



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo

GABRIELA MUTTER ERBETTA

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE
SULFONAMIDAS**

CAMPINAS

2017

GABRIELA MUTTER ERBETTA

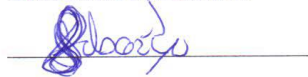
**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE
SULFONAMIDAS**

Dissertação de Mestrado apresentada a
Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e
Urbanismo da Unicamp, para obtenção do título
de Mestra em Engenharia Civil, na área de
Saneamento e Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. José Roberto Guimarães

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA
DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA GABRIELA
MUTTER ERBETTA E ORIENTADA PELO PROF. DR. JOSÉ
ROBERTO GUIMARÃES.

ASSINATURA DO ORIENTADOR



CAMPINAS

2017

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CNPq, 130877/2015-8

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

Er19d Erbetta, Gabriela Mutter, 1988-
Degradação fotocatalítica de sulfonamidas / Gabriela Mutter Erbetta. –
Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: José Roberto Guimarães.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade
de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo.

1. Processos oxidativos avançados (POA). 2. Fotocatálise heterogênea. 3.
Tratamento de água. 4. Ecotoxicidade. 5. Antimicrobianos veterinários. I.
Guimarães, José Roberto, 1958-. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Photocatalytic degradation of sulfonamides

Palavras-chave em inglês:

Advanced oxidation processes (AOP)

Heterogeneous photocatalysis

Water treatment

Ecotoxicity

Veterinary antimicrobials

Área de concentração: Saneamento e Ambiente

Titulação: Mestra em Engenharia Civil

Banca examinadora:

José Roberto Guimarães [Orientador]

Cláudia Longo

Ricardo de Lima Isaac

Data de defesa: 09-08-2017

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Civil

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E
URBANISMO

DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE SULFONAMIDAS

Gabriela Mutter Erbetta

Dissertação de Mestrado aprovada pela Banca Examinadora, constituída por:

Prof. Dr. José Roberto Guimarães

Presidente e Orientador(a)/FEC/UNICAMP

Prof. Dra. Cláudia Longo

IQ/UNICAMP

Prof. Dr. Ricardo de Lima Isaac

FEC/UNICAMP

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se
no processo de vida acadêmica do aluno.

Campinas, 09 de Agosto de 2017.

Aos meus irmãos, Vinicius e Guilherme.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador de mestrado, Prof. Dr. José Roberto Guimarães, e a Dra. Milena Guedes Maniero pela paciência, dedicação e ensinamentos que possibilitaram que eu realizasse este trabalho.

Agradeço ao CNPq e à FAPESP pelo apoio financeiro.

À Universidade Estadual de Campinas por toda sua estrutura. E, mais específico à Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo e todo seu corpo docente, técnico, além da direção e a administração, que realizam seu trabalho com tanta dedicação, possibilitando um ensino de qualidade.

Meu agradecimento aos colegas do grupo de pesquisa pela troca de experiência e ajuda nas dificuldades encontradas.

Agradeço de forma especial ao meu pai e à minha mãe, pelo amor, incentivo e apoio incondicional.

Agradeço aos meus amigos, por confiarem em mim e estarem do meu lado em todos os momentos da vida.

Agradeço aos amigos da minha república e à vizinhança, pelo acolhimento, apoio e por ser minha segunda família aqui.

E enfim, a todos que contribuíram para a realização deste trabalho, seja de forma direta ou indireta, fica registrado aqui, o meu muito obrigada!

*“Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende
o que ensina.”*

(Cora Coralina)

RESUMO

As sulfonamidas são amplamente utilizadas na medicina humana e veterinária no tratamento de doenças microbianas infecciosas. Elas podem ser encontradas em corpos d'água, esgoto e em estações de tratamento de água e efluente. Mesmo sua ocorrência sendo dada em baixas concentrações, há um potencial destas de causar efeitos adversos no ecossistema. Sistemas de tratamento convencionais não são capazes de remover completamente tais compostos e, portanto, tratamentos mais eficazes e específicos são necessários para reduzir o impacto ambiental. A fotocatalise heterogênea utilizando o TiO_2 como catalisador é recomendada para a degradação de compostos orgânicos que são resistentes à biodegradação, podendo ou não resultar numa completa mineralização e/ou em produtos biodegradáveis. Ela se baseia na geração de radicais livres, principalmente o radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$), que apresenta um elevado potencial de redução. Neste trabalho foi avaliada a eficiência dos processos de fotólise (UVC e UVA) e fotocatalise (UVC/TiO_2 e UVA/TiO_2) na degradação de três sulfonamidas: a sulfadiazina (SDZ), sulfametazina (SMZ) e a sulfatiazol (STZ). Para isso, foram realizados ensaios variando o tempo de reação de 0 a 30 minutos para os ensaios com radiação UVC e de 0 a 340 minutos para os processos com radiação UVA. O catalisador em suspensão utilizado foi o P25 da Evonik, variando sua carga de 1 a 200 mg L^{-1} . Observou-se que a fotólise UVC foi mais eficiente na degradação das sulfonamidas que a fotólise UVA. Porém, UVA/TiO_2 foi mais eficiente em termos energéticos e não gerou produtos de degradação mais tóxicos, em comparação com UVC/TiO_2 . Após a realização destes ensaios, foi escolhida a segunda melhor condição de degradação ($\text{UVA/50 mg L}^{-1} \text{TiO}_2$) para realização de ensaios com adição de peróxido de hidrogênio (razão estequiometria 1:1, 1:10, 1:20 e 1:50), uso de aeração e variação da concentração inicial dos fármacos (50, 100, 200 e 400 $\mu\text{g L}^{-1}$) e do pH inicial da solução de trabalho (pH 4,0 e pH 9,0). Tais experimentos foram realizados a fim de avaliar a influência destes parâmetros na eficiência do processo fotocatalítico na degradação das sulfonamidas. Como resultado, foi observada somente uma maior degradação da STZ nos ensaios com H_2O_2 de 1:10 e adição de aeração. Também foi avaliada a eficiência fotocatalítica na degradação das sulfonamidas em diferentes matrizes aquosas, sendo elas: água ultrapura, água mineral, água de abastecimento desclorada e água superficial de lagoa. Observou-se que o processo fotocatalítico sofreu influência de sais mineirais e matéria orgânica na degradação das sulfonamidas. Houve uma maior degradação em água ultrapura, seguida da água de abastecimento, água mineral e por fim, a água superficial de lagoa. Foram feitos testes de toxicidade utilizando a bactéria marinha *Vibrio fischeri*. Nesses ensaios foi notada que nos processos envolvendo a geração de $\text{OH}^\bullet$, houve a geração de produtos de degradação mais tóxicos. A toxicidade das soluções não sofreu influência da matriz aquosa em questão, pois foi observado nos experimentos que o efeito na inibição da luminescência na bactéria marinha não foi significativo.

