

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**Síntese e caracterização de fotocatalisadores à base de titânia para
degradação de antibióticos**

Bruna Müller da Cunha

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, dezembro de 2013.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**Síntese e caracterização de fotocatalisadores à base de titânia para
degradação de antibióticos**

Bruna Müller da Cunha

Dissertação realizada sob orientação do Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos e co-orientação da Prof. Dra. Tânia Mara Pizzolato apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, dezembro de 2013.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. João Henrique pela orientação, dedicação, confiança e principalmente por todos ensinamentos.

À Prof. Dra. Tânia Mara Pizzolato pela co-orientação e ensinamentos da química analítica.

Aos membros da banca examinadora.

À Professora Dra. Carla Sirtori pela contribuição ao trabalho.

Ao Professor Dr. Cláudio Radtke e ao colega Guilherme Rolim pelas análises de XPS.

Ao Sr. Otelo pelas análises de DRX.

Aos colegas Larissa, Arthur, Eliana e Cícero pelas medições de SAXS realizadas em no LNLS em Campinas.

À MSc. Fabiana Grosser pelas análises de FT-IR.

Ao colega e amigo Alex pelo auxílio e paciência na utilização do HPLC.

Aos colegas do K106 pela amizade e ajuda prestada.

Aos colegas do D107 e corredor D1: Raquel, Tauane, Alex, Mauro, Lia, Matheus, Andressa, Arthur, Lucas, Márcia pela amizade, almoços e risadas.

E por último, mas não menos importante, aos meus pais Luiz Antônio e Maria Lucia e minha irmã Maiara pela paciência, apoio e amor. Ao meu esposo Juliano pelo amor e incentivo, mesmo que à distância.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	iii
SUMÁRIO.....	iv
LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABELAS.....	x
ABREVIATURAS.....	xii
RESUMO.....	xiv
ABSTRACT.....	xv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 ANTIBIÓTICOS.....	3
2.1.1 Consumo e Fonte de Antibióticos.....	4
2.2 ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO.....	6
2.2.1 Dióxido de Titânio.....	9
3 OBJETIVOS.....	19
3.1 OBJETIVO GERAL.....	19
3.2 Objetivos Específicos.....	19
4 PARTE EXPERIMENTAL.....	20
4.1 MATERIAIS.....	20
4.2 SÍNTESE DOS FOTOCATALISADORES.....	20
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES.....	23
4.3.1 Difração de Raios X.....	23
4.3.2 Análise de Adsorção de N ₂	23
4.3.3 Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta-Visível (DRS).....	23
4.3.4 Espectroscopia de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS).....	24
4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura – Espectroscopia de Emissão de Raios X por Dispersão em Energia (SEM-EDX).....	24

4.3.6 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)	24
4.3.7 Potencial zeta.....	25
4.3.8 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) .	25
4.4 REAÇÕES DE FOTOCATÁLISE.....	25
4.5 DETERMINAÇÃO DOS ANTIBIÓTICOS POR HPLC/UV	28
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1 CATALISADORES GERADOS SOBRE SUPORTES COMERCIAIS.....	29
5.1.1 Estudos de Fotodegradação	29
5.1.2 Caracterização dos fotocatalisadores	32
5.1.3 Estudo da interação entre suporte e antibiótico	43
5.2 CATALISADORES GERADOS SOBRE SUPORTES DE ÓXIDOS MISTOS..	55
5.2.1 Estudos de fotodegradação	55
5.2.2 Caracterização dos fotocatalisadores	57
5.2.3 Estudo da interação entre superfície e antibiótico.....	67
5.3 ESTUDO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	72
5.3.1 Água purificada e radiação UV.....	73
5.3.2 Reciclagem dos fotocatalisadores.....	76
5.3.3 Efluente e radiação UV	77
5.3.4 Água e radiação solar	79
CONCLUSÃO	82
REFERÊNCIAS	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Publicações referentes às palavras-chaves <i>antibiotics</i> x <i>photodegradation/photocatalysis</i> em um intervalo de 10 anos. Fonte: Scopus. Data de acesso: outubro/2013.	2
Figura 2. Rota de entrada dos antibióticos no meio ambiente ¹ (ETE: estação de tratamento de efluentes; ETA: estação de tratamento de água).	5
Figura 3. Esquema representando o <i>bandgap</i> de um semicondutor ³²	8
Figura 4. Estruturas dos cristais de TiO ₂ : (a) anatase, (b) rutilo, (c) bruquita ³³	9
Figura 5. Estrutura dos antibióticos (a) sulfametoxazol (b) ciprofloxacino e (c) norfloxacino.	13
Figura 6. Sulfametoxazol e seu principal metabólito N4-acetilsulfametoxazol ⁹⁵	13
Figura 7. Esquema das sínteses dos fotocatalisadores e suas respectivas nomenclaturas, com destaque no final do fluxograma.....	22
Figura 8. Imagem do reator de fotocatalise heterogênea.	26
Figura 9. Experimento de fotocatalise sob luz solar.	27
Figura 10. Composição da fase móvel em modo gradiente utilizado para determinação dos antibióticos NOR, CIP e SMX por HPLC/UV; (A) gráfico mostrando o gradiente utilizado, que apresenta uma curva entre os tempos 0 e 17 minutos, (B) tabela apresentando os valores do gráfico.	29
Figura 11. Fotólise do SMX, CIP e NOR em diversos tempos frente à lâmpada de vapor de mercúrio 125 W com concentração inicial de 10 mg/L.	30
Figura 12. Fotodegradação do SMX utilizando diversos fotocatalisadores com lâmpada vapor de Hg 125 W e concentração inicial 10 mg/L.	32
Figura 13. Difractogramas dos fotocatalisadores TiMgO, TiAl ₂ O ₃ e TiNaY, no qual a letra A representa a presença da TiO ₂ em forma de fase anatase.....	35

Figura 14. Espectro de refletância difusa dos fotocatalisadores TiSiO_2 , TiMgO , TiNaY e TiAl_2O_3 e seus respectivos suportes.....	36
Figura 15. Correlação entre potencial zeta e E_{gap} dos fotocatalisadores do grupo de suportes comerciais.....	38
Figura 16. Isotermas de adsorção de N_2 dos sólidos TiSiO_2 , TiMgO , TiAl_2O_3 e TiNaY	40
Figura 17. Estruturas possíveis de serem elucidadas na análise de SAXS. Adaptado de Hench ¹⁴³	41
Figura 18. Imagens obtidas a partir de análises de microscopia eletrônica de varredura dos sólidos TiAl_2O_3 , TiNaY , TiMgO e TiSiO_2 com uma aproximação de 2000 vezes.	43
Figura 19. Espectro de FT-IR dos sólidos TiSiO_2 e $\text{TiSiO}_2+\text{SMX}$	46
Figura 20. Estruturas dos grupos silanóis presentes na superfície da sílica e a provável interação com o antibiótico SMX.....	47
Figura 21. Estrutura dos grupos hidroxílicos presentes na superfície do óxido de magnésio.....	47
Figura 22. Espectro de FT-IR dos sólidos TiMgO e $\text{TiMgO}+\text{SMX}$	48
Figura 23. Estrutura da superfície de zeólitas: sítios de Lewis e sítios de Brønsted. Adaptado de Luna ¹⁵⁹	49
Figura 24. Espectro de FT-IR dos sólidos TiNaY e $\text{TiNaY}+\text{SMX}$	50
Figura 25. Interação proposta para antibiótico SMX e zeólita NaY.	50
Figura 26. Estruturas dos possíveis sítios ativos na superfície da alumina.	51
Figura 27. Espectro de FT-IR dos sólidos TiAl_2O_3 e $\text{TiAl}_2\text{O}_3+\text{SMX}$	52
Figura 28. Esquema mostrando as possíveis interações do suporte alumina com o antibiótico SMX.....	53

Figura 29. Espectro de FT-IR dos sólidos $TiAl_2O_3$ e $TiAl_2O_3+CIP$	53
Figura 30. Esquema mostrando as possíveis interações do suporte alumina com o antibiótico CIP e NOR, onde R = ciclopropil ou etil, respectivamente.	54
Figura 31. Fotodegradação do SMX utilizando fotocatalisadores do grupo de suportes óxido mistos utilizando lâmpada germicida de 8 W.	56
Figura 32. Fotodegradação comparando fotocatalisadores com superfície modificada com estanho utilizando lâmpada de vapor de mercúrio 125 W.	57
Figura 33. Difratoograma dos fotocatalisadores $SnTiAlSiO_2$, $TiWSiO_2$, $TiCrSiO_2$ e $SnTi-TiMoSiO_2$, no qual a letra A representa a presença da TiO_2 em forma de fase anatase e a letra R a forma rutilo.	60
Figura 34. Espectro de refletância difusa dos fotocatalisadores $TiAlSiO_2$, $SnTiAlSiO_2$, $TiWSiO_2$, $TiCrSiO_2$, $TiMoSiO_2$ e $SnTi-TiMoSiO_2$	61
Figura 35. Isotermas de adsorção dos fotocatalisadores do grupo de suportes de sílicas mistas.	64
Figura 36. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos sólidos $TiAlSiO_2$, $SnTiAlSiO_2$, $TiWSiO_2$, $TiCrSiO_2$, $TiMoSiO_2$ e $SnTi-TiMoSiO_2$ com uma aproximação de 1000 vezes.	66
Figura 37. Espectro de absorção no infravermelho para as amostras $SnTiAlSiO_2$ e $SnTiAlSiO_2 + SMX$	67
Figura 38. Espectro de absorção no infravermelho para as amostras $SnTi-TiMoSiO_2$ e $SnTi-TiMoSiO_2 + SMX$	68
Figura 39. Espectro de absorção no infravermelho para as amostras $SnTi-TiMoSiO_2$ e $SnTi-TiMoSiO_2 + CIP$	69
Figura 40. Espectro de XPS de alta resolução do Sn (3d) do sólido $SnTiAlSiO_2$ e deste com o antibiótico SMX.	70
Figura 41. Espectro de XPS de alta resolução do Si (2s) do sólido $SnTiAlSiO_2$ e deste com o antibiótico SMX.	71

Figura 42. Espectro de XPS de alta resolução do N (1s) do sólido SnTiAlSiO ₂ e deste com o antibiótico SMX.	72
Figura 43. Cromatogramas do experimento de fotólise em água purificada sob a lâmpada de vapor de mercúrio. O antibiótico NOR com tempo de retenção em 15, 5 minutos, o CIP em 16,0 minutos e o SMX em 20,1 minutos.....	73
Figura 44. Fotodegradação dos antibióticos NOR, CIP e SMX em função do tempo em água purificada (DW): fotólise (FT), TiO ₂ Degussa (P-25), TiAl ₂ O ₃ (Al) e SnTi-TiMoSiO ₂ (Sn).....	74
Figura 45. Degradação do antibiótico CIP com o fotocatalisador SnTi-TiMoSiO ₂ : I) junto com os demais antibióticos, II) isolado.	75
Figura 46. Gráficos de experimento de reutilização dos fotocatalisadores: Sn = SnTi-TiMoSiO ₂ .e Al = TiAl ₂ O ₃	77
Figura 47. Fotodegradação de NOR, CIP e SMX em função do tempo em efluente (WW): fotólise (FT), TiO ₂ Degussa (P-25), TiAl ₂ O ₃ (Al) e SnTi-TiMoSiO ₂ (Sn).....	78
Figura 48. Variação da radiação solar em função do tempo durante experimento de fotoradiação solar.	79
Figura 49. Fotodegradação dos antibióticos NOR, CIP e SMX em função do tempo, em água purificada (DW), sob radiação solar: fotólise (FT), TiO ₂ Degussa (P-25), TiAl ₂ O ₃ (Al) e SnTi-TiMoSiO ₂ (Sn).....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Presença dos antibióticos SMX, CIP e NOR estudados no ambiente aquático.....	15
Tabela 2. Processos Oxidativos Avançados aplicados à degradação dos antibióticos SMX, CIP e NOR.....	16
Tabela 3. Razão Ti/metálico obtida através da análise de SEM-EDX.....	33
Tabela 4. Valores de átomos de Ti/área específica.....	33
Tabela 5. Valores do E_{gap} de energia para os fotocatalisadores do grupo de suportes comerciais.	37
Tabela 6. Potencial zeta dos fotocatalisadores.	37
Tabela 7. Análise textural dos fotocatalisadores à base de titânia obtida através da análise de adsorção de N_2	39
Tabela 8. Raio de giro das partículas primárias e valores de P que indicam o tipo de agregado destas partículas.	42
Tabela 9. Bandas de absorção na espectroscopia de infravermelho dos antibióticos CIP, NOR e SMX ^{142; 143}	44
Tabela 10. Teor de Ti/Si dos fotocatalisadores do segundo grupo determinado por SEM-EDX.	58
Tabela 11. Valores de átomos de Ti/área do segundo grupo de fotocatalisadores. .	59
Tabela 12. Valores do E_{gap} de energia para os fotocatalisadores do grupo de suportes de sílicas mistas.....	61
Tabela 13. Potencial zeta dos fotocatalisadores $TiAlSiO_2$, $SnTiAlSiO_2$, $TiWSiO_2$, $TiCrSiO_2$, $TiMoSiO_2$ e $SnTi-TiMoSiO_2$	62
Tabela 14. Análise textural dos fotocatalisadores do grupo de suportes de sílicas mistas, obtida através da análise de adsorção de N_2	63

Tabela 15. Raio de giro das partículas primárias e valores de P que indicam o tipo de agregado destas partículas. 65

Tabela 16. Percentagem de adsorção no tempo de 30 minutos e de degradação em 60 minutos dos ensaios com os antibióticos NOR, CIP e SMX em água sob radiação UV..... 76

Tabela 17. Percentagem de adsorção no tempo de 30 minutos e de degradação em 60 minutos dos ensaios com os antibióticos NOR, CIP e SMX em efluente sob radiação UV..... 79

ABREVIATURAS

ACN - acetonitrila

BC – banda de condução

BET – Brunauer-Emmet-Teller

BJH – Barrett-Joyner-Halenda

BV – banda de valência

CIP - ciprofloxacino

E_{gap} – energia de bandgap

ETA – estação de tratamento de águas

ETE – estação de tratamento de efluentes

HPLC/UV – cromatografia líquida de alta performance acoplada com detector de ultravioleta

LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

NOR - norfloxacino

OH^\cdot – radical hidroxila

POAs – Processos Oxidativos Avançados

R^2 - coeficiente de correlação linear

SAXS – espalhamento de raios X a baixos ângulos

SMX - sulfametoxazol

TEOS - tetraetoxisilano

UV - ultravioleta

XPS – espectroscopia fotoeletrônica de raios X

δ - deformação angular

λ - comprimento de onda

υ - estiramento axial

RESUMO

Este trabalho apresenta uma proposta de síntese de fotocatalisadores à base de titânia para fotodegradação dos antibióticos sulfametoxazol (SMX), ciprofloxacino (CIP) e norfloxacino (NOR). As sínteses foram realizadas utilizando suportes comerciais (sílica, alumina, óxido de magnésio e zeólita NaY), suportes modificados à base de sílica modificada com Al, Mo, W e Cr, e suportes modificados com Sn, a fim de aumentar o espectro de absorção da radiação solar e promover uma maior interação entre catalisador e analito. Os sólidos foram caracterizados por diversas técnicas de caracterização elementar, estrutural, textural e morfológica: microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de emissão de raios X por dispersão de energia (SEM-EDX), difratometria de raios X (XRD), espectroscopia de refletância difusa no ultravioleta-visível (DRS), potencial zeta, adsorção de nitrogênio, espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS), espectroscopia no infravermelho (FT-IR) e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS). Em testes iniciais de degradação, os melhores resultados apresentados foram dos sólidos TiAl_2O_3 e SnTi-TiMoSiO_2 , atingindo respectivamente 84 e 71 % de degradação de SMX em água durante 60 minutos. Nos experimentos subsequentes, o sólido TiAl_2O_3 apresentou degradação de 100 % em água nos tempos de 20 minutos para os antibióticos CIP e NOR e 30 minutos para o SMX, e em efluente esses tempos foram para 60 e 90 minutos, respectivamente. O sólido SnTi-TiMoSiO_2 apresentou 100 % de degradação em água para os antibióticos CIP e NOR em 120 minutos e em 60 minutos para o SMX, e a total degradação em efluente se deu em 60 minutos para CIP e NOR e em 90 minutos para o SMX. Em experimento utilizando a radiação solar como fonte luminosa, o sólido TiAl_2O_3 promoveu degradação total dos três antibióticos em apenas 15 minutos. O sólido SnTi-TiMoSiO_2 possibilitou degradação de 100 % dos antibióticos CIP e NOR em 120 minutos e 70 % do SMX em 240 minutos. Avaliando a reutilização dos sólidos, TiAl_2O_3 apresentou degradação de 100% nos 5 ciclos de reutilização e o sólido SnTi-TiMoSiO_2 apresentou degradação muito próxima de 100 %.

ABSTRACT

This study proposes a synthesis of photocatalysts based on titanium dioxide to photodegrade the antibiotics sulfamethoxazole (SMX), ciprofloxacin (CIP) and norfloxacin (NOR). The synthesis were performed using commercial supports as silica, alumina, magnesium oxide and NaY zeolite, modified supports with aluminum, molybdenum, tungsten and chromium, and modified surfaces with tin, in order to red shift the solar absorption spectrum and promote a major interaction between catalyst and analyte. The solids were characterized by many techniques of elemental, structural, textural and morphological characterization such as scanning electron microscopy/energy dispersive X ray spectroscopy (SEM-EDX), X ray diffraction (XRD), diffuse reflectance spectroscopy in ultraviolet-visible (DRS), zeta potential, nitrogen adsorption, small angle X ray scattering (SAXS), infrared spectroscopy (FT-IR) and X ray photoelectron spectroscopy (XPS). In the screening experiments the best results were found for TiAl_2O_3 and SnTi-TiMoSiO_2 solids, reaching 84 % and 71 % of degradation of SMX, respectively, in pure water during 60 minutes. In subsequent experiments, TiAl_2O_3 allowed degradation of 100 % in pure water after 20 minutes of the antibiotics CIP e NOR and after 30 minutes of SMX, and in wastewater these degradation times shifted to 60 and 90 minutes, respectively. The solid SnTi-TiMoSiO_2 showed 100 % degradation in pure water to antibiotics CIP and NOR in 120 minutes and 60 minutes for SMX, and total degradation in wastewater after 60 minutes for CIP and NOR and 90 minutes for SMX. The experiments using solar radiation as light source, TiAl_2O_3 presented total degradation of the three antibiotics in only 15 minutes, though the solid SnTi-TiMoSiO_2 presented degradation of 100 % of CIP and NOR in 120 minutes and 70 % of SMX in 240 minutes. Evaluating the reuse of the photocatalysts, TiAl_2O_3 presented total degradation in all of 5 cycles of reusing and SnTi-TiMoSiO_2 presented degradation very close to 100 %

1 INTRODUÇÃO

A contaminação ambiental, principalmente das águas é um grande problema mundial há mais de 30 anos ¹. A qualidade do ambiente aquático é assunto de grande interesse. Portanto, os efluentes urbanos e industriais têm recebido atenção especial, pois comprometem a qualidade dos meios hídricos. Os efluentes urbanos, principalmente, apresentam grandes quantidades dos chamados contaminantes emergentes ²⁻⁴. Destacam-se dentre estes, os fármacos, pois são continuamente liberados no meio ambiente e possuem diversas fontes, como sua fabricação industrial, o descarte inadequado e a excreção.

Entre as diversas classes de fármacos, destacam-se os antibióticos, que estão entre os medicamentos mais utilizados na medicina humana e veterinária, e têm sido utilizados por várias décadas ⁵. A presença destes no ambiente acarreta em um aumento da resistência bacteriana e ainda tem efeitos desconhecidos à saúde ⁶. Diversos estudos apresentam dados nas quais os tratamentos tradicionais de efluentes, como os tratamentos físicos e biológicos, não os eliminam totalmente e sua redução continua sendo um desafio ⁷.

Na busca de tratamentos alternativos, diversos estudos de degradação de antibióticos têm sido reportados, e entre estes estão os Processos de Oxidação Avançados (POAs), que são baseados na formação de radicais hidroxila (OH·). A formação deste radical, que é altamente oxidante, pode ocorrer com o auxílio de radiação e assim denomina-se fotodegradação. O número de publicações na literatura sobre esta temática tem sido crescente nos últimos 10 anos, como mostra a Figura 1, baseada em pesquisa na base de dados Scopus, com as palavras-chave *antibiotics x photodegradation/photocatalyst*.

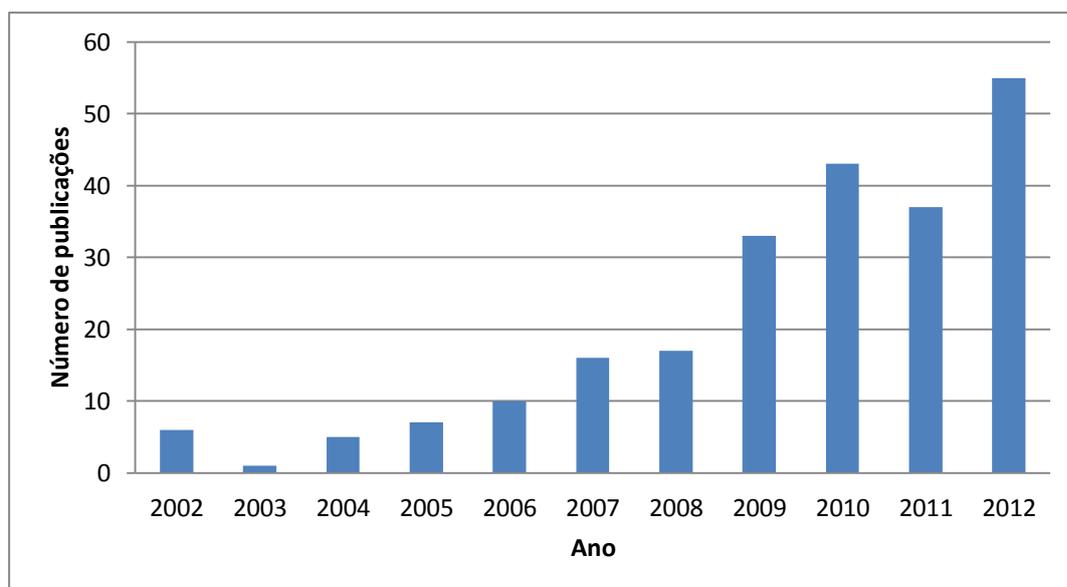


Figura 1. Publicações referentes às palavras-chaves *antibiotics* x *photodegradation/photocatalysis* em um intervalo de 10 anos. Fonte: Scopus. Data de acesso: outubro/2013.

O escopo da presente dissertação reside na avaliação de sistemas catalíticos suportados à base de titânia, delineados de forma a promover uma maior adsorção de contaminantes, no caso, investigado especificamente para três antibióticos com vistas a atingir maiores níveis de degradação fotocatalítica.

No presente manuscrito a Revisão Bibliográfica abordará aspectos gerais sobre antibióticos no meio ambiente e estudos para remoção dos mesmos através de fotocatalise heterogênea, e as possíveis modificações para aumento da atividade catalítica. A Parte Experimental descreverá os experimentos realizados no estudo de fotocatalise heterogênea, assim como as técnicas utilizadas para caracterização dos sólidos sintetizados. O capítulo de Resultados e Discussão apresenta os resultados de fotodegradação seguido das caracterizações dos sólidos, estes divididos em dois grupos: os catalisadores empregando suportes comerciais e os catalisadores suportados sobre sílicas mistas. Estudos de fotodegradação dos três antibióticos em água e efluente, em água com radiação solar e a reutilização dos fotocatalisadores serão também discutidos. Finalmente, o último capítulo apresenta as principais conclusões extraídas da presente pesquisa.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A presente revisão envolve a integração de aspectos relativos aos antibióticos no meio ambiente, aos processos comumente empregados para sua degradação, e especificamente às abordagens centradas em fotocatalise heterogênea. Dessa forma, a presente revisão bibliográfica abordará inicialmente os antibióticos no meio ambiente e os danos causados, seguido de estudos de degradação e processos oxidativos avançados (POAs) aplicados aos antibióticos selecionados, sulfametoxazol (SMX), ciprofloxacino (CIP) e norfloxacino (NOR). Finalmente, aspectos relacionados à modificação de fotocatalisadores para aumentar a faixa de absorção do espectro visível pelo TiO_2 e à funcionalização da superfície também serão também discutidos.

2.1 ANTIBIÓTICOS

Os antibióticos são compostos naturais ou sintéticos que inibem o crescimento de bactérias ou causam sua morte. Uma grande quantidade de antibióticos foi produzida entre os anos 40 e 60 – β -lactâmicos, aminoglicosídeos, tetraciclina, macrolídeos, entre outros – e após, ocorreu um declínio na produção destes compostos. Os antibióticos semissintéticos entraram no mercado entre os anos 1960 e 1980. Após este período, houve uma redução significativa na descoberta de novas drogas: apenas fluorquinolonas sintéticas, derivados de β -lactâmicos e da eritromicina, surgiram neste período ⁸.

Antibióticos são consideravelmente utilizados em humanos e na medicina veterinária, com objetivos de prevenir ou tratar infecções microbianas. Muitas centenas são utilizadas com este fim. O consumo varia muito de país para país, assim como a taxa de medicamentos prescritos e não prescritos ⁹. Wise ¹⁰ estimou que o consumo de antibióticos no mundo seria de 100.000 a 200.000 toneladas por ano. No Brasil, a venda de antibióticos sem receita foi proibida pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) desde 2010 e segundo pesquisa encomendada pelo estado de São Paulo, o consumo no Brasil seria de 94,7 milhões de unidades de antibióticos por ano ¹¹.

O consumo anual de antibióticos para uso veterinário é baseado apenas em estimativas locais e isoladas, portanto desconhecido. O consumo animal tem o propósito de prevenir ou tratar doenças, e também são utilizados para engorde e crescimento ¹². Em algumas culturas, eles são utilizados em pequenas doses e colocados na alimentação para aumentar a qualidade do produto, diminuindo a porcentagem de gordura e aumentando a de proteína na carne ¹³. Na Agronomia, alguns antibióticos, como a estreptomicina, são utilizados para crescimento de frutas.

2.1.1 Consumo e Fonte de Antibióticos

As fontes de antibióticos no meio ambiente são bem diversificadas, e vão desde a excreção de humanos e animais até a emissão inadequada de fábricas de medicamentos. A Figura 2 apresenta as principais rotas de entrada dos antibióticos e qual o caminho seguido, onde a principal fonte é a excreção humana. Um estudo na Alemanha, abordando antibióticos, apontou que em média 70% dos antibióticos consumidos são excretados inalteradamente ¹⁴. Quando utilizado na medicina veterinária, são eliminados através do esterco que contamina o solo e conseqüentemente as águas superficiais e subterrâneas. Da mesma forma, antibióticos de uso humano são introduzidos no meio ambiente através da excreção, e os tratamentos físicos e biológicos não têm capacidade de remoção de poluentes tão polares quanto os antibióticos ¹⁵. Os antibióticos podem ser transportados para águas superficiais e alcançar as águas subterrâneas. As águas superficiais contaminadas podem entrar nas estações de tratamento de água (ETA), que também não estão aptas a remover estes poluentes, alcançando o centro de distribuição de água.

As fábricas de medicamentos e o despejo dos resíduos nos rios também atuam como fonte, e a falta de controle e fiscalização colabora para que isso ocorra. Um estudo realizado na Índia, sobre os elevados níveis de fármacos presentes em efluentes de fábricas de medicamentos, apresentaram concentrações na ordem de mg/L, como por exemplo, o ciprofloxacino apresentou entre 28 e 31 mg/L ¹⁶.

Outra fonte de antibióticos é o descarte inadequado de medicamentos com a data de validade vencida ou remanescente de um tratamento inacabado. Na Europa e Estados Unidos ¹⁷ é legal jogar no lixo medicamentos vencidos ou sem uso, pois o lixo é incinerado e esta seria a maneira mais adequada de lidar com este problema. Entretanto, em outros países, os lixos domésticos são depositados em aterros sanitários e isso apenas desloca o problema.

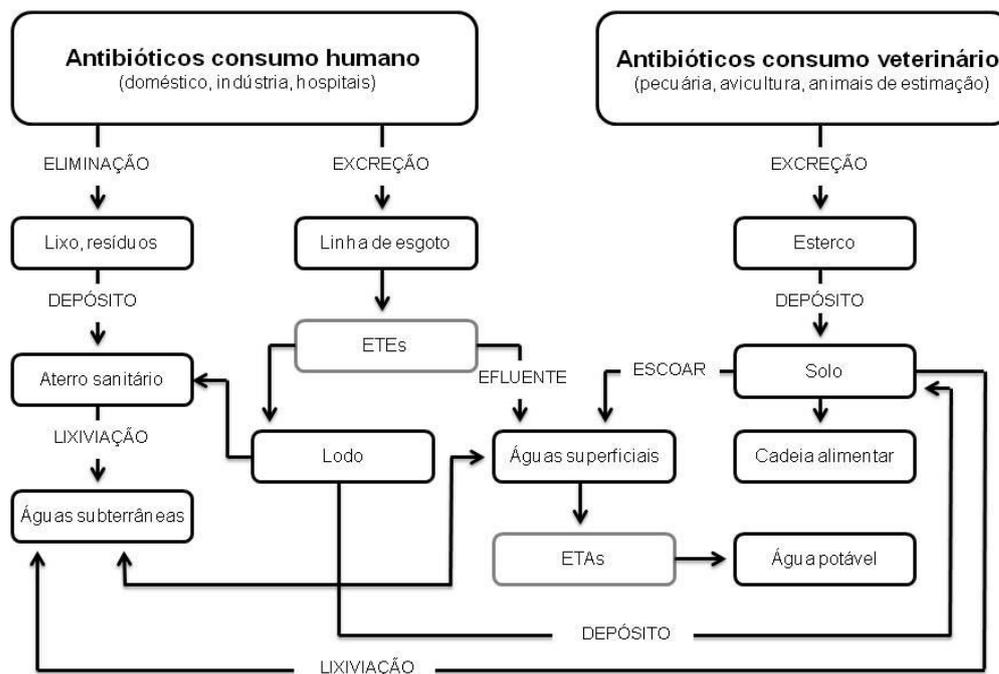


Figura 2. Rota de entrada dos antibióticos no meio ambiente ¹ (ETE: estação de tratamento de efluentes; ETA: estação de tratamento de água).

O uso extensivo e indiscriminado destes compostos pode explicar tamanha bioacumulação. A polaridade elevada e a não-volatilidade da maioria dos antibióticos não permitem sua biodegradação ¹⁸. Outra possível explicação é a remoção apenas parcial nos tratamentos de efluentes tradicionais e estes possivelmente acabam na ambiente aquático. Estes resíduos podem estar nas águas superficiais, águas subterrâneas e/ou em sedimentos ³.

Uma das grandes questões quando se trata de antibióticos no meio ambiente é a resistência bacteriana. A grande quantidade destes compostos e a incapacidade da total remoção pelos tratamentos de efluentes podem resultar em sérias consequências à comunidade. A difusão da resistência bacteriana se soma e intensifica o problema do controle de infecções ¹⁹.

A resistência bacteriana ocasiona sérios problemas de saúde pública, dificuldade no tratamento de doenças e ainda um desequilíbrio no ecossistema microbiano ²⁰. Os antibióticos são normalmente detectados em quantidades maiores de $\mu\text{g/L}$ em efluentes hospitalares, em menor quantidade de $\mu\text{g/L}$ em efluentes domésticos e na ordem de ng/L nas águas superficiais. Na Europa foram estabelecidos alguns limites legais para presença de antibióticos no leite (4 – 1500 $\mu\text{g/kg}$) e em outros alimentos de origem animal (25 – 6000 $\mu\text{g/kg}$) ²¹. Entretanto não há legislação aplicada a matrizes ambientais.

2.2 ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO

Processos de tratamento de efluentes convencionais apresentam uma baixa efetividade na remoção dos antibióticos. Um dos processos mais utilizados nas estações de tratamento são os tratamentos biológicos, como filtração e coagulação/floculação/sedimentação ^{22; 23}, onde a eficiência de degradação é influenciada pela presença de outros poluentes, acarretando a degradação apenas parcial dos fármacos. Outros tipos de tratamento estudados apenas promovem a transferência das substâncias, ou seja, resolve o problema parcialmente, como é o caso da adsorção ou floculação ²⁴ ou tratamentos com elevados custos operacionais, como a osmose reversa ou a nanofiltração ²⁵⁻²⁷

Os “Processos Oxidativos Avançados” (POAs) estão entre os novos processos de descontaminação estudados e têm atraído grande interesse basicamente por serem mais sustentáveis em longo prazo. Estes são baseados na formação do radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$), que é altamente oxidante devido a sua alta reatividade, com potencial $E^0=2,8$ V. Esta alta reatividade permite que os radicais hidroxila reajam com uma grande variedade de classe de compostos resultando na

total mineralização para compostos como CO₂ e água ²⁸. Exemplos de POAs são ozonização, Fenton, foto-Fenton, fotólise e fotocatalise heterogênea.

