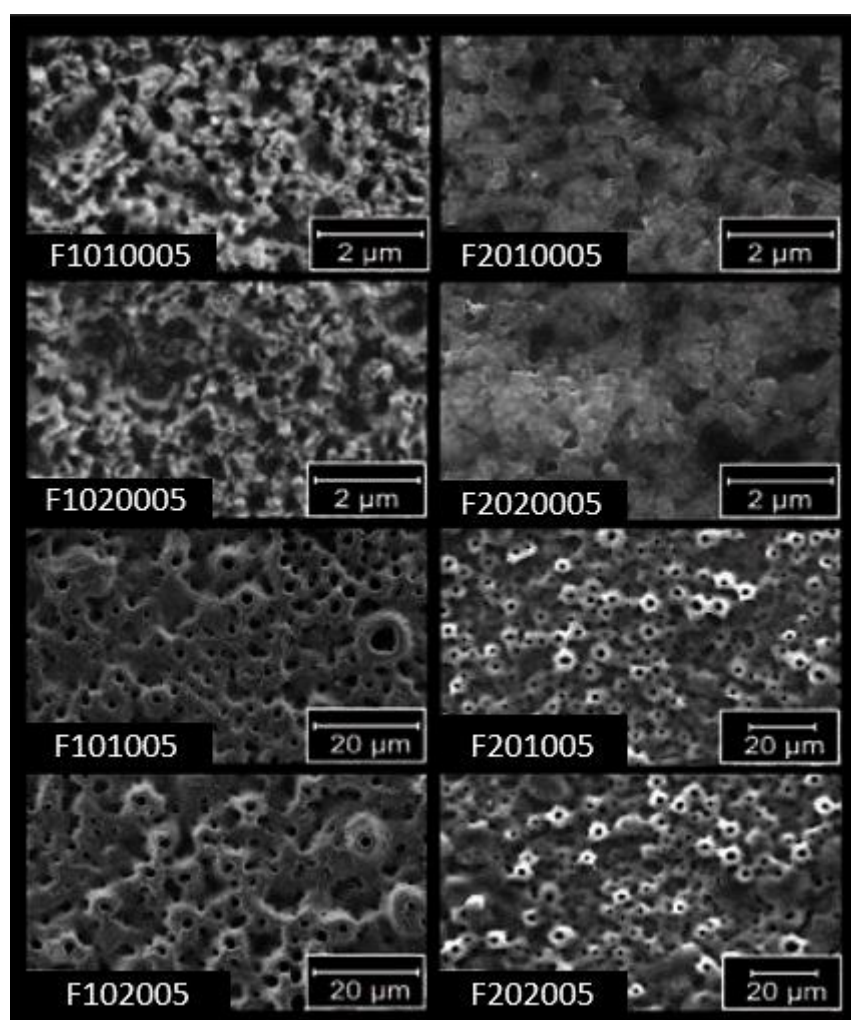


Figura 6 - Micrografias mostrando a morfologia dos filmes sintetizados.  
Fonte – Adaptado de SIKORA<sup>37</sup>.

Através das micrografias apresentadas anteriormente, foi possível quantificar os diâmetros de poros de cada filme e obter a média de duas regiões distintas, conforme mostrado na Tabela 5.

Tabela 5 - Média dos diâmetros de poros dos filmes.  
Fonte – Adaptado de SIKORA<sup>37</sup>.

AMOSTRA	Diâmetro de poro ( $\mu\text{m}$ )
F1010005	0,220
F2010005	0,264
F1020005	0,200
F2020005	0,268
F101005	0,807
F201005	0,969
F102005	1,668
F202005	1,028

O estudo também apresenta os difratogramas das amostras (Figura 7). O pico assinalado por A indica a fase cristalina anatase; os demais são referentes ao substrato metálico de titânio. Através da análise dos difratogramas, é possível verificar que as amostras sintetizadas em maiores concentrações de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  apresentam maior quantidade de fase anatase.

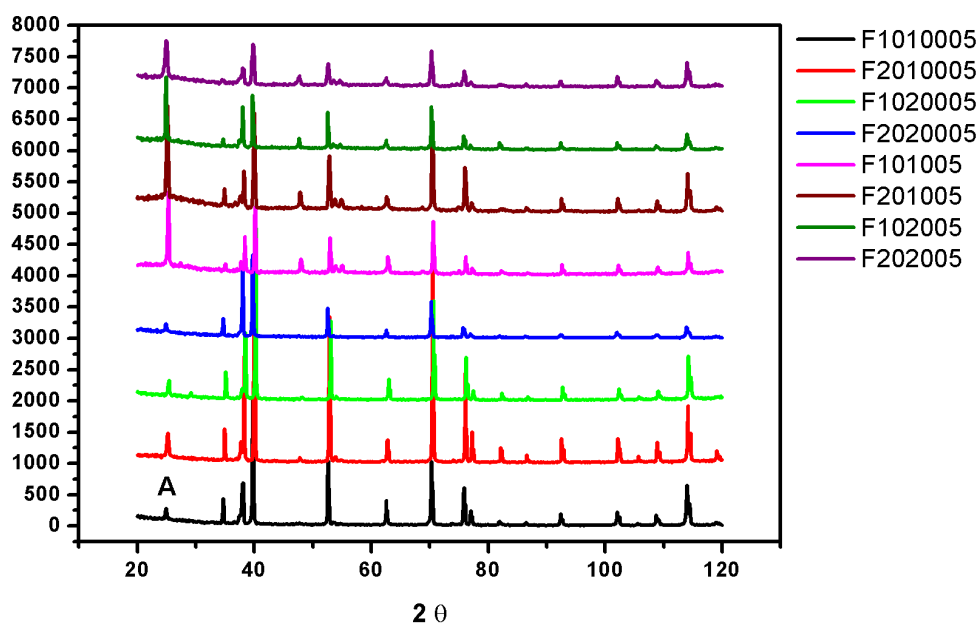


Figura 7 - Difratogramas das amostras sintetizadas (A – Anatase).  
Fonte – Adaptado de SIKORA<sup>37</sup>.