Palavras-chave: Fotocatalise; sulfadiazina; sulfametazina; sulfatiazol; Microtox; TiO_2 .

ABSTRACT

Sulfonamides are widely used in human and veterinary medicine in the treatment of infectious microbial diseases. They can be found in bodies of water, sewage and in water and effluent treatment plants. Even though its occurrence being given in low concentrations, there is a potential to cause adverse effects on the ecosystem. Conventional treatment systems are not able to completely remove such compounds. Therefore more effective and specific treatments are needed to reduce the environmental impact. Heterogeneous photocatalysis using TiO_2 as a catalyst is recommended for the degradation of organic compounds that are resistant to biodegradation, which may or may not lead to their complete mineralization and/or turn them into biodegradable products. It is based on the generation of radicals, especially the hydroxyl radical ($\text{HO}^\bullet$), which has a high reduction potential. In this work the efficiency of the photolysis processes (UVC and UVA) and photocatalysis (UVC/ TiO_2 and UVA/ TiO_2) in the degradation of three sulfonamides: sulfadiazine (SDZ), sulfamethazine (SMZ) and sulfathiazole (STZ) were evaluated. So, tests were performed varying the reaction time from 0 to 30 minutes for the UVC processes and 0 to 340 minutes for the UVA processes. The catalyst in suspension used was Evonik P25, varying its load from 1 to 200 mg L^{-1} . It has been observed that UVC photolysis is more efficient in sulfonamide degradation than UVA photolysis. However, UVA/ TiO_2 showed more efficiency in energetic terms and does not generate toxic degradation products compared to UVC/ TiO_2 . After this, the second best degradation condition (UVA/50 mg L^{-1} TiO_2) was chosen for hydrogen peroxide addition tests (stoichiometric ratio 1:1, 1:10, 1:20 and 1:50), initial sulfonamides variation tests (50, 100, 200 and 400 $\mu\text{g L}^{-1}$ of each), variation of the initial pH of the working solution tests (pH 4.0 and pH 9.0) and the use of aeration test. These experiments were carried out in order to evaluate the influence of these on the photocatalytic process efficiency in the sulfonamides degradation. As a result, only a higher degradation of STZ was observed in the H_2O_2 1:10 tests and addition of aeration tests. The photocatalytic efficiency was also evaluated in different aqueous matrices (ultrapure water, mineral water, dechlorinated tap water and lake surface water). It was observed that the photocatalytic process is influenced by mineral salts and organic matter in the degradation of the sulfonamides. There was a greater degradation in ultrapure water, followed by the tap water, mineral water and lake surface water. Toxicity tests were performed using the marine bacteria *Vibrio fischeri*. In these tests the influence of the $\text{HO}^\bullet$ on the toxicity of the solutions was noted. I.e., their involvement in the compounds oxidation generates toxic degradation products. And finally, that the toxicity of the solutions is not influenced by the aqueous matrix in question, since the experiments showed that the effect on the inhibition of luminescence in the marine bacteria was not significant.

Key words: Photocatalysis; sulfadiazine; sulfamethazine; sulfathiazole; Microtox; TiO_2 .