Os radicais hidroxila são formados a partir de oxidantes como H₂O₂, O₃ ou H₂O, sendo que a eficiência pode ser aumentada pela combinação com radiação ultravioleta (UV) ou visível ou com a presença de catalisadores ou fotocatalisadores. O mecanismo de reação entre radical hidroxila e composto alvo depende de sua estrutura, podendo ser por abstração de hidrogênio, por adição eletrofílica, transferência eletrônica, entre outros ²⁹.

A fotólise com a presença de peróxido de hidrogênio ocorre sob irradiação UV, onde há uma quebra homolítica da molécula de H₂O₂, produzindo radicais hidroxila ³⁰, conforme mostra Equação 1.



Usualmente utilizam-se lâmpadas de vapor de mercúrio como fonte de radiação. Entretanto, a molécula de peróxido de hidrogênio tem baixa absorvidade molar em $\lambda = 254 \text{ nm}$, que é o comprimento de onda emitido pela lâmpada. Logo, necessita-se de grande quantidade do oxidante para obtenção de resultados satisfatórios.

A fotocatalise heterogênea também está entre os POAs e tem sido amplamente abordada em estudos, que têm demonstrado sua excelente capacidade de degradação frente a poluentes ambientais de relevância tais como alcanos, alcoóis, herbicidas, surfactantes, corantes, entre outros ²⁸. Sua equação geral está apresentada abaixo (2) ³¹.



O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) totalmente preenchidas e bandas de condução (BC) totalmente vazias, na temperatura de 0 K, sendo a região entre elas chamada de '*bandgap*', que é um intervalo proibido de energia, sendo esta diferença de energia chamada E_{gap}, conforme representado na Figura 3.

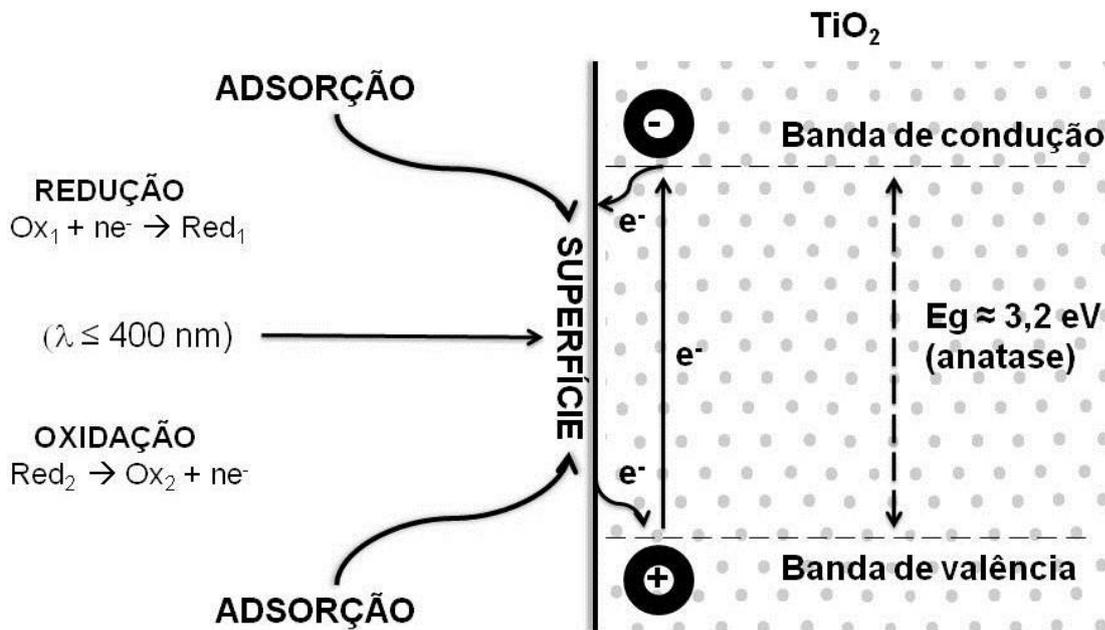
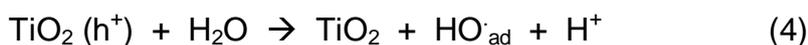
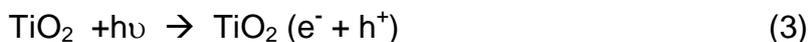


Figura 3. Esquema representando o *bandgap* de um semicondutor ³².

A absorção de fótons com energia superior à energia da '*bandgap*' resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna na banda de valência (par elétron-lacuna, apresentado na Equação 3), que apresentam potenciais suficientemente positivo para gerar radicais hidroxila, a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (Equação 4), os quais podem subsequentemente oxidar o composto orgânico.



Uma hipótese razoável é que as reações de oxidação (h^+) e redução (e^-) ocorram simultaneamente (equações apresentadas na Figura 3); do contrário, haveria uma mudança de carga no sistema. Na maioria dos experimentos, ocorre a transferência do elétron para o oxigênio, que age como receptor. Radicais hidroxila são formados na superfície do semicondutor pela reação das vacâncias na banda de valência (h^+) com a água adsorvida ³³.

Para um acréscimo no rendimento da reação de degradação, pode-se adicionar O_2 dissolvido ao reator, que atua como receptor de elétrons gerando H_2O_2 e impede a recombinação do par elétron-lacuna ³⁴, fator limitante nas reações de fotocatalise heterogênea. O fotocatalisador mais utilizado nestes estudos é o dióxido de titânio (TiO_2), sendo este descrito a seguir.

2.2.1 Dióxido de Titânio

A grande atenção dispensada ao TiO_2 se deve a sua grande estabilidade, sua não toxicidade, baixo custo e alta fotoatividade. Esta atividade foi utilizada para fotocatalise heterogênea em diversos estudos de degradação, como por exemplo, da acetona ^{35; 36}, fenol ³⁷, isopropanol ^{38; 39}, propano ⁴⁰, rodamina B, azul de metileno ⁴¹ e fármacos ⁴²⁻⁴⁹.

As três principais estruturas dos cristais de dióxido de titânio são anatase, rutilo e bruquita, apresentadas na Figura 4. Estas três estruturas diferem na distorção de cada octaedro e no padrão das cadeias octaédricas. Na forma anatase, os octaedros estão conectados pelos vértices, no rutilo pelas arestas e na bruquita por ambos.

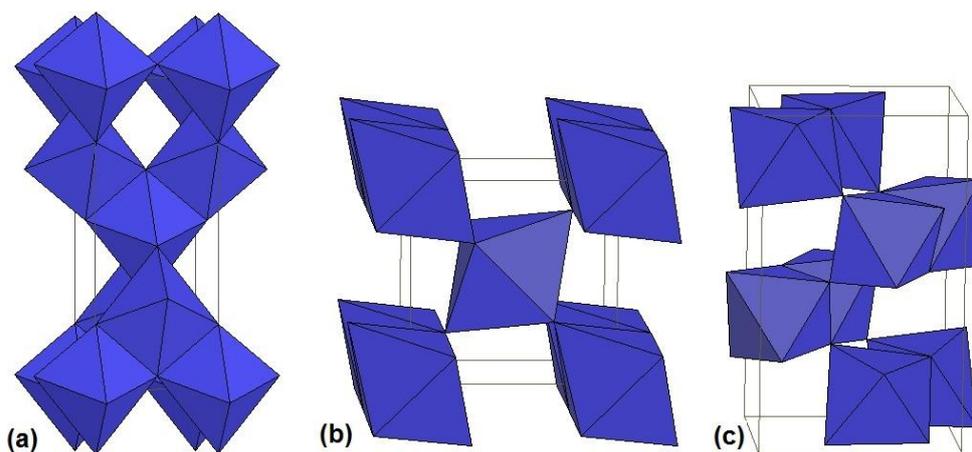


Figura 4. Estruturas dos cristais de TiO_2 : (a) anatase, (b) rutilo, (c) bruquita ³³.

As diferenças de estruturas das formas anatase e rutilo causam diferentes densidades e estruturas de bandas eletrônicas, resultando em energias de *bandgap* diferentes (3,2 eV para anatase e 3,0 eV para rutilo) ⁵⁰.

Existem diversas maneiras de sintetizar TiO₂, como o método de precipitação ⁵¹, método solvotérmico ⁵², método de microemulsão ^{53; 54}, síntese por combustão ^{55; 56}, síntese eletroquímica ⁵⁷, deposição por vapor química ⁵⁸, deposição por vapor física ⁵⁹ e método sol-gel ⁶⁰. Este último destaca-se devido à flexibilidade e versatilidade nas condições de síntese para inserção de dopantes, delineamento de morfologia e propriedades texturais, entre outras ⁶¹. Duas principais rotas sol-gel estão presentes na literatura, a primeira e mais utilizada envolve a hidrólise e condensação do alcóxido metálico em catálise ácida ou básica; e a segunda consiste na reação de polimerização por condensação do alcóxido metálico e cloreto metálico na presença de um ácido de Lewis que atua como catalisador. Nesta última rota não se utiliza água, logo é denominado de processo não-hidrolítico. Normalmente, estas reações são seguidas de um tratamento térmico (450-600 °C) para remover solvente e impurezas orgânicas e para induzir a cristalização das formas anatase e rutilo.

Ambas as estruturas cristalinas, anatase e rutilo, são comumente utilizadas para fotocatalise, sendo a anatase a estrutura que apresenta maior atividade catalítica para a maioria das reações ^{62; 63}. Foi sugerido na literatura que esta maior fotoatividade se deve a sua energia de Fermi, que é a energia que corresponde ao estado eletrônico preenchido mais elevado na temperatura de 0 K, ser levemente maior, a sua menor capacidade de adsorver oxigênio e a seu menor número de grupos hidroxila na superfície ⁶³⁻⁶⁶. O dióxido de titânio pode também ser obtido comercialmente, em forma de pó, com uma razão anatase/rutilo de 80/20 da marca Degussa ⁶⁷.

Entretanto, outros estudos têm sido realizados para resolver alguns problemas em relação ao tamanho do grão de TiO₂ e à necessidade de complexa filtração após o tratamento, à sua absorção no espectro visível, além de estudos para aumentar sua atividade fotocatalítica. A primeira linha são os estudos para que ocorra um deslocamento em direção ao vermelho no espectro de absorção visando o aumento da absorção no espectro visível, incrementando assim a atividade

catalítica na luz solar. Outro aspecto que se deve focar é onde ocorre a degradação. A adsorção do composto orgânico na superfície do semicondutor deve ser considerada. Isso se deve à alta reatividade do radical hidroxila e o fato de que ele não pode difundir muito na solução, ou seja, a reação deve acontecer muito próxima da superfície onde o radical é gerado ⁶⁸. A interação entre composto alvo e semicondutor pode ocorrer por força de van der Waals, interação dipolo-dipolo, ligação hidrogênio, entre outras ⁶⁹.

Outro fator que influencia a atividade catalítica é a área específica do fotocatalisador. Porém, este fator não é determinante e sim a disponibilidade dos sítios catalíticos ⁷⁰. Portanto, fatores como cristalinidade, tamanho de poro, composição da superfície, características de adsorção/dessorção são importantes e decisivos na eficiência de reações fotocatalíticas ⁷¹.

Apesar de não ser determinante, uma área específica elevada pode ajudar no aumento da taxa de degradação de algumas reações, pois uma grande quantidade de moléculas alvo adsorvidas na superfície facilitaria o processo ^{60; 72}. O motivo de não ser determinante se deve ao grande número de defeitos cristalinos presentes em materiais com alta área específica, e estes defeitos favorecem a recombinação de elétron-lacuna, diminuindo a fotoatividade ^{63; 72}.

Uma modificação das características da superfície também poderia aumentar a atividade catalítica. Diversos tratamentos podem ser feitos para que isso ocorra, como por exemplo, sulfatação, halogenação ou dopagem com metais. A dopagem é complexa e se deve a algumas mudanças que ocorrem no material, como a capacidade de absorção da luz, capacidade de adsorção das moléculas na superfície do sólido e capacidade de transferência de carga ³³. Os dopantes podem ser introduzidos por impregnação, coprecipitação e pelo método sol-gel. Algumas publicações apresentam a dopagem da titânia com metais, com objetivo principal do decréscimo da energia de *bandgap* ou deslocamento para absorção do espectro visível: Fe³⁺ ⁷³, Cr⁶⁺, Co³⁺ ⁷⁴, Mo⁵⁺ ⁷⁵, entre outros. Este último reporta um aumento da degradação do corante rodamina B, após dopagem com Mo⁵⁺, devido a interações eletrostáticas fortes com o centro eletrônico do corante, levando a uma maior adsorção e conseqüentemente uma maior fotoatividade.

Outra maneira de modificar a estrutura do TiO_2 na tentativa de aumentar a fotoatividade é a imobilização sobre suportes. Os principais objetivos deste tipo de modificação são: (i) imobilização do fotocatalisador TiO_2 , para que este tenha capacidade de separação, não necessitando de uma complexa filtração; (ii) aumento da absorção do espectro visível; (iii) aumento da capacidade de adsorção e a área específica do fotocatalisador; (iv) influência na seletividade de compostos para degradação. A adsorção dos contaminantes na superfície ou na vizinhança dos sítios catalíticos facilitaria a degradação destes, que normalmente estão dispersos com pouca ou nenhuma adsorção na superfície. O primeiro passo é a realização do item (iii) através da utilização de suportes com grandes áreas específicas. A seletividade pode ser alcançada com a modificação da superfície. Vale ressaltar que a adsorção depende também da natureza química do composto alvo juntamente com a composição da superfície do fotocatalisador.

Diversos suportes e diferentes métodos de imobilização podem ser utilizados na síntese de fotocatalisadores. Uma maneira de realizar a síntese seria a fixação de titânia previamente preparada através de silanização (do suporte)⁷⁶, imobilização em matriz polimérica⁷⁷ e deposição eletroforética⁷⁸. Outra rota possível seria o revestimento da superfície do suporte por geração da titânia *in situ*⁷⁹⁻⁸¹ e vaporização química do TiCl_4 ^{76; 82; 83}. Diversos materiais já foram propostos como suporte: fibra de vidro⁸⁴, sílica⁸⁵, aço-inox⁸⁶, Al_2O_3 ⁸⁷, polietileno e polipropileno⁸⁸, carbono ativado⁸⁹, zeólitas^{90 91}, entre muitos outros.

Como já citado anteriormente, diversas pesquisas foram destinadas a estudar a fotocatalise de antibióticos (Figura 1). A grande maioria destes estudos utiliza o semicondutor dióxido de titânio como fotocatalisador e os fármacos em solução aquosa. Considerando que a superfície do suporte desempenha um papel relevante num processo de catálise heterogênea, a presença de sítios no suporte pode levar a interação preferencial com grupos funcionais presentes nos antibióticos. Dentre a variedade de antibióticos comercializados atualmente, sulfametoxazol (SMX), ciprofloxacino (CIP) e norfloxacino (NOR) tem sido amplamente empregado e dispõe de grupos funcionais potenciais para interagirem com a superfície de suporte fotocatalítico heterogêneo, conforme ilustra a Figura 5.

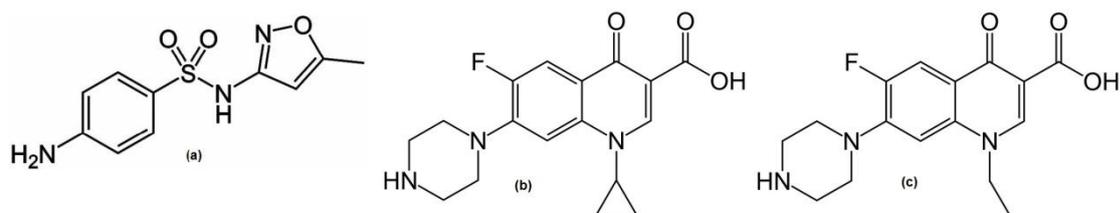


Figura 5. Estrutura dos antibióticos (a) sulfametoxazol (b) ciprofloxacino e (c) norfloxacino.

O SMX pertence à classe das sulfonamidas, que são caracterizadas por um grupo sulfonil conectado por um grupo amina. A atividade deste grupo foi descoberta nos anos 30, por Domagk, a partir da aplicação do corante prontosil em camundongos⁹². SMX é um antibiótico sintético frequentemente usado na medicina humana para tratamento de bronquite e infecção urinária e ainda na medicina veterinária, para prevenção e tratamento de infecções, assim como promotor de crescimento⁹³. Aproximadamente 40% do SMX é excretado na sua forma inalterada, 50% é excretado na forma do metabólito inativo N4-acetilsulfametoxazol, como mostra a Figura 6, e 10% em outras formas. A eliminação é feita basicamente através da urina. Entretanto, existem evidências da retransformação do metabólito inativo para sua forma ativa durante o processo biológico do tratamento de efluentes⁹⁴.

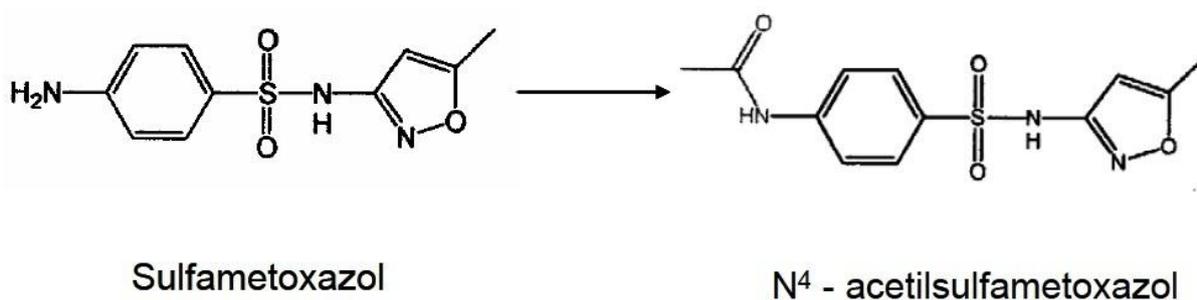


Figura 6. Sulfametoxazol e seu principal metabólito N4-acetilsulfametoxazol⁹⁵.

O CIP e o NOR são parte do grupo das fluorquinolonas, sua estrutura é composta por dois anéis com uma carbonila ácida, um grupo cetona e um átomo de flúor. Esses dois antibióticos são substâncias sintéticas com atividade antimicrobiana, com extensiva aplicação na medicina humana no combate a organismos Gram-negativos, Gram-positivos e inclusive contra bactérias anaeróbias. Esta classe de medicamentos é uma das maiores classes de agentes microbianos utilizadas atualmente ⁹⁶. Elas são utilizadas em grande quantidade como aditivos na alimentação na pecuária para prevenção de doenças e como promotores de crescimento. Elas não são completamente metabolizadas e uma grande fração é excretada na forma ativa ⁹⁷.

A combinação de um átomo de flúor e do grupo piperazinil levou a um maior espectro de ação, aumentando a capacidade de penetração na parede bacteriana levando, conseqüentemente, a uma melhor atividade, comparada às quinolonas antecessoras. Analisando a estrutura de ambos antibióticos em questão, observa-se nas estruturas dois grupos funcionais: grupo ácido (ácido carboxílico) e grupo básico (amina terciária); isso confere ao composto propriedades anfóteras e assim, sua dependência do pH ⁹⁶.

A Tabela 1 apresenta publicações que determinaram a presença dos antibióticos SMX, CIP e NOR no ambiente aquático em ng/L.

Após a confirmação da presença destes antibióticos no meio ambiente, estudos foram publicados relatando a degradação dos mesmos. A Tabela 2 apresenta trabalhos publicados sobre degradação dos antibióticos SMX, CIP e NOR utilizando fotólise e fotocatalise heterogênea.

Tabela 1. Presença dos antibióticos SMX, CIP e NOR estudados no ambiente aquático.

Antibiótico	Concentração (ng/L)			Referência
	Efluente doméstico	Águas superficiais	Águas subterrâneas	
SMX	289			98
	275			99
	136	20		4
	15; 30, 53	5; 210		100
	241,6	70,9	9,9	101
	0,6 ^b			102
	2460	30; 30; 60; 85		103
			410	104
	<370			105
	<2000	<480	<470	106
			<52	107
			<1900	108
	CIP		9	
		<30		108
		<26,2		109
19 ^b				110
230				98
923				99
27		<66		111
<481			112	
NFX		30		113
		<120		108
	85	<66		111
	<126			112
		25		113

Tabela 2. Processos Oxidativos Avançados aplicados à degradação dos antibióticos SMX, CIP e NOR.

Antibiótico	Matriz	POA	Condições	Degradação	Referência
SMX	Água	FCH	TiO ₂ (2,0 g/L), [SMX] _o = 0,1 mmol/L, t = 6 h, simulação solar	91 %	114
	Água	FCH	TiO ₂ (2,5 g/L), [SMX] _o = 25 mg/L, t = 5 h, UV	90 %	115
	Água	FCH	TiO ₂ (0,2 g/L), [SMX] _o = 20 mg/L, t = 2 h, UV	80 %	49
	Água	FCH	TiO ₂ (5,0 mg/L), [SMX] _o = 0,1 mg/L, t = 1 h 15 min, simulação solar	100 %	116
	Efluente	FT	[SMX] _o = 0,25 mg/L, t = 3 h, simulação solar	87 %	117
CIP e NOR	Água	FCH	TiO ₂ (0,5 g/L), [CIP, NOR] _o = 100 μM, t = 60 min, λ > 400 nm	100 %	44
	Águas superficiais	FT	[CIP, NOR] _o = 0,1 mg/L, t = 20 min, simulação solar	100 %	118
	Efluente sintético	FT	[CIP, NOR] _o = 0,1 mg/L, t = 10 min, simulação solar	100 %	

	Água	FCH	TiO ₂ (0,5 g/L), H ₂ O ₂ (83 mg/L), [CIP, NOR] _o = n.d., t = 90 min, simulação solar	100 %	119
CIP	Água	FT	[CIP] _o = 50 µg/L, t = 16 h, UV	100 %	120
	Águas superficiais	FT	[CIP] _o = 0,05 mg/L, t = 50 min, radiação solar	100 %	121
		FCH	TiO ₂ (0,5 g/L), [CIP] _o = 0,05 mg/L, t = 20 min, radiação solar	100 %	
NOR	Águas superficiais	FT	[NOR] _o = 0,03 mg/L, t = 5 min, radiação solar	80 %	122
	Água	FT	[NOR] _o = 0,03 mg/L, t = 5 min, radiação solar	90 %	
	Água	FT	Algas (1,7·10 ⁶ células/L), [NOR] _o = 20 mg/L, t = 5 min, radiação solar	40 %	123

CIP: ciprofloxacino, NOR: norfloxacino, SMX: sulfametoxazol, FT: fotólise, FCH: fotocatalise heterogênea.

A grande maioria dos estudos nesta área é realizada apenas em água pura ou ultrapura, o que implica em uma menor similaridade com efluentes e águas que realmente são submetidos a tratamento.

Conforme citado anteriormente, TiO_2 possui uma baixa absorção do espectro solar, de aproximadamente 5 % ¹²⁴. Além disso, as reações de degradação não são seletivas, pois o radical hidroxila gerado é livre e pode degradar qualquer composto em solução, ou seja, em uma situação real um composto altamente tóxico não se diferencia de um de baixa toxicidade. Devido a estes fatores, se faz necessário o desenvolvimento de um sistema catalítico que possa, de certa maneira, selecionar o poluente a ser degradado e também que utilize a luz solar.

As reações de fotocatalise heterogênea dependem da adsorção do composto alvo sobre a superfície do sólido e este fator é determinante para a atividade fotocatalítica. A partir deste fato, surgiram alguns questionamentos em relação à fotodegradação dos antibióticos. Como a presença de grupos funcionais, capazes de interagir com os mesmos, aumentaria a quantidade de analitos adsorvidos e assim aumentando a degradação? Mais especificamente no caso do sulfametoxazol, a presença de Sn, devido ao seu caráter tiofílico ¹²⁵, aumentaria a atividade catalítica? Sítios ácidos de Lewis interagindo com o nitrogênio presente nas estruturas dos antibióticos poderiam aumentar a degradação? A formação da titânia *in situ* sob suportes de óxidos mistos com metais de transição poderia deslocar a banda de absorção do espectro tornando o fotocatalisador mais ativo no espectro visível? Desta maneira, este trabalho propõe uma modificação de suporte e superfície de fotocatalisadores e de sua superfície a fim de ajustar a atividade fotocatalítica frente aos antibióticos SMX, CIP e NOR.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Investigar o efeito da funcionalização/dopagem do suporte na atividade fotocatalítica seletiva na degradação dos antibióticos sulfametoxazol, ciprofloxacino e norfloxacino.

3.2 Objetivos Específicos

- Avaliar o efeito da dopagem do suporte com sítios ácidos de Lewis na adsorção e degradação dos três antibióticos;
- Avaliar a eficiência da degradação dos catalisadores dopados com espécies de estanho frente ao antibiótico SMX;
- Avaliar o efeito da dopagem do suporte com metais de transição no deslocamento em direção ao vermelho do espectro visível;
- Testar a robustez dos catalisadores frente a amostras reais de efluentes;
- Determinar a vida útil (regeneração) dos catalisadores suportados.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS

Na preparação dos fotocatalisadores foram utilizados alumina (Alcoa), tetracloreto de titânio (IV) (Merck, 99,9%), hexano (Ecibra, 98,5%), tetraetilortosilicato (TEOS) (ACROS, 98%), cloreto de alumínio (Cromoline, 98%), ácido clorídrico (Nuclear, 38%), cloreto de estanho (Vetec, 95%), cloreto férrico (Sigma Aldrich, 98%), cloreto de molibdênio (V) (Sigma Aldrich, 99,9%), cloreto de cromo (III) (Sigma Aldrich, 99,9%), cloreto de tungstênio (VI) (Sigma Aldrich, 99,9%), tetracloreto de silício (Sigma Aldrich, 99%), zeólita comercial NaY (FCC). O padrão P-25 (Degussa) foi utilizado sem qualquer tratamento adicional. Este último se apresenta na forma anatase (80% anatase e 20% rutilo em peso), possuindo área específica de 50 m²/g e tamanho de partícula de aproximadamente 20 nm.

Os antibióticos sulfametoxazol e norfloxacino foram doados pela farmácia de manipulação Medicatus, situada na cidade de Porto Alegre – RS. O antibiótico ciprofloxacino foi doado pelo LANAGRO-RS. As soluções dos três fármacos foram preparadas utilizando água purificada e quando necessário, armazenada sob refrigeração.

Para determinação dos antibióticos por HPLC/UV utilizou-se como fase móvel ácido fórmico (HCOOH) (Synth, 85%) em água ultra pura com resistividade controlada em 18,2 $\mu\Omega$ cm⁻¹ (Milli Q Plus, Millipore), e acetonitrila (ACN) (Tedia Company, grau HPLC).

4.2 SÍNTESE DOS FOTOCATALISADORES

A Figura 7 apresenta os esquemas genéricos de síntese, na qual se resumem as rotas de preparação dos fotocatalisadores, que estão em destaque ao final do fluxograma. As nomenclaturas indicam os suportes e o que está na superfície.

O primeiro grupo de fotocatalisadores sintetizados foram preparados com a adição de TiCl₄ sobre suportes disponíveis comercialmente sem nenhum tratamento

prévio: alumina, zeólita comercial NaY, sílica e óxido de magnésio, resultando em **TiAl₂O₃**, **TiNaY**, **TiSiO₂** e **TiMgO**, respectivamente. A Figura 7 apresenta o esquema destas sínteses.

No segundo grupo foram preparados dois tipos de suportes para adição de TiCl₄, no qual foram utilizadas duas rotas distintas de preparação: sol-gel hidrolítico e sol-gel não-hidrolítico. O primeiro tipo foi sintetizado adicionando AlCl₃ (5,8 mmol) em TEOS (44,2 mmol), sob agitação. A solução ácida 0,5 M de HCl (5 mL) foi adicionada para catalisar a reação. Após foi adicionado TiCl₄ (3,2 mmol) em hexano para síntese do **TiAlSiO₂**; e para síntese do **SnTiAlSiO₂**, além do reagente contendo titânio, foi adicionado posteriormente SnCl₂ (1,6 mmol) em etanol ácido. O conteúdo foi mantido por agitação por aproximadamente uma hora, pernoitou em estufa a 100°C, para evaporação dos solventes, e após foi calcinado a 450°C por 6 horas.

Os suportes de sílica com metais Mo, W e Cr foram sintetizados sob atmosfera inerte, utilizando a técnica de Schlenk (manipulação sob atmosfera inerte), com a adição de FeCl₃, cloreto de metal de transição (Mo, Cr ou W), TEOS e SiCl₄. Após, o tubo Schlenk foi mergulhado em N₂ líquido, para evitar aquecimento excessivo. Em seguida, foi colocado sob agitação por aproximadamente 12 horas a 70°C. O suporte sintetizado foi impregnado com TiCl₄ em hexano, seco em estufa e calcinado nas mesmas condições citadas anteriormente.

Após alguns testes e obtenção de resultados mais significativos para o catalisador com suporte contendo sílica e molibdênio, sintetizou-se novamente o suporte não-hidrolítico e adicionou-se TiCl₄ sobre este suporte. Posteriormente TiCl₄ e SnCl₂ foram adicionados sobre este suporte, com o intuito de alterar sua atividade catalítica, resultando no **SnTi-TiMoSiO₂**.

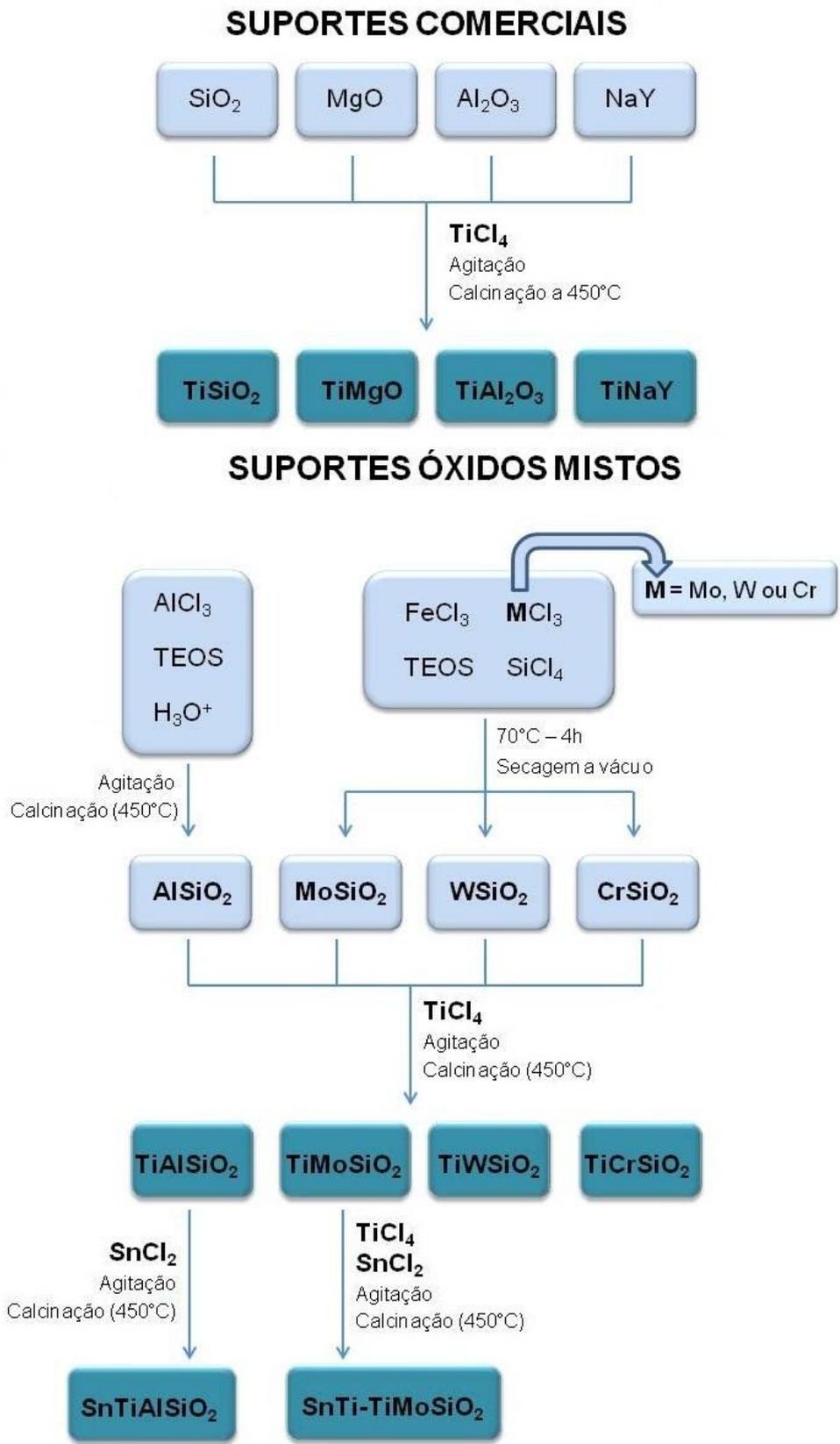


Figura 7. Esquema das sínteses dos fotocatalisadores e suas respectivas nomenclaturas, com destaque no final do fluxograma.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

Os fotocatalisadores sintetizados foram caracterizados por diversas técnicas, descritas a seguir. A maioria delas estão disponíveis nas dependências da UFRGS.