Para o presente estudo, foi calculado o tamanho de cristalito de cada filme pela equação de Scherrer (3), com o objetivo de correlacioná-los com as respostas fotocatalíticas de cada filme.

$$D_M = \frac{0,9 \times 0,154056 \text{ nm}}{\omega \times \cos(\theta)} \quad (3)$$

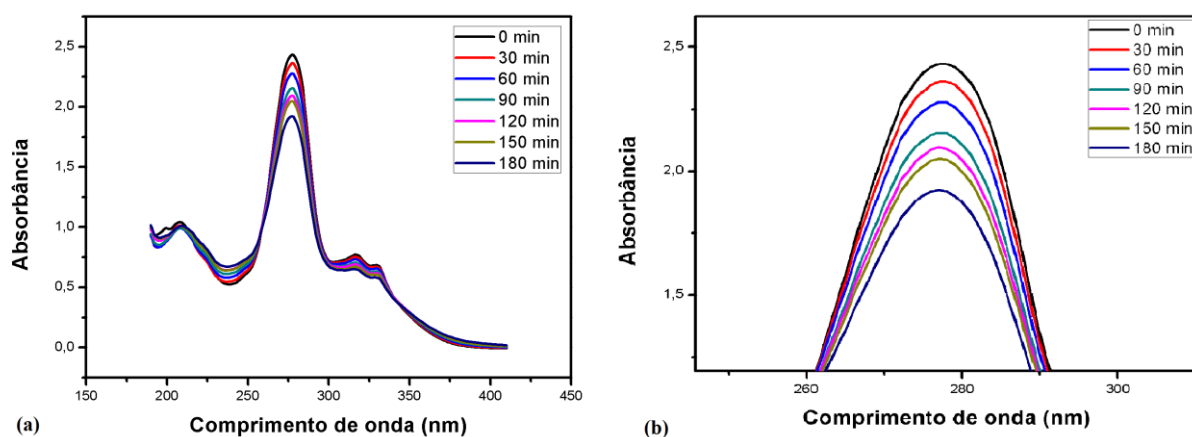
Onde  $\omega$  é a largura à meia altura do pico de difração principal (110) para anatase e  $\theta$  é o ângulo de difração. Como resposta, foram obtidos os tamanhos de cristalito de cada filme, que são apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6 - Tamanho de cristalito obtido pela equação de Scherrer.  
Fonte – Autor.**

<b>Amostra</b>	<b>Tamanho de cristalito (nm)</b>
<b>F1010005</b>	19,75
<b>F2010005</b>	25,65
<b>F1020005</b>	25,58
<b>F2020005</b>	29,87
<b>F101005</b>	32,39
<b>F201005</b>	26,11
<b>F102005</b>	48,40
<b>F202005</b>	17,11

## 5.1 ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS

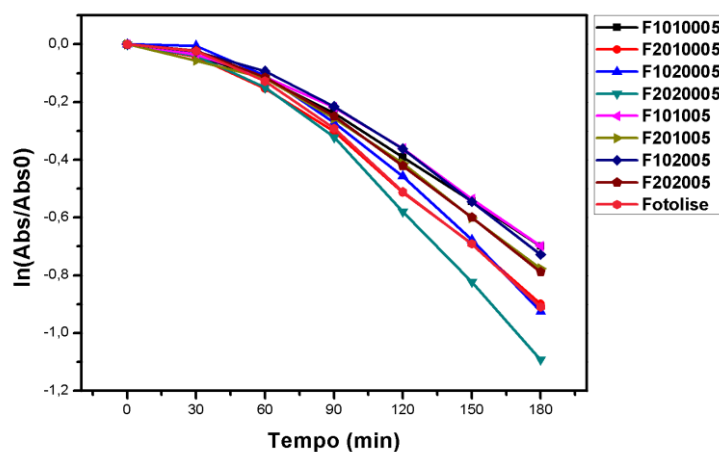
Para avaliação da fotoatividade dos filmes de  $\text{TiO}_2$ , foram realizados ensaios fotoquímicos utilizando-se o medicamento cloridrato de ciprofloxacino, sendo que a degradação do mesmo pôde ser verificada pelo decaimento da absorbância em função do tempo de fotocatalise. A Figura 8 mostra os gráficos de absorbância em função do comprimento de onda, onde é possível verificar a absorção de radiação pelo medicamento, que tem absorbância máxima em  $\lambda=277 \text{ nm}$ .



**Figura 8 – (a) Espectros de absorvância do cloridrato de ciprofloxacino; (b) Ampliação na banda de absorvância máxima, localizada em  $\lambda=277$  nm.**

**Fonte – Autor.**

Estudos evidenciam que as degradações fotocatalíticas de compostos orgânicos, assim como reações de fotocatalise heterogêneas, geralmente respeitam uma cinética de primeira ordem<sup>12</sup>; O decaimento da absorvância máxima do fármaco em função do tempo de degradação, considerando a lei de velocidade integrada de reação são apresentadas na Figura 9.



**Figura 9 - Fotodegradação do cloridrato de ciprofloxacino.**

**Fonte – Autor.**

As constantes cinéticas neste trabalho foram calculadas segundo a Equação 5 abaixo.



$$\ln\left(\frac{Abs}{Abs_0}\right) = -kt \quad (5)$$

Onde *Abs* é a absorvância do fármaco em um determinado tempo e *Abs<sub>0</sub>* é a sua absorvância inicial. Já as eficiências de cada ensaio puderam ser calculadas segundo a Equação 6.

$$Eficiência (\%) = \frac{Abs_0 - Abs_f}{Abs_0} * 100 \quad (6)$$

Onde *Abs<sub>0</sub>* é a absorvância inicial do medicamento e *Abs<sub>f</sub>* é a absorvância final após 180 minutos de ensaio fotocatalítico. Os resultados obtidos pelas Equações 5 e 6 são apresentados na Tabela 7, onde são verificados todos os dados das médias das duplicatas das constantes cinéticas de reação e das eficiências obtida para de cada filme.

**Tabela 7 - Constantes cinéticas e eficiência de degradação do cloridrato de ciprofloxacino.**  
Fonte – Autor.

<b>Amostra</b>	<b>k (min<sup>-1</sup>)</b>	<b>Eficiência (%)</b>
<b>Fotólise</b>	0,00471	56,853
<b>F1010005</b>	0,00440	53,776
<b>F2010005</b>	0,00455	54,633
<b>F1020005</b>	0,00525	59,998
<b>F2020005</b>	0,00620	65,798
<b>F101005</b>	0,00432	52,887
<b>F201005</b>	0,00444	53,900
<b>F102005</b>	0,00444	54,395
<b>F202005</b>	0,00444	54,915

Conforme observado na Tabela 7, a amostra F2020005 foi a que apresentou a maior constante de velocidade, enquanto a amostra F101005 foi a que apresentou a menor. Para investigar os resultados obtidos pelos testes fotocatalíticos, inicialmente foi realizado um estudo sobre as variáveis de síntese a fim de se verificar a sua influência sobre os resultados obtidos.

A fotólise se destacou entre alguns filmes, uma vez que apresentou constantes cinética e eficiências maiores quando comparado com o F1010005 e F2010005, por exemplo. Esse resultado se deve provavelmente porque alguns filmes inibem as reações de oxidação, diminuindo a eficiência do processo.