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Principais rotas de contaminação dos fármacos veterinários.	22
Figura 3.2 - Estrutura química das sulfonamidas.	26
Figura 3.3 - Equilíbrio químico de dissociação das sulfonamidas.	27
Figura 3.4 - Estruturas cristalinas do TiO ₂ : (A) anatase e (B) rutilo.	40
Figura 4.1 - Sistema Operacional: 1 - reator de borosilicato; 2 - Tubo de quartzo; 3 – Lâmpada; 4 – Agitador magnético; 5 – Bomba peristáltica; 6 – Reservatório de água.	52
Figura 4.2 - Fotorreator e suas dimensões (cm).	53
Figura 5.1 - Espectro de absorção da solução contendo SDZ, SMZ, STZ e o mix contendo as três sulfonamidas.	62
Figura 5.2 - Eficiência da degradação na fotólise UVC e fotólise UVA com SDZ, SMZ e STZ.	63
Figura 5.3 - Degradação de SDZ, SMZ e STZ com radiação UVC com cargas de TiO ₂ de 0 a 200 mg L ⁻¹	66
Figura 5.4 - Degradação de SDZ, SMZ e STZ com radiação UVA com cargas de TiO ₂ de 0 a 100 mg L ⁻¹	69
Figura 5.5 – Eficiência da degradação na fotocatalise UVA com 50 mg L ⁻¹ de TiO ₂ utilizando diferentes quantidades iniciais de H ₂ O ₂	74
Figura 5.6 - Degradação da SDZ, SMZ e STZ no sistema fotocatalítico com e sem adição de aeração utilizando uma carga de 50 mg L ⁻¹ de TiO ₂ e radiação UVA.	76
Figura 5.7 - Degradação com diferentes concentrações iniciais de SDZ, SMZ e STZ por fotocatalise UVA com 50 mg L ⁻¹ de TiO ₂	78
Figura 5.8 - Cinética de reação para degradação fotocatalítica utilizando 50 mg L ⁻¹ de TiO ₂ variando a concentração inicial das sulfonamidas (50, 100, 200 e 400 µg L ⁻¹ de cada composto).	79
Figura 5.9 - Degradação das sulfonamidas em diferentes valores iniciais de pH da solução de trabalho por fotocatalise UVA e 50 mg L ⁻¹ de TiO ₂	82
Figura 5.10 - Degradação da SDZ, SMZ e STZ (C ₀ = 100 µg L ⁻¹ de cada) sob radiação UVA em diferentes matrizes aquosas.	85
Figura 5.11 – Resultados da degradação da SDZ, SMZ e STZ (C ₀ = 100 µg L ⁻¹ de cada) sob processo fotocatalítico UVA utilizando 50 mg L ⁻¹ de TiO ₂ em diferentes matrizes aquosas.	87
Figura 5.12 – Resultados da degradação da SDZ, SMZ e STZ (C ₀ = 100 µg L ⁻¹ de cada) sob processo fotocatalítico UVA utilizando 100 mg L ⁻¹ de TiO ₂ em diferentes matrizes aquosas.	89
Figura 5.13 – Resultados de toxicidade das soluções com a bactéria marinha <i>Vibrio fischeri</i> ao longo do processo de degradação da SDZ, SMZ e STZ (C ₀ = 100 µg L ⁻¹) por fotólise e fotocatalise UVC e UVA.	92
Figura 5.14 – Resultados de toxicidade com a bactéria marinha <i>Vibrio fischeri</i> ao longo da reação UVA/TiO ₂ com 50 mg L ⁻¹ de TiO ₂ , C ₀ Sulfas = 100 µg L ⁻¹ e variação do pH inicial da solução.	95
Figura 5.15 – Resultados de toxicidade com a bactéria marinha <i>Vibrio fischeri</i> nas condições UVA/TiO ₂ e UVA/TiO ₂ /H ₂ O ₂ com 50 mg L ⁻¹ de TiO ₂ e C ₀ Sulfas = 100 µg L ⁻¹ em diferentes razões estequiométricas entre as sulfonamidas e o H ₂ O ₂	96

Figura 5.16 - Resultados de toxicidade com a bactéria marinha *Vibrio fischeri* em água ultrapura (A), água mineral (B), água de abastecimento desclorada (C), água superficial de lagoa (D) durante o processo UVA e UVA/TiO₂ e C₀ Sulfas = 100 µg L⁻¹.97

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Propriedade físico-química da SDZ, SMZ e STZ.	28
Tabela 3.2 - Ocorrência da sulfadiazina (SDZ), sulfametazina (SMZ) e sulfatiazol (STZ) no ambiente.	31
Tabela 3.3 - Eficiência da remoção da SDZ, STZ e SMZ por processos convencionais.	34
Tabela 3.4 - Alguns trabalhos que visam a degradação fotocatalítica das sulfonamidas.	45
Tabela 4.1 - Características físico-químicas da água mineral utilizada nos experimentos.	48
Tabela 4.2 - Composição química (mg L ⁻¹) da água mineral utilizada nos experimentos.	48
Tabela 4.3 – Características físico-químicas da água de abastecimento utilizada nos experimentos.	49
Tabela 4.4 – Composição química (mg L ⁻¹) da água de abastecimento utilizada nos experimentos.	49
Tabela 4.5 - Metodologia utilizada na caracterização da matriz aquosa.	51
Tabela 4.6 - As melhores condições de operação do espectrômetro de massas (MS): Voltagem do capilar (kV), temperatura (°C) e vazão do gás de dessolvatação (L h ⁻¹).	59
Tabela 4.7 - Valores para energia de colisão e cone de cada fragmento das sulfonamidas avaliadas.	59
Tabela 5.1 - Constantes cinética de degradação fotocatalítica UVC da SDZ, SMZ e STZ com cargas do catalisador variando de 1 a 200 mg L ⁻¹	68
Tabela 5.2 - Constantes de velocidade de degradação fotocatalítica UVA da SDZ, SMZ e STZ com cargas do catalisador variando de 5 a 100 mg L ⁻¹	70
Tabela 5.3 - Relação estequiométrica, concentrações molares (mmol L ⁻¹) e mássicas de H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹) utilizados nos ensaios fotocatalíticos com UVA e 50 mg L ⁻¹ de TiO ₂ com adição de H ₂ O ₂	73
Tabela 5.4 – Constantes cinéticas da degradação, k (min ⁻¹) das sulfonamidas em diferentes matrizes aquosas utilizando radiação UVA e 50 mg L ⁻¹ de TiO ₂	88
Tabela 5.5 – Constantes cinéticas k (min ⁻¹) da degradação das sulfonamidas em diferentes matrizes aquosas.	90

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Anvisa – Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

BC – Banda de Condução

BV – Banda de Valência

CE - Contaminantes Emergentes e/ou de Preocupação Emergente

Cetesb – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CO₂ – Gás Carbônico

EQS – Environmental Quality Standard (Norma de Qualidade Ambiental)

ESI – Ionização por Eletronebulização

ETA – Estação de Tratamento de Água

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

EUA – Estados Unidos da América

Fe(II)/H₂O₂ – Reagente de Fenton

Fe(II)/UV/H₂O₂ – Processo foto-Fenton

FH - Fotocatálise heterogênea

HO• - Radical Hidroxila

H₂O - Água

H₂O₂ – Peróxido de Hidrogênio (Água oxigenada)

H₂SO₄ – Ácido Sulfúrico

ISO – International Standard Organization (Organização Internacional de Normalização)

LOD – Limite de Quantificação

LQD – Limite de Detecção

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.