4.3.1 Difração de Raios X

As análises de difração de raios X foram realizadas em equipamento disponível no Instituto de Física da UFRGS, em um difratômetro modelo D500 da Siemens. A radiação tem como fonte Cu $k\alpha$ ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$), e filtro um monocromador de grafite. A faixa 2θ analisada foi de 20 a 80°. As amostras foram preparadas em forma de pó.

4.3.2 Análise de Adsorção de N₂

A caracterização da textura dos materiais foi realizada em um equipamento Gemini 2375 da Micromeritics. O pré-tratamento das amostras (cerca de 100 mg) foi realizado sob vácuo por 12 horas a 200°C. A área específica foi determinada através do parâmetro Brunauer-Emmett-Teller (BET); o diâmetro de poro e volume de poro foram calculados pelo método Barret-Joyner-Halenda (BJH).

4.3.3 Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta-Visível (DRS)

Os fotocatalisadores foram analisados por DRS no estado sólido pelo equipamento da Varian, modelo Cary 100, munido do acessório DRA-CA-301 (Labsphere) acoplado. Este acessório permite análise por refletância difusa, com auxílio de uma pequena célula com janela de quartzo, onde a amostra de aproximadamente 1,0 g é condicionada.

4.3.4 Espectroscopia de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS)

A análise de SAXS foi realizada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) localizado na cidade de Campinas, estado de São Paulo. Foi utilizado raios X com comprimento de onda igual a 1,488 nm. O detector CCD posicionado a 491 e 1605 mm da amostra foi utilizado para capturar imagens bidimensionais, e estas foram transformadas em curvas de SAXS usando o programa FIT-2D. A análise dos dados contidos nas curvas de SAXS foi efetuada utilizando a avaliação Irena¹²⁶, implementada no programa Igor Pro (WaveMetrics, Portland, USA). Foi utilizado o ajuste unificado de múltiplos níveis a fim de descrever os níveis de organização estrutural apresentados nos estados de espalhamento^{127; 128}. As amostras foram condicionadas em porta amostra recoberta com fita Kapton.

4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura – Espectroscopia de Emissão de Raios X por Dispersão em Energia (SEM-EDX)

As análises foram realizadas em microscópio de varredura acoplado à espectroscopia de emissão de raios X por dispersão em energia da marca JEOL, modelo JSM 5800, operando em 20 kV. As amostras foram preparadas em um suporte metálico de alumínio (*stub*) com uma fita dupla face de carbono fixada na superfície, onde os sólidos foram depositados. A metalização da amostra foi feita com carbono.

4.3.6 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

As medidas de XPS foram realizadas em um equipamento Omicron, com fonte de raios X duplo anodo (Al e Mg). As regiões do Si (2p), Al (2p), S (2p), Ti (2p) e Sn (3d) foram analisadas com alta resolução. O sinal do C (1s) em 285 eV, referente ao carbono adventício, foi utilizado como referência para calibração. O ângulo de detecção foi fixo em 53° para todas as medidas. O sólido foi suportado sobre fita de cobre dupla face e introduzida no equipamento através de uma área de transferência.

4.3.7 Potencial zeta

A análise de potencial zeta foi realizada em um equipamento marca Malvern, modelo Zetasizer Nano Z. Neste equipamento é possível medir a mobilidade eletroforética das partículas dispersas em água, via difração de laser, transformando este valor em potencial eletrocinético. As amostras (cerca de 30 mg) foram dispersas em água e 2 mL desta suspensão foram introduzidos no equipamento, obtendo valores do potencial Zeta das amostras expressos em mV (milivolts) em pH entre 6,5 e 7,0.

4.3.8 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Os sólidos SnTiAlSiO₂, antibiótico SMX e a mistura de fotocatalisador mais antibiótico SMX foram caracterizados por FT-IR utilizando um equipamento Varian, modelo 640-IR. Os espectros foram obtidos num intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹, com 32 scans. As amostras foram diluídas em KBr e prensadas em pastilha.

4.4 REAÇÕES DE FOTOCATÁLISE

Os fotocatalisadores resultantes foram avaliados frente à degradação de três antibióticos isoladamente: sulfametoxazol (SMX), ciprofloxacino (CIP) e norfloxacino (NOR). A solução do antibiótico juntamente com o fotocatalisador, foi submetida à radiação UV, conforme ilustra a Figura 8, utilizando dois tipos de lâmpadas: lâmpada germicida de 8 W (SCT) e o filamento de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W (FLC). As reações de fotodecomposição foram realizadas em reator de quartzo encamisado para que um aumento de temperatura da mesma não influenciasse na reação de fotodegradação. A agitação foi mantida constante, com agitador magnético, a fim de manter o catalisador em suspensão. Utilizou-se 1 g/L de catalisador, e a concentração inicial do antibiótico foi 10 mg/L. Foram coletadas alíquotas de 3 a 4 mL em tempos de reação compreendidos entre 5 e 60 min. Após

a coleta, a solução foi centrifugada para decantação do catalisador e separação das fases.

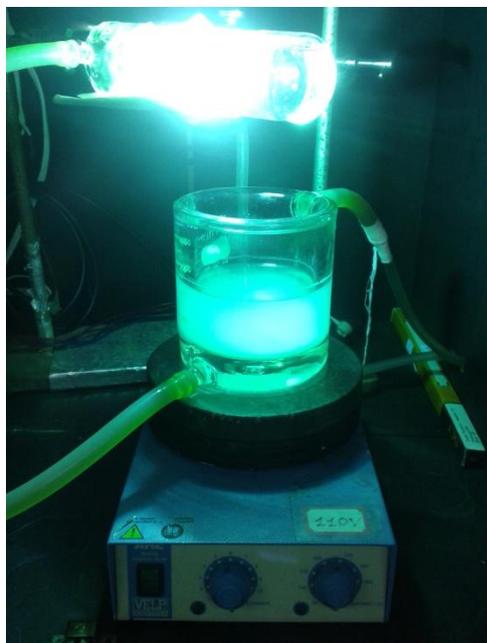


Figura 8. Imagem do reator de fotocatalise heterogênea.

As amostras foram analisadas em espectrofotômetro UV-vis (Varian, modelo Cary 50 Conc); para o SMX o comprimento de onda foi 265 nm, e a curva de calibração (N = 6 pontos) com equação da reta (5); para CIP e NOR o comprimento de onda para ambos foi 275 nm e 320 nm, sendo o comprimento de onda escolhido para trabalho foi $\lambda = 275$ nm. As equações da reta (6) e (7) são correspondentes à curva de calibração de CIP e NOR, respectivamente.

$$y = 16680x - 0,0191 \quad R^2 = 0,9979 \quad (5)$$

$$y = 30530x - 0,0071 \quad R^2 = 0,9998 \quad (6)$$

$$y = 35359x + 0,0013 \quad R^2 = 0,9998 \quad (7)$$

Após os resultados iniciais de fotodegradação selecionaram-se dois fotocatalisadores, um de cada grupo, para realizar estudos com os três antibióticos juntos em água purificada e em efluente, sob a lâmpada de vapor de mercúrio, nas

mesmas condições citadas anteriormente. O efluente foi coletado na saída da estação de tratamento piloto do Instituto de Pesquisas Hidráulicas da UFRGS localizado no bairro Navegantes, na cidade de Porto Alegre – RS (coordenada: latitude $-29^{\circ}59'27''$, longitude $+51^{\circ}11'37''$, obtida pelo sistema de posicionamento global - GPS), em 18 de novembro de 2013, as 8h00.

Os dois fotocatalisadores selecionados também foram submetidos a experimentos de fotodegradação sob luz solar. Estes estudos foram conduzidos em um Béquer de 500 mL sob agitação constante e com abertura superior. Para uma concentração da radiação, colocou-se sob o reator um coletor solar parabólico revestido com filme de alumínio, como mostra a Figura 9. O experimento foi realizado entre 11:00 e 15:00, com coletas nos tempos de 15, 30, 60, 120, 180 e 240 minutos. A radiação foi medida por um radiômetro (Kimo Instruments, modelo LSL200) no período do experimento.



Figura 9. Experimento de fotocatalise sob luz solar.

Os experimentos de reutilização foram realizados utilizando os dois fotocatalisadores selecionados, após o experimento com água, na qual o sólido foi decantado e a solução sobrenadante retirada. Foram realizados 5 ciclos de reutilização, durando 60 minutos cada ciclo, com um volume de 200 mL de solução dos três antibióticos (3 mg L^{-1} cada). As amostras foram coletadas ao final de cada ciclo, centrifugadas e filtradas em filtro $0,45 \text{ }\mu\text{m}$.

4.5 DETERMINAÇÃO DOS ANTIBIÓTICOS POR HPLC/UV

As análises cromatográficas para determinar os três antibióticos foram realizadas em um equipamento de cromatografia líquida marca Dionex, modelo Ultimate 3000 equipado com detector de ultravioleta operando em comprimento de onda 275 nm até 18 minutos, que corresponde ao tempo necessário para detecção dos antibióticos NOR e CIP. Após, o comprimento de onda foi trocado para 265 nm , para detecção do SMX. A coluna cromatográfica utilizada foi C18 ($4,6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm} \times 5 \text{ }\mu\text{m}$) marca Dionex, assim como a pré-coluna C18 ($4,6 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 5 \text{ }\mu\text{m}$). O volume de injeção foi de $20 \text{ }\mu\text{L}$, fluxo de 1 mL min^{-1} no modo gradiente iniciando com 10% de ACN e 90% de $\text{HCOOH } 20 \text{ mmol L}^{-1}$ passando para 50% de cada em 17 minutos, mantendo esta condição até os 20 minutos e voltando para a condição inicial em três minutos e mantendo por seis minutos, totalizando 26 minutos, conforme Figura 10. Os tempos de retenção dos compostos NOR, CIP e SMX foram $15,5 \text{ min}$, $16,0 \text{ min}$ e $20,1 \text{ min}$, respectivamente. As concentrações foram determinadas através de integração das áreas dos picos com auxílio do software de tratamento de dados do equipamento, Chromeleon, e calculadas em relação à área do pico no tempo zero.

Gradiente

	Tempo [min]	Fluxo [mL/min]	% ACN	%HCOOH	Curva
1	0,000	1,000	10,0	90,0	
2	0,000	1,000	10,0	90,0	5
3	17,000	1,000	50,0	50,0	8
4	20,000	1,000	50,0	50,0	8
5	23,000	1,000	10,0	90,0	5
6	26,000	1,000	10,0	90,0	8

Figura 10. Composição da fase móvel em modo gradiente utilizado para determinação dos antibióticos NOR, CIP e SMX por HPLC/UV.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados serão apresentados em dois grupos de catalisadores, classificados de acordo com suporte. O primeiro grupo será composto por fotocatalisadores sintetizados a partir de suportes disponíveis comercialmente sem nenhum tratamento prévio com a titânia sendo gerada *in situ* sobre a superfície. O primeiro suporte é óxido de alumínio - $TiAl_2O_3$; e o segundo é a zeólita comercial NaY – $TiNaY$, o terceiro é óxido de magnésio – $TiMgO$ e o quarto é a sílica – $TiSiO_2$. O segundo grupo será formado por suportes de óxidos mistos à base de sílica, contendo alumínio, molibdênio, cromo, tungstênio e estanho – $TiAlSiO_2$, $SnTiAlSiO_2$, $TiMoSiO_2$, $TiWSiO_2$, $TiCrSiO_2$ e $SnTi-TiMoSiO_2$ – com a titânia sendo gerada *in situ* da mesma forma.

5.1 CATALISADORES GERADOS SOBRE SUPORTES COMERCIAIS

5.1.1 Estudos de Fotodegradação

O experimento inicial foi o teste de fotólise frente à lâmpada de vapor de mercúrio com potência de 125 W. A seguir, na Figura 11, são apresentados dados da fotólise dos três antibióticos com concentração inicial de 10 mg/L, com tempos de irradiação de 5 a 60 minutos. Observa-se que o SMX apresenta uma grande taxa de

degradação nos minutos iniciais, mas logo após, a degradação passa a ser lenta, não ultrapassando o valor de 70 % após 1 hora de irradiação. Os antibióticos CIP e NOR apresentaram degradação de 53 e 60 %, respectivamente, após 1 hora de experimento, sob as mesmas condições, com uma taxa de degradação mais lenta nos minutos iniciais, quando comparado com o SMX.

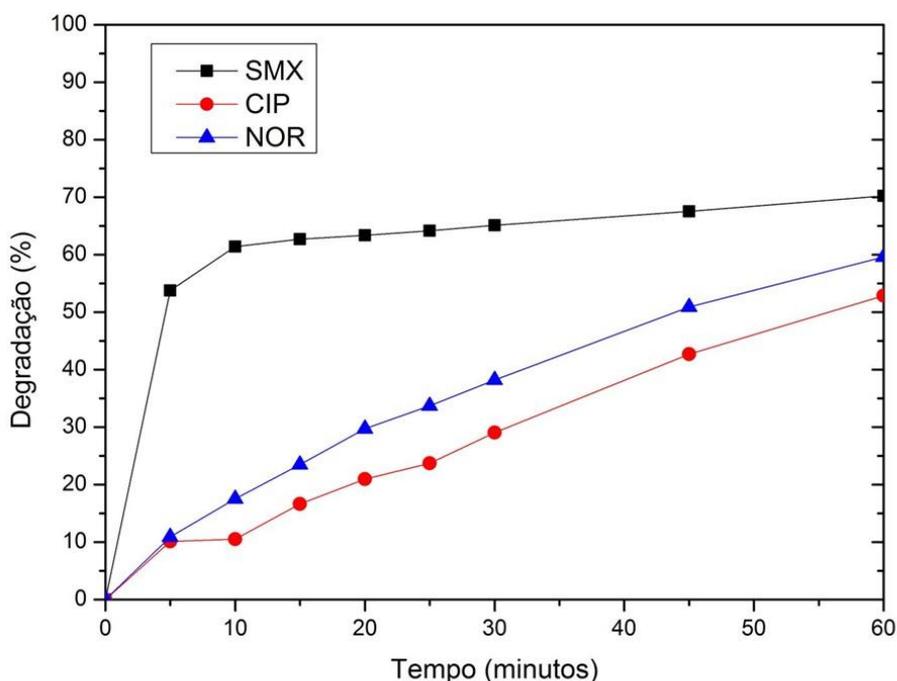


Figura 11. Fotólise do SMX, CIP e NOR em diversos tempos frente à lâmpada de vapor de mercúrio 125 W com concentração inicial de 10 mg/L.

Após o estudo preliminar de fotólise, que utiliza apenas a lâmpada como fonte de energia para degradação, as reações foram realizadas em presença de fotocatalisadores sintetizados sobre suportes comerciais. A escolha dos suportes levou em conta a natureza dos sítios presentes na superfície desses catalisadores, a saber: sítios ácidos (NaY), básicos (MgO), anfóteros (Al_2O_3) e de fraca acidez de Brönsted (SiO_2). Para fins comparativos, TiO_2 (P-25 Degussa) foi também

investigado. O antibiótico sulfametoxazol (SMX) foi escolhido para os estudos exploratórios em caráter de piloto, por questões de custo e disponibilidade.

A zeólita NaY se caracteriza, de uma maneira geral, por possuir uma superfície interna muito elevada. Sua atividade catalítica está relacionada principalmente com sua área específica, geralmente elevada, e a propriedade de troca iônica, que é função da relação entre Si e Al na rede ¹²⁹. O óxido de magnésio possui capacidade de adsorção de prótons, provando seu caráter básico ¹³⁰. A alumina tem características anfóteras, mas se apresenta levemente mais ácida ¹³¹. A superfície da sílica se caracteriza de acordo com a presença de grupos silanóis: em quantidade suficiente, estes grupos tornam a superfície hidrofílica e a remoção dos mesmos a torna hidrofóbica ¹³².

Realizaram-se experimentos utilizando a lâmpada de vapor de mercúrio com potência 125 W com os fotocatalisadores sintetizados, TiAl_2O_3 , TiNaY , TiMgO e TiSiO_2 , e a título de comparação, com o TiO_2 P-25, para degradação do antibiótico SMX. O experimento foi realizado nas mesmas condições e nos mesmos tempos de coleta do experimento anterior. Os resultados são apresentados na Figura 12 e mostram que nos minutos iniciais todos fotocatalisadores apresentam degradação menor que a fotólise. O efeito da partícula do catalisador na taxa de fotodegradação já foi observado na literatura ¹¹⁴, e foi atribuído ao impedimento de passagem da radiação. Entretanto, após os minutos iniciais, a degradação utilizando os fotocatalisadores se mantém crescente enquanto que a degradação por fotólise permanece constante e a partir de 10, 15 e 25 minutos é ultrapassada por aquela produzida pelos catalisadores TiO_2 , TiAl_2O_3 e TiNaY , respectivamente. Isso indica que a fotodegradação está ocorrendo nestes casos, e que a presença de sítios ácidos de Lewis na superfície desses suportes pode desempenhar papel importante na interação do fotocatalisador com o composto alvo. Esta interação aproxima o alvo do radical hidroxila, que é formado na superfície do sólido, facilitando o processo de degradação.

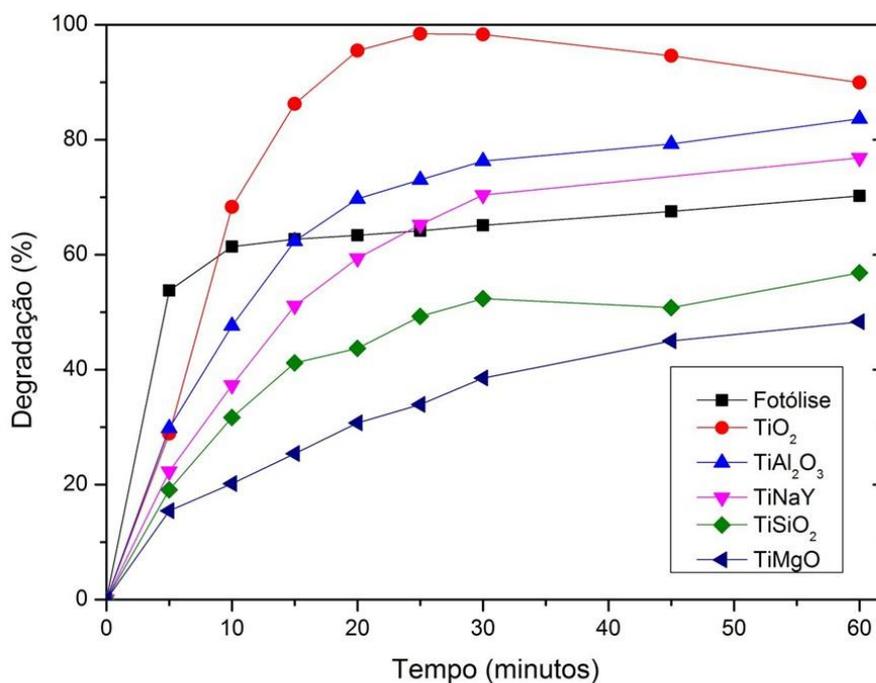


Figura 12. Fotodegradação do SMX utilizando diversos fotocatalisadores com lâmpada vapor de Hg 125 W e concentração inicial 10 mg/L.

5.1.2 Caracterização dos fotocatalisadores

Os catalisadores foram caracterizados do ponto de vista elementar (SEM-EDX), estrutural (XRD, DRS e Potencial Zeta), textural (adsorção de N₂, SAXS) e morfológico (SEM).

Análise Elementar

Os catalisadores foram preparados por método baseado na impregnação, ou seja, sem efetuar etapas de lavagem, de forma que o teor de Ti inicialmente adicionado deve estar todo contido no catalisador final. Diferenças entre os suportes podem ocorrer no perfil de distribuição do catalisador na superfície do suporte, bem como no perfil em profundidade de sua distribuição.

A análise de SEM-EDX foi realizada para obter as razões de Ti/metálico (Al, Si ou Mg) que estão na superfície do material. Foi feito um mapeamento, selecionando-se 20 pontos em uma determinada área da amostra, fazendo a média das porcentagens e seus desvios. Estes dados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Razão Ti/metálico obtida através da análise de SEM-EDX.

Amostra	Razão Ti/metálico \pm DP (%)
TiAl ₂ O ₃	0,2 \pm 0,1
TiNaY (Al)	25 \pm 15
TiSiO ₂	0,5 \pm 0,1
TiMgO	0,2 \pm 0,05

DP = desvio padrão; N = 20; metálico = Al, Si ou Mg.

De acordo com a Tabela 3, em todos os sólidos confirma-se a presença de titânio na superfície do material. Os valores obtidos foram relativamente baixos (0,2 – 0,5), excetuando-se o caso da TiNaY, onde o valor Ti/Al foi da ordem de 25. TiAl₂O₃ apresentou uma proporção Ti/Al menor, garantindo uma maior disponibilidade de sítios ácidos de Lewis.

A partir dos dados obtidos na análise de SEM-EDX e das áreas específicas determinadas por porosimetria de N₂, foram estimados os valores de átomos de Ti por área, apresentados na Tabela 4. Estes valores indicam uma presença maior de átomos de Ti em função da sua área nos sólidos TiNaY e TiAl₂O₃. Este fator deve influenciar em uma maior formação de radicais hidroxila aumentando a atividade catalítica destes sólidos.

Tabela 4. Valores de átomos de Ti/área específica.

Amostra	Ti/área (Ti/nm ²)
TiAl ₂ O ₃	287 \pm 2

TiNaY	408 ± 0,7
TiSiO ₂	15 ± 0,04
TiMgO	89 ± 0,6

Análise Estrutural

Os difratogramas de raios X dos fotocatalisadores são apresentados na Figura 13 das amostras TiMgO, TiAl₂O₃ e TiNaY. Os picos referentes à anatase estão localizadas nos valores $2\theta = 25,4; 48,3$ e $54,9^\circ$ ⁹¹, e quando presentes estarão sinalizadas com a letra **A**. No difratograma do TiNaY se observa claramente os três picos característicos da anatase, sendo os dois primeiros picos intensos, sendo assim possível o cálculo de tamanho de cristalito através da Equação de Scherrer¹³³. Os valores para o pico em $25,4^\circ$ correspondem a um tamanho de cristalito de 89 Å e o pico em $48,3^\circ$ a 83 Å. No difratograma de TiAl₂O₃ nota-se a presença de um pico em $25,4^\circ$ referente à fase α -Al₂O₃¹³⁴. Destaca-se então o surgimento de um pequeno pico atribuído à anatase em $48,3^\circ$, após impregnação do titânio. Calculando o tamanho de cristalito para esta fase anatase formada, tem-se um tamanho de 127 Å. No sólido TiMgO, o tamanho de cristalito em $2\theta = 25,4^\circ$ é de 216 Å. Os picos intensos de TiAl₂O₃ indicam a presença da fase α -Al₂O₃ em grãos de tamanho grandes e cristalinos¹³⁴. Não se observa a presença da fase rutilo em nenhum difratograma, cujo pico característico ocorre em $2\theta = 27,4^\circ$ ¹³⁵. O sólido TiSiO₂ apresentou um *halo* na região de 2θ entre 20 e 30°, característico de sólidos amorfos, não apresentando picos referente à titânia.

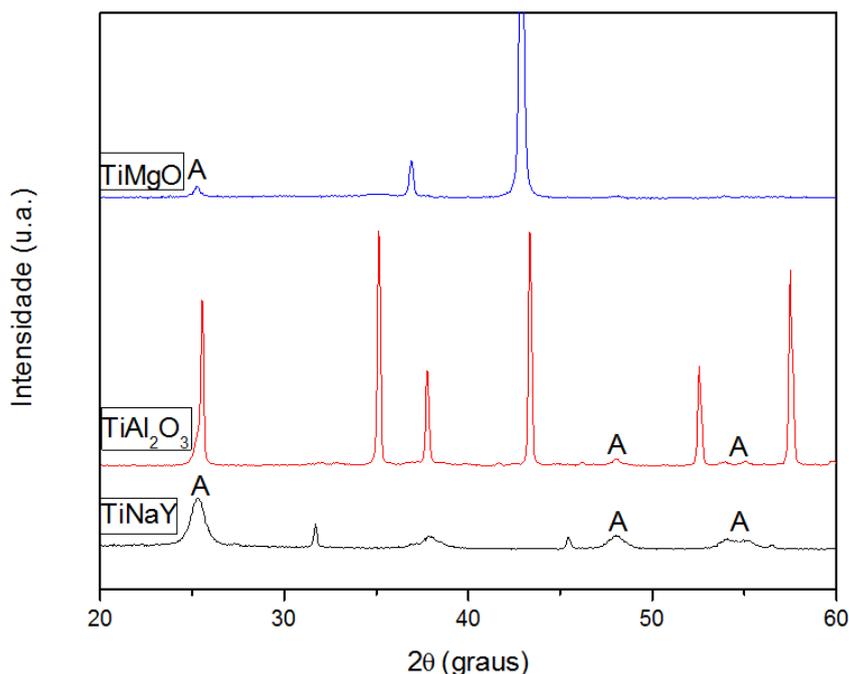


Figura 13. Difrátogramas dos fotocatalisadores TiMgO, TiAl₂O₃ e TiNaY, no qual a letra **A** representa a presença da TiO₂ em forma de fase anatase.

A espectroscopia molecular no UV-Vis em modo de refletância difusa é um método alternativo para estudo da modificação das propriedades eletrônicas do TiO₂ conforme mudança do suporte. O espectro característico de materiais que contém TiO₂ possui uma banda próxima a 350 nm, que é atribuída à transferência de elétrons do orbital 2p do oxigênio para o orbital 3d do titânio, ou seja, a transferência dos elétrons ocorre da banda de valência para a banda de condução do semicondutor.

A energia de E_{gap} é muito importante para os fotocatalisadores, pois permite avaliar se os mesmos serão potencialmente efetivos na tarefa de degradação, que é desencadeada a partir da transferência de elétrons entre as bandas, gerando uma lacuna na banda de valência. O potencial desta lacuna é responsável pela geração do radical hidroxila, sendo este o grande responsável pelo processo de fotocatalise. O cálculo do E_{gap} é feito de acordo com a literatura ¹³⁵, a partir de uma extrapolação da reta tangente à inclinação da banda de absorção. As curvas do TiAl₂O₃ e TiNaY

estão apresentadas na Figura 14 e mostram que, após formação de titânia, o sólido apresenta uma banda, anteriormente não existente e isso comprova a presença do composto e o sucesso da proposta de síntese.

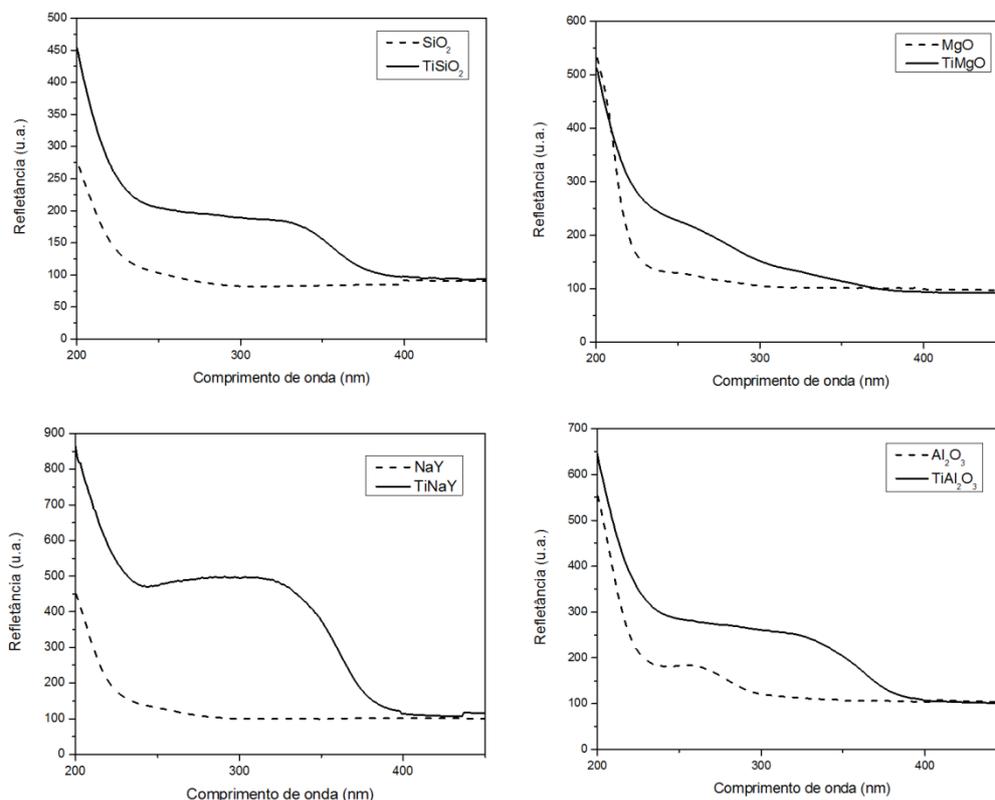


Figura 14. Espectro de refletância difusa dos fotocatalisadores TiSiO_2 , TiMgO , TiNaY e TiAl_2O_3 e seus respectivos suportes.

A Tabela 5 apresenta os resultados da energia do E_{gap} . Para fins de comparação, o valor da literatura do TiO_2 P-25 foi incluído. Cabe lembrar que quanto menor o valor de E_{gap} , menor será a energia requerida pelo elétron para transferência da banda valência para banda de condução. Observa-se que após formação de titânia, os sólidos TiAl_2O_3 , TiNaY e TiSiO_2 apresentaram valores de E_{gap} abaixo do valor do P-25. Os baixos valores de E_{gap} para TiAl_2O_3 e TiNaY contribuem para um desempenho satisfatório no processo de degradação. O sólido TiSiO_2 apresentou baixo valor de E_{gap} , mas a degradação não foi satisfatória.

Tabela 5. Valores do E_{gap} de energia para os fotocatalisadores do grupo de suportes comerciais.

Amostra	$\lambda_{\text{máximo}}$ (nm)	E_{gap} (eV)
TiO ₂ P-25	350,0	3,22
TiAl ₂ O ₃	427,4	2,90
TiNaY	398,5	3,10
TiSiO ₂	428,7	2,89
TiMgO	389,4	3,18

A literatura apresenta valores de E_{gap} para titânia em suportes de sílica e zeólita NaY em torno de 3,2 eV^{91; 136}.

Na análise de superfície, o potencial zeta fornece a carga da superfície do sólido em determinado solvente. Esta medida indica a possível interação do fotocatalisador com o analito. A Tabela 6 apresenta os valores da medida de potencial zeta para os sólidos, com os valores dos suportes incluídos para fins comparativos.

Tabela 6. Potencial zeta dos fotocatalisadores.

Fotocatalisador	Potencial Zeta (mV)
TiO ₂ P-25	24,9 ± 8,1
TiAl ₂ O ₃	-32,5 ± 4,8
Al ₂ O ₃	-24,9 ± 3,6
TiNaY	6,44 ± 4,6
NaY	-36,8 ± 3,9
TiSiO ₂	-30,5 ± 4,1
SiO ₂	-10,4 ± 4,9
TiMgO	8,39 ± 3,3
MgO	-1,04 ± 5,7

A geração da titânia *in situ* modificou o potencial zeta de todos os suportes. No caso do TiAl_2O_3 e TiSiO_2 , deslocou para valores mais negativos e mais extremos. Segundo a literatura, altos valores de potencial zeta (positivos ou negativos) indicam uma menor aglomeração, ou seja, mais partículas de catalisadores estariam disponíveis para uma possível adsorção de moléculas alvo^{137; 138}. Nos casos de TiNaY e TiMgO ocorreu uma mudança de carga, de negativa para positiva, com valores resultantes próximos. Considerando que os valores de potencial zeta foram próximos nos dois casos: TiAl_2O_3 - TiSiO_2 e TiNaY - TiMgO , e nesses casos os resultados de degradação foram tão distintos, pode-se sugerir que esta diferença de degradação se deve à presença dos sítios ácidos de Lewis nos sólidos TiAl_2O_3 e TiNaY , que estariam interagindo com o composto alvo e assim aumentando a atividade catalítica.