O estudo foi realizado através da análise estatística do planejamento fatorial  $2^3$ , referente ao estudo realizado anteriormente<sup>37</sup>, de onde se extraem os gráficos de Pareto. Nestes gráficos, é possível identificar a influência das variáveis de síntese do filme: densidade de corrente, temperatura e concentração de  $H_3PO_4$  sobre as diferentes respostas analisadas: constante cinética e eficiência. Observou-se que para ambos os parâmetros analisados (constante cinética e eficiência), a temperatura de síntese dos filmes é o parâmetro que possui maior influência na fotoatividade dos materiais, mostrando que, quanto maior a temperatura de síntese, maior será a atividade fotocatalítica, conforme mostrado na Figura 10.

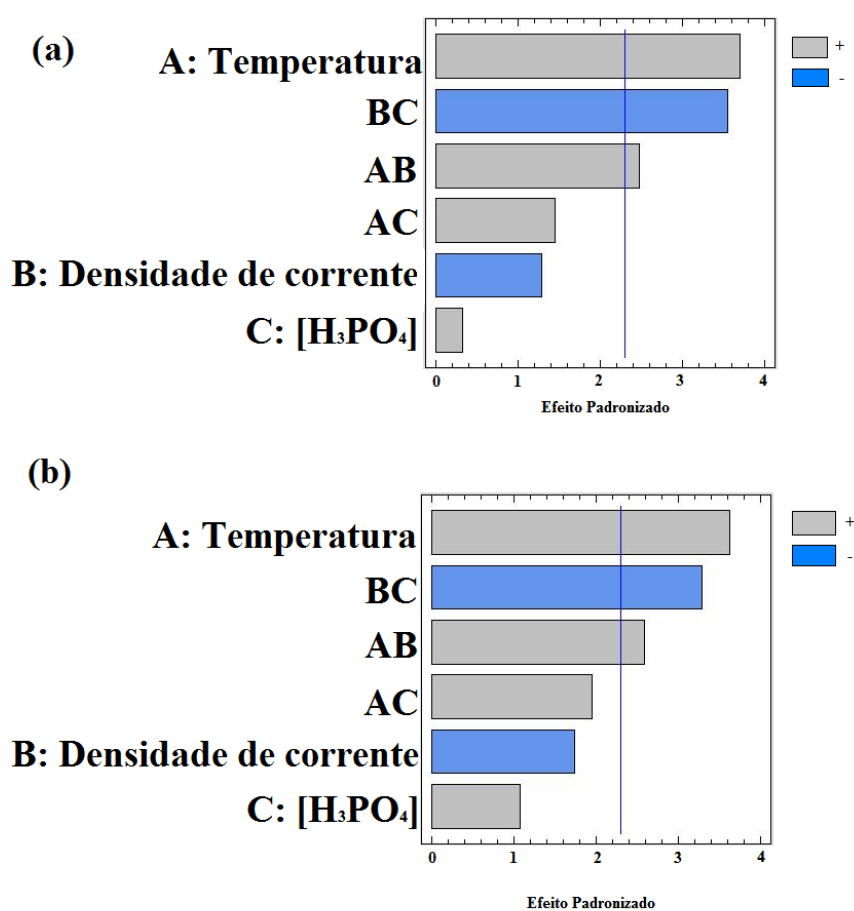


Figura 10 - Gráficos de Pareto padronizados para: (a) constante cinética, (b) eficiência.  
Fonte – Autor.

É possível observar a influência combinada da densidade de corrente e concentração de ácido e do efeito combinado entre a temperatura e densidade de corrente, porém a temperatura de síntese é a variável que mais exerce influência sobre a resposta fotocatalítica.

Analisando-se as características estruturais dos filmes, verificou-se que os filmes sintetizados em menores concentrações de ácido apresentam um diâmetro de poro pequeno, quando comparado com aqueles sintetizados em maiores concentrações, garantindo assim uma maior superfície de contato, porém somente esse parâmetro não é suficiente para justificar os resultados obtidos uma vez que nem todos os filmes sintetizados em concentrações menores apresentaram constante de velocidade elevada.

Pela Tabela 6, é possível verificar o tamanho de cristalito das amostras, porém somente esse parâmetro não fornece informação suficiente sobre os resultados obtidos, sendo observado um efeito misto de ambos os parâmetros estruturais analisados, diâmetro de poro e o tamanho de cristalito. Sendo assim, buscou-se uma relação entre os dois parâmetros, que foi chamada de “Razão estrutural”, que é uma relação entre o tamanho de cristalito e diâmetro de poro, descrita pela Equação 7 abaixo.

$$\text{Razão estrutural} = \frac{\text{diâmetro de poro}}{\text{tamanho de cristalito}} \quad (7)$$

Com os dados obtidos pela razão entre o diâmetro de poro e tamanho de cristalito, pôde-se verificar uma relação entre parâmetros morfológicos e microestruturais verificando-se o comportamento da constante cinética em função da razão estrutural, Figura 11 (a), e da eficiência de degradação do cloridrato de ciprofloxacino em função da Razão Estrutural, Figura 11 (b). Em ambos os gráficos, é possível verificar um comportamento muito semelhante, onde há um decaimento até um ponto mínimo, seguido de um patamar. Os filmes com maiores valores de constantes cinéticas e de eficiências apresentaram razões estruturais menores, o que indica que filmes de menores diâmetros de poro (elevada área superficial) e elevados valores de tamanho de cristalito (menor densidade de região de recombinação de pares  $e^-/h^+$ )<sup>42</sup> apresentam maior fotatividade.

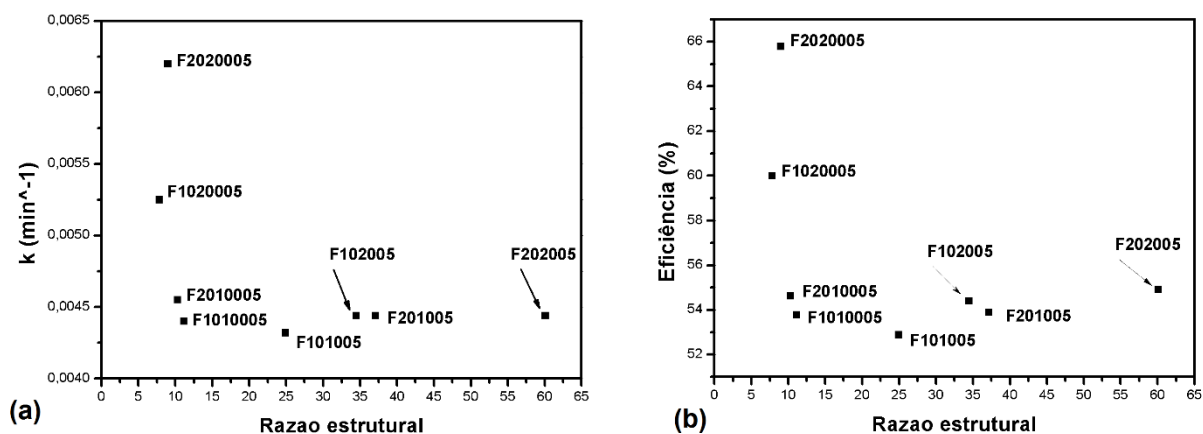


Figura 11 - Comportamento da: (a) constante cinética em função da razão estrutural; (b) eficiência em função da razão estrutural.