MeOH - Metanol

MS – Espectrofotometria de Massas

NaOH – Hidróxido de Sódio

O₂ - Oxigênio

O₃ - Ozônio

OCDE - Organization for Economic Co-operation and Development

PNCRC/Animal – Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes em Produtos de Origem Animal

POA – Processos Oxidativos Avançados

SDZ – Sulfadiazina

SRM - Selected Reaction Monitoring (Monitoramento de Reação de Seleção)

SMZ – Sulfametazina

SMX - Sulfametoxazol

STZ – Sulfatiazol

TiO₂ – Dióxido de Titânio

UHPLC – Ultra-High Performance Liquid Chromatography (Cromatógrafo Líquido de Ultraeficiência)

USEPA - United States Environmental Protection Agency

UV – Radiação Ultravioleta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVO	20
2.1	Objetivos Gerais.....	20
2.2	Objetivos Específicos	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1	Contaminantes de Preocupação Emergente: Fármacos Veterinários	21
3.2	Sulfonamidas: Um breve histórico	25
3.3	Propriedade das Sulfonamidas	26
3.4	Rotas de Contaminação das Sulfonamidas.....	29
3.5	Ocorrência das Sulfonamidas no Ambiente	30
3.6	Toxicidade das Sulfonamidas	32
3.7	Degradação das Sulfonamidas por Processos Convencionais.....	32
3.8	Os Processos Oxidativos Avançados	34
3.9	Princípios Básicos da Fotocatálise Heterogênea com o TiO ₂ como Catalisador	37
3.9.1	TiO ₂ como Fotocatalisador	39
3.9.2	Principais Fatores Intervenientes no Processo	40
3.10	Fotocatálise Heterogênea na Degradação das Sulfonamidas.....	44
4	METODOLOGIA	47
4.1	Reagentes e Microrganismos	47
4.2	Preparo da Solução Estoque e de Trabalho	47
4.3	Matrizes Utilizadas	47
4.3.1	Água Mineral	48
4.3.2	Água de Abastecimento.....	49
4.3.3	Água Superficial de Lagoa.....	50
4.4	Sistema Operacional	52
4.5	Actinometria de Parker	53
4.6	Ensaio de Degradação	55
4.7	Fotocatálise com Peróxido de Hidrogênio	56
4.8	Fotocatálise Variando a Concentração Inicial das Sulfonamidas	57
4.9	Fotocatálise Variando o pH Inicial da Solução de Trabalho	57
4.10	Fotocatálise com Adição de Aeração.....	57
4.11	Fotocatálise em Diferentes Matrizes	58
4.12	Metodologia Analítica.....	58

4.13	Cinética de Degradação.....	60
4.14	Avaliação da Toxicidade Residual: Microtox®	60
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5.1	Fotólise UVA e UVC	62
5.2	Fotocatálise da SDZ, SMZ e STZ	65
5.3	Escolha da Melhor Condição de Degradação.....	71
5.4	Influência da Adição de H ₂ O ₂	72
5.5	Influência da Aeração.....	75
5.6	Influência da Variação da Concentração Inicial das Sulfonamidas	77
5.7	Influência da Variação do pH Inicial da Solução de Trabalho	80
5.8	Degradação Fotocatalítica das Sulfonamidas em Diferentes Matrizes Aquosas	84
5.9	Ensaio de Toxicidade com <i>Vibrio fischeri</i>	91
6	CONCLUSÕES	99
7	REFERÊNCIAS	102

1 INTRODUÇÃO

Contaminantes emergentes e/ou de preocupação emergente (CE) são substâncias naturais e/ou sintéticas que têm o potencial de causar efeitos negativos, tanto no sistema econômico, quanto no ecossistema e saúde humana. Fármacos, compostos biocidas, cosméticos, detergentes e aditivos alimentares são alguns exemplos de substâncias inseridas neste grupo (DE LA CRUZ et al., 2013). A maioria dessas substâncias não estão regulamentadas e ocorrem no ambiente em concentrações muito baixas e a falta de informação sobre o destino e o transporte destes compostos, incluindo os seus potenciais efeitos tóxicos dificulta às agências reguladoras na elaboração de políticas de gestão desses compostos (NAIDU et al., 2016).

Uma série de estudos têm sido realizados para determinar a toxicidade de um número muito limitado de CE para os ecossistemas e os dados relatados pela Organização para Cooperação Econômica e Desenvolvimento (OCDE) (BOXALL, 2012) e pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 2015). Os seus resultados indicaram que os medicamentos humanos e veterinários podem: causar danos hormonais em peixes e crustáceos (DAUGHTON e TERNES, 1999); comprometer o desenvolvimento e fisiologia de insetos (FLOATE et al., 2005; SOMMER e BIBBY, 2002); afetar a bioquímica do peixe (LAVELLE et al., 2004); e colocar em risco o desenvolvimento de invertebrados (PASCOE, D.; KARNUT, W.; MUELLER, C. T., 2003).

Sulfonamidas é um grupo de antimicrobianos que contêm grupos sulfonamida ($\text{SO}_2\text{-NH}$) e são amplamente utilizados em medicina humana e medicina veterinária, no tratamento de doenças infecciosas. Estes antimicrobianos são detectados com maior frequência em águas residuais e águas de superfície, seguido de fluoroquinolonas, tetraciclinas e macrolídeos. Estes fármacos foram encontrados em corpos de água, esgoto e em afluentes de Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) variando sua concentração de nanogramas por litro (ng L^{-1}) a microgramas por litro ($\mu\text{g L}^{-1}$) (MA, 2015; KIM, 2013; BEHERA et al., 2011).