Observa-se na Figura 15 que há uma correlação entre potencial zeta e energia do E_{gap} : a correlação de Pearson é de 0,981 ($p < 0,5$). Isso sugere que a estrutura eletrônica está influenciando na superfície, ou seja, neste caso, quanto maior a transferência de cargas (menor E_{gap}) menor o potencial zeta.

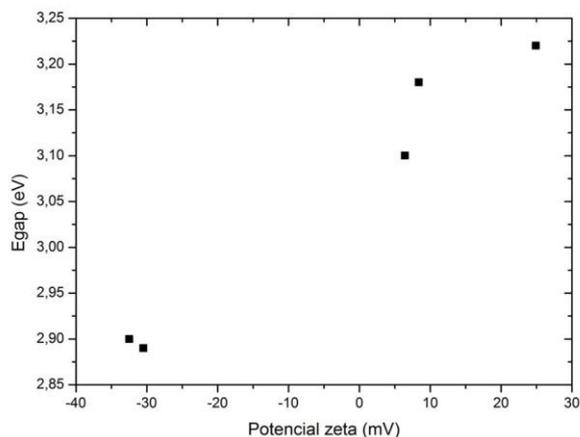


Figura 15. Correlação entre potencial zeta e E_{gap} dos fotocatalisadores do grupo de suportes comerciais.

Análise Textural

A textura dos fotocatalisadores foi avaliada pela técnica de adsorção e dessorção de nitrogênio. A área específica dos materiais foi calculada pelo método BET e os parâmetros tamanho e volume dos poros foram calculados pelo método BJH de adsorção. Os dados estão apresentados na Tabela 7. Para fins comparativos, dados dos suportes foram também incluídos.

Tabela 7. Análise textural dos fotocatalisadores à base de titânia obtida através da análise de adsorção de N₂.

Amostra	Área específica BET (m ² g ⁻¹)	Volume de poro (cm ³ g ⁻¹)	Tamanho de poro (Å)
TiAl ₂ O ₃	7,1 ± 0,03	0,029	136
Al ₂ O ₃	4,2 ± 0,02	0,021	169
TiNaY	24,5 ± 0,1	0,056	69
NaY	117,0 ± 2,7	0,007	48
TiSiO ₂	274,4 ± 0,9	1,454	203
SiO ₂	282,9 ± 1,0	1,527	201
TiMgO	23,9 ± 0,02	0,097	145
MgO	27,0 ± 0,2	0,113	145

A geração de TiO₂ na superfície pode causar uma obstrução dos poros do material, diminuindo a porosidade e conseqüentemente a área específica do mesmo, como ocorre no caso da zeólita, óxido de magnésio e silício. Entretanto, o tamanho de poro do material TiAl₂O₃ aumento com relação àquele do suporte. A Figura 16 apresenta as isotermas de adsorção dos sólidos e mostra que TiSiO₂, TiMgO e TiAl₂O₃ apresentaram isoterma do tipo IV, característica de materiais mesoporosos. Estes sólidos têm baixa absorção do gás em baixas pressões e após o aumento da mesma, ocorre uma repentina absorção e isso caracteriza abertura pequena de poros grandes. O sólido TiNaY apresentou isoterma característica de materiais microporosos do tipo II, no qual o volume absorvido em baixa pressão representa

aproximadamente 60% do total do volume dos poros, o que caracteriza a presença de vários pequenos poros ^{139; 140}.

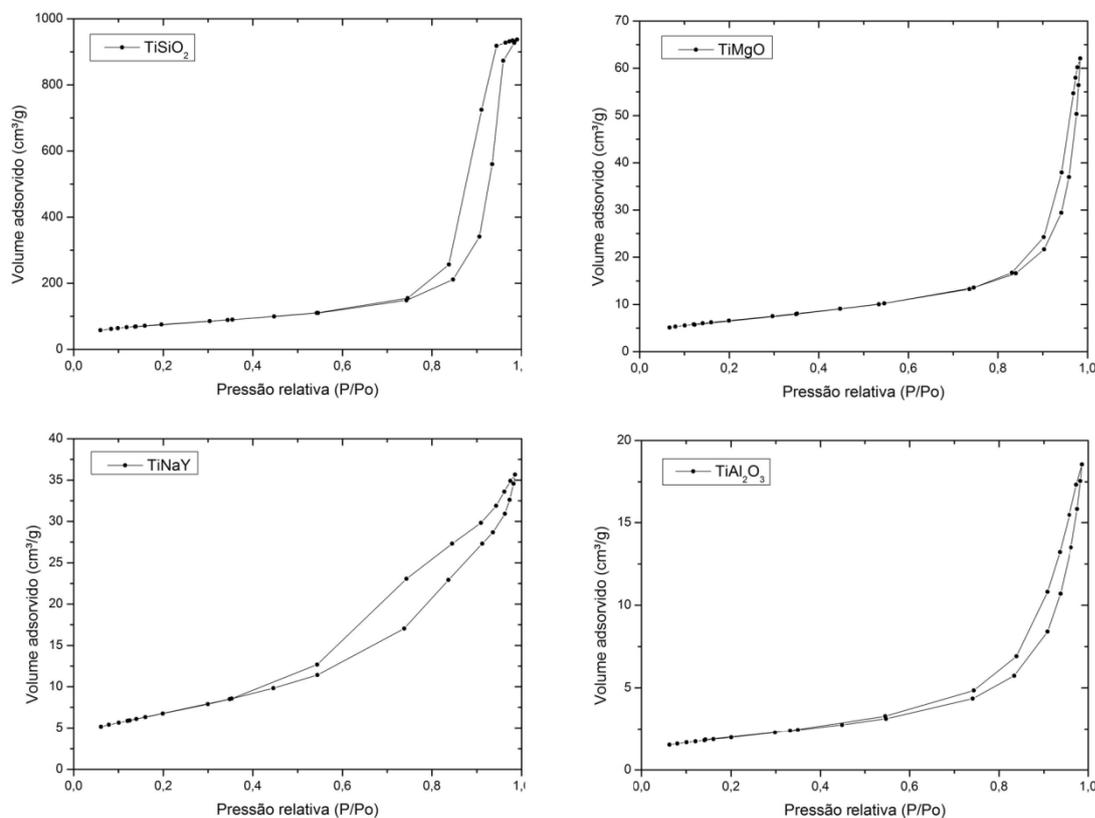


Figura 16. Isothermas de adsorção de N₂ dos sólidos TiSiO₂, TiMgO TiAl₂O₃ e TiNaY.

Os catalisadores foram também analisados pela técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS), excelente ferramenta para determinar o tamanho de partícula entre 1 e 100 nm, arranjos lamelares e organização das partículas, entre outras propriedades ¹⁴¹. De acordo com os dados gerados pela análise, a estrutura pode apresentar diferentes níveis de organização, sendo o primeiro nível a estrutura da menor partícula, ou seja, determina-se o raio de giro ¹⁴² das partículas primárias. O nível seguinte fornece informação sobre a organização destas partículas, em outras palavras, refere-se à estrutura fractal do aglomerado de partículas primárias.

A estrutura do nível 2 (aglomerado de partículas primárias) é obtida através do expoente da lei de potência na curva de espalhamento. Se este valor estiver

entre 1,0 e 3,0, a estrutura apresentará um fractal de massa, o que significa que a estrutura é ramificada, semelhante a um polímero. Se o expoente estiver entre 3,0 e 4,0, a estrutura será fractal de superfície, sendo esta densa, porém rugosa na parte mais externa. Quando o valor é igual ou superior a 4,0, teremos um material denso com a superfície lisa e uniforme ¹⁴³. A Figura 17 ilustra os tipos de estruturas que podem ser elucidadas através da análise de SAXS.

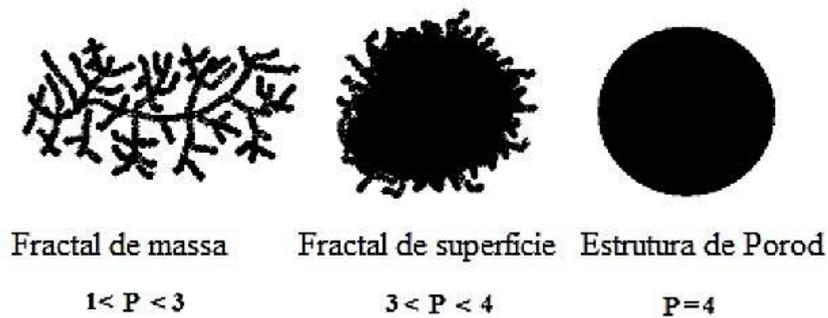


Figura 17. Estruturas possíveis de serem elucidadas na análise de SAXS. Adaptado de Hench ¹⁴³.

Os resultados obtidos para os sólidos na análise de SAXS são apresentados na Tabela 8. Observa-se que o TiNaY, TiSiO₂ e TiAl₂O₃ apresentam o raio de giro (Rg) do primeiro nível muito pequeno, e este fator pode estar causando espalhamento da radiação, afetando o fenômeno de fotocatalise ¹¹⁴. Isto ocorre devido ao sólido ser muito fino e praticamente se dissolver em solução, tornando a solução branca e causando assim bloqueio da passagem e/ou espalhamento da radiação. Os valores de Rg aumentam com o aumento de níveis em todos os sólidos.

Tabela 8. Raio de giro das partículas primárias e valores de P que indicam o tipo de agregado destas partículas.

Amostra	Rg (nm) _{Nível 1}	Rg (nm) _{Nível 2}	Nº de níveis	P (último nível)
TiSiO ₂	0,36	5,69	3	1,8
SiO ₂	0,37	2,78	4	2,4
TiMgO	5,10	-	2	3,6
MgO	0,71	5,83	3	3,6
TiNaY	0,39	5,87	3	3,2
NaY	16,27	-	2	4,0
TiAl ₂ O ₃	0,49	11,99	3	3,9
Al ₂ O ₃	0,70	13,32	3	3,9

A partir dos valores do expoente da lei de potência para o último nível, observa-se que todos sólidos apresentam estrutura densa e com algumas ramificações possibilitando assim que ocorra adsorção, sendo a apenas a zeólita comercial NaY uma estrutura densa e lisa.

Análise Morfológica

A partir da análise de microscopia eletrônica de varredura obtiveram-se imagens da superfície dos fotocatalisadores. A Figura 18 apresenta as imagens obtidas. O sólido TiNaY apresenta estruturas maiores e sólidos nanométricos na superfície, devido à presença de pequenos sólidos de TiO₂ formados durante a síntese, comprovado por análise de EDX. O sólido TiAl₂O₃ apresenta diversos pequenos sólidos, com tamanhos micrométricos dispersos. O sólido TiSiO₂ apresenta estruturas esféricas de aproximadamente 20 μm com pequenos sólidos micrométricos na superfície destas esferas, estes últimos devido à formação de TiO₂ *in situ*, como já citado na mesma análise do grupo de suportes comerciais na qual prova esta afirmação. A imagem do sólido TiMgO não apresenta qualidade suficiente para uma análise mais profunda, porém pode-se observar que se trata de um sólido fino, possivelmente nanométrico.

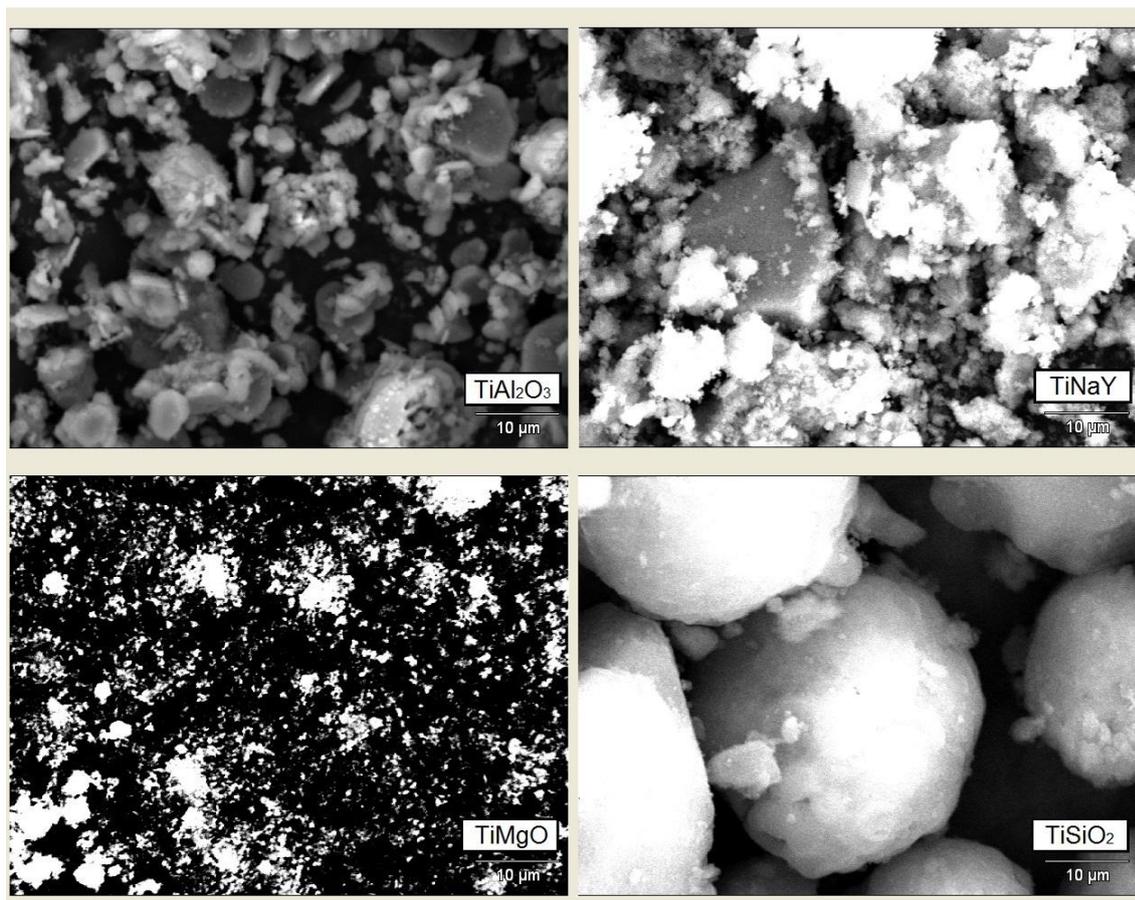


Figura 18. Imagens obtidas a partir de análises de microscopia eletrônica de varredura dos sólidos TiAl_2O_3 , TiNaY , TiMgO e TiSiO_2 com uma aproximação de 2000 vezes.

A caracterização nos mostra que a síntese proposta foi alcançada, com a geração de titânia na superfície dos suportes. A partir dos dados de fotodegradação e das caracterizações pode-se concluir que o melhor sistema é o sólido TiAl_2O_3 , com os parâmetros estruturais de E_{gap} e potencial zeta indicando este melhor desempenho.

5.1.3 Estudo da interação entre suporte e antibiótico

Para uma maior compreensão da interação entre fotocatalisador e antibiótico, encontra-se a seguir um estudo das superfícies dos sólidos do grupo de suporte comercial. Realizou-se análise espectroscopia molecular no infravermelho (FT-IR)

dos sólidos com o antibiótico, para então predizer quais grupos funcionais do antibiótico estão interagindo com os sítios de superfície dos fotocatalisadores.

Na Tabela 9, apresenta-se um resumo das principais bandas de absorção no espectro de infravermelho dos antibióticos SMX, NOR e CIP e suas respectivas atribuições.

Tabela 9. Bandas de absorção na espectroscopia de infravermelho dos antibióticos CIP, NOR e SMX ^{144; 145}.

CIP	
Bandas (cm⁻¹)	Atribuição
3529	$\nu_{(O-H)}$
2929	$\nu_{(C-H)}, \nu_{(Ar-H)}$
1706	$\nu_{(C=O)}$
1623	$\delta_{(C-N-H)}$
1450	$\nu_{(C-O)}$
1272	$\delta_{(C-O-H)}$
1025	$\nu_{(C-F)}$
NOR	
Bandas (cm⁻¹)	Atribuição
3488	$\nu_{(O-H)}$
3392	$\nu_{(N-H)}$
3014	$\nu_{(C-H)}, \nu_{(Ar-H)}$
2732	$\nu_{(C-H)}$
1619	$\delta_{(C-N-H)}$
1494	$\nu_{(C-O)}$
1268	$\delta_{(C-O-H)}$
1025	$\nu_{(C-F)}$
SMX	
Bandas (cm⁻¹)	Atribuição
3462	$\nu_{(N-H)assim}$
3376	$\nu_{(N-H)sim}$
1621	$\delta_{(H-N-H)}, \nu_{(anel)}, \nu_{(C-N)}$

1471	$\nu_{(\text{anel})}$ isoxazol, $\delta_{(\text{H-N-H})}$
1382	$\delta_{(\text{H-C-H})}$, $\nu_{(\text{anel})}$ isoxazol, $\delta_{(\text{H-N-C})}$

As superfícies de óxidos contêm defeitos cuja valência requer ligação química com o ambiente em que se encontra. Na catálise, em geral, a maioria dos óxidos utilizados como suportes contêm sítios ativos, desde grupos hidroxilas, sítios ácidos e básicos de Lewis, sítios ácidos e básicos de Brönsted. A presença destes sítios depende da natureza do óxido, mas também pode variar de acordo com o método de preparação ¹⁴⁶. Na presente dissertação, conforme já mencionado anteriormente, foram investigados como suportes, sílica, alumina, magnésia e zeólitas.

A sílica é um dos óxidos mais simples devido a sua superfície, que é basicamente composta por siloxanos (Si-O-Si), pouco reativos, e por grupos silanois (Si-OH) de superfície ^{147; 148}. A sílica não apresenta sítios ácido/base de Lewis, a menos que ocorra um tratamento a altas temperaturas ¹⁴⁹⁻¹⁵¹, e a acidez de Bronsted é extremamente fraca ou inexistente ¹⁵². A interação com o antibiótico poderia ocorrer entre os grupos hidroxil da sílica e os átomos de nitrogênio presentes nos três antibióticos. Os antibióticos CIP e NOR são estruturas muito semelhantes entre si e ambos possuem um átomo de flúor, sendo também possível esta interação.

Na análise por espectroscopia molecular no infravermelho (FT-IR), a sílica possui bandas características: uma banda larga entre 1300 - 1000 cm^{-1} referentes ao modo de vibração assimétrica Si-O da rede siloxano, uma banda entre 950 – 850 cm^{-1} referente ao modo de vibração Si-O simétrico e outra banda em 470 cm^{-1} referente ao modo de vibração angular Si-O-Si. Uma banda em 3450 cm^{-1} refere-se às moléculas de H₂O adsorvidas ¹⁵³⁻¹⁵⁶. A Figura 19 ilustra o espectro infravermelho do SMX impregnado no catalisador TiSiO₂.

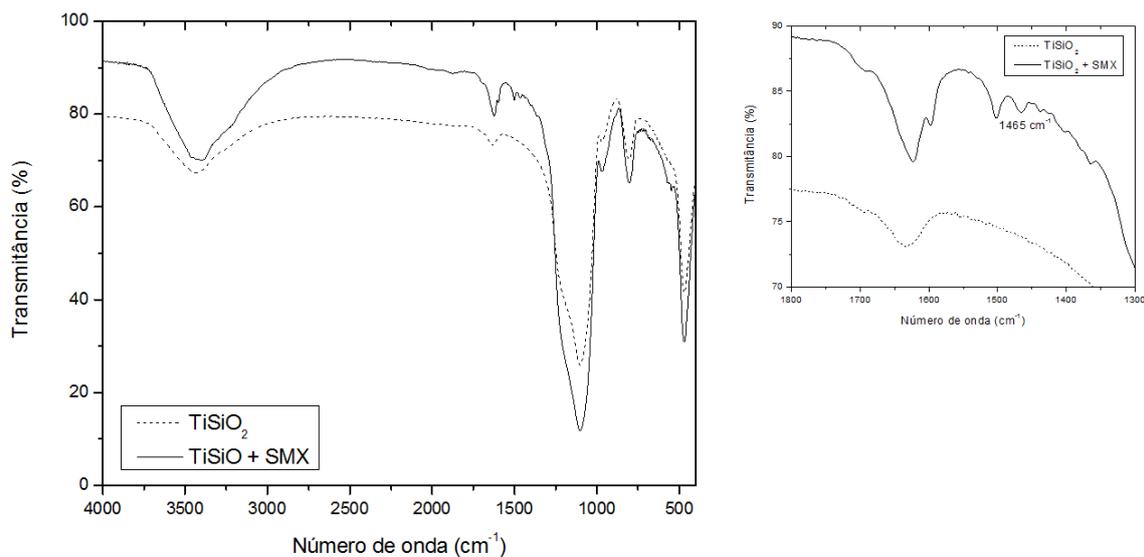


Figura 19. Espectro de FT-IR dos sólidos TiSiO_2 e $\text{TiSiO}_2 + \text{SMX}$.

Na Figura 19, observa-se a presença de uma banda em 1465 cm^{-1} após a adição do antibiótico. Essa banda ocorre em 1471 cm^{-1} na amostra de SMX puro. O deslocamento observado (6 cm^{-1}) corresponde à deformação axial simétrica do anel heterocíclico isoxazol e à deformação angular simétrica HCN, sugerindo uma interação nesta parte da molécula do antibiótico.

A partir destes dados sugere-se que a interação está ocorrendo entre os grupos ácidos silanóis, presentes na superfície da sílica, e os átomos de nitrogênio presentes na estrutura do antibiótico SMX, conforme ilustra a Figura 20.

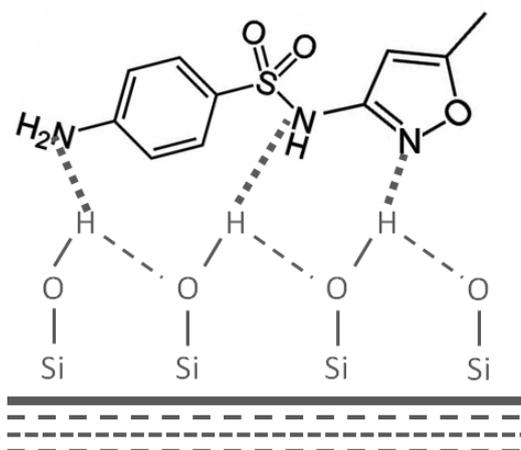


Figura 20. Estruturas dos grupos silanóis presentes na superfície da sílica e a provável interação com o antibiótico SMX.

O óxido de magnésio é considerado em sistema cristalino, possui a estrutura simples do NaCl e expõe sua face (100) predominantemente ¹⁵⁷. É um óxido muito básico em virtude da presença de íons O^{2-} na superfície, sendo este um receptor de prótons. A exposição de vários átomos na face facilita a formação de diversos tipos de grupos hidroxila na superfície, como apresenta a Figura 21.

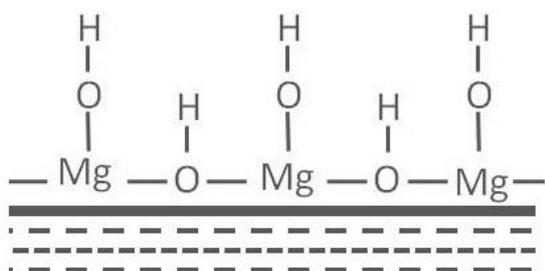


Figura 21. Estrutura dos grupos hidroxila presentes na superfície do óxido de magnésio.

Na análise de infravermelho do sólido TiMgO e TiMgO+SMX se observa o deslocamento já presente nos espectros da sílica, variando de 1471 para 1484 cm^{-1} ,

com um deslocamento de 13 cm^{-1} , como mostra a Figura 22. Novamente se sugere que a mesma interação anterior esteja ocorrendo.

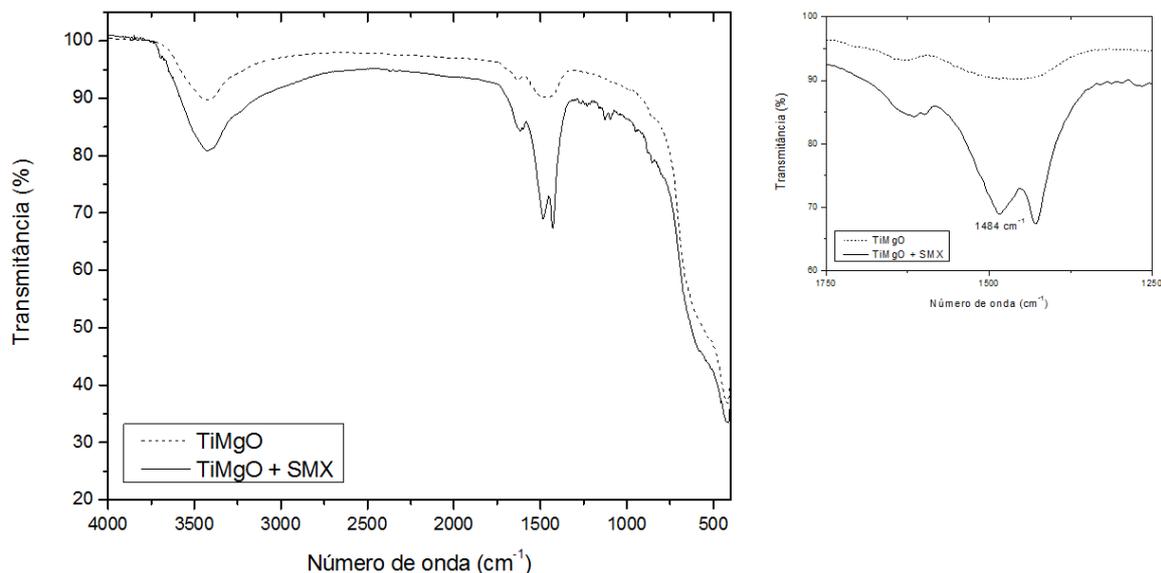
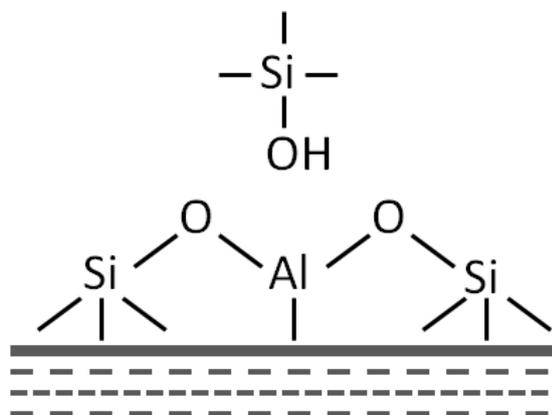


Figura 22. Espectro de FT-IR dos sólidos TiMgO e TiMgO+SMX.

A partir da estrutura do óxido de magnésio e da análise de FT-IR, sugere-se que a interação esteja ocorrendo da mesma maneira que os demais óxidos, através dos grupos hidroxí do suporte e os átomos de N do antibiótico. Apesar da existência destes grupos, não se espera que ocorra muita interação entre este sólido e o analito, pois como já citado, a maioria da superfície é composta por sítios básicos, não passíveis de interação com os nitrogênios do antibiótico.

As zeólitas, em geral, apresentam uma estrutura baseada na interconexão de tetraedros de SiO_4^{2-} e AlO_4^- , formando poros com diferentes geometrias, com uma razão Si/Al variável de acordo com os cátions presentes ¹⁵⁸. A zeólita NaY apresenta espectro de FT-IR muito semelhante ao da sílica abaixo de 2000 cm^{-1} e as bandas presentes entre $1300 - 350\text{ cm}^{-1}$ são características de aluminossilicatos. A Figura 23A apresenta a superfície e como estão arranjados os átomos de Al, Si e O e a Figura 23B apresenta a estrutura da zeólita NaY.

A) Sítios de Lewis



B) Sítios de Brønsted

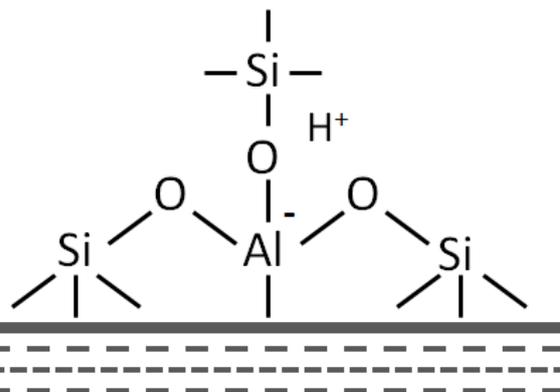


Figura 23. Estrutura da superfície de zeólitas: sítios de Lewis e sítios de Brønsted. Adaptado de Luna ¹⁵⁹.

Analisando os espectros de infravermelho dos sólidos TiNaY e TiNaY+SMX na Figura 24, observou-se dois deslocamentos significativos. Os dois deslocamentos referem-se à amina na posição *para* do anel benzênico, com deslocamentos axiais simétricos (3376 para 3384 cm^{-1}) e assimétricos (3467 para 3472 cm^{-1}). Observou-se outro deslocamento significativo passando de 1382 cm^{-1} para 1396 cm^{-1} , atribuído à deformação conjunta do anel isoxazol, à deformação angular da substituição CH_3 , e à deformação axial do anel e deformação angular HCN.

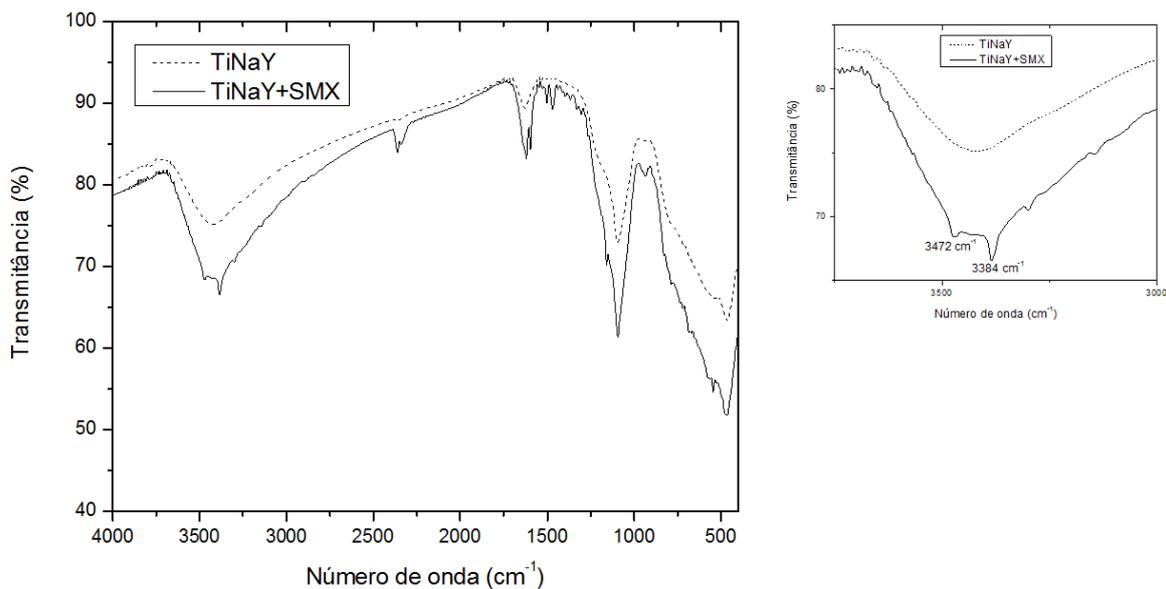


Figura 24. Espectro de FT-IR dos sólidos TiNaY e TiNaY+SMX.

Sabendo que a zeólita tem uma estrutura tridimensional, com poros de tamanho molecular, aproximadamente 70 Å, supõe-se que o antibiótico consiga penetrar nestes poros e que a interação ocorra com os sítios ácidos de Lewis (átomos de alumínio presentes na estrutura) conforme a Figura 25.

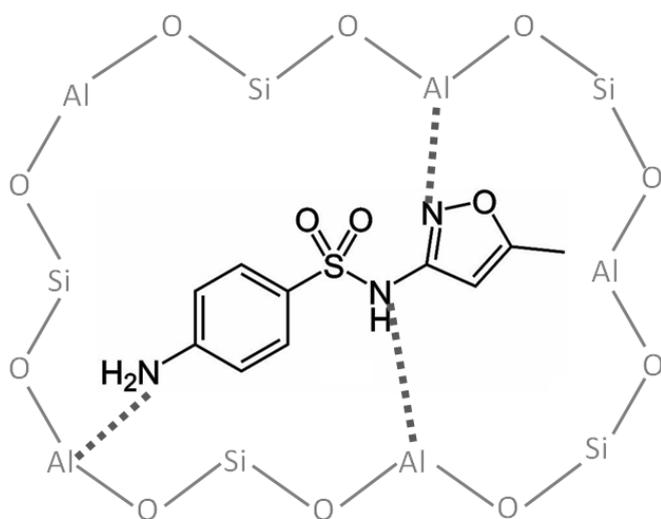


Figura 25. Interação proposta para antibiótico SMX e zeólita NaY.