Fonte – Autor.

Através destes gráficos, o "ponto mínimo" foi registrado em uma "razão estrutural" de 25 referente à amostra F101005, que apresentou a menor constante cinética, e, após esse ponto, tem-se um aumento não expressivo nas constantes, caracterizando um patamar. Os gráficos revelam que o comportamento fotocatalítico dos filmes tem uma relação com a razão estrutural: até o "ponto mínimo", menores razões estruturais proporcionam respostas fotocatalíticas melhores; após o "ponto mínimo", observa-se que a constante cinética se mantém praticamente constante, mesmo com o aumento da razão estrutural.

## 5.2 ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE

Como análise complementar, os testes de toxicidade foram realizados com o intuito de agregar maiores informações sobre os testes fotocatalíticos no sentido de verificar se o efluente gerado após o processo fotocatalítico apresentava menor toxicidade em relação ao medicamento original.

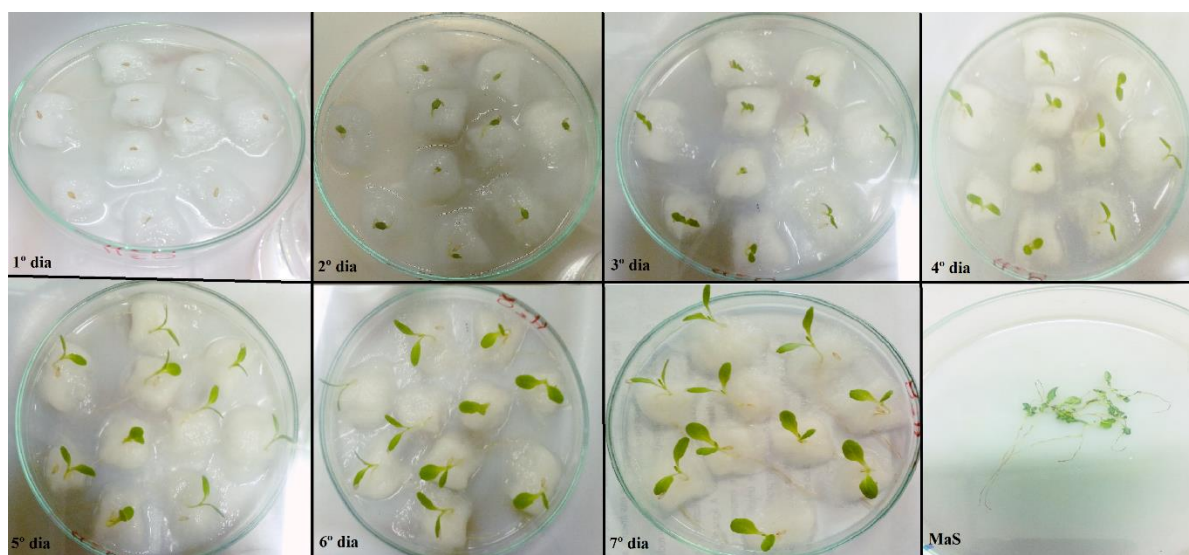
### 5.2.1 *Lactuca sativa* L.

Para os testes com a *Lactuca sativa* L., as sementes foram acomodadas em algodões conforme ilustrado na Figura 12 a seguir. Cada pedaço de algodão acomodou uma semente que foi irrigada com 2 mL de água para controle positivo, ou com o medicamento como controle negativo.



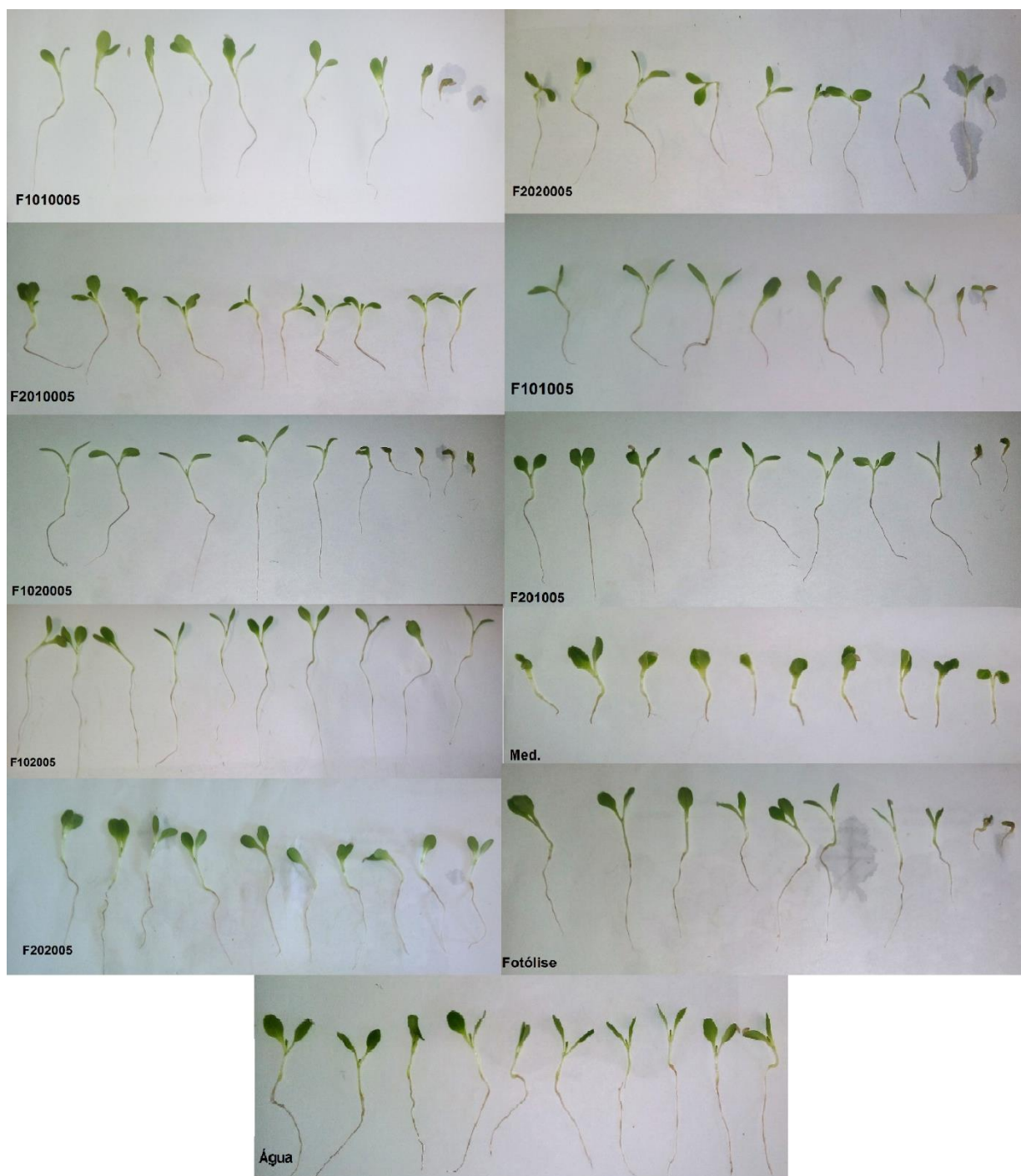
**Figura 12 - Sementes acomodadas no algodão sobre as placas de Petri para os ensaios**  
**Fonte – Autor.**