Sistemas de tratamento convencionais não são capazes de remover completamente uma grande quantidade de micropoluentes em águas residuais. Tratamentos mais eficazes e específicos são necessários para reduzir o impacto ambiental. Como resultado, os produtos farmacêuticos têm sido encontrados em efluentes de Estações de Tratamento de Água (ETA)

e ETE, e na superfície, no solo e água potável, bem como em sedimentos e lamas de águas residuais (RATOLA; KATSOYIANNIS, 2011).

Entre os processos terciários do tratamento de água e águas residuais, pode-se destacar os processos oxidativos avançados (POA). Estes processos são adequados para a remoção de compostos orgânicos recalcitrantes e/ou tóxicos e são baseados na geração de radicais, principalmente o radical hidroxila ($\text{OH}^\bullet$), que apresenta um elevado potencial de redução. Os POA mais utilizados para degradação de fármacos são a fotoperoxidação ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$), Fenton ($\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$), foto-Fenton ($\text{Fe(II)}/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) e a fotocatalise heterogênea (FH) (KLAVARIOTI; MANTZAVINOS; KASSINOS, 2009)

O dióxido de titânio (TiO_2) é o catalisador mais utilizado em estudos sobre o tratamento fotocatalítico de produtos farmacêuticos. Tal catalisador destaca-se por ser um composto não tóxico, de baixo custo, insolúvel em água, fotoestável e possui estabilidade química sobre uma ampla faixa de pH, tendo também a possibilidade de ativação por radiação solar. A fotocatalise heterogênea com TiO_2 já é estudada no tratamento de águas residuais, porém é necessário fazer uma análise cuidadosa das condições de tratamento para uma aplicação bem-sucedida em escala real. Tal aplicação é complexa, estando relacionada com materiais, volume, carregamento de catalisador, turbidez e penetração da irradiação UV (SANTOS DE ARAÚJO et al., 2016). Portanto, os fotoreatores enfrentam o desafio de capacidade, robustez, confiabilidade e facilidade de uso. Ela é recomendada para a degradação de substâncias que são resistentes à biodegradação, podendo levar estes poluentes a sua completa mineralização (TONG et al., 2012).

A avaliação da degradação de micropoluentes por processos não convencionais é importante, inclusive como possível incorporação em estações convencionais como uma etapa de polimento. Os processos fotomediados como a fotólise (UVC/UVA) e a fotocatalise (UVA/TiO_2 e UVC/TiO_2) são bastante estudados na degradação de compostos únicos presentes em água; no entanto, em matrizes mais complexas e com múltiplos compostos, não são muitos os trabalhos disponíveis na literatura especializada. As sulfonamidas, bastante comercializadas, principalmente a sulfadiazina-SDZ, sulfametazina-SMZ e sulfatiazol-STZ podem ser utilizadas como um modelo para avaliar o potencial de processos não convencionais, quando presente em solução aquosa em concentrações próximas às aquelas encontradas em águas naturais e residuais, na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$. Além disso, é importante que se avalie a toxicidade das amostras ao longo do tempo de aplicação dos processos, variando-se as condições experimentais, como a concentração dos compostos alvos e do catalisador,

pH, oxigênio dissolvido, para que se possa avaliar a cinética de reação e o potencial real desses processos.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivos Gerais

Avaliação da degradação de três sulfonamidas (sulfadiazina (SDZ), sulfametazina (SMZ) e sulfatiazol (STZ)) em diferentes matrizes aquosas pelo processo de fotocatalise com dióxido de titânio em suspensão, bem como monitorar a toxicidade ao longo da reação.

2.2 Objetivos Específicos

- Aplicar os processos de fotólise e fotocatalise heterogênea utilizando radiação UVC e UVA na degradação das três sulfonamidas em solução aquosa;
- Avaliar a influência de alguns fatores intervenientes do processo fotocatalítico como H_2O_2 , aeração e pH;
- Degradar as sulfonamidas por UVA/ TiO_2 utilizando diferentes matrizes aquosas: água ultrapura, água mineral, água de abastecimento desclorada e água superficial de lagoa;
- Determinar a toxicidade residual das soluções submetidas aos processos de degradação.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Contaminantes de Preocupação Emergente: Fármacos Veterinários

Nos últimos anos, houve uma preocupação crescente com relação aos riscos ambientais dos chamados “contaminantes emergentes (CE), bem como os "contaminantes de preocupação emergente" (CPE). Os CE são originários de uma variedade de produtos, como produtos farmacêuticos, medicamentos veterinários, nanomateriais, produtos de cuidados pessoais, tintas e revestimentos. Pode-se considerar também, produtos naturais e sintéticos, bem como seus metabólitos que são originados no ambiente por processos bioquímicos em animais, plantas e microrganismos (DE LA CRUZ et al., 2013).