A alumina geralmente apresenta estrutura cristalina e isso resulta em uma exposição de diferentes faces dos cristais. Por essa razão, diversos grupos hidroxil, com diferentes coordenações com o átomo de alumínio e também a presença do alumínio próximo à superfície, podem estar presentes em sua estrutura. Outro fator que diferencia a alumina da sílica seria sua característica anfótera: presença de sítios ácidos de Lewis (Al^+) e sítios básicos de Lewis (O^-).^{160; 161} Sua estrutura é do tipo espinélio, com sítios tanto tetraédricos quanto octaédricos, contendo 32 oxigênios: somente 21 (1/3) das posições de cátions são ocupadas e 2/3 são vacâncias¹⁶².

A partir desta estrutura, cinco tipos de grupos hidroxil são possíveis na superfície da alumina (Figura 26). Na estrutura **A**, apenas um Al^{+3} tetraédrico, já na estrutura **B** um tetraédrico e um octaédrico ligados por um grupo hidroxil. A estrutura **C** obtém-se a partir da retirada de um Al tetraédrico da estrutura **B** ou um octaédrico da **D**. A estrutura **D** apresenta dois átomos de alumínio octaédricos ligados por um grupo hidroxil. A estrutura **E** é a estrutura **D** acrescida de um Al ligado aos dois alumínios e ao oxigênio. A ordem crescente de acidez dos grupos hidroxil é $\text{C} < \text{A} < \text{D} < \text{B} < \text{E}$.

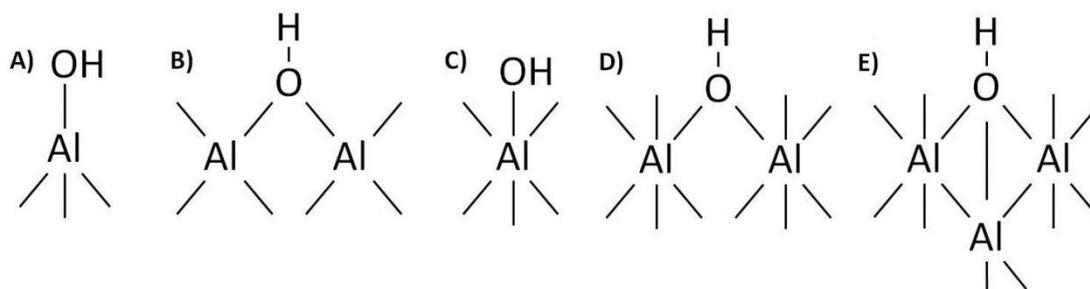


Figura 26. Estruturas dos possíveis sítios ativos na superfície da alumina.

A acidez ou basicidade da alumina depende de: (i) 5 tipos de grupos hidroxil presentes na superfície da alumina, (ii) alumínios como sítios ácidos de Lewis, (iii) grupos Al-O como sítios base de Lewis, mais as vacâncias que aumentam a acidez

de Lewis. A proporção entre estes sítios depende da temperatura utilizada na ativação. Segundo estudos ^{161; 163}, um aumento na temperatura de tratamento libera grupos hidróxi e aumenta o número de sítios ácidos de Lewis.

Analisando os espectros de FT-IR dos sólidos TiAl_2O_3 e $\text{TiAl}_2\text{O}_3+\text{SMX}$, apresentado na Figura 27, observou-se deslocamento na mesma banda do caso anterior, deslocando de 1471 para 1475 cm^{-1} . Isso indica a interação dos sítios ativos com o anel isoxazol. Também se observou o deslocamento de banda 3462 cm^{-1} para 3467 cm^{-1} , atribuído à banda de vibração N-H assimétrica, sugerindo novamente uma interação com o átomo de nitrogênio, com destaque na Figura 27.

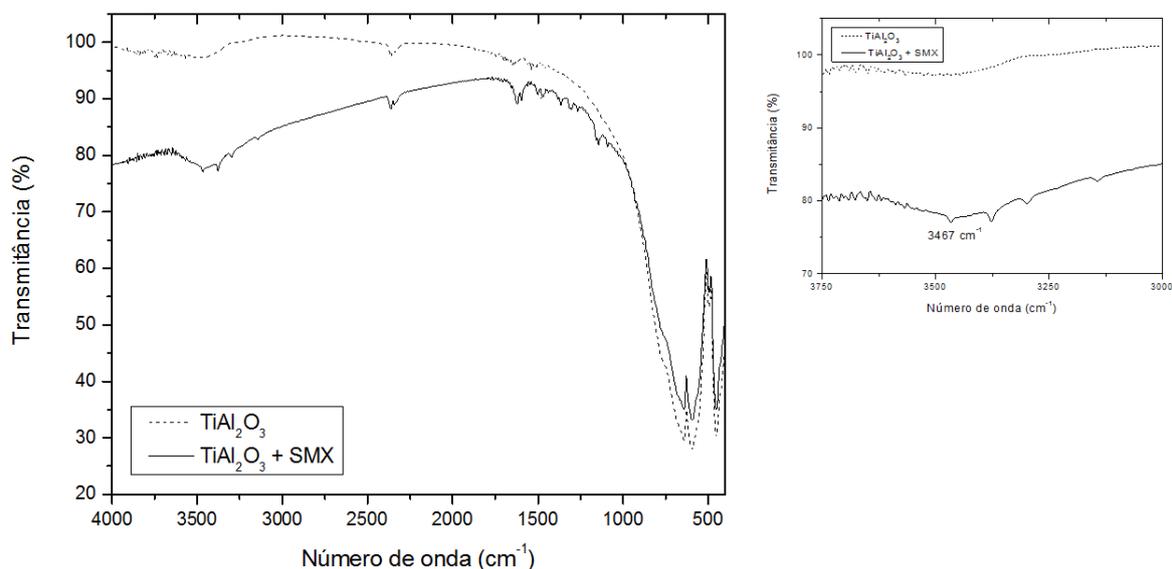


Figura 27. Espectro de FT-IR dos sólidos TiAl_2O_3 e $\text{TiAl}_2\text{O}_3+\text{SMX}$.

A Figura 28 apresenta as possíveis interações do sólido TiAl_2O_3 com o antibiótico SMX, interagindo principalmente com os átomos de N. No caso da alumina, pode ocorrer uma interação adicional em relação à sílica que é a interação com o átomo de alumínio, sítio ácido de Lewis.

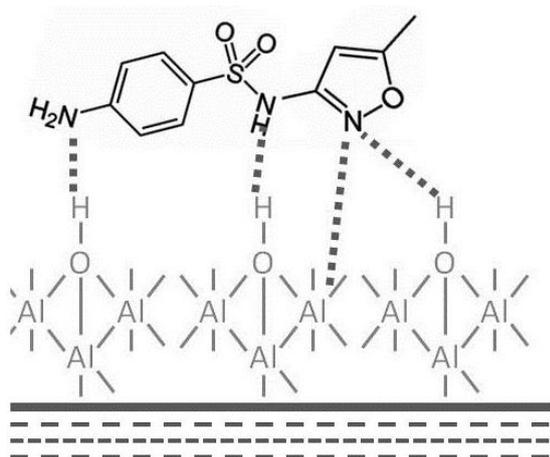


Figura 28. Esquema mostrando as possíveis interações do suporte alumina com o antibiótico SMX.

Devido à presença de grupos hidroxí na superfície, somado à presença de sítios ácidos de Lewis, realizou-se também análise de FT-IR do sólido TiAl_2O_3 com o CIP. A Figura 29 apresenta esta análise.

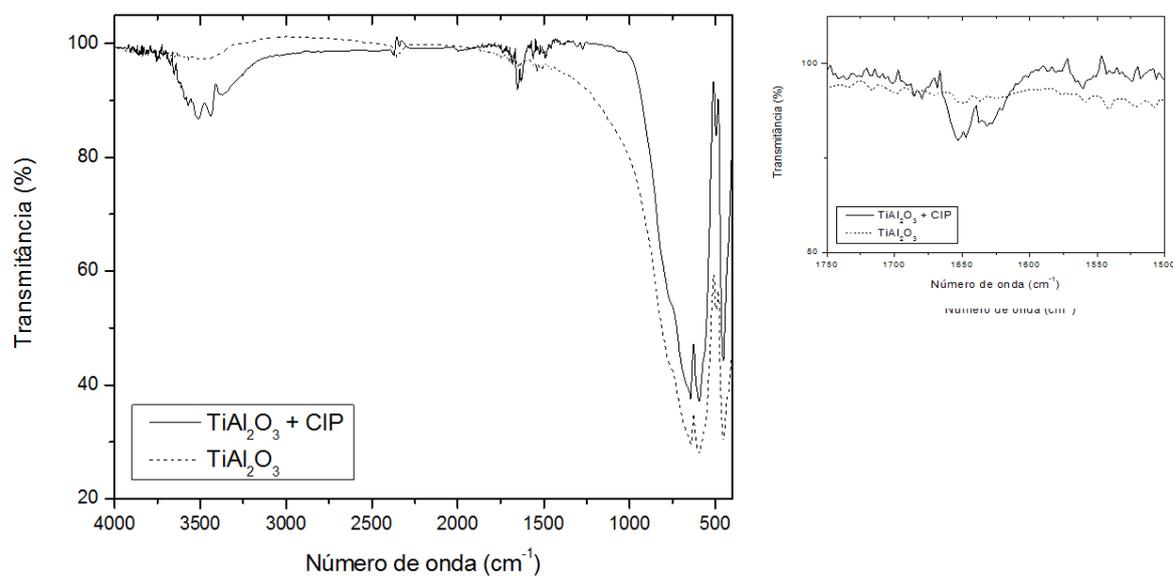


Figura 29. Espectro de FT-IR dos sólidos TiAl_2O_3 e TiAl_2O_3 +CIP.

Observam-se diversos deslocamentos: 3529 para 3570 cm^{-1} indicando interação com grupo hidróxi; 1706 para 1685 cm^{-1} interação com C-O da carboxila; 1450 para 1456 cm^{-1} interação com a carbonila e 1025 para 1033 cm^{-1} interação com o átomo de flúor, com destaque para a banda 1623 das quinolonas, que passa para 1652 cm^{-1} , indicando novamente interação com o N. A Figura 30 apresenta estas interações com o sólido TiAl_2O_3 .

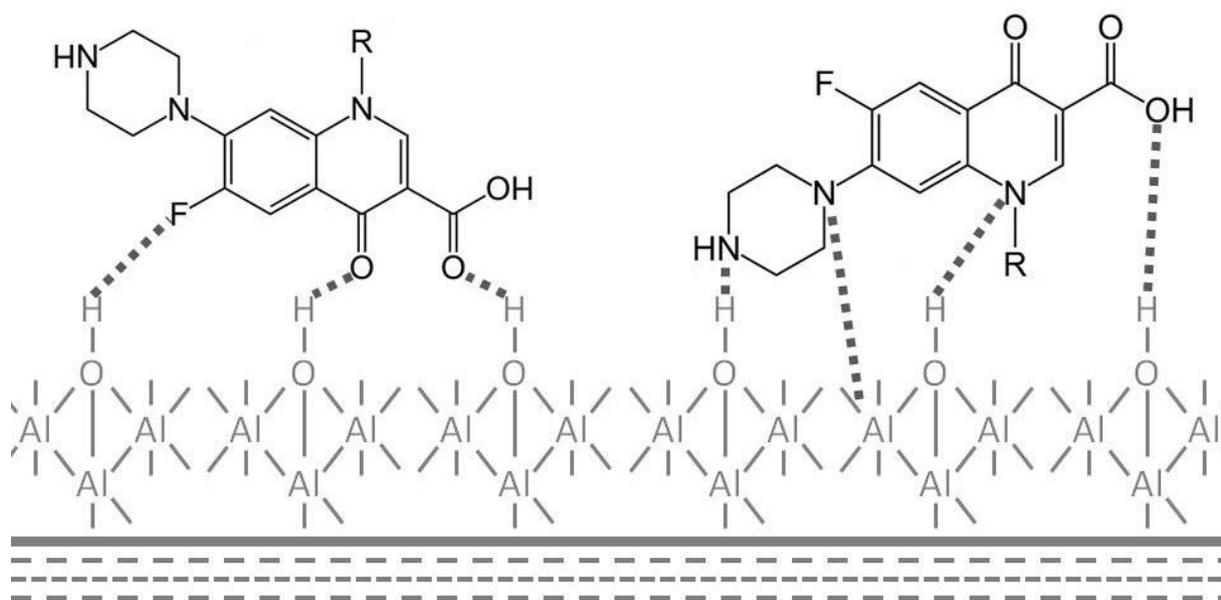


Figura 30. Esquema mostrando as possíveis interações do suporte alumina com o antibiótico CIP e NOR, onde R = ciclopropil ou etil, respectivamente.

Os antibióticos CIP e NOR têm estruturas muito semelhantes, como já apresentados na Figura 5, ambos com presença dos mesmos grupos funcionais: quinolonas, ácidos carboxílicos, fluoreto, carbonila, anéis aromáticos. Logo, conclui-se que as interações sejam as mesmas quando em contato com o sólido TiAl_2O_3 . Estes antibióticos apresentaram maior número de grupos funcionais possíveis de interação com este sólido. Portanto, espera-se que a degradação de CIP e NOR seja mais efetiva quando compara ao SMX.

5.2 CATALISADORES GERADOS SOBRE SUPORTES DE ÓXIDOS MISTOS

5.2.1 Estudos de fotodegradação

A partir dos primeiros experimentos realizados, como a fotólise e o primeiro grupo de catalisadores, notou-se uma forte degradação nos cinco primeiros minutos de reação. A partir destes dados, decidiu-se realizar os experimentos seguintes, utilizando uma lâmpada de menor potência, a fim de avaliar melhor a atuação do fotocatalisador. Os experimentos foram então conduzidos com a lâmpada germicida de potência de 8 W, utilizando os fotocatalisadores com composição de óxidos mistos: TiAlSiO_2 , TiMoSiO_2 , TiWSiO_2 e TiCrSiO_2 . Os experimentos foram realizados exatamente nas mesmas condições e nos mesmos tempos de coleta, para que se pudesse fazer uma comparação entre eles. Os resultados são apresentados na Figura 31 e mostram que o sólido TiCrSiO_2 apresentou um baixo resultado de fotodegradação, próximo a 40 % após 30 minutos de irradiação. O sólido TiAlSiO_2 apresentou resultado de 45 %. A presença de sítio ácido de Lewis introduzido pela presença de Al na rede parece não ter sido suficiente para promover uma maior interação entre o analito e os sítios de adsorção/decomposição do suporte. O melhor resultado foi o do sólido TiMoSiO_2 , com degradação chegando a 60% em 30 minutos.

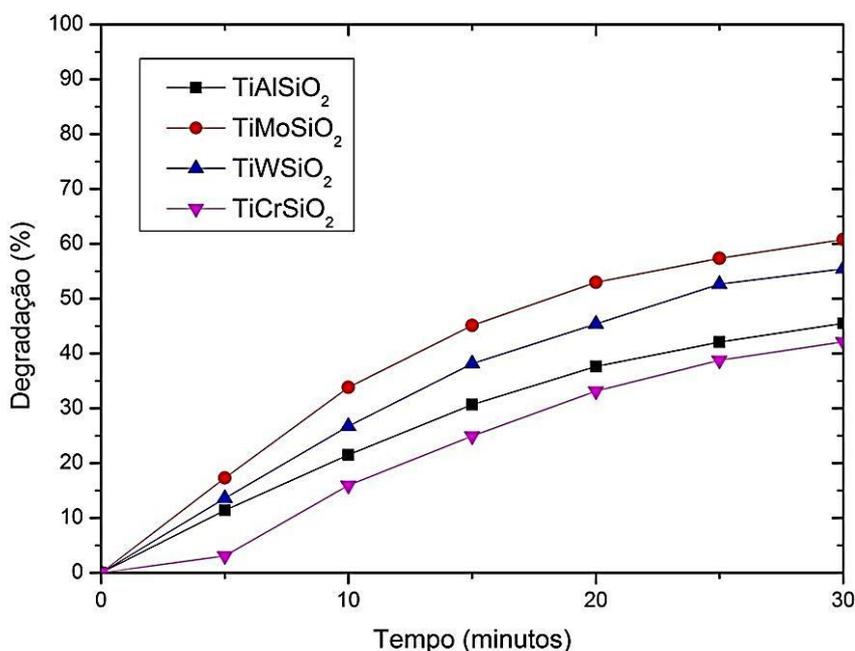


Figura 31. Fotodegradação do SMX utilizando fotocatalisadores do grupo de suportes óxido mistos utilizando lâmpada germicida de 8 W.

Na tentativa de melhorar a interação entre o sólido TiAlSiO_2 e o antibiótico, foi então proposta a funcionalização da superfície deste suporte com átomos de Sn, de caráter tiofílico, e, portanto potencialmente capaz de interagir com o enxofre presente na estrutura do antibiótico SMX. O desempenho do sistema catalítico SnTiAlSiO_2 apresentou melhor desempenho, atingindo valor de degradação da ordem de 60 % em 30 minutos utilizando a lâmpada germicida. Em outra etapa subsequente, na tentativa de melhorar ainda mais o desempenho do sistema catalítico TiMoSiO_2 , que apresentou um bom resultado frente à lâmpada germicida, impregnou-se a superfície deste suporte com soluções contendo derivados de estanho e titânio, que após calcinação, gerou o sistema catalítico SnTi-TiMoSiO_2 .

A partir destes resultados, retomaram-se os experimentos com a lâmpada de vapor de mercúrio 125 W a fim de obter melhores resultados de degradação. A Figura 32 apresenta os resultados dos experimentos realizados nas mesmas condições utilizadas anteriormente, apenas com a mudança da lâmpada, com os catalisadores SnTiAlSiO_2 , TiMoSiO_2 e SnTi-TiMoSiO_2 . Analisando as curvas

podemos observar que a funcionalização da superfície aumenta a eficiência da degradação, ou seja, após a adição de estanho na superfície dos sólidos se observa, sob as mesmas condições de análise, que a degradação aumenta. Provavelmente deve estar ocorrendo uma maior interação do analito com o estanho presente na superfície. Conforme já citado anteriormente, esta interação aproxima o alvo do radical hidroxila formado na superfície do sólido facilitando o processo de degradação.

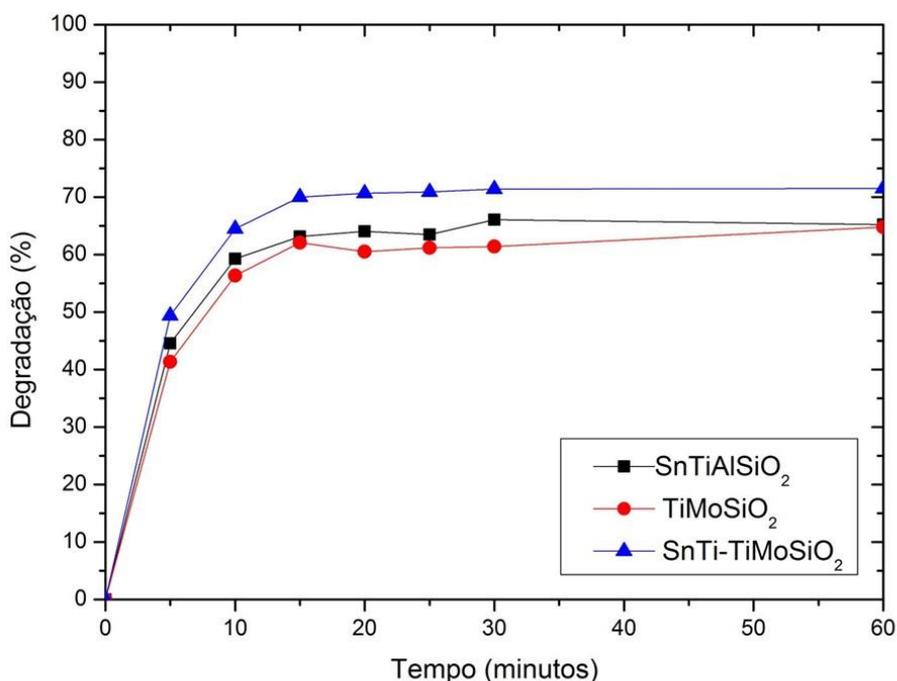


Figura 32. Fotodegradação comparando fotocatalisadores com superfície modificada com estanho utilizando lâmpada de vapor de mercúrio 125 W.

5.2.2 Caracterização dos fotocatalisadores

Análise Elementar

Através da análise de SEM-EDX foi realizado um mapeamento de área, e então foram determinadas as razões atômicas dos elementos presentes e expressos

em termos de razão Ti/Si na superfície do material, conforme dados apresentados na Tabela 10. A presença de Ti está confirmada em todos os sólidos, com algumas diferenças na proporção. Os sólidos TiCrSiO₂ e TiMoSiO₂ apresentaram valores maiores de proporção Ti/Si. Entretanto, esses apresentaram resultados bem distintos de fotodegradação, indicando que este fator não está sendo determinante nos resultados de degradação.

Tabela 10. Teor de Ti/Si dos fotocalisadores do segundo grupo determinado por SEM-EDX.

Amostra	Ti/Si ± DP (%)
TiAlSiO ₂	0,17 ± 0,004
SnTiAlSiO ₂	0,19 ± 0,006
TiWSiO ₂	0,54 ± 0,12
TiCrSiO ₂	1,72 ± 0,46
TiMoSiO ₂	1,58 ± 0,12
SnTi-TiMoSiO ₂	0,07 ± 0,0004

DP = desvio padrão; N = 2 áreas.

Cabe salientar, que a maioria dos sistemas apresenta uma boa distribuição de metal, aqui avaliada pelo baixo desvio padrão da razão atômica obtido. Os valores estimados de átomos de Ti/área estão apresentados na Tabela 11 e mostram uma grande diferença do sólido SnTi-TiMoSiO₂ em relação aos demais, e isso se deve à adição de Ti e Sn na superfície, o que diminuiu a área específica. A presença de mais átomos de Ti por área pode estar influenciando na formação de um maior número de radicais hidroxila e com o auxílio do Sn na interação com o analito, podem estar garantindo os bons resultados na fotodegradação.

Tabela 11. Valores de átomos de Ti/área do segundo grupo de fotocatalisadores.

Amostra	Ti/área (Ti/nm ²)
TiAlSiO ₂	3
SnTiAlSiO ₂	2
TiWSiO ₂	20
TiCrSiO ₂	4
TiMoSiO ₂	8
SnTi-TiMoSiO ₂	603

Análise Estrutural

A Figura 33 apresenta os difratogramas das amostras SnTiAlSiO₂, TiWSiO₂, TiCrSiO₂ e SnTi-TiMoSiO₂. No difratograma do sólido SnTiAlSiO₂ não se observa claramente picos característicos da anatase, apenas um sinal pouco intenso em 25,4°. O difratograma do sólido TiWSiO₂ apresenta um pico em 25,4° com tamanho de cristalito de 28 Å e o surgimento de pico em 48,3°, não sendo possível o cálculo do tamanho do cristalito. No sólido TiCrSiO₂, observa-se um pico em 54,9° com tamanho de cristalito de 261 Å. O sólido SnTi-TiMoSiO₂ é o único que apresenta pico em 27,4°, ou seja, referente ao TiO₂ na forma rutilo, com tamanho de cristalito de 78 Å. Este apresenta também um pico em 25,4° com tamanho de 78 Å. Os sólidos TiAlSiO₂ e TiMoSiO₂ apresentaram apenas um *halo* na região de 2θ entre 20 e 30°, característico de sólidos amorfos, sem nenhum pico referente à titânia. De acordo com Herrmann¹⁶⁴, quanto maior o tamanho do cristal, maior será a proporção do catalisador não utilizada, diminuindo assim a atividade catalítica. Isso poderia justificar a baixa atividade exibida pelo TiCrSiO₂.

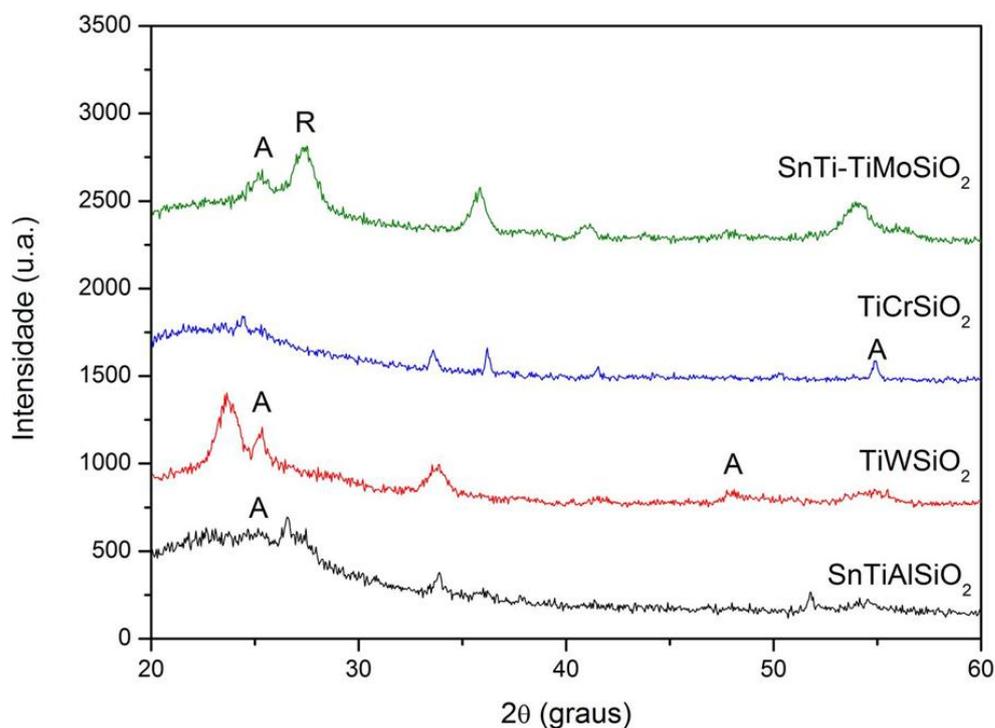


Figura 33. Difratoograma dos fotocatalisadores SnTiAlSiO₂, TiWSiO₂, TiCrSiO₂ e SnTi-TiMoSiO₂, no qual a letra **A** representa a presença da TiO₂ em forma de fase anatase e a letra **R** a forma rutilo.

Os espectros de absorção molecular no UV do TiAlSiO₂, SnTiAlSiO₂, TiWSiO₂, TiCrSiO₂, TiMoSiO₂ e SnTi-TiMoSiO₂ estão apresentadas na Figura 34 e mostram que todos apresentam uma banda em torno de 350 nm e isso indica a presença do titânia e o sucesso da proposta de síntese.

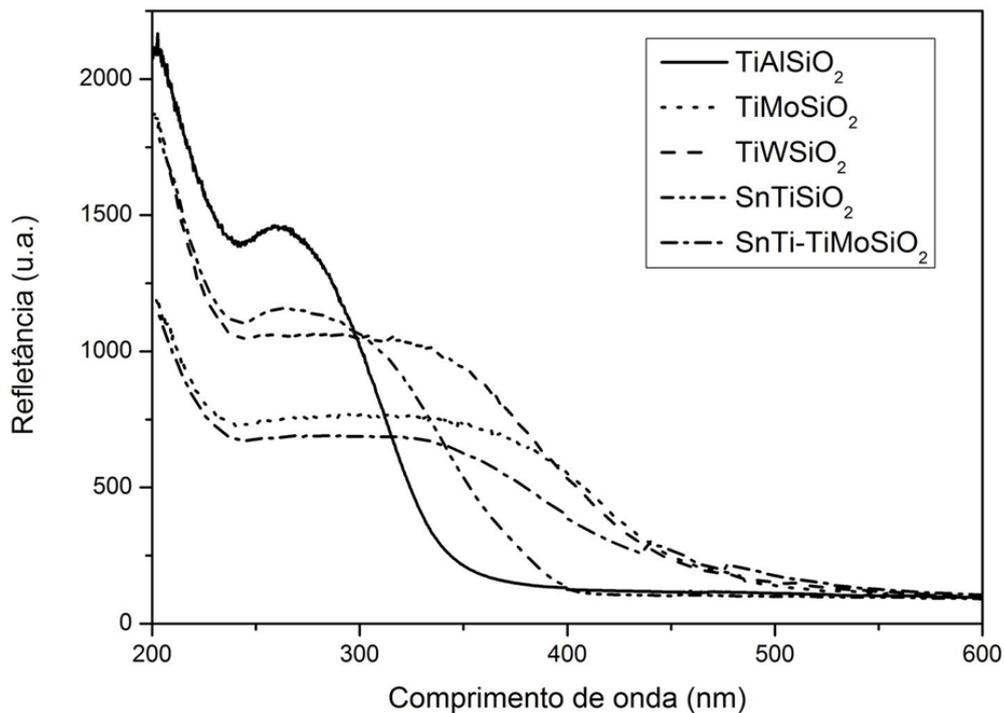


Figura 34. Espectro de refletância difusa dos fotocatalisadores TiAlSiO_2 , SnTiAlSiO_2 , TiWSiO_2 , TiCrSiO_2 , TiMoSiO_2 e SnTi-TiMoSiO_2 .

A Tabela 12 apresenta os resultados da energia do E_{gap} . Observa-se que apenas o sólido TiAlSiO_2 não apresentou resultado satisfatório, com valor de *gap* acima do TiO_2 comercial também exposto na Tabela 12⁹¹. Os demais apresentaram valor satisfatório, com destaque para os sólidos TiMoSiO_2 e SnTi-TiMoSiO_2 , que apresentaram valor bem abaixo do valor de referência do TiO_2 . Estes valores confirmam a hipótese inicial de dopagem com impurezas como Cr, Fe, Mo, entre outros para uma diminuição do valor do E_{gap} ¹⁶⁵⁻¹⁶⁹.

Tabela 12. Valores do E_{gap} de energia para os fotocatalisadores do grupo de suportes de sílicas mistas.

Amostra	$\lambda_{\text{máximo}}$ (nm)	E_{gap} (eV)
---------	--------------------------------	-----------------------

TiO ₂	350	3,22
TiAlSiO ₂	350	3,55
SnTiAlSiO ₂	396	3,13
TiWSiO ₂	468	2,65
TiMoSiO ₂	485	2,55
SnTi-TiMoSiO ₂	488	2,54

O potencial zeta dos catalisadores foi medido e encontra-se apresentado na Tabela 13. De acordo com estudos já citados anteriormente, valores elevados de potencial zeta, sendo esses positivos ou negativos, indicam uma menor aglomeração, ou seja, mais partículas estarão disponíveis para adsorver o substrato^{137; 138}. Aliado a isso, dados sobre adsorção de SMX revelam que a adsorção depende do pH, e que em pH > 6, a contribuição de uma estrutura SMX⁻ (negativa) é maior na adsorção¹⁷⁰. Com base nesses dados, aliados aos resultados de degradação, o potencial positivo do SnTi-TiMoSiO₂ e o alto valor (negativo) do TiMoSiO₂ possivelmente indiquem que esse fator seja significativo para a atividade catalítica desses sistemas.

Tabela 13. Potencial zeta dos fotocatalisadores TiAlSiO₂, SnTiAlSiO₂, TiWSiO₂, TiCrSiO₂, TiMoSiO₂ e SnTi-TiMoSiO₂.

Fotocatalisador	Potencial Zeta (mV)
TiAlSiO ₂	-25,2 ± 4,5
SnTiAlSiO ₂	-8,6 ± 4,0
TiWSiO ₂	-35,7 ± 5,0
TiCrSiO ₂	-19,5 ± 4,6
TiMoSiO ₂	-36,9 ± 5,2
SnTi-TiMoSiO ₂	14,4 ± 4,2

As caracterizações deste segundo grupo de fotocatalisadores apresentaram dados interessantes e condizentes com os estudos de degradação. O menor valor de energia de *bandgap* apresentou o melhor resultado de degradação para o SnTi-

TiMoSiO₂. O potencial zeta positivo possivelmente ajudou, tendo em vista a estrutura negativa formada pelo SMX em pH maior que 6. Os baixos tamanhos de cristalito apresentados também se apresentam importantes, pois assim aumenta a superfície do sólido, disponibilizando mais sítios catalíticos disponíveis para adsorção dos analitos. Entretanto, a área específica deste sólido foi baixa em relação aos demais, o que sugere que os bons resultados se devem aos outros fatores citados.

Análise Textural

A textura dos fotocatalisadores foi avaliada pela técnica de adsorção e dessorção de N₂. A área específica dos materiais foi calculada pelo método BET e os parâmetros, tamanho e volume dos poros, foram calculados pelo método BJH de adsorção. Os dados estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Análise textural dos fotocatalisadores do grupo de suportes de sílicas mistas, obtida através da análise de adsorção de N₂.