Durantes os testes, foi verificado que as sementes começavam a germinar a partir do segundo dia de ensaio (48 horas). Na Figura 13, é possível verificar o crescimento da semente no controle positivo.



**Figura 13 - Crescimento da semente de *Lactuca* no controle positivo, água, e após o período de secagem.**  
**Fonte – Autor.**

Na Figura 14, é mostrada a *Lactuca* após as 168 horas de ensaio para posterior análise estatística. Através dos testes com a semente de *Lactuca sativa* L., foi possível avaliar três variáveis: o tamanho da raiz, caule juntamente com o da folha (C+F), a massa úmida (MaU) e a massa seca (MaS).



**Figura 14 - Sementes de *Lactuca sativa* L. germinadas após 168 horas de ensaio.  
Fonte – Autor.**

Todos os resultados obtidos podem ser verificados na Tabela 8, juntamente com a significância de cada dado de acordo com a análise de variância *One-Way* (ANOVA *One-Way*) e posterior teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). Como os testes fotocatalíticos foram realizados em duplicatas, a Tabela 8 apresenta a média dos valores obtidos.

**Tabela 8 - Dados obtidos dos testes de toxicidade com a *Lactuca*.  
Fonte – Autor.**

<b>Amostra</b>	<b>Raiz (mm)</b>	<b>C+F (mm)</b>	<b>MaU(g)</b>	<b>MaS(g)</b>
<b>Água</b>	29,16 <sup>a</sup>	17,72 <sup>a</sup>	0,230 <sup>a</sup>	0,0104 <sup>a</sup>
<b>Medicamento</b>	7,64 <sup>b</sup>	13,45 <sup>b</sup>	0,141 <sup>b</sup>	0,0093 <sup>b</sup>
<b>Fotólise</b>	19,36 <sup>c</sup>	19,22 <sup>a</sup>	0,340 <sup>c</sup>	0,0060 <sup>c</sup>
<b>F1010005</b>	17,74 <sup>c</sup>	14,31 <sup>a,c</sup>	0,275 <sup>a,c</sup>	0,0100 <sup>a, b, c, d</sup>
<b>F2010005</b>	22,58 <sup>a, c</sup>	11,77 <sup>b, c</sup>	0,272 <sup>a, b, c</sup>	0,0115 <sup>d</sup>
<b>F1020005</b>	30,88 <sup>a</sup>	14,97 <sup>c</sup>	0,181 <sup>a,b</sup>	0,0150 <sup>d</sup>
<b>F2020005</b>	26,78 <sup>a,c</sup>	15,44 <sup>c</sup>	0,314 <sup>c</sup>	0,0055 <sup>c</sup>
<b>F101005</b>	16,55 <sup>c</sup>	19,48 <sup>a, b, c</sup>	0,253 <sup>a, b, c</sup>	0,0080 <sup>a, b, c</sup>
<b>F201005</b>	36,25 <sup>a</sup>	17,58 <sup>a</sup>	0,148 <sup>b</sup>	0,0114 <sup>a</sup>
<b>F102005</b>	36,28 <sup>a</sup>	18,98 <sup>a</sup>	0,248 <sup>a, c</sup>	0,0095 <sup>a, b, c, d</sup>
<b>F202005</b>	34,78 <sup>a</sup>	16,51 <sup>a, b, c</sup>	0,329 <sup>c</sup>	0,0055 <sup>a, b, c, d</sup>

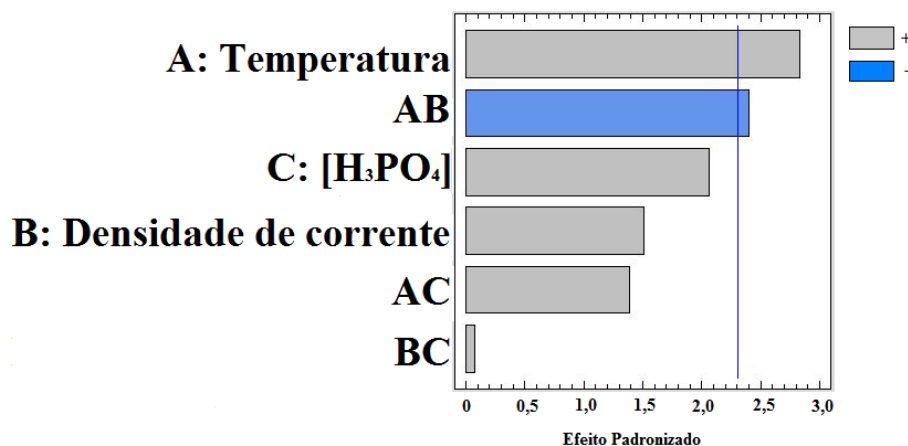
Através dos dados mostrados, é possível verificar que há diferença entre o medicamento e a água em todas as variáveis analisadas, revelando que o medicamento é tóxico à semente no sentido de impedir o seu crescimento natural.

A análise dos resultados obtidos com a amostra F2020005, filme que apresentou maior valor de constante cinética nos ensaios fotocatalíticos, mostra que nenhum dos seus resultados apresentou similaridade com o medicamento, apresentando somente similaridade com a água e com a fotólise, comprovando o valor da eficiência encontrada, uma vez que quanto maior a eficiência do filme na fotodegradação menos medicamento estará presente no efluente final, sendo menos tóxico a *Lactuca*. No entanto, a análise dos resultados obtidos com a amostra F101005, filme que apresentou o menor valor de constante cinética nos ensaios fotocatalíticos, mostra que os valores de C+F, MaU e MaS apresentam similaridade com o medicamento e, mesmo dispendo de similaridade com água, a sua similaridade com o medicamento não oferece confiabilidade do produto final, indicando que as reações de oxidação no processo de fotocatalise não foram suficientes para degradar o fármaco, estando de acordo com a eficiência do processo obtido.