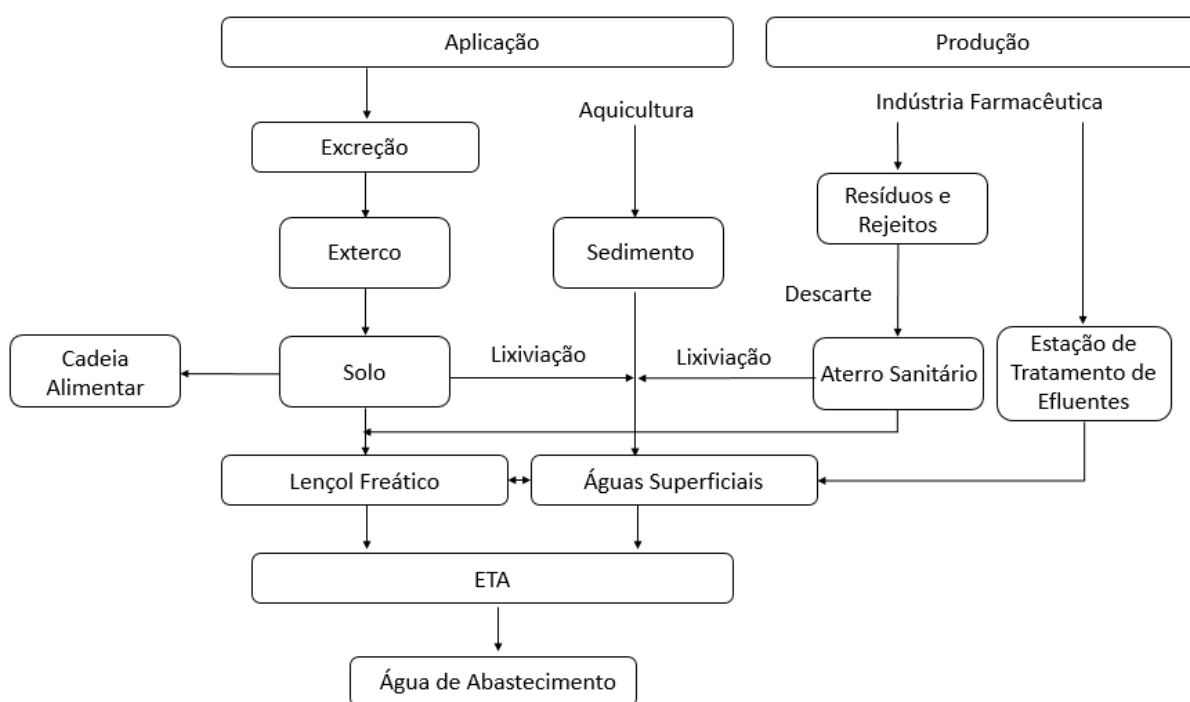
CPE não são necessariamente novos produtos químicos; eles podem ser substâncias que têm estado presentes no ambiente por um longo tempo, mas cuja presença e importância somente agora estão sendo reconhecidos. Os dados sobre ocorrência dos CPE são muitas vezes escassos e métodos para detecção no ambiente natural podem ser inexistentes ou em um estágio inicial de desenvolvimento; modelos de exposição, destino e seus efeitos ainda estão sendo estudados (BOXALL, 2012).

A concentração dos CPE encontrada no ambiente é da ordem ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$. Tais concentrações no ambiente aquático podem causar risco ecológico, como por exemplo, interferência com o sistema endócrino de organismos, resistência microbiológica e acumulação no solo, plantas e animais, uma vez que estes contaminantes não são completamente removidos por processos convencionais de tratamento de águas residuais (MA et al., 2015; KIM et al., 2013; BEHERA et al., 2011).

Inseridos no grupo dos CPE, os medicamentos de uso veterinários são toda substância química, biológica, biotecnológica ou de preparação manufaturada cujo manejo pode ser feito individual ou coletivamente, direta ou indiretamente, destinada à prevenção, ao diagnóstico, à cura ou ao tratamento das doenças dos animais. Estão inseridos também os aditivos, suplementos, cosméticos, medicamentos, vacinas, antissépticos, desinfetantes de uso ambiental ou equipamentos, pesticidas e todos os produtos que, utilizados nos animais ou no seu habitat, protejam, restaurem ou modifiquem suas funções orgânicas e fisiológicas (MAPA, 2016).

Para medicamentos veterinários, hormônios, metabólitos e toxinas naturais, a agricultura é a fonte mais significativa de contaminação da água. Podem ser liberados diretamente no meio ambiente, como por exemplo, no pasto. Eles também podem entrar no ambiente indiretamente durante a aplicação de estrume, biossólido ou outros resíduos sólidos no solo. Uma vez no solo, estes podem ser transportados para corpos d'água por processos de lixiviação, escoamento e drenagem. A extensão do transporte depende da persistência do poluente e sobre como ele interage com as partículas do solo, sedimento e com as moléculas da água. Além disso, também poderão ser lançados para o ambiente aquático a partir de fontes não-agrícolas, como por exemplo, por meio do lançamento de estações de tratamento de efluentes (BOXALL, 2012). Na Figura 3.1 são ilustradas as possíveis rotas de contaminação dos medicamentos veterinários.

Figura 3.1 - Principais rotas de contaminação dos fármacos veterinários.



Fonte: Adaptado de BOXALL, 2012; BILA, DANIELE; DEZOTTI, 2003.

A maioria dos CPE podem causar toxicidade aguda quando presentes em altas concentrações. Estas concentrações são tipicamente muito maiores do que as concentrações encontradas no ambiente, indicando que tais contaminantes não são susceptíveis de provocar

efeitos agudos sobre os organismos nos sistemas onde a monitorização é feita. Uma gama de efeitos não-padrão foi relatada para CPE diferentes, em particular para os medicamentos veterinários e humanos que são biologicamente ativos (DAUGHTON; TERNES, 1999; FLOATE et al., 2005; SOMMER; BIBBY, 2002; LAVELLE et al., 2004). Estes efeitos são vistos frequentemente em níveis de concentração próximos àqueles medidos no ambiente. No entanto, as implicações destes efeitos em termos de funcionamento dos ecossistemas ainda não foram estabelecidas (BOXALL, 2012).

É importante ressaltar também que, no ambiente, não são encontradas substâncias isoladas e o impacto da mistura desses compostos é provável que seja maior do que o impacto das substâncias sozinhas. Portanto, é importante que se comece a considerar as potenciais implicações destas interações de compostos em termos de risco. Este é um problema geral, que também é relevante para os contaminantes não emergentes, tais como pesticidas, poluentes orgânicos persistentes e metais potencialmente tóxicos (KORTENKAMP A., BACKHAUS T., FAUST M., 2009)

Quando um CPE é identificado e apresenta riscos ao meio ambiente, há algumas alternativas de gerenciamento e mitigação destes. Atualmente na indústria farmacêutica, por exemplo, há a adoção de métodos e tecnologias “mais verdes” desde sua fabricação, passando pelo desenvolvimento de abordagens para minimizar os impactos durante a sua utilização até o desenvolvimento de tecnologias de tratamento de águas residuais mais eficientes, bem como o desenvolvimento de produtos farmacêuticos que são benignos e biodegradáveis (CLARK et al., 2008). Outra forma de mitigação e minimização dos riscos dos CPE é a classificação e rotulagem dos produtos. Na Suécia, informações sobre as substâncias farmacêuticas e seus impactos ambientais são disponibilizados publicamente em sites e via panfletagem.