Amostra	Área específica BET (m ² g ⁻¹)	Volume de poro (cm ³ g ⁻¹)	Tamanho de poro (Å)
AlSiO ₂	288,4	0,0634	25,0
TiAlSiO ₂	296,2	0,1011	35,8
SnTiAlSiO ₂	378,9	0,1994	28,2
TiWSiO ₂	164,6	0,0347	45,3
TiCrSiO ₂	168,7	0,0675	26,0
TiMoSiO ₂	235,2	0,0581	28,0
SnTi-TiMoSiO ₂	10,1	0,0170	77,4

No caso dos sólidos AlSiO₂, TiAlSiO₂, SnTiAlSiO₂, a impregnação com titânio não obstruiu os poros, pelo contrário, a área e volume de poro aumentaram. Isso indica que o processo de calcinação desobstruiu alguns poros. No caso dos sólidos TiMoSiO₂ e SnTi-TiMoSiO₂, a área e volume de poro decaíram bruscamente após impregnação de titânio e estanho na superfície, mas o tamanho de poro aumentou,

podendo ser uma característica interessante. A Figura 35 apresenta as isotermas dos seis sólidos analisados. Os sólidos TiAlSiO_2 , SnTiAlSiO_2 , TiCrSiO_2 e TiMoSiO_2 apresentam uma isoterma do tipo 1, com um preenchimento gradual dos poros e os sólidos TiWSiO_2 e SnTi-TiMoSiO_2 apresentaram isoterma do tipo 4, com o preenchimento de uma primeira camada e após, com aumento da pressão outra camada é preenchida ¹⁴⁰.

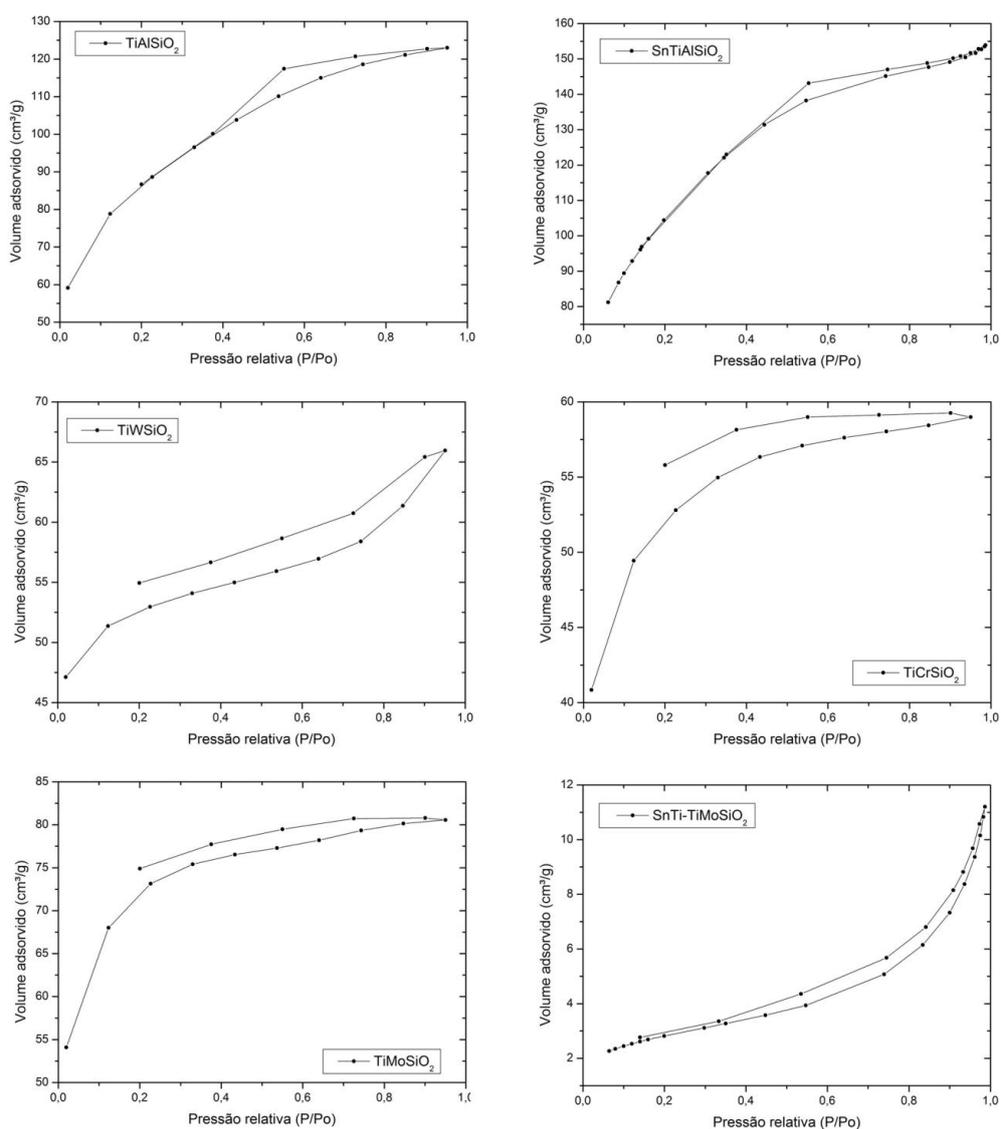


Figura 35. Isotermas de adsorção dos fotocatalisadores do grupo de suportes de sílicas mistas.

Os resultados obtidos para os sólidos na análise de SAXS são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. Raio de giro das partículas primárias e valores de P que indicam o tipo de agregado destas partículas.

Amostra	R_g (nm) Nível 1	R_g (nm) Nível 2	P Nível 3
TiAlSiO ₂	0,33	5,06	3,3
SnTiAlSiO ₂	2,45	6,02	3,5
TiWSiO ₂	0,34	7,43	2,8
TiCrSiO ₂	0,37	4,28	3,5
TiMoSiO ₂	0,37	3,52	3,5
SnTi-TiMoSiO ₂	0,46	5,16	3,4

A partir dos valores do expoente da lei de potência para o terceiro nível, observa-se que todos os sólidos apresentam estrutura densa com algumas ramificações – fractal de superfície, sendo a apenas o TiWSiO₂ uma estrutura bastante ramificada – fractal de massa. Uma maior rugosidade, característica de materiais com $2 < P < 3$, ajudaria na adsorção, e conseqüentemente na atividade fotocatalítica¹⁷¹, entretanto o resultado de degradação para o TiWSiO₂ foi apenas satisfatório, possivelmente sendo outros fatores mais decisivos na degradação deste antibiótico. Observa-se também que os valores de R_g aumentam com o aumento de camadas, ou seja, o raio de giro da segunda camada de aglomerados de partículas aumentou, como o esperado.

Análise Morfológica

A Figura 36 apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Os sólidos deste grupo, em sua totalidade, apresentam partículas grandes, em torno de 50 μm com domínios nanométricos na superfície, devido à presença de pequenos sólidos de TiO₂ formados durante a síntese, conforme mostrado anteriormente no mapeamento dos sólidos do grupo de suportes

comerciais. Essa característica é bastante importante, pois uma das grandes desvantagens de se utilizar TiO_2 comercial P25 como fotocatalisador é sua estrutura nanométrica, que necessita de filtração após o uso. No caso destes sólidos, como sua dimensão é maior, uma filtração simples ou um processo de decantação seria suficiente, facilitando o processo de fotodegradação do ponto de vista tecnológico.

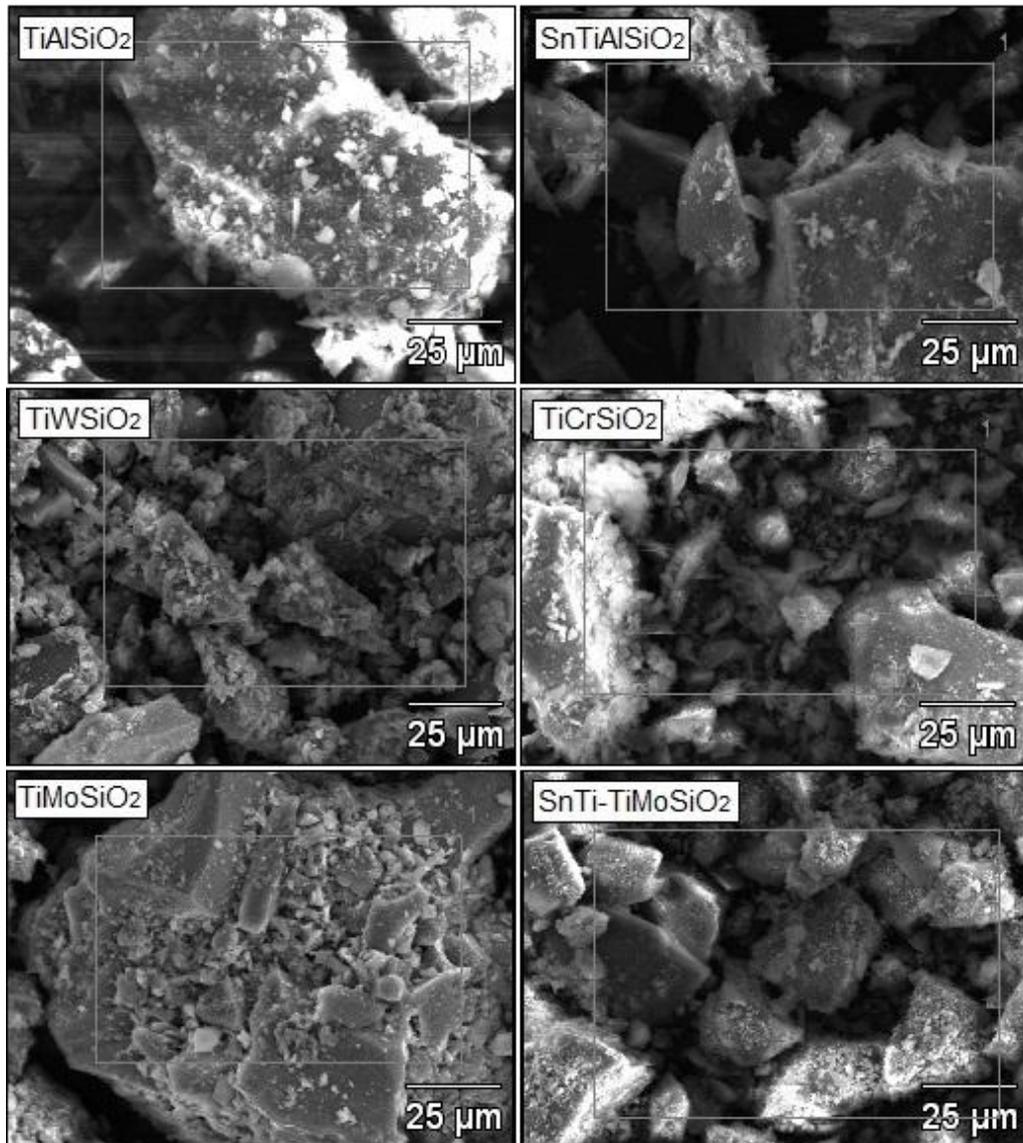


Figura 36. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos sólidos TiAlSiO_2 , SnTiAlSiO_2 , TiWSiO_2 , TiCrSiO_2 , TiMoSiO_2 e SnTi-TiMoSiO_2 com uma aproximação de 1000 vezes.

Neste grupo de fotocatalisadores com suportes de sílicas mistas a proposta inicial de dopagem para um deslocamento no espectro de absorção em direção ao vermelho se mostrou satisfatória, com uma consequente diminuição do valor do E_{gap} , sendo este parâmetro o que melhor indica a eficiência de degradação. A funcionalização da superfície com átomos de Sn para interação também se mostrou eficaz. A partir dos resultados de fotodegradação conclui-se que o sólido SnTi-TiMoSiO₂ foi o que melhor apresentou resultados deste grupo.

5.2.3 Estudo da interação entre superfície e antibiótico

Na busca por evidências a fim de provar que a proposta inicial de adicionar estanho à superfície da amostra provocaria uma interação entre Sn e S, foram realizadas análises de FT-IR dos sólidos: SnTiAlSiO₂, SMX + SnTiAlSiO₂, SnTi-TiMoSiO₂, SMX + SnTi-TiMoSiO₂ e CIP + SnTi-TiMoSiO₂.

Foi realizada análise de espectroscopia molecular de absorção no infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) dos sólidos citados acima. O espectro ampliado na região de 4000 a 2500 cm⁻¹ é apresentado na Figura 37.

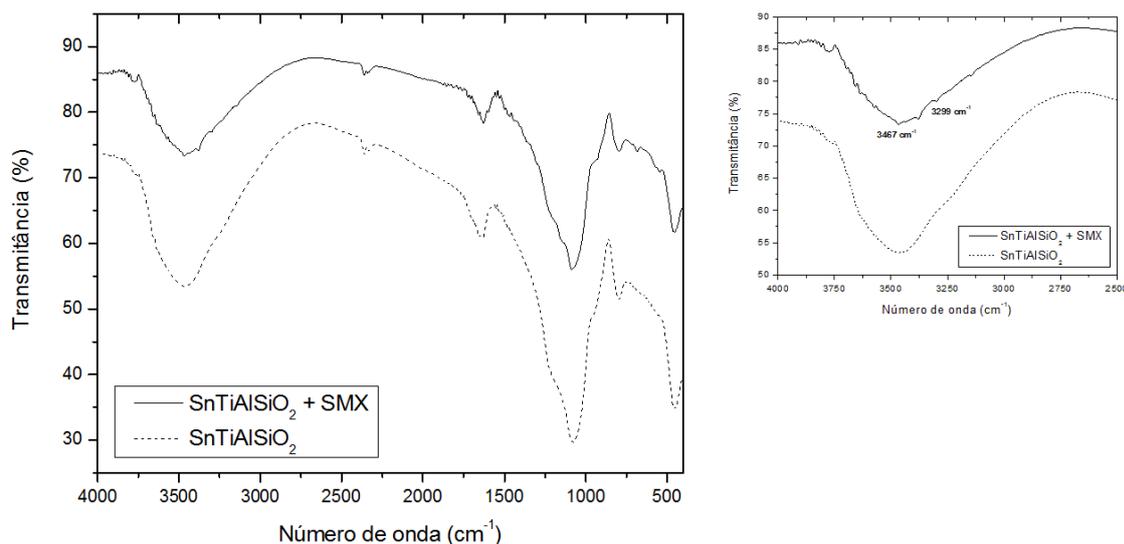


Figura 37. Espectro de absorção no infravermelho para as amostras SnTiAlSiO₂ e SnTiAlSiO₂ + SMX.

O espectro apresenta três bandas definidas características da presença de sílica na estrutura do material. A banda em 1080 cm^{-1} se refere ao estiramento vibracional assimétrico Si-O, e esta vibração intensa e larga entre 950 e 1250 cm^{-1} é geralmente observada em aluminosilicatos devido ao estiramento O-Si-O (ou O-Al-O). A banda em 800 cm^{-1} atribui-se à deformação O-H dos grupos silanóis. A terceira banda em 455 cm^{-1} refere-se ao modo de deformação angular O-Si-O ^{172,173}. Em destaque, a banda 3467 cm^{-1} , atribuída à deformação N-H, ocorrendo assim um deslocamento de 5 cm^{-1} após interação com o sólido, sugerindo que esta interação esteja ocorrendo com o átomo de N.

O sólido SnTi-TiMoSiO_2 também foi avaliado por FT-IR junto com os antibióticos SMX e CIP. A Figura 38 apresenta o sólido com o antibiótico SMX e mostra em destaque o deslocamento de 3372 cm^{-1} para 3398 cm^{-1} , referente à deformação simétrica N-H. Apresenta também um deslocamento de 1471 cm^{-1} para 1462 cm^{-1} , referente à deformação conjunta de vibração do anel isoxazol e deformação angular HNC e ainda um deslocamento de 1376 cm^{-1} para 1365 cm^{-1} atribuído à deformação conjunta de deformação angular CH_3 , vibração do anel isoxazol e deformação angular HNC. Isso sugere que há interação com os átomos de N do antibiótico.

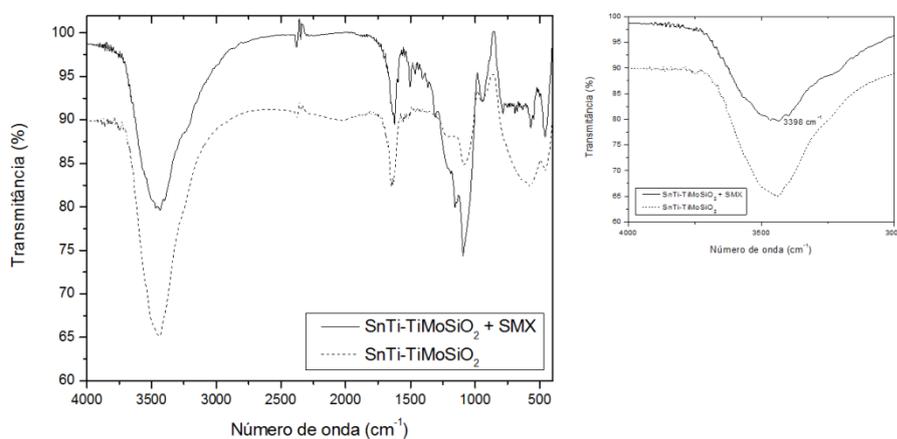


Figura 38. Espectro de absorção no infravermelho para as amostras SnTi-TiMoSiO_2 e $\text{SnTi-TiMoSiO}_2 + \text{SMX}$.

O sólido SnTi-TiMoSiO₂ foi avaliado juntamente com o antibiótico CIP e está apresentado na Figura 39. O espectro apresentou deslocamento principal de 3529 cm⁻¹ para 3552 cm⁻¹, em destaque na figura. Esta banda é atribuída ao grupo hidroxila, presente no antibiótico e possivelmente interagindo com a superfície do sólido.

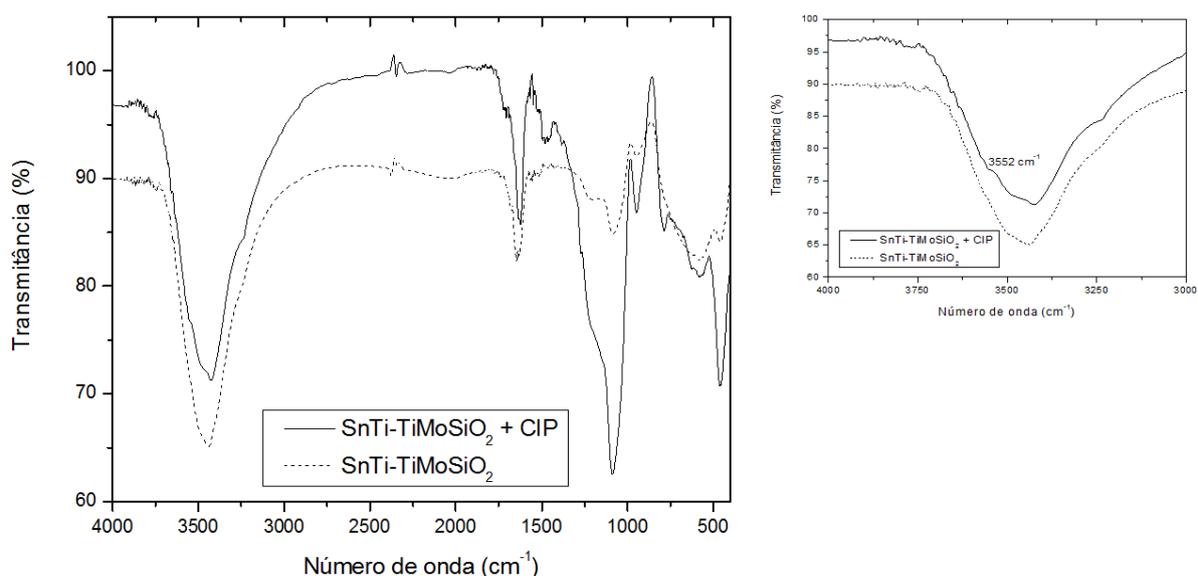


Figura 39. Espectro de absorção no infravermelho para as amostras SnTi-TiMoSiO₂ e SnTi-TiMoSiO₂ + CIP.

Com o objetivo de investigar e confirmar a interação Sn-S na superfície, presentes no fotocatalisador e antibiótico, respectivamente, utilizou-se a técnica de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS). Esta técnica permite avaliar diferenças no ambiente químico de elementos através da medida da energia de ligação. A Figura 40 apresenta os espectros de XPS de alta resolução, na região do Sn (3d) do sólido SnTiAlSiO₂ e deste com o antibiótico SMX.

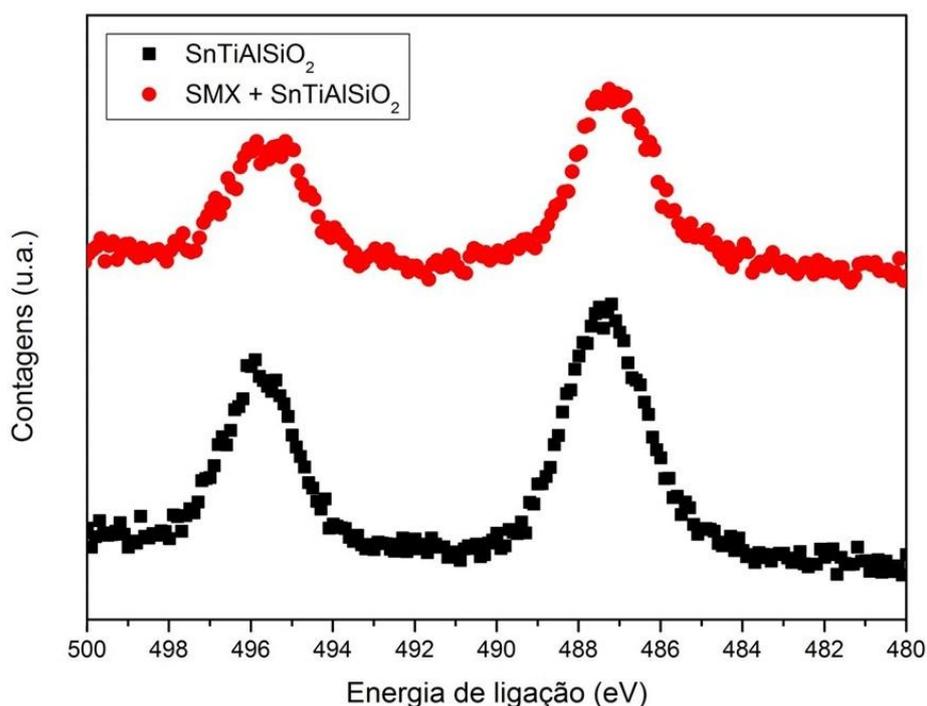


Figura 40. Espectro de XPS de alta resolução do Sn (3d) do sólido SnTiAlSiO₂ e deste com o antibiótico SMX.

Observa-se que quando o antibiótico é adicionado, temos um deslocamento da energia de ligação no pico de menor energia (3d_{5/2}) para um valor ligeiramente menor, de 487,25 para 487,19 eV após adição do antibiótico, ou seja, temos um elemento doando densidade eletrônica para ligação Sn-O, indicando que a ligação Sn-S está de alguma forma ocorrendo¹⁷⁴. Outra evidência que se observa mais claramente é a largura a meia altura (FWHM) que aumenta de 80,69 eV para 102,00 eV no pico 3d_{5/2} após adição do antibiótico indicando uma maior heterogeneidade nas espécies, possivelmente decorrente da interação com o antibiótico.

Analisando os espectros da região do Si (2s) observa-se também um deslocamento, desta vez mais significativo, variando de 154,69 eV no catalisador para 151,65 quando se adiciona o antibiótico (Figura 41). Este deslocamento indica uma mudança no ambiente químico, com doação de densidade eletrônica. Possivelmente alguma interação entre sítios de interação com oxigênio e sítios de interação do antibiótico, e este oxigênio que ocasiona este deslocamento.

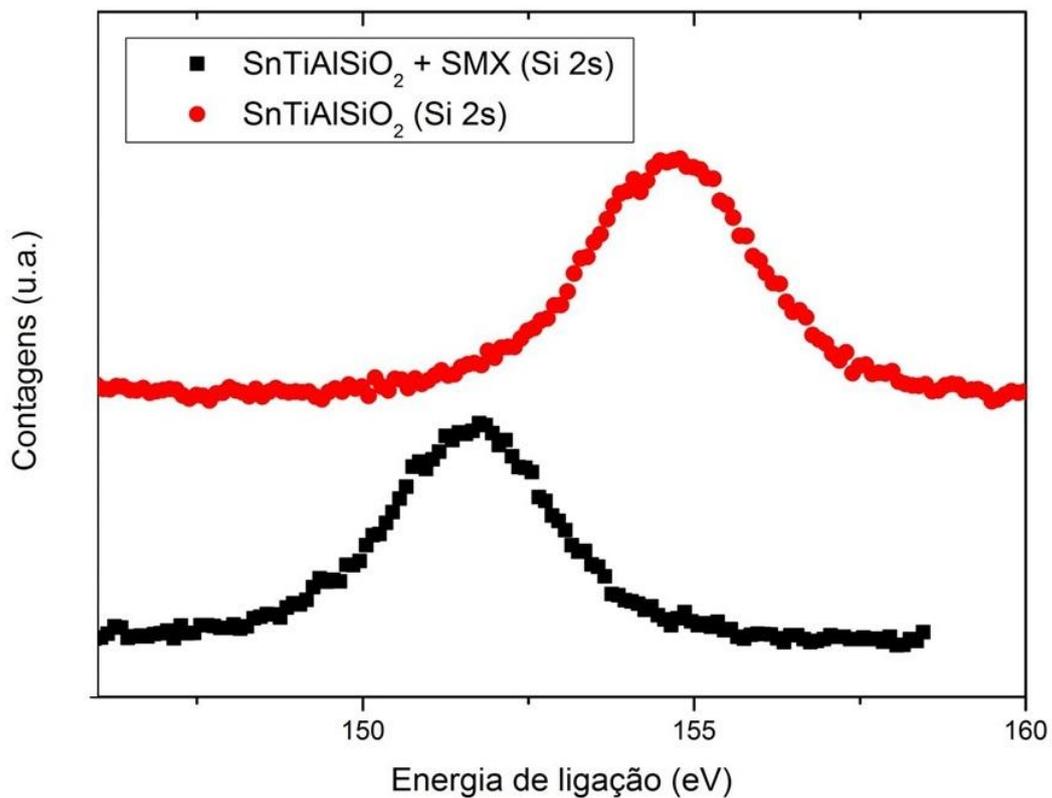


Figura 41. Espectro de XPS de alta resolução do Si (2s) do sólido SnTiAlSiO₂ e deste com o antibiótico SMX.

Na Figura 42 observa-se que o sinal do N (1s) em 398,03 eV, presente no antibiótico, foi deslocado para 399,65 eV. Este dado indica uma perturbação no ambiente químico deste elemento e que o nitrogênio estaria também interagindo com o catalisador, doando densidade eletrônica (tornando-se mais catiônico) para a superfície do suporte.

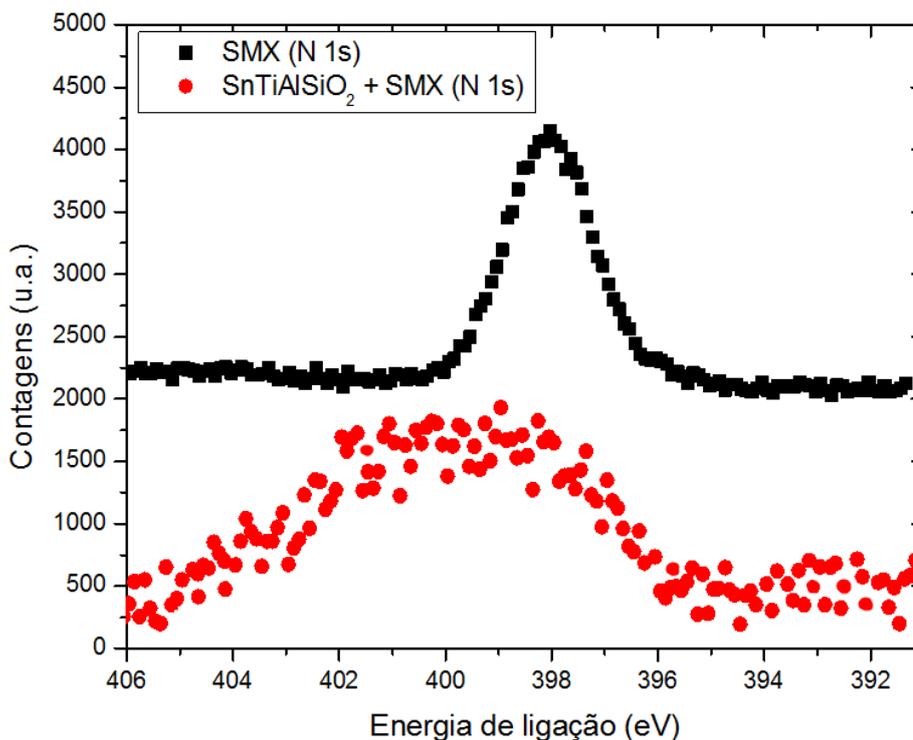


Figura 42. Espectro de XPS de alta resolução do N (1s) do sólido SnTiAlSiO₂ e deste com o antibiótico SMX.

As análises de FT-IR não mostram deslocamentos de bandas atribuídas ao S presente no antibiótico. Entretanto, apresentaram deslocamentos de bandas do N e grupo hidroxil, mostrando interação dos sólidos e antibióticos analisados. Já a análise de XPS mostrou que há modificações no ambiente químico do Sn, do N e do Si (Si-OH) sugerindo fortemente que a interação existe e está ocorrendo envolvendo esses átomos ou grupos funcionais do antibiótico e do suporte.

5.3 ESTUDO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Após a síntese e caracterização dos fotocatalisadores, decidiu-se selecionar dois, um de cada grupo, para realizar estudos de fotodegradação com os três antibióticos (NOR, CIP e SMX) simultaneamente e sob diferentes condições de irradiação. São eles: TiAl₂O₃ do grupo de suportes comerciais e o SnTi-TiMoSiO₂ do

grupo de suportes de óxidos mistos. A primeira condição seria em água purificada, utilizando a lâmpada de vapor de mercúrio; a segunda em efluente com a mesma lâmpada; e a terceira em água purificada sob radiação solar. Estudos de reutilização dos catalisadores foram também realizados.

5.3.1 Água purificada e radiação UV

Os primeiros experimentos foram realizados em água purificada (DW) utilizando como fonte de radiação a lâmpada de vapor de mercúrio com potência de 125 W. Realizou-se um total de 4 experimentos: (i) fotólise direta (**FT**), (ii) com TiO_2 Degussa (**P-25**), (iii) TiAl_2O_3 (**Al**) e (iv) SnTi-TiMoSiO_2 (**Sn**). Os cromatogramas resultantes da fotólise estão apresentados na Figura 43, e se observa a formação de picos em diferentes tempos de retenção e assume-se que sejam produtos de degradação. Observa-se também que a fotólise de NOR e CIP é mais lenta que a fotólise do SMX.

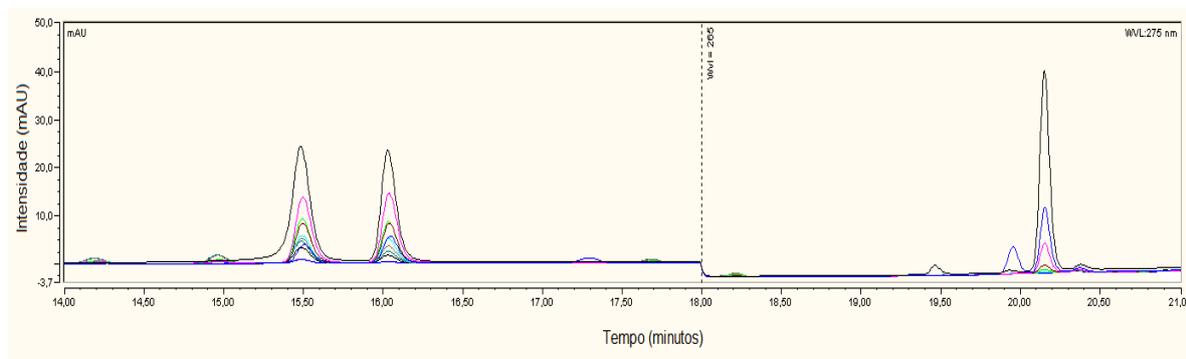


Figura 43. Cromatogramas do experimento de fotólise em água purificada sob a lâmpada de vapor de mercúrio. O antibiótico NOR com tempo de retenção em 15, 5 minutos, o CIP em 16,0 minutos e o SMX em 20,1 minutos.