As respostas encontradas para a fotólise são interessantes por não apresentarem similaridade com o medicamento, se destacando mais do que alguns

filmes por, além de apresentar um maior valor de constante cinética do que alguns filmes, não apresentar toxicidade às sementes de *Lactuca*.

Adicionalmente, foram realizados estudos sobre a influência dos parâmetros de síntese nos ensaios de ecotoxicidade para a *Lactuca*. A Figura 15 apresenta a análise de Pareto sobre a variável raiz.



**Figura 15 - Gráficos de Pareto padronizado para a raiz.**  
Fonte – Autor.

Observa-se que a temperatura é uma variável de influência direta positiva no crescimento da raiz, sendo que, quanto maior for a temperatura de síntese do filme, maior a raiz. Existe também um efeito cruzado negativo da temperatura com a densidade de corrente, sendo que, quando combinado a menor temperatura de síntese com a menor densidade de corrente, é favorecido o crescimento da raiz, porém esse parâmetro não exerce tamanha influência quanto a temperatura. Os demais parâmetros não apresentaram influência expressiva sobre o crescimento.

Os estudos estatísticos realizados com os gráficos de Pareto para os parâmetros de C+F, MaU e MaS não se mostraram significativos para nenhuma das variáveis de síntese, indicando que não sofrem influência direta delas.

### 5.2.2 *Lemna minor*

Os ensaios da macrófita *Lemna minor* foram realizados em poços de placas de cultura, conforme mostrado na Figura 16.





**Figura 16 - Placa de cultura com os poços utilizados para os testes com a *Lemna minor*.**  
**Fonte – Autor.**

Como a quantidade de froudes, folhas, não foram as mesmas em todos os poços, para cada ensaio em triplicata, foi calculada a média inicial e, ao final das 120 horas de ensaio, a diferença mostrou resposta somente de mortalidade, conforme mostrado na Tabela 9. O teste de Tukey ( $<0,5$ ) foi realizado para verificar a similaridade dos resultados obtidos.

**Tabela 9 - Ensaio de toxicidade para avaliação do cultivo de *Lemna minor*.**  
**Fonte – Autor.**

<b>Amostras</b>	<b>Mortalidade</b>
<b>Água</b>	1,670 <sup>a</sup>
<b>Medicamento</b>	5,000 <sup>b</sup>
<b>Fotólise</b>	5,505 <sup>c</sup>
<b>F1010005</b>	4,330 <sup>d</sup>
<b>F2010005</b>	3,665 <sup>d</sup>
<b>F1020005</b>	4,165 <sup>d</sup>
<b>F2020005</b>	2,995 <sup>a, d</sup>
<b>F101005</b>	5,335 <sup>b, c, d</sup>
<b>F201005</b>	5,005 <sup>b, c, d</sup>
<b>F102005</b>	3,665 <sup>d</sup>
<b>F202005</b>	3,830 <sup>d</sup>

Através do teste de Tukey, foi possível verificar diferenças entre as respostas obtidas para a água, para o medicamento e para a fotólise. Há testes em que as respostas obtidas apresentam similaridade com o medicamento. A amostra F2020005, no entanto, dentre os filmes estudados, foi um destaque positivo no teste uma vez que não mostrou similaridade com o medicamento, mas sim apresentou a menor taxa de mortalidade, ou seja, similaridade com a água. Na Figura 17, é possível verificar esses resultados na forma gráfica para melhor entendimento.

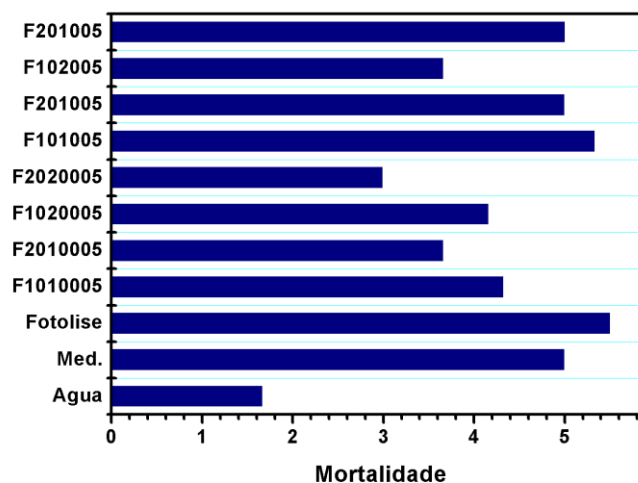


Figura 17 - Gráfico de barras para a mortalidade da *Lemna minor*.  
Fonte – Autor.

Apesar de todos os ensaios apresentarem taxas de mortalidade, uma vez que o ambiente simulado não é idêntico ao real, alguns apresentaram uma taxa maior quando comparados com o controle positivo e menor que o controle negativo, medicamento *in natura*, devido à similaridade de cada resultado obtido com os controles.

Para um estudo sobre a influência das variáveis de síntese sobre a toxicidade dos efluentes produzidos, construiu-se também um gráfico de Pareto (Figura 18). Como pode ser observado, a temperatura, mais uma vez, se mostrou a variável de maior influência na resposta do sistema.

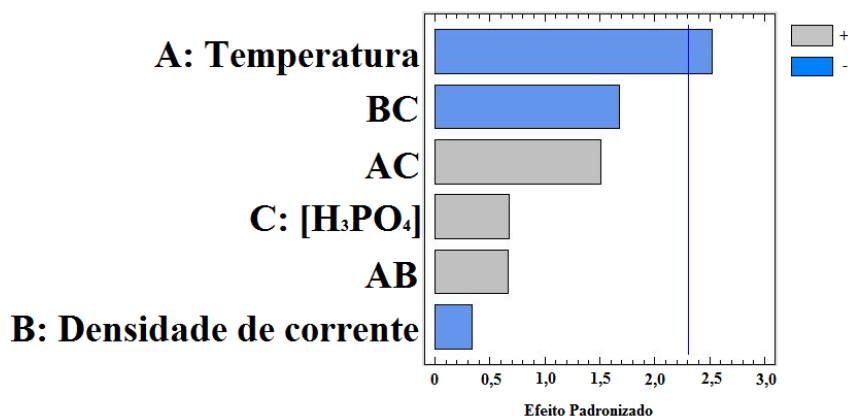


Figura 18 - Gráfico de Pareto padronizado para a mortalidade das *Lemnas*.  
Fonte – Autor.