Mudanças nas práticas agrícolas também podem minimizar os riscos de medicamentos veterinários para o meio ambiente, como por exemplo, mudanças na intensidade e nos intervalos de tempo do tratamento dos animais; modificações na aplicação e horários das lamas e do estrume; desenvolvimento de técnicas na aplicação de esterco e biossólidos e; especificação de zonas tampão (POPE et al., 2009).

A implementação de normas e legislações também é um importante instrumento no gerenciamento e manejo de medicamentos veterinários. No início de 2000, a Diretiva 2000/60/UE definiu como estratégia a identificação de substâncias prioritárias com alto risco

para os ecossistemas aquáticos. Em 2008, uma lista de 33 substâncias prioritárias/grupos de substâncias foi estabelecida pela Diretiva 2008/105/UE, no domínio da política da água. Normas de Qualidade Ambiental (EQS) foram definidos para estas 33 substâncias prioritárias e para outros oito compostos, com base em dados disponíveis de efeitos agudos e crônicos para ambiente aquático e da saúde humana, sendo expressa como um valor médio anual (nível que proporcione proteção contra a exposição a longo prazo) e/ou concentrações máximas permitidas, ou seja, nível que proporcione proteção a um curto tempo de exposição.

A Diretiva 2013/39/UE do Parlamento Europeu e do Conselho de 12 de Agosto de 2013 alterou as Diretivas 2000/60/UE e 2008/105/UE e atualizou a estrutura sobre a política da água. Ela promove a ação preventiva e a política do poluidor-pagador, a identificação das causas de poluição, lidar com as emissões de poluentes na fonte, e, finalmente, o desenvolvimento de tecnologias de tratamento de água e águas residuais, evitando soluções dispendiosas. Em particular, uma melhoria significativa na política de enquadramento de água foi conseguida através da alteração da lista de posições prioritárias previamente definidas na Diretiva 2008/105/CE, sendo: a identificação de novas substâncias; normas de qualidade ambiental definidas para substâncias recém-identificadas, que devem ser reguladas até o final de 2027; EQS para substâncias já identificadas, que deve ser revisadas até o final de 2021; e a definição de biotas para que as EQS sejam definidas.

No Brasil, não existem normas e regulamentações que determine os limites máximos de fármacos veterinários em água, solo e alimentos. Esse dado merece atenção devido o país ser o maior exportador mundial de carne bovina e frango desde 2008 (BRASIL, 2015a). Porém, em 2009, foi estabelecido que alguns compostos, dentre estes as sulfonamidas, que são de uso exclusivo em produtos antimicrobianos de uso veterinário, sendo vetada a sua utilização como aditivos zootécnicos melhoradores de desempenho ou como conservantes de alimentos para animais (BRASIL, 2009). Com essa legislação vigente, fica proibida a utilização desses fármacos como promotores do crescimento de animais, o que reduz seu uso indevido. Ademais, em 2014, foram estabelecidos os valores máximos permitidos para resíduos de fármacos em alimentos (BRASIL, 2014).

O Plano Nacional de Controle de Resíduos e Contaminantes em Produtos de Origem Animal (PNCRC/Animal) criado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), consiste em uma ferramenta de gerenciamento de risco e tem como objetivo promover a garantia de qualidade do sistema de produção de alimentos de origem animal ao longo das cadeias produtivas. Tal ferramenta é composta por amostragens homogêneas e

aleatórias das diversas matrizes e espécies animais monitoradas. Assim, quando uma não conformidade é detectada, inicia-se uma investigação nas propriedades rurais e estabelecimentos abatedores e processadores, a fim de identificar as possíveis causas de violação e mitigar o risco de recorrência. Atualmente, cerca de 3500 estabelecimentos do território nacional participam desta amostragem (BRASIL, 2015b).

Em relação ao uso indiscriminado de antimicrobianos por humanos, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) instituiu em 2011, que os medicamentos à base de substâncias classificadas como antimicrobianos somente podem ser vendidos com a prescrição realizada por profissionais legalmente habilitados (ANVISA, 2011).

Apesar das legislações serem recentes e ainda carentes de maiores informações e de limites estabelecidos, é importante que a preocupação quanto aos antimicrobianos e outros compostos emergentes não seja de todo ignorada em nosso país. Pesquisadores brasileiros vêm desenvolvendo e validando ao longo dos anos metodologias para detecção e quantificação de fármacos de uso veterinário e humano em águas superficiais e solos (DORETTO & RATH, 2013; DORETTO et al., 2014; PERUCHI et al., 2015) e, espera-se que ainda mais pesquisas com esse objetivo se desenvolvam no país, uma vez que esses dados são de extrema importância para identificar os fármacos, as regiões de sua maior incidência e propor formas de manejo e mitigação.