Os estudos de fotodegradação de cada um dos sólidos estão apresentados na Figura 44, onde observa-se que os sólidos TiO_2 e TiAl_2O_3 apresentaram resultados muito similares, atingindo a 100 % de degradação em 30 minutos de experimento. Em relação ao antibiótico SMX, não se nota diferença entre a fotólise e

a fotocatalise. Entretanto, os antibióticos NOR e CIP não se degradam facilmente e, com a utilização destes fotocatalisadores, a velocidade de degradação aumenta consideravelmente. Utilizando o sólido SnTi-TiMoSiO_2 , estes dois analitos apresentaram um comportamento distinto. O experimento foi repetido e este comportamento se manteve, e a partir deste fato decidiu-se realizar um experimento com apenas o antibiótico CIP a fim de verificar se este perfil se mantém ou se é resultado de uma competição. De qualquer maneira, este fato ocorre apenas com este sólido, sendo resultado da interação entre este e alguma parte da estrutura dos antibióticos NOR e CIP, que são muito semelhantes entre si. Provavelmente deve estar formando estruturas com o mesmo tempo de retenção dos antibióticos.

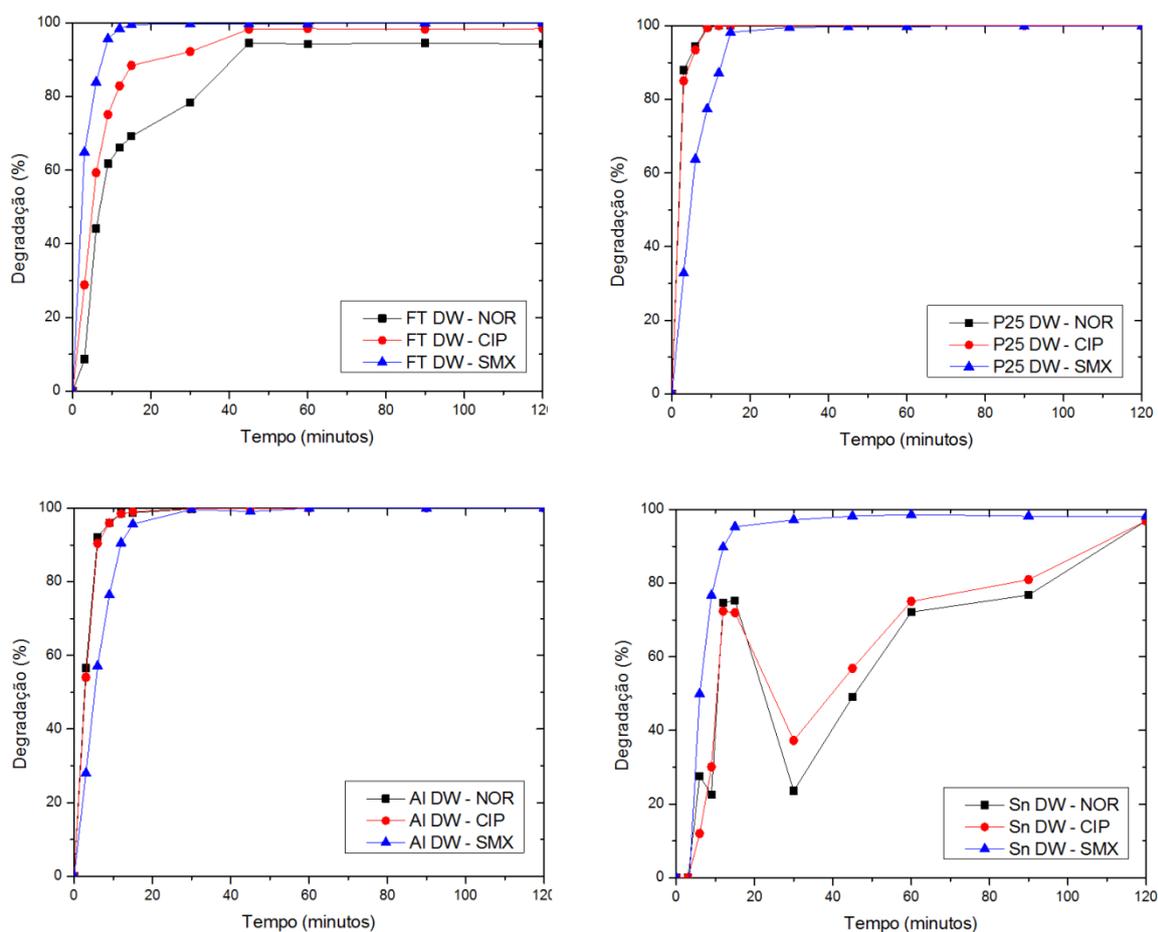


Figura 44. Fotodegradação dos antibióticos NOR, CIP e SMX em função do tempo em água purificada (DW): fotólise (FT), TiO_2 Degussa (P-25), TiAl_2O_3 (Al) e SnTi-TiMoSiO_2 (Sn).

O experimento de degradação do CIP (isolado) com o sólido SnTi-TiMoSiO₂ apresentou um comportamento muito semelhante ao perfil anterior como pode-se observar na Figura 45. Conforme já citado anteriormente, provavelmente os produtos de degradação devem estar co-eluído com o antibiótico e acarretando assim um aumento na área do pico. Existem outras possibilidades como a presença de um grupo funcional ácido carboxílico e uma amina nas partes extremas da molécula do CIP, possa estar formando um dímero entre elas e durante o experimento estes dímeros tenham sido liberados ou a adsorção do antibiótico na estrutura do fotocatalisador e após um certo tempo de reação estaria sendo dessorvido. De qualquer maneira, este fato necessita estudos mais aprofundados para uma solução definitiva.

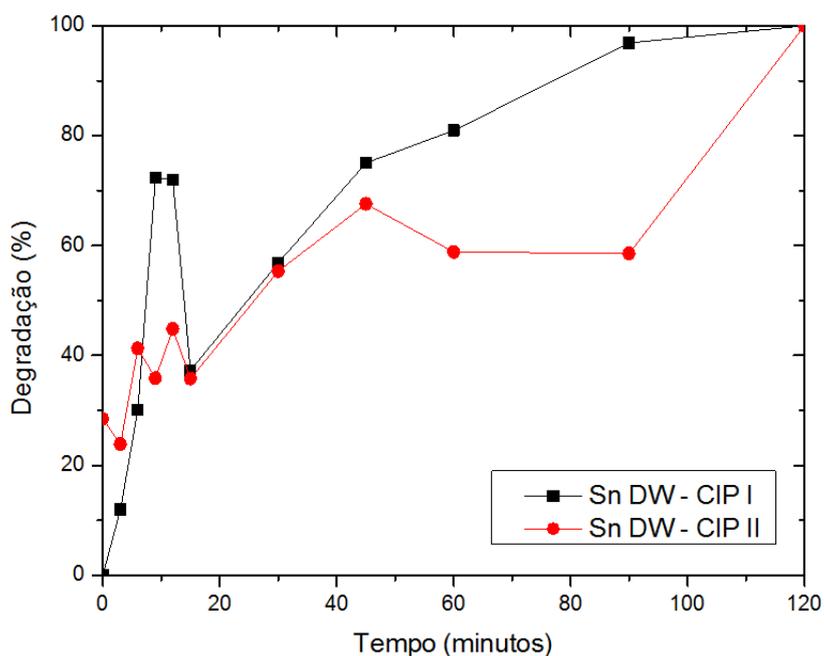


Figura 45. Degradação do antibiótico CIP com o fotocatalisador SnTi-TiMoSiO₂: I) junto com os demais antibióticos, II) isolado.

A Tabela 16 apresenta os resultados do experimento de degradação dos antibióticos em 60 minutos e a adsorção em 30 minutos (sem incidência de radiação). Os resultados mostram que o sólido que mais adsorveu os analitos foi o SnTi-TiMoSiO₂, adsorvendo o composto CIP em 27 %, entretanto nenhum deles adsorveu o SMX, o que seria esperado. Este resultado da adsorção do sólido SnTi-TiMoSiO₂ pode estar relacionado aos resultados distintos de degradação apresentados anteriormente, ou seja, possivelmente estes dois antibióticos estariam sendo dessorvidos durante a reação.

Tabela 16. Percentagem de adsorção no tempo de 30 minutos e de degradação em 60 minutos dos ensaios com os antibióticos NOR, CIP e SMX em água sob radiação UV.

Amostras	Adsorção (%)			Degradação (%)		
	CIP	NOR	SMX	CIP	NOR	SMX
Fotólise	-	-	-	94,3	98,5	99,7
TiO ₂ P25	-	-	-	100	100	99,7
TiAl ₂ O ₃	18,9	13,4	0	100	100	100
SnTi-TiMoSiO ₂	23,5	27,2	0	72,2	7,1	98,6

5.3.2 Reciclagem dos fotocatalisadores

Após os experimentos com água, os sólidos TiAl₂O₃ e SnTi-TiMoSiO₂ foram submetidos a experimentos de reciclagem a fim de avaliar capacidade de degradação quando reutilizados por 5 ciclos de 1 hora cada (Figura 46).

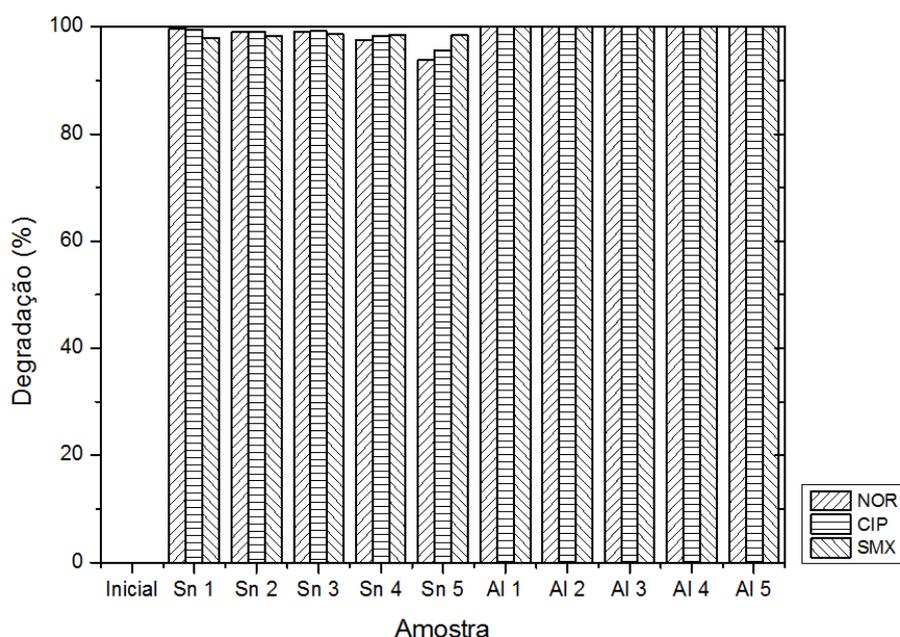


Figura 46. Gráficos de experimento de reutilização, com 5 ciclos e 60 minutos cada ciclo, dos fotocatalisadores: Sn = SnTi-TiMoSiO₂.e Al = TiAl₂O₃.

Estes experimentos apresentaram resultados excelentes, pois se mostraram eficientes mesmo após 5 ciclos de reutilização, com destaque para o sólido TiAl₂O₃ que apresentou degradação de 100 % dos três antibióticos nos 5 ciclos.

5.3.3 Efluente e radiação UV

Para uma maior aproximação de uma situação real, utilizou-se como matriz o produto da saída de uma estação de tratamento de efluentes (ETE), na qual foram adicionadas os três antibióticos com concentração 3 mg/L cada. Os gráficos de fotodegradação estão apresentados na Figura 47. Observa-se que todos os resultados estão muito próximos. Entretanto, diferentemente do experimento com água purificada, no qual o SMX se degradava facilmente nos minutos iniciais e o NOR e CIP tinham uma degradação mais lenta, tem-se agora exatamente o contrário: SMX degrada-se lentamente. O sólido TiAl₂O₃ apresentou resultado ligeiramente melhor que a fotólise e que o TiO₂ Degussa, o que se mostra um resultado muito interessante, pela potencial facilidade de filtração e recuperação.

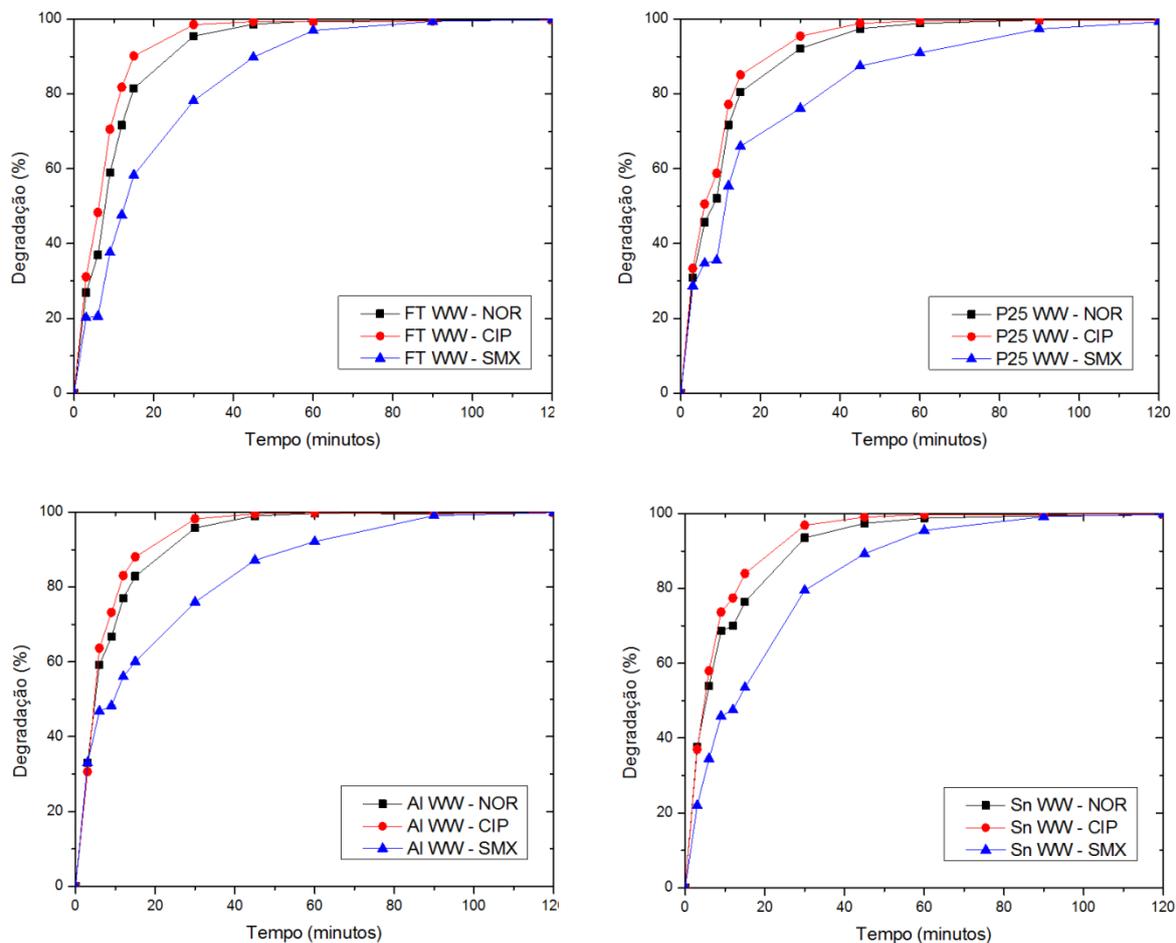


Figura 47. Fotodegradação de NOR, CIP e SMX em função do tempo em efluente (WW): fotólise (FT), TiO_2 Degussa (P-25), TiAl_2O_3 (Al) e SnTi-TiMoSiO_2 (Sn).

A Tabela 17 mostra os resultados do experimento em efluente da degradação dos antibióticos em 60 minutos e a adsorção em 30 minutos(sem incidência de radiação). Observa-se que os resultados de degradação estão muito próximos, com uma degradação muito próxima de 100 %, e mostra também que ocorre uma adsorção maior dos antibióticos quando a matriz muda, inclusive com adsorção do SMX. Isso pode estar ocorrendo devido à presença de outras matérias orgânicas e inorgânicas.

Tabela 17. Percentagem de adsorção no tempo de 30 minutos e de degradação em 60 minutos dos ensaios com os antibióticos NOR, CIP e SMX em efuente sob radiação UV.

Amostras	Adsorção (%)			Degradação (%)		
	CIP	NOR	SMX	CIP	NOR	SMX
Fotólise	-	-	-	99,5	99,3	96,9
TiO ₂ P25	-	-	-	98,8	99,5	91,0
TiAl ₂ O ₃	32,8	31,1	32,7	99,7	99,8	92,2
SnTi-TiMoSiO ₂	34,6	31,5	22,1	98,2	99,7	95,5

5.3.4 Água e radiação solar

O experimento foi realizado no dia 14 de novembro de 2013, em um dia com céu claro, sem nuvens. A radiação recebida foi medida em função do tempo com um radiômetro acoplado ao experimento, apresentado na Figura 48.

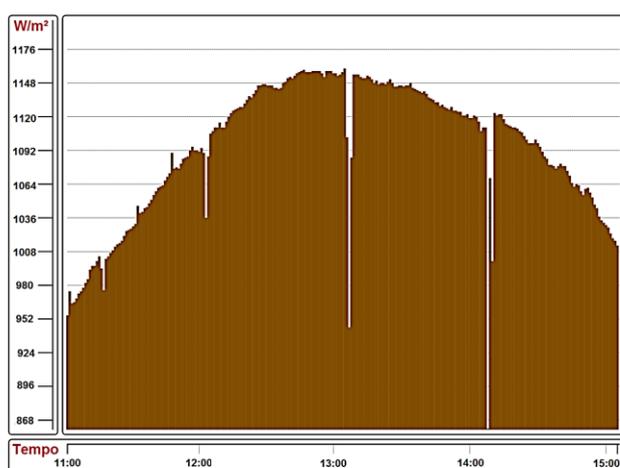


Figura 48. Variação da radiação solar em função do tempo durante experimento de fotoradiação solar.

Os resultados de fotodegradação estão apresentados na Figura 49 e mostram que a fotólise é lenta quando a fonte de radiação é solar e a principal diferença está no SMX, que, com a lâmpada de vapor de Hg, é muito rápida - em aproximadamente 50 minutos já está degradado. No caso da radiação solar, após 4 horas de experimento ainda restam aproximadamente 10 % do analito em solução. O sólido SnTi-TiMoSiO₂ apresentou na análise de DRS um *bandgap* de 2,54 eV, bem abaixo do valor de referência do TiO₂ P-25, e esperar-se-ia que apresentasse resultado satisfatório em experimento solar. Entretanto isso não foi observado. Os sólidos TiAl₂O₃ e TiO₂ P-25 apresentaram resultados muito satisfatórios: em apenas 15 minutos os analitos foram degradados. A maior vantagem do TiAl₂O₃ é facilidade de filtração, o que em uma situação real e aplicada ao dia-a-dia seria de extrema importância, reduzindo custos de processo e tempo.

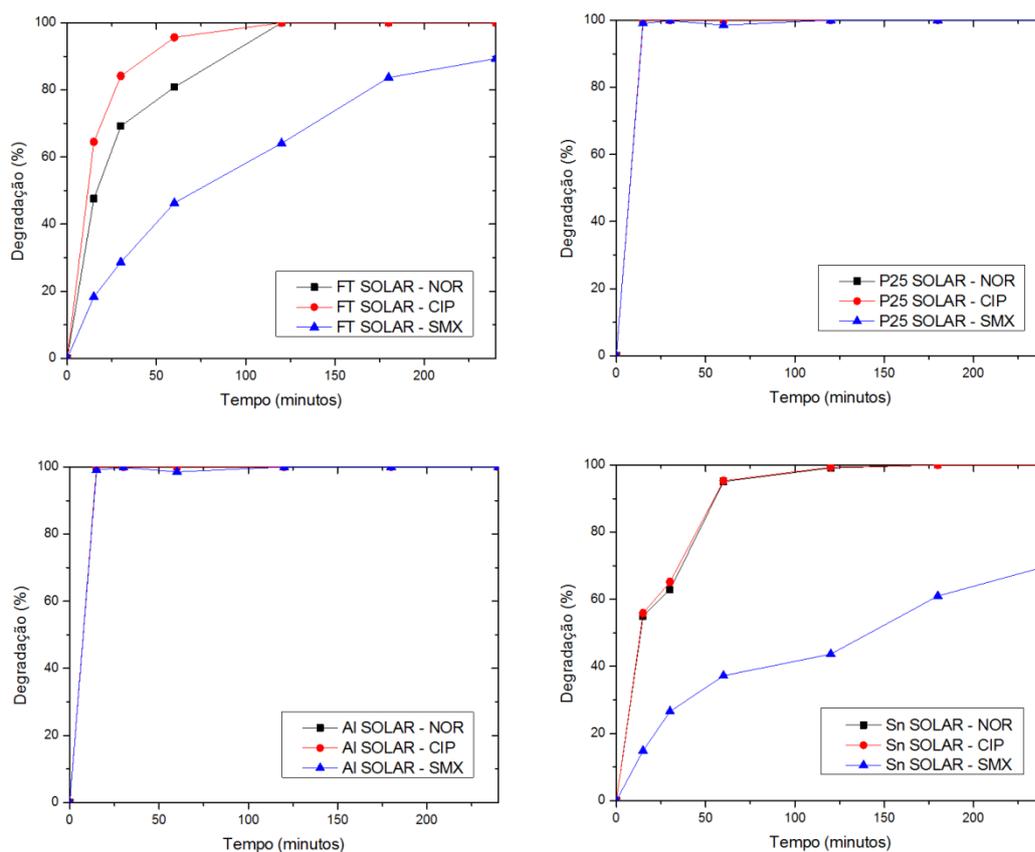


Figura 49. Fotodegradação dos antibióticos NOR, CIP e SMX em função do tempo, em água purificada (DW), sob radiação solar: fotólise (FT), TiO₂ Degussa (P-25), TiAl₂O₃ (Al) e SnTi-TiMoSiO₂ (Sn)

Tomando como base a literatura publicada com experimentos semelhantes, apresentada na Tabela 2, lembrando que não é possível uma comparação linear, pois as condições de experimento como altura da lâmpada, temperatura, agitação, entre outras, influenciam bastante no resultado final, buscou-se os experimentos mais semelhantes, com as variáveis como concentração de catalisador, concentração inicial dos antibióticos e radiação incidente que fossem equivalentes. Baran¹¹⁵ utilizou 2,0 g/L de catalisador, concentração inicial de SMX de 0,1 mmol/L e radiação UV com uma degradação de 90 % após 5 horas de experimento. Com relação aos antibióticos CIP e NOR, o experimento mais semelhante foi o de Paul⁴⁴ com 0,5 g/L de catalisador e 100µmol/L, com degradação total em 60 minutos. Os resultados do presente trabalho foram muito interessantes se comparados à literatura, pois os três antibióticos foram degradados juntos havendo certa competição de degradação entre eles, e em apenas 20 minutos CIP e NOR foram totalmente degradados e SMX em 30 minutos. Em efluente real a degradação foi um pouco mais lenta com esses tempos passando para 60 e 90, respectivamente. Outro dado interessante é que a competição realmente existe, pois no experimento de fotólise em água a degradação do SMX é mais rápida que a degradação dos demais, entretanto quando se adicionam os catalisadores, ocorre uma mudança, e CIP e NOR se degradam mais rapidamente.

CONCLUSÃO

A presença de sítios ácidos de Lewis presentes no suporte se mostrou eficiente no desenvolvimento de fotocatalisadores heterogêneos à base de titânia. Estes sítios promoveram uma maior interação entre analito e fotocatalisador, aumentando assim a eficiência fotocatalítica. A estrutura do antibiótico influencia fortemente os resultados de degradação devido aos grupos funcionais presentes em sua estrutura, ou seja, estes grupos interagem com os sítios ácidos de Lewis presentes na superfície do fotocatalisador. Desta maneira, a estrutura e superfície do fotocatalisador também desempenham papel importante nos resultados, pois interagem com os grupos funcionais dos antibióticos.

A utilização de espécies de estanho (tiofílico) na superfície a fim de promover especificamente interação com o SMX se mostrou eficiente quando comparada com os sólidos sem o Sn, apresentando interação proposta, com resultados de adsorção excelentes em efluente. Todavia, os resultados de degradação não foram amplamente satisfatórios, sendo atribuídos possivelmente a uma insuficiente formação de radicais hidroxila. A robustez foi avaliada frente à matriz real, utilizando efluente, com resultados bastante satisfatórios em ambos sólidos. Na avaliação da vida útil destes o sólido TiAl_2O_3 promoveu degradação total, e o sólido SnTi-TiMoSiO_2 promoveu degradação muito próxima de 100 % nos 5 ciclos.

O sólido TiAl_2O_3 apresentou resultados excelentes frente aos antibióticos estudados e os resultados foram muito próximos aos do fotocatalisador TiO_2 P-25 Degussa. A grande vantagem de utilização do sólido sintetizado é a ausência da necessidade de um sofisticado sistema de filtração em uma aplicação real, o que diminui os custos e o tornaria uma realidade.

REFERÊNCIAS

- ¹ HOMEM, V.; SANTOS, L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices - A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 10, p. 2304-2347, 2011.
- ² KUMMERER, K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use - present knowledge and future challenges. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2354-2366, 2009.
- ³ KUMMERER, K. Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part I. **Chemosphere**, v. 75, n. 4, p. 417-434, Apr 2009. ISSN 0045-6535. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000265625100001 >.
- ⁴ KIM, S.; CHO, J.; KIM, I. S.; VANDERFORD, B. J.; SNYDER, S. A. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. **Water Research**, v. 41, n. 5, p. 1013-1021, 2007.
- ⁵ LAENGIN, A.; ALEXY, R.; KOENIG, A.; KÜMMERER, K. Deactivation and transformation products in biodegradability testing of beta-lactams amoxicillin and piperacillin. **Chemosphere**, v. 75, n. 3, p. 347-354, 2009.
- ⁶ ELMOLLA, E. S.; CHAUDHURI, M. Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 173, n. 1-3, p. 445-449, 2010.
- ⁷ ELMOLLA, E. S.; CHAUDHURI, M. Degradation of the antibiotics amoxicillin, ampicillin and cloxacillin in aqueous solution by the photo-Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 2-3, p. 1476-1481, 2009.
- ⁸ GUIMARÃES, D. O.; MOMESSO, L. D. S.; PUPO, M. T. Antibióticos: importância terapêutica e perspectivas para a descoberta e desenvolvimento de novos agentes. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 3, 2010.

- 9 MOLSTAD, S.; LUNDBORG, C. S.; KARLSSON, A. K.; CARS, O. Antibiotic prescription rates vary markedly between 13 European countries. **Scandinavian Journal of Infectious Diseases**, v. 34, n. 5, p. 366-371, 2002.
- 10 WISE, R. Antimicrobial resistance: priorities for action. **Journal of Antimicrobial Chemotherapy**, v. 49, n. 4, p. 585-586, 2002.
- 11 Site do jornal Estadão/Saúde, acessado em Outubro de 2013:
<http://www.estadao.com.br/noticias/vidae.mesmo-com-restricao-consumo-de-antibioticos-cresce-48-em-um-ano,779742,0.htm>.
- 12 GASKINS, H. R.; COLLIER, C. T.; ANDERSON, D. B. Antibiotics as growth promotants: Mode of action. **Animal Biotechnology**, v. 13, n. 1, p. 29-42, 2002.
- 13 CROMWELL, G. L. Why and how antibiotics are used in swine production. **Animal Biotechnology**, v. 13, n. 1, p. 7-27, 2002.
- 14 KUMMERER, K.; HENNINGER, A. Promoting resistance by the emission of antibiotics from hospitals and households into effluent. **Clinical Microbiology and Infection**, v. 9, n. 12, p. 1203-1214, 2003.
- 15 XU, W.-H.; ZHANG, G.; ZOU, S.; LI, X.; LIU, Y. Determination of selected antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China using high-performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. **Environmental Pollution**, v. 145, n. 3, p. 672-679, 2007.
- 16 LARSSON, D. G. J.; DE PEDRO, C.; PAXEUS, N. Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, n. 3, p. 751-755, 2007.
- 17 OFFICE OF NATIONAL DRUG CONTROL POLICY. Acessado em outubro de 2013
http://www.whitehousedrugpolicy.gov/drugfact/factsht/proper_disposal.html.
- 18 HERNANDO, M. D.; MEZCUA, M.; FERNANDEZ-ALBA, A. R.; BARCELÓ, D. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater

- effluents, surface waters and sediments. **Talanta**, v. 69, n. 2, p. 334-342, 2006.
- ¹⁹ BOUKI, C.; VENIERI, D.; DIAMADOPOULOS, E. Detection and fate of antibiotic resistant bacteria in wastewater treatment plants: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 91, p. 1-9, 2013.
- ²⁰ BAILON-PEREZ, M. L.; GARCIA-CAMPANA, A. M.; CRUCES-BLANCO, C.; IRUELA, M. O. Trace determination of P-lactam antibiotics in environmental aqueous samples using off-line and on-line preconcentration in capillary electrophoresis. **Journal of Chromatography A**, v. 1185, n. 2, p. 273-280, 2008.
- ²¹ UNION, E. COUNCIL REGULATION (EEC) No 2377/90 of 26 June 1990 laying down a Community procedure for the establishment of maximum residue limits of veterinary medicinal products in foodstuffs of animal origin. **Official Journal of the European Community**, v. L224, p. 136, 1990.
- ²² ADAMS, C.; ASCE, M.; WANG, Y.; LOFTIN, K.; MEYER, M. Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes **Journal of Environmental Engineering**, v. 128, p. 8, 2002.
- ²³ GOEBEL, A.; MCADELL, C. S.; JOSS, A.; SIEGRIST, H.; GIGER, W. Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. **Science of the Total Environment**, v. 372, n. 2-3, p. 361-371, 2007.
- ²⁴ PADMANABHAN, P. V. A.; SREEKUMAR, K. P.; THIYAGARAJAN, T. K.; SATPUTE, R. U.; BHANUMURTHY, K.; SENGUPTA, P.; DEY, G. K.; WARRIER, K. G. K. Nano-crystalline titanium dioxide formed by reactive plasma synthesis. **Vacuum**, v. 80, n. 11-12, p. 1252-1255, 2006.
- ²⁵ YOON, Y.; WESTERHOFF, P.; SNYDER, S. A.; WERT, E. C.; YOON, J. Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes. **Desalination**, v. 202, n. 1-3, p. 16-23, 2007.

- 26 COMERTON, A. M.; ANDREWS, R. C.; BAGLEY, D. M.; HAO, C. The rejection of endocrine disrupting and pharmaceutically active compounds by NF and RO membranes as a function of compound and water matrix properties. **Journal of Membrane Science**, v. 313, n. 1-2, p. 323-335, 2008.
- 27 HUA, W.; BENNETT, E. R.; LETCHER, R. J. Ozone treatment and the depletion of detectable pharmaceuticals and atrazine herbicide in drinking water sourced from the upper Detroit River, Ontario, Canada. **Water Research**, v. 40, n. 12, p. 2259-2266, 2006.
- 28 NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 4, 1998.
- 29 MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de Fármacos Residuais por Processos Oxidativos Avançados. **Química Nova**, v. 32, p. 10, 2009.
- 30 DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. **Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogênea**. La Plata: Digital Grafic, 2001.
- 31 FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 14, p. 2664-2672, 2007.
- 32 HERRMANN, J.-M. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 99, n. 3-4, p. 461-468, 2010.
- 33 CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, n. 1-2, p. 33-177, 2004.
- 34 LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water-treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993.
- 35 SAUER, M. L.; OLLIS, D. F. Acetone oxidation in a photocatalytic monolith reactor. **Journal of Catalysis**, v. 149, n. 1, p. 81-91, 1994.