Analisando-se a Figura 18, é possível verificar que, em temperaturas de síntese dos filmes de TiO<sub>2</sub> maiores, a taxa de mortalidade da macrófita é menor, enquanto que, em temperaturas de síntese menores, a taxa é maior. Este resultado complementa os resultados obtidos para a constante cinética e para a eficiência de degradação do fármaco (filmes obtidos em maiores temperaturas apresentam maior fotoatividade). O efluente gerado apresenta menor toxicidade do que a solução do medicamento original e, conseqüentemente, há uma redução da taxa de mortalidade das *Lemnas*.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho correlacionou as respostas de testes de degradação fotocatalítica de fármaco com as propriedades microestruturais e morfológicas de filmes de  $\text{TiO}_2$ , como diâmetro de poro e tamanho de cristalito. Para correlacionar estas propriedades, utilizou-se uma razão entre elas, chamada de "Razão Estrutural", através da qual foi possível verificar-se uma correlação com a constante cinética e com a eficiência de degradação do fármaco. Observou-se que, para baixos valores do parâmetro razão estrutural, os filmes apresentaram elevados valores de eficiência e constante cinética, o que indica maior fotoatividade dos filmes. Além disso, a análise estatística mostrou que a temperatura de síntese dos filmes tem influência direta na fotoatividade; quanto maior a temperatura de síntese, maior a fotoatividade do material sintetizado.

Nos testes de ecotoxicidade, foram utilizadas sementes de *Lactuca sativa* L. e uma macrófita, *Lemna minor*. Nos ensaios com as sementes, foi possível verificar que o medicamento na sua forma *in natura* prejudica o desenvolvimento da semente, impedindo o seu crescimento. A análise estatística mostrou também que os filmes que apresentam maior fotoatividade produzem efluentes com menor grau de toxicidade. Nos testes realizados com a *Lemna*, foi verificado uma taxa de mortalidade em todos os testes, porém algumas amostras se mostraram melhor que o medicamento *in natura* e do que a fotólise. Nestes ensaios, também se confirmou estatisticamente que os filmes que apresentam maior fotoatividade também são os que apresentam menores taxas de mortalidade da *Lemna*, indicando que a degradação do fármaco foi efetiva, diminuindo a toxicidade do efluente inicial.

Através da análise das respostas fotocatalíticas e de ecotoxicidade das amostras estudadas nesse trabalho, foi possível verificar que a amostra F2020005 apresentou os melhores resultados: maior constante cinética e eficiência, nos testes de ecotoxicidade, o desenvolvimento da raiz da *Lactuca sativa* L. apresentou semelhança com a água e, no caso da *Lemna minor*, a menor taxa de mortalidade da macrófita.

Através dos resultados obtidos, foi possível verificar como as variáveis de síntese influenciaram as respostas obtidas nos testes realizados e que a

temperatura de síntese dos filmes apresentou papel fundamental nas propriedades fotocatalíticas dos materiais obtidos

## REFERÊNCIAS

- 1 **O que são águas superficiais?** Disponível em: <<http://www.pensamentoverde.com.br/meio-ambiente/o-que-sao-aguas-superficiais/>>. Acesso em: 01 nov 2016.
- 2 BELTRAME, Leocádia Terezinha Cordeiro, **Caracterização de Efluente Têxtil e Proposta de Tratamento**. 2000. 161 f. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2000.
- 3 KUNZ, Airton; PERALTA-ZAMORA, Patricio; MORAES, Sandra G. de; DURÁN, Nelson. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, vol. 25, no. 1, p. 78–82, 2002.
- 4 LIMA, Lidia. **Degradação de Corantes Reativos Via Processo Fotoeletroquímico Aplicado Na Presença de Eletrodo de Titânio Modificado: Estudo da Potencialidade da Remediação de Efluentes Têxteis**. 2002. 99f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002.
- 5 **WWF BRASIL**. Disponível em: <<http://www.wwf.org.br/>>. Acesso em: 21 nov 2017.
- 6 **Greenpeace international home | greenpeace international**. Disponível em: <<http://www.greenpeace.org/international/en/>>. Acesso em: 21 out 2016.
- 7 **Conferências sobre meio ambiente - protocolo de kyoto**. Disponível em: <<http://protocolo-de-kyoto.info/conferencias-sobre-meio-ambiente.html>> Acesso em: 13 out 2016.
- 8 **Sobre a Rio + 20 — Rio + 20**. Disponível em: <[http://www.rio20.gov.br/sobre\\_a\\_rio\\_mais\\_20.html](http://www.rio20.gov.br/sobre_a_rio_mais_20.html)>. Acesso em: 13 out 2016.
- 9 **Crise da água pesa na conta de luz e eleva ainda mais a inflação**. Disponível em: <<http://g1.globo.com/economia/crise-da-agua/noticia/2015/03/ crise-da-agua-pesa-na-conta-de-luz-e-eleva-ainda-mais-inflacao.html>> Acesso em: 12 nov 2016.
- 10 **Crise hídrica afeta distribuição de água e energia elétrica no país** . Disponível em: <<http://www.oeconomista.com.br/crise-hidrica-afeta-distribuicao-de-agua-e-energia-eletrica-no-pais/>>. Acesso em: 12 nov 2016.
- 11 SANTANA, Veronice Slusarski; MACHADO, Nádia Regina Camargo Fernandes. Degradação fotocatalítica de efluentes de indústria têxtil empregando TiO<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, sob irradiação visível. **Acta Scientiarum Technology**, v. 24, p.

1681-1686, 2008.

12 NOGUEIRA, Raquel Fernandes Pupo; JARDIM, Wilson de Figueiredo. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, Campinas, v. 2, n. 1, p. 69–72, 1998.

13 BUSTAMANTE, Rina Huamanrayme. **Fabricação de nanoestruturas de alumina anódica porosa e suas aplicações na síntese de nanomateriais**. 2012. 120 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Departamento de Engenharia de sistemas Eletrônicos, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

14 PRADO, Laura Rocha; RESENDE, Neuman Solange de; SILVA, Ronaldo, ERGUES, Sílvia; SALAZAR-BANDA, Giancarlo. Influência do método de síntese para a preparação de nanopartículas de titanato de bário. *Blucher Chemical Engineering Proceedings*, v. 1, n. 2, p. 13902-13909, 2015.

15 PIASSA, Marcello; ROBIN, Alain; ROSA, Jorge. Obtenção e caracterização de nanotubos de TiO<sub>2</sub> sobre titânio. In: Simpósio Internacional de Iniciação Científica, 19, 2011, São Paulo. Disponível em: <<https://uspdigital.usp.br/siicusp/cdOnlineTrabalhoVisualizarResumo?numeroInscricaoTrabalho=1287&numeroEdicao=19>>. Acesso em: 08 nov 2016.