3.2 Sulfonamidas: Um breve histórico

As sulfonamidas são um grupo de antimicrobianos de origem natural e/ou sintética. Elas são muito utilizadas atualmente na medicina humana e veterinária no tratamento de doenças infecciosas. Seu efeito antimicrobiano foi descoberto por volta de 1909, quando Paul Ehrlich, químico alemão, modificou um corante que tinha a *Treponema pallidum*, bactéria causadora da sífilis, a fim deste reter arsênio. Tal fato tornou evidente que outros corantes poderiam exibir este mesmo "efeito" quando modificados. Até que, no final da década de 20, a indústria química alemã I.G. Farbenindustrie, que produzia vários tipos de corantes sintéticos, deu início a um programa de pesquisa com intuito de verificar a possibilidade de modificar alguns de seus produtos para dar-lhes potencial medicinal. Gerhard Domagk, professor de patologia, foi recrutado para este projeto e, em 1932, atestou que o *Prontosil rubrum*, um corante vermelho, podia proteger coelhos e camundongos contra estafilococos e

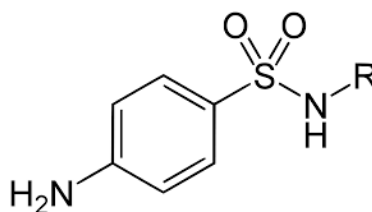
estreptococos hemolíticos. O primeiro teste em humanos foi feito na filha de Domagk, que com uma alta dose de Prontosil, curou-se de septicemia. Posteriormente, descobriu-se que o agente direto responsável pela ação antimicrobiana não era o Prontosil; na verdade, o corante sofria um processo metabólico provocado pelas bactérias no intestino do animal ou humano que recebeu o medicamento, gerando o produto chamado sulfanilamida. Em 1935, a sulfacrisoidina foi o primeiro agente antimicrobiano utilizado clinicamente, chegando a serem reportados mais de 5000 compostos por volta de 1945 (ANVISA, 2016; BENTLEY, 2009; DOMAGK, 1939).

O grupo das sulfonamidas compreende seis fármacos principais: sulfanilamida, sulfisoxazol, sulfacetamida, ácido para-aminobenzóico, sulfadiazina e sulfametoxazol, sendo as duas últimas de maior importância clínica. Essa família de fármacos atualmente tem sido utilizada não somente para tratar septicemia, como na época de sua descoberta, mas também grangrenas e pneumonia (ANVISA, 2016).

3.3 Propriedade das Sulfonamidas

Derivadas do ácido sulfanílico, sua estrutura química, indicada na Figura 3.2, é caracterizada por um grupo de sulfanilamida comum e um anel heterocíclico de cinco ou seis membros.

Figura 3.2 - Estrutura química das sulfonamidas.



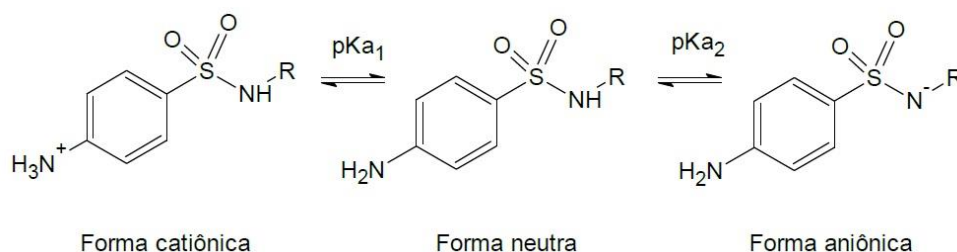
As sulfonamidas têm um amplo espectro de ação antimicrobiana contra vários microrganismos, tanto Gram-negativos como Gram-positivos e alguns protozoários. Sua ação envolve mecanismos competitivos do ácido p-aminobenzóico no ciclo de metabolismo do ácido fólico. As células humanas conseguem aproveitar o folato exógeno para o metabolismo, enquanto as bactérias dependem da produção endógena. Essa atividade antibacteriana das

sulfonamidas está ligada a posição *para* do grupo sulfonamida com relação ao grupo amina (YANG et al., 2015; DMITRIENKO et al., 2014).

Elas são absorvidas no tubo digestivo, atingem altos níveis séricos e apresentam alta ligação proteica. Distribuem-se por todo o organismo, incluindo o liquor e o fluido sinovial (líquido que lubrifica as articulações, secretado pela membrana sinovial). Ligam-se à proteína albumina e quanto maior a ligação às proteínas, maior a meia-vida. Porém, as sulfonamidas devem estar na sua forma livre para serem ativas. São metabolizadas no fígado, sendo eliminada principalmente pelos rins, na forma original ou de seus metabólitos (principalmente N-acetilado e também N-glucuronidato). São também excretadas nas lágrimas, fezes, bile, leite e no suor (GARCÍA-GALÁN et al., 2011; ANVISA, 2016).

Seu caráter anfótero está relacionado ao pH da solução. A protonação da molécula ocorre quando o pH do meio está entre 2 e 2,5, onde o nitrogênio do substituinte anilínico está disponível para ganhar um próton. A desprotonação da molécula ocorre em meio com pH entre 5 e 8, onde a ligação N-H do grupo sulfonamida está disponível para liberar um próton. Dessa forma, as sulfonamidas são positivamente carregadas em condições ácidas (pH 2), neutra entre valores de pH 2 e 5 e negativamente carregada em valor de pH acima de 5 (SARMAH et al., 2006; SEIFRTOVÁ et al., 2009). Na Figura 3.3 é apresentado o equilíbrio químico de dissociação das sulfonamidas de acordo com o valor de pH da solução.

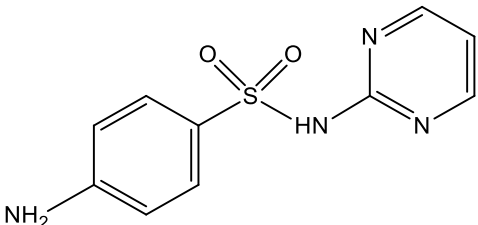
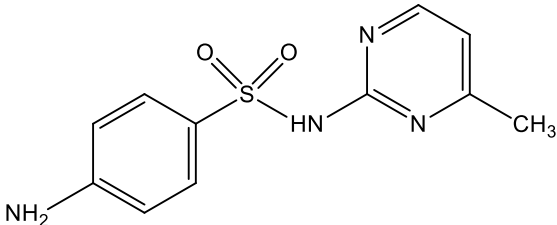