- 36 CHOI, W.; KO, J. Y.; PARK, H.; CHUNG, J. S Investigation on TiO₂-coated optical fibers for gas-phase photocatalytic oxidation of acetone. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 31, n. 3, p. 209-220, 2001.
- 37 ANDERSSON, M.; OSTERLUND, L.; LJUNGSTROM, S.; PALMQVIST, A. Preparation of nanosize anatase and rutile TiO₂ by hydrothermal treatment of microemulsions and their activity for photocatalytic wet oxidation of phenol. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 41, p. 10674-10679, 2002.
- 38 EGERTON, T. A.; TOOLEY, I. R. Effect of changes in TiO₂ dispersion on its measured photocatalytic activity. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 16, p. 5066-5072, 2004.
- 39 ADDAMO, M.; AUGUGLIARO, V.; DI PAOLA, A.; GARCIA-LOPEZ, E.; LODDO, V.; MARCI, G.; PALMISANO, L. Photocatalytic thin films of TiO₂ formed by a sol-gel process using titanium tetraisopropoxide as the precursor. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 12, p. 3802-3807, 2008.
- 40 VAN DER MEULEN, T.; MATTSON, A.; OESTERLUND, L. A comparative study of the photocatalytic oxidation of propane on anatase, rutile, and mixed-phase anatase-rutile TiO₂ nanoparticles: Role of surface intermediates. **Journal of Catalysis**, v. 251, n. 1, p. 131-144, 2007.
- 41 LEE, S. K.; ROBERTSON, P. K. J.; MILLS, A.; MCSTAY, D.; ELLIOT, N. MCPHAIL, D. The alteration of the structural properties and photocatalytic activity of TiO(2) following exposure to non-linear irradiation sources. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 44, n. 2, p. 173-184, 2003.
- 42 ABELLAN, M. N.; BAYARRI, B.; GIMENEZ, J.; COSTA, J. Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO₂. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 74, n. 3-4, p. 233-241, 2007.
- 43 VAN WIEREN, E. M.; SEYMOUR, M. D.; PETERSON, J. W. Interaction of the fluoroquinolone antibiotic, ofloxacin, with titanium oxide nanoparticles in water: Adsorption and breakdown. **Science of the Total Environment**, v. 441, p. 1-9, 2012.

- 44 PAUL, T.; MILLER, P. L.; STRATHMANN, T. J. Visible-light-mediated TiO₂ photocatalysis of fluoroquinolone antibacterial agents. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 13, p. 4720-4727, 2007.
- 45 PEREIRA, J.; VILAR, V. J. P.; BORGES, M. T.; GONZALEZ, O.; ESPLUGAS, S.; BOAVENTURA, R. A. R. Photocatalytic degradation of oxytetracycline using TiO₂ under natural and simulated solar radiation. **Solar Energy**, v. 85, n. 11, p. 2732-2740, 2011.
- 46 BARAN, W.; ADAMEK, E.; SOBCZAK, A.; MOAKOWSKI, A. Photocatalytic degradation of sulfa drugs with TiO₂, Fe salts and TiO₂/FeCl₃ in aquatic environment-Kinetics and degradation pathway. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 90, n. 3-4, p. 516-525, 2009.
- 47 PETERSON, J. W.; PATRASKY, L. J.; SEYMOUR, M. D.; BURKHART, R. S.; SCHUILING, A. B. Adsorption and breakdown of penicillin antibiotic in the presence of titanium oxide nanoparticles in water. **Chemosphere**, v. 87, n. 8, p. 911-917, 2012.
- 48 DIMITRAKOPOULOU, D.; RETHEMIOTAKI, I.; FRONTISTIS, Z.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; VENIERI, D.; MANTZAVINOS, D. Degradation, mineralization and antibiotic inactivation of amoxicillin by UV-A/TiO₂ photocatalysis. **Journal of Environmental Management**, v. 98, p. 168-174, 2012.
- 49 CRUZ, L. H. D. ; HENNING, F. G.; SANTOS, A. B.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação fotocatalítica de sulfametoxazol, trimetoprima e diclofenaco em solução aquosa. **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 5, 2010.
- 50 FUJISHIMA, A.; HASHIMOTO, K.; WATANABE, T. **TiO₂ photocatalysis. Fundamentals and applications**. Tokyo: BKC, 1999.
- 51 PEDRAZA, F.; VAZQUEZ, A. Obtention of TiO₂ rutile at room temperature through direct oxidation of TiCl₃. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 60, n. 4, p. 445-448, 1999.

- 52 YIN, S.; FUJISHIRO, Y.; WU, J. H.; AKI, M.; SATO, T. Synthesis and photocatalytic properties of fibrous titania by solvothermal reactions. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 137, n. 1-3, p. 45-48, 2003.
- 53 ZHANG, R. B.; GAO, L. Preparation of nanosized titania by hydrolysis of alkoxide titanium in micelles. **Materials Research Bulletin**, v. 37, n. 9, p. 1659-1666, 2002.
- 54 LIM, K. T. ; HWANG, H. S.; RYOO, W.; JOHNSTON, K. P. Synthesis of TiO₂ nanoparticles utilizing hydrated reverse micelles in CO₂. **Langmuir**, v. 20, n. 6, p. 2466-2471, 2004.
- 55 NAGAVENI, K.; HEDGE, M. S.; RAVISHANKER, N.; MADRAS, G. Synthesis and structure of nanocrystalline TiO₂ with lower band gap showing high photocatalytic activity. **Langmuir**, v. 20, n. 7, p. 2900-2907, 2004.
- 56 NAGAVENI, K.; HEDGE, M. S.; RAVISHANKER, N.; MADRAS, G. Solar photocatalytic degradation of dyes: high activity of combustion synthesized nano TiO₂. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 48, n. 2, p. 83-93, 2004.
- 57 KAVAN, L.; OREGAN, B.; KAY, A.; GRATZEL, M. Preparation of TiO₂ (anatase) films on electrodes by anodic oxidative hydrolysis of TiCl₃. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 346, n. 1-2, p. 291-307, 1993.
- 58 JONES, A. C.; CHALKER, P. R. Some recent developments in the chemical vapour deposition of electroceramic oxides. **Journal of Physics D-Applied Physics**, v. 36, n. 6, p. R80-R95, 2003.
- 59 VANDEKROL, R.; GOOSSENS, A.; SCHOONMAN, J. Mott-Schottky analysis of nanometer-scale thin-film anatase TiO₂. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, n. 5, p. 1723-1727, 1997.
- 60 WATSON, S. S.; BEYDOUN, D.; SCOTT, J. A.; AMAL, R. The effect of preparation method on the photoactivity of crystalline titanium dioxide particles. **Chemical Engineering Journal**, v. 95, n. 1-3, p. 213-220, 2003.
- 61 THIELEMANN, J. P.; RESSLER, T.; WALTER, A.; TZOLOVA-MUELLER, G.; HESS, C. Structure of molybdenum oxide supported on silica SBA-15 studied

- by Raman, UV-Vis and X-ray absorption spectroscopy. **Applied Catalysis a-General**, v. 399, n. 1-2, p. 28-34, 2011.
- 62 LINSEBIGLER, A. L.; LU, G. Q.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces - principles, mechanisms, and selected results. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 735-758, 1995.
- 63 TANAKA, K.; CAPULE, M. F. V.; HISANAGA, T. Effect of cristallinity of TiO₂ on its photocatalytic action. **Chemical Physics Letters**, v. 187, n. 1-2, p. 73-76, 1991.
- 64 CHAO, H. E.; YUN, Y. U.; XINGFANG, H. U.; LARBOT, A. Effect of silver doping on the phase transformation and grain growth of sol-gel titania powder. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 9, p. 1457-1464, 2003.
- 65 SHANNON, R. D.; PASK, J. A. Kinetics of anatase-rutile transformation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 48, n. 8, p. 391-&, 1965.
- 66 RODRIGUEZTALAVERA, R.; VARGAS, S.; ARROYOMURILLO, R.; MONTIELCAMPOS, R.; HAROPONIATOWSKI, E. Modification of the phase transition temperatures in titania doped with various cations. **Journal of Materials Research**, v. 12, n. 2, p. 439-443, 1997.
- 67 BICKLEY, R. I.; GONZALEZCARRENO, T.; LEES, J. S.; PALMISANO, L.; TILLEY, R. J. D. A structural investigation of titanium-dioxide photocatalysts. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 92, n. 1, p. 178-190, 1991.
- 68 MINERO, C.; CATOZZO, F.; PELIZZETTI, E. Role of adsorption in photocatalyzed reactions of organic-molecules in aqueous TiO₂ suspensions. **Langmuir**, v. 8, n. 2, p. 481-486, 1992.
- 69 HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W. Y.; BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.
- 70 SCLAFANI, A.; HERRMANN, J. M. Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various anatase and rutile forms of titania in pure

- liquid organic phases and in aqueous solutions. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 32, p. 13655-13661, 1996.
- 71 SERPONE, N. Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 104, n. 1-3, p. 1-12, 1997.
- 72 SAADOUN, L.; AYLON, J. A.; KIMENEZ-BECERRIL, J.; PERAL, J.; DOMENECH, X.; RODRIGUEZ-CLEMENTE, R. 1,2-diolates of titanium as suitable precursors for the preparation of photoactive high surface titania. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 21, n. 4, p. 269-277, 1999.
- 73 KANG, M. Synthesis of Fe/TiO₂ photocatalyst with nanometer size by solvothermal method and the effect of H₂O addition on structural stability and photodecomposition of methanol. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, v. 197, n. 1-2, p. 173-183, 2003.
- 74 WANG, J.; UMA, S.; KLABUNDE, K. J. Visible light photocatalysis in transition metal incorporated titania-silica aerogels. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 48, n. 2, p. 151-154, 2004.
- 75 LITTER, M. I.; NAVIO, J. A. Comparison of the photocatalytic efficiency of TiO₂ iron-oxides and mixed Ti(IV) Fe(III) oxides - photodegradation of oligocarboxylic acids. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 84, n. 2, p. 183-193, 1994.
- 76 JACKSON, N. B.; WANG, C. M.; LUO, Z.; SCHMITZGEBEL, J.; EKERDT, J. G.; BROCK, J. R.; HELLER, A. Attachment of TiO₂ powders to hollow glass microbeads - activity of the TiO₂-coated beads in the photoassisted oxidation of ethanol to acetaldehyde. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 138, n. 12, p. 3660-3664, 1991.
- 77 LU, M. C.; ROAM, G. D.; CHEN, J. N.; HUANG, C. P. Factors affecting the photocatalytic degradation of dichlorvos over titanium-dioxide supported on glass. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 76, n. 1-2, p. 103-110, 1993.

- 78 FERNANDEZ, A.; LASSALETTA, G.; JIMENEZ, V. M.; JUSTO, A.; GONZALEZELIPE, A. R.; HERRMANN, J. M.; TAHIRI, H.; AITICHOU, Y. Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 7, n. 1-2, p. 49-63, 1995.
- 79 SABATE, J.; ANDERSON, M. A.; KIKKAWA, H.; EDWARDS, M.; HILL, C. G. A kinetic-study of the photocatalytic degradation of 3-chlorosalicylic acid over TiO₂ membranes supported on glass. **Journal of Catalysis**, v. 127, n. 1, p. 167-177, 1991.
- 80 AGUADO, M. A.; ANDERSON, M. A. Degradation of formic-acid over semiconducting membranes supported on glass - effects on structure and electronic doping. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 28, n. 4, p. 345-361, 1993.
- 81 KIM, D. H.; ANDERSON, M. A. Photoelectrocatalytic degradation of formic-acid using a porous TiO₂ thin-film electrode. **Environmental Science & Technology**, v. 28, n. 3, p. 479-483, 1994.
- 82 ANPO, M.; AIKAWA, N.; KUBOKAWA, Y.; CHE, M.; LOUIS, C.; GIAMELLO, E. Photoformation and structure of O⁻² and nitrogen-containing anion radicals adsorbed on highly dispersed titanium-oxide anchored onto porous vycor glass. **Journal of Physical Chemistry**, v. 89, n. 26, p. 5689-5694, 1985.
- 83 SATO, S.; SOBCZYNSKI, A.; WHITE, J. M.; BARD, A. J.; CAMPION, A.; FOX, M. A.; MOLLOUK, T. E.; WEBBER, S. E. Photochemical properties of ultrathin TiO₂ films prepared by chemical vapor deposition. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 50, n. 2, p. 283-290, 1989.
- 84 ROBERT, D.; PISCOPO, A.; HEINTZ, O.; WEBER, J. V. Photocatalytic detoxification with TiO₂ supported on glass-fibre by using artificial and natural light. **Catalysis Today**, v. 54, n. 2-3, p. 291-296, 1999.

- 85 HIRANO, M.; OTA, K. Preparation of photoactive anatase-type TiO₂/silica gel by direct loading anatase-type TiO₂ nanoparticles in acidic aqueous solutions by thermal hydrolysis. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 5, p. 1841-1844, 2004.
- 86 ZHU, Y. F.; ZHANG, L.; WANG, L.; FU, Y.; CAO, L. L. The preparation and chemical structure of TiO₂ film photocatalysts supported on stainless steel substrates via the sol-gel method. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 7, p. 1864-1868, 2001.
- 87 LEE, S. H.; KANG, M. S.; CHO, S. M.; HAN, G. Y.; KIM, B. W.; YOON, K. J.; CHUNG, C. H. Synthesis of TiO₂ photocatalyst thin film by solvothermal method with a small amount of water and its photocatalytic performance. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 146, n. 1-2, p. 121-128, 2001.
- 88 TENNAKONE, K.; KOTTEGODA, I. R. M. Photocatalytic mineralization of paraquat dissolved in water by TiO₂ supported on polythene and polypropylene films. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 93, n. 1, p. 79-81, 1996.
- 89 HERRMANN, J. M.; MATOS, J.; DISDIER, J.; GUILLARD, C.; LAINE, J.; MALATO, S.; BLANCO, J. Solar photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using the synergistic effect between titania and activated carbon in aqueous suspension. **Catalysis Today**, v. 54, n. 2-3, p. 255-265, 1999.
- 90 GREEN, K. J.; RUDHAM, R. Photocatalytic oxidation of propan-2-ol by semiconductor zeolite composites. **Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions**, v. 89, n. 11, p. 1867-1870, 1993.
- 91 MERG, J. C.; ROSSETT, F.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C.; PETKOWICZ, D. I.; SANTOS, J. H. Z. Incorporação de dióxido de titânio em zeólitas para emprego em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 4, 2010.
- 92 DE PAULA, F. C. C. R. **Desenvolvimento de um método para quantificação simultânea de Sulfametoxazol e Trimetoprima em ovos de**

- galinha utilizando a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência Bidimensional.** 2007. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- 93 NIETO, A.; BORRULL, F.; MARCE, R. M.; POCURULL, E. Selective extraction of sulfonamides, macrolides and other pharmaceuticals from sewage sludge by pressurized liquid extraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1174, n. 1-2, p. 125-131, 2007.
- 94 KRAUSE, L. G. T. **Degradação do Antibiótico Sulfametoxazol por Ozonização e Avaliação da Atividade Antimicrobiana.** 2009. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- 95 TERNES, T. A.; JOSS, A. **Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances: The Challenge of Micropollutants in Urban Water Management.** London: IWA Publishing 2006.
- 96 DA SILVA, J. M. B.; HOLLENBACH, C. B. Fluorquinolonas x Resistência Bacteriana na Medicina Veterinária. **Arquivos do Instituto Biológico**, v. 77, p. 3, 2010.
- 97 DODD, M. C.; SHAH, A. D.; VON GUNTEN, U.; HUANG, C. H. Interactions of fluoroquinolone antibacterial agents with aqueous chlorine: Reaction kinetics, mechanisms, and transformation pathways. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 18, p. 7065-7076, 2005.
- 98 SEGURA, P. A.; GAGNON, C.; SAUVE, S. A fully automated on-line preconcentration and liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for the analysis of anti-infectives in wastewaters. **Analytica Chimica Acta**, v. 604, n. 2, p. 147-157, 2007.
- 99 MARTINEZ BUENO, M. J.; AGUERA, A.; JOSE GOMEZ, M.; DOLORES HERNANDO, M.; GARCIA-REYES, J. F.; FERNANDEZ-ALBA, A. R. Application of liquid chromatography/quadrupole-linear ion trap mass spectrometry and time-of-flight mass spectrometry to the determination of pharmaceuticals and related contaminants in wastewater. **Analytical Chemistry**, v. 79, n. 24, p. 9372-9384, 2007.

- 100 FERRER, I.; ZWEIGENBAUM, J. A.; THURMAN, E. M. Analysis of 70 Environmental Protection Agency priority pharmaceuticals in water by EPA Method 1694. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 36, p. 5674-5686, 2010.
- 101 SILVIA DIAZ-CRUZ, M.; JESUS GARCIA-GALAN, M.; BARCELO, D. Highly sensitive simultaneous determination of sulfonamide antibiotics and one metabolite in environmental waters by liquid chromatography-quadrupole linear ion trap-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1193, n. 1-2, p. 50-59, 2008.
- 102 CARBALLA, M.; OMIL, F.; LEMA, J. M.; LLOMPART, M.; GARCIA-JARES, C.; RODRIGUEZ, I.; GOMEZ, M.; TERNES, T. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. **Water Research**, v. 38, n. 12, p. 2918-2926, 2004.
- 103 HARTIG, C.; STORM, T.; JEKEL, M. Detection and identification of sulphonamide drugs in municipal waste water by liquid chromatography coupled with electrospray ionisation tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 854, n. 1-2, p. 163-173, 1999.
- 104 SACHER, F.; LANG, F. T.; BRAUCH, H. J.; BLANKENHORN, I. Pharmaceuticals in groundwaters - Analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Wuerttemberg, Germany. **Journal of Chromatography A**, v. 938, n. 1-2, p. 199-210, 2001.
- 105 ALEXY, R.; SOMMER, A.; LANGE, F. T.; KÜMMERER, K. Local use of antibiotics and their input and fate in a small sewage treatment plant - significance of balancing and analysis on a local scale vs. nationwide scale. **Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica**, v. 34, n. 6, p. 587-592, 2006.
- 106 HIRSCH, R.; TERNES, T.; HEBERER, K.; KRATZ, K. L. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. **Science of the Total Environment**, v. 225, n. 1-2, p. 109-118, 1999.
- 107 CHRISTIAN, T.; SCHNEIDER, R. J.; FARBER, H. A.; SKUTLAREK, D.; MEYER, M. T.; GOLDBACH, H. E. Determination of antibiotic residues in

- manure, soil, and surface waters. **Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica**, v. 31, n. 1, p. 36-44, 2003.
- 108 KOLPIN, D. W.; FURLONG, E. T.; MEYER, M T.; THURMAN, E. M.; ZAUGG, S. D.; BARBER, L. B.; BUXTON, H. T. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999-2000: A national reconnaissance. **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 6, p. 1202-1211, 2002.
- 109 CALAMARI, D.; ZUCCATO, E.; CASTIGLIONI, S.; BAGNATI, R.; FANELLI, R. Strategic survey of therapeutic drugs in the rivers Po and Lambro in northern Italy. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 7, p. 1241-1248, 2003.
- 110 MARTINS, A. F.; VASCONCELOS, T. G.; HENRIQUES, D. M.; FRANK, C. S.; KOENIG, A.; KÜMMERER, K. Concentration of ciprofloxacin in Brazilian hospital effluent and preliminary risk assessment: A case study. **Clean-Soil Air Water**, v. 36, n. 3, p. 264-269, 2008.
- 111 XIAO, Y.; CHANG, H.; JIA, A.; HU, J. Trace analysis of quinolone and fluoroquinolone antibiotics from wastewaters by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1214, n. 1-2, p. 100-108, 2008.
- 112 LEE, H.-B.; PEART, T. E.; SVOBODA, M. L. Determination of ofloxacin, norfloxacin, and ciprofloxacin in sewage by selective solid-phase extraction, liquid chromatography with fluorescence detection, and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1139, n. 1, p. 45-52, 2007.
- 113 ADACHI, F.; YAMAMOTO, A.; TAKAKURA, K.; KAWAHARA, R. Occurrence of fluoroquinolones and fluoroquinolone-resistance genes in the aquatic environment. **Science of the Total Environment**, v. 444, p. 508-514, 2013.
- 114 ABELLAN, M. N.; GIMENEZ, J.; ESPLUGAS, S. Photocatalytic degradation of antibiotics: The case of sulfamethoxazole and trimethoprim. **Catalysis Today**, v. 144, n. 1-2, p. 131-136, 2009.

- 115 BARAN, W.; ADAMEK, E.; SOBCHAK, A.; SOCHACKA, J. The comparison of photocatalytic activity of Fe-salts, TiO₂ and TiO₂/FeCl₃ during the sulfanilamide degradation process. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 6, p. 811-814, 2009.
- 116 KLAMERTH, N.; MIRANDA, N.; MALATO, S.; AGUERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. R.; MALDONADO, M. I.; CORONADO, J. M. Degradation of emerging contaminants at low concentrations in MWTPs effluents with mild solar photo-Fenton and TiO₂. **Catalysis Today**, v. 144, n. 1-2, p. 124-130, 2009.
- 117 RYAN, C. C.; TAN, D. T.; ARNOLD, W. A. Direct and indirect photolysis of sulfamethoxazole and trimethoprim in wastewater treatment plant effluent. **Water Research**, v. 45, n. 3, p. 1280-1286, 2011.
- 118 BABIC, S.; PERISA, M.; SKORIC, I. Photolytic degradation of norfloxacin, enrofloxacin and ciprofloxacin in various aqueous media. **Chemosphere**, v. 91, n. 11, p. 1635-1642, 2013.
- 119 LI, W.; GUO, C.; SU, B.; XU, J. Photodegradation of four fluoroquinolone compounds by titanium dioxide under simulated solar light irradiation. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 87, n. 5, p. 643-650, 2012.
- 120 BELDEN, J. B.; MAUL, J. D.; LYDY, M. J. Partitioning and photo degradation of ciprofloxacin in aqueous systems in the presence of organic matter. **Chemosphere**, v. 66, n. 8, p. 1390-1395, 2007.
- 121 STURINI, M.; SPELTINI, A.; MARASCHI, F.; PROFUMO, A.; PRETALI, L.; IRASTORZA, E. A.; FASANI, E.; ALBINI, A. Photolytic and photocatalytic degradation of fluoroquinolones in untreated river water under natural sunlight. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 119, p. 32-39, 2012.
- 122 WAMMER, K. H.; KOPRTE, A. R.; LUNDEEN, R. A.; SUNDBERG, J. E.; MCNEIL, K.; ARNOLD, W. A. Direct photochemistry of three fluoroquinolone antibacterials: Norfloxacin, ofloxacin, and enrofloxacin. **Water Research**, v. 47, n. 1, p. 439-448, 2013.

- 123 ZHANG, J.; FU, D.; WU, J. Photodegradation of Norfloxacin in aqueous solution containing algae. **Journal of Environmental Sciences-China**, v. 24, n. 4, p. 743-749, 2012.
- 124 LEE, S.-H.; YAMASUE, E.; ISHIHARA, K. N.; OKUMURA, H. Photocatalysis and surface doping states of N-doped TiO_x films prepared by reactive sputtering with dry air. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 93, n. 3-4, p. 217-226, 2010.
- 125 SINGH, N.; BHATTACHARYA, S.; NÖTH, H.; MAYER, P. Synthesis, Characterization and Reactivity of a Diorganotin Thiocarboxylate: Dimethyl(thioacetato)-tin(IV) Chloride and its Reactions with Nucleophiles Exhibiting Desulfurization **Zeitschrift für Naturforschung**, v. 64b, p. 116 - 122, 2009.
- 126 ILAVSKY, J.; JEMIAN, P. R. Irena: tool suite for modeling and analysis of small-angle scattering. **Journal of Applied Crystallography**, v. 42, p. 347-353, 2009.
- 127 BEAUCAGE, G. Small-angle scattering from polymeric mass fractals of arbitrary mass-fractal dimension. **Journal of Applied Crystallography**, v. 29, p. 134-146, 1996.
- 128 BEAUCAGE, G. Approximations leading to a unified exponential power-law approach to small-angle scattering. **Journal of Applied Crystallography**, v. 28, p. 717-728, 1995.
- 129 GIANNETO, G. **Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales. In: 1° Curso Iberoamericano TamicesMoleculares**. Caracas: 1993.
- 130 RUSSO, S.; NOGUERA, C. Acido-basic properties of simple oxide surfaces .1. Magnesium-oxide. **Surface Science**, v. 262, n. 1-2, p. 245-258, 1992.
- 131 GAYER, K. H.; THOMPSON, L. C.; ZAJICEK, O. T. The solubility of aluminum hydroxide in acidic and basic media at 25 °C. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 36, n. 9, p. 4, 1958.

- 132 ZHURAVLEV, L. T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 173, n. 1-3, p. 1-38, 2000.
- 133 VARGAS, R.; LOUER, D.; LANGFORD, J. I. Diffraction line-profiles and Scherrer constants for materials with hexagonal crystallites. **Journal of Applied Crystallography**, v. 16, p. 512-518, 1983.
- 134 CAVA, S.; TEBCHERANI, S. M.; SOUZA, I. A.; PIANARO, S. A.; PASKOCIMAS, C. A.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Structural characterization of phase transition of Al₂O₃ nanopowders obtained by polymeric precursor method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 103, n. 2–3, p. 394-399, 2007.
- 135 LIQIANG, J.; XIAOJUN, S.; WEIMIN, C.; ZILI, X.; YAOGUO, D.; HONGGANG, F. The preparation and characterization of nanoparticle TiO₂/Ti films and their photocatalytic activity. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 64, n. 4, p. 615-623, 2003.
- 136 MAHYAR, A.; BEHNAJADY, M. A.; MODIRSHAHLA, N. Enhanced Photocatalytic Degradation of Cl Basic Violet 2 Using TiO₂-SiO₂ Composite Nanoparticles. **Photochemistry and Photobiology**, v. 87, n. 4, p. 795-801, 2011.
- 137 SAHU, M.; BISWAS, P. Single-step processing of copper-doped titania nanomaterials in a flame aerosol reactor. **Nanoscale Research Letters**, v. 6, p. 1-14, 2011.
- 138 CHUANG, H.-Y.; CHEN, D.-H. Fabrication and photocatalytic activities in visible and UV light regions of Ag@TiO₂ and NiAg@TiO₂ nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 20, n. 10, 2009.
- 139 LÓPEZ, T. et al. On the surface basic properties of sulfated magnesia–silica sol–gel mixed oxides. **Materials Letters**, v. 39, n. 1, p. 51-57, 1999.
- 140 GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. Second. London: Academic Press, 1982. 303

- 141 BRAMBILLA, R. **Metallocenos suportados sobre materiais híbridos à base de sílica-magnésia sintetizados pelo método sol-gel**. 2011. (Doutor). Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- 142 ZEPP, R. G.; CLINE, D. M. Rates of direct photolysis in aquatic environment. **Environmental Science & Technology**, v. 11, n. 4, p. 359-366, 1977.
- 143 HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. **Chemical Reviews**, v. 90, n. 1, p. 33-72, 1990.
- 144 SAHOO, S.; CHAKRABORTI, C. K.; MISHRA, S. C.; NANDA, U. N.; NAIK, S. FTIR and XRD investigations of some fluoroquinolones. **International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**, v. 3, n. 3, p. 165-170, 2011.
- 145 KESIMLI, B.; TOPACLI, A. Infrared studies on Co and Cd complexes of sulfamethoxazole. **Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 57, n. 5, p. 1031-1036, 2001.
- 146 MORROW, B. A. Chapter 3 Surface Groups on Oxides. In: FIERRO, J. L. G. (Ed.). **Studies in Surface Science and Catalysis**: Elsevier, v. Volume 57, Part A, p.A161-A224, 1990.
- 147 KISELEV, A. V.; LYGIN, V. I. **Infrared Spectra of Surface Compounds**. New York: Wiley, 1975.
- 148 ILLER, R. K. **The Chemistry of Silica**. New York: John Wiley and Sons, 1979.
- 149 MORROW, B. A.; CODY, I. A.; LEE, L. S. M. Infrared studies of reactions on oxide surfaces .7. Mechanism of adsorption of water and ammonia on dehydroxylated silica. **Journal of Physical Chemistry**, v. 80, n. 25, p. 2761-2767, 1976.
- 150 MORROW, B. A.; CODY, I. A. Infrared studies of reactions on oxide surfaces .6. Active-sites on dehydroxylated silica for chemisorption of ammonia and water. **Journal of Physical Chemistry**, v. 80, n. 18, p. 1998-2004, 1976

- 151 MORROW, B. A.; CODY, I. A. Infrared studies of reactions on oxide surfaces
.5. Lewis acid sites on dehydroxylated silica. **Journal of Physical Chemistry**,
v. 80, n. 18, p. 1995-1998, 1976
- 152 CHILD, M. J.; HEYWOOD, M. J.; YONG, G. H.; ROCHESTER, C. H. Brönsted
acidity of aialanol groups on silica immersed oin carbon-tetrachloride. **Journal
of the Chemical Society-Faraday Transactions I**, v. 78, p. 2005-2010, 1982.
- 153 MURRAY, C. A.; GREYTAK, T. J. Raman-scattering from ammonia adsorbed
on the amorphous silica surface. **Journal of Chemical Physics**, v. 71, n. 8, p.
3355-3365, 1979.
- 154 HEILWEIL, E. J.; CASASSA, M. P.; CAVANAGH, R. R.; STEPHENSON, J. C.
Vibrational deactivation of surface OH chemisorbed on SiO₂ - solvent effects.
Journal of Chemical Physics, v. 82, n. 11, p. 5216-5231, 1985.
- 155 SATO, R. K.; MCMILLAN, P. F. An Infrared and Raman-study of the isotopic-
species of the alpha-quartz. **Journal of Physical Chemistry**, v. 91, n. 13, p.
3494-3498, 1987.
- 156 MCMILLAN, P.; PIRIOU, B.; COUTY, R. A Raman-study of pressure-densified
vitreous silica. **Journal of Chemical Physics**, v. 81, n. 10, p. 4234-4236,
1984.
- 157 ZECCHINA, A.; COLUCCIA, S.; MORTERRA, C. Infrared spectra of
molecules adsorbed on oxide surfaces. **Applied Spectroscopy Reviews**, v.
21, n. 3, p. 259-310, 1985.
- 158 MOTA, C. J. A.; ROSENBAACH, N., JR. Carbocations on Zeolites. Quo Vadis?
Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 22, n. 7, p. 1197-1205, 2011.
- 159 LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise.
Química Nova, v. 24, n. 6, p. 8, 2001.
- 160 KNÖZINGER, H. Catalysis by Acids and Bases (Studies in Surface Science
and Catalysis, vol 20). Amsterdam, 1985.

- 161 KNOZINGER, H.; RATNASAMY, P. Catalytic-aluminas - surface models and characterization of surface sites. **Catalysis Reviews-Science and Engineering**, v. 17, n. 1, p. 31-70, 1978.
- 162 LEONARD, A. J.; SEMAILLE, P. N.; FRIPIAT, J. J. **Proceedings of the British Ceramic Society**, p. 103, 1969.
- 163 HENDRIKSEN, B. A.; PEARCE, D. R.; RUDHAM, R. Heats of adsorption of water on α - and γ -alumina. **Journal of Catalysis**, v. 24, n. 1, p. 82-87, 1972.
- 164 HERRMANN, C.; HAAS, J.; FETTING, F. Effect of the crystal size on the activity of ZSM-5 catalysts in various reactions. **Applied Catalysis**, v. 35, n. 2, p. 299-310, 1987.
- 165 IRIE, H.; WATANABE, Y.; HASHIMOTO, K. Carbon-doped anatase TiO₂ powders as a visible-light sensitive photocatalyst. **Chemistry Letters**, v. 32, n. 8, p. 772-773, 2003.
- 166 ASAH, R.; MORIKAWA, T.; OHWAKI, T.; AOKI, K.; TAGA, Y. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. **Science**, v. 293, n. 5528, p. 269-271, 2001.
- 167 WENG, H. M.; YANG, X. P.; DONG, J. M.; MIZUSEKI, H.; KAWASAKI, M.; KAWAZOE, Y. Electronic structure and optical properties of the Co-doped anatase TiO₂ studied from first principles. **Physical Review B**, v. 69, n. 12, 2004.
- 168 GAI, Y.; LI, J.; LI, S.-S.; XIA, J.-B.; WEI, S.-H. Design of Narrow-Gap TiO₂: A Passivated Codoping Approach for Enhanced Photoelectrochemical Activity. **Physical Review Letters**, v. 102, n. 3, 2009.
- 169 LONG, R.; ENGLISH, N. J. First-principles calculation of nitrogen-tungsten codoping effects on the band structure of anatase-titania. **Applied Physics Letters**, v. 94, n. 13, 2009.
- 170 ZHENG, H.; WANG, Z.; ZHAO, J.; HERBERT, S.; XING, B. Sorption of antibiotic sulfamethoxazole varies with biochars produced at different temperatures. **Environmental Pollution**, v. 181, p. 60-67, 2013.

- 171 MIRANDA, S. M.; ROMANOS, G. E.; LIKODIMOS, V.; MARQUES, R. R. N.; FAVVAS, E. P.; KATSAROS, F. K.; STEFANOPOULOS, K. L.; VILAR, V. J. P.; FARIA, J. L.; FALARAS, P.; SILVA, A. M. T. Pore structure, interface properties and photocatalytic efficiency of hydration/dehydration derived TiO₂/CNT composites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, p. 65-81, 2014.
- 172 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 6th edition. New York: Wiley, 1998.
- 173 SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. **Organic Chemistry**. 7th edition upgrade. New York: Wiley, 2001.
- 174 FAN, J. C. C.; GOODENOUGH, J. B. X-ray photoemission spectroscopy studies of Sn-doped indium-oxide films. **Journal of Applied Physics**, v. 48, n. 8, p. 3524-3531, 1977.