16 KHAN, Raja HU; YEROKHIN, Aleksey; MATTHEWS, Allan. Structural characteristics and residual stresses in oxide films produced on Ti by pulsed unipolar plasma electrolytic oxidation. **Philosophical Magazine**, v. 88, n. 6, p. 795-807, 2008.

17 LENZI, Ervim; FAVARO Luzia Otilia Bortotti; LUCHESE, Eduardo Bernardi . **Introdução a química da água: ciência, vida e sobrevivência**. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

18 TEXEIRA, Cláudia; JARDIM, Wilson de Figueiredo. CADERNO TEMÁTICO. vol. 03, p. 83, 2004. Universidade Estadual de Campinas

19 **Níveis de tratamento de esgoto** Disponível em: <[https://inf.ufes.br/~neyval/Gestao\\_ambiental/Tecnologias\\_Ambientais2005/Agua\\_e\\_Esgoto/Sistemadeesgotos4\(niveis\\_de\\_tratamento\).pdf](https://inf.ufes.br/~neyval/Gestao_ambiental/Tecnologias_Ambientais2005/Agua_e_Esgoto/Sistemadeesgotos4(niveis_de_tratamento).pdf)>. Acesso em: 25 maio 2017.

20 BAPTISTUCCI, Cintia Bardauil. **Degradação do antibiótico ciprofloxacina em solução aquosa por meio de processo oxidativo avançado baseado em ozônio**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

21 BRITO, Cristiano Régi de; MELO, Ivinne Peixoto de; NETO, José. **Tratabilidade química e biológica de efluente farmacêutico contendo ciprofloxacino**. REA - Revista de estudos ambientais. v. 14, n. 3, p. 6-16, 2012

- 22 ARRUDA, Bárbara Campiol. **Novas alternativas para remoção de contaminantes emergentes presentes em efluentes urbano por processos avançados de oxidação**. 2011. 88 f. Monografia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- 23 TORRES, Nádía Hortense. **Fármaco no ambiente - Revisão**. REA - Revista de estudos ambientais, v. 14, n. 4, p. 67–75, 2012.
- 24 MELO, Silene Alessandra Santos; TROVÓ, Alam Gustavo; BAUTITZ, Ivonete Rossi; NOGUEIRA, Raquel Fernandes Pupo. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química nova**, v. 32, p. 188-197, 2009.
- 25 ZAVALA, Miguel Ángel López; REYNOSO-CUEVAS, Liliana. **Simultaneous extraction and determination of four different groups of pharmaceuticals in compost using optimized ultrasonic extraction and ultrahigh pressure liquid chromatography–mass spectrometry**. Journal of Chromatography A, v. 1423, p. 9-18, 2015
- 26 SILVA, Jaime Rodrigues da; SANTOS, Renê Humberto Tavares dos; FRAGA, Luciano Evangelista; ZANTA, Carmem Lúcia de Paiva e Silva; GARCIA, Carlos Alexandre Broges; ARGUELHO, Maria Lara Palmeira de Macedo. Desenvolvimento de metodologia eletroquímica para degradação da ciprofloxacina por agentes oxidantes gerados in situ. **Orbital-The Electronic Journal of Chemistry**, v. 5, n. 1, p 40-51, 2013.
- 27 CARRIEL, Rodrigo Crociatti. **Caracterização de filmes finos de tio 2 obtidos por deposição química em fase vapor**. 2015. 56 f. Tese (Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas energéticas e nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.
- 28 ATKINS, Peter, JONES, Loretta. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- 29 FUJISHIMA, Akira; HONDA, Kenichi. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972.
- 30 OLIVEIRA, Ariadne de; MOURA, José Américo; OLIVEIRA, Helinando de. Preparação e caracterização de microfibras de poli(álcool vinílico)/dióxido de titânio. **SciELO - Polímeros**, 2014, v. 23, n. 2, p.196-200. Disponível em: <[http://www.scielo.br/pdf/po/2013nahead/aop\\_1030.pdf](http://www.scielo.br/pdf/po/2013nahead/aop_1030.pdf)>. Acesso em 08 nov 2015.
- 31 UCHINO, Kenji. **Ferroelectric Devices**-Marcel Dekker. **New York**, p. 131, 2000.



- 32 POZNYAK, Sergey; TALAPIN, Dmitri; KULAK, Al. Electrochemical oxidation of titanium by pulsed discharge in electrolyte. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 579, n. 2, p. 299-310, 2005.
- 33 FERREIRA, Marystela; JUNIOR, Osvaldo; RÓZ, Alessandra. **Nanoestruturas**: Coleção Nanociência E Nanotecnologia: Princípios E Aplicações *Volume 1*. Elsevier Brasil, 2001.p 1–16. v. 1.
- 34 MONTOYA, Andrés Camilo. **Produção de Filmes de Dióxido de Titânio para Aplicações Fotovoltaicas**. 2014. 78 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Materiais para Engenharia) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2014.
- 35 SANTOS, Elias de Barros. **Sinergismo de propriedades em semicondutores com estrutura hierárquica**. 2008. 18 f. Monografia. Universidade Estadual de Campinas, Campinas 2008.
- 36 IUPAC Gold Book - macroporous polymer. Disponível em: <<http://goldbook.iupac.org/MT07177.html>> Acesso em: 11 nov 2015.
- 37 SIKORA, Mariana de Souza, **Investigação do mecanismo de formação de filmes porosos de TiO<sub>2</sub> obtidos por anodização galvanostática**. 2011. 187 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.
- 38 SIKORA, Mariana de Souza; CARSTENSEN, Jacob; FOLL, Helmut; PEREIRA, Ernesto Chaves. Theoretical Calculation of the Local Heating Effect on the Crystallization of TiO<sub>2</sub> Prepared by Sparking Anodization. **Current Nanoscience**, v. 11, n. 3, p. 263-270, 2015.
- 39 TIBURTIUS, Elaine Regina Lopes; PERALTA-ZAMORA, Patricio; EMMEL, Alexandre; LEAL, Elenise Sauer. Degradação de BTXs via processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 61-64, 2005.
- 40 FRANÇA, Janaína Borges de Azevedo; ALVES, Sueli Martins Freitas; CRUZ, Claudinei da. **A utilização da lentilha d'água (Iemna minor) como bioindicador na ecotoxicologia**.
- 41 PRADO, Renato de Melo. Diagnose de deficiência nutricional em culturas. Departamento de solos e adubos - UNESP.
- 42 SIKORA, Mariana S.; ROSARIO, Adriane V.; PEREIRA, Ernesto C.; PAIVA-SANTOS, Carlos O. Influence of the morphology and microstructure on the photocatalytic properties of titanium oxide films obtained by sparking anodization in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 9, p. 3122-3127, 2011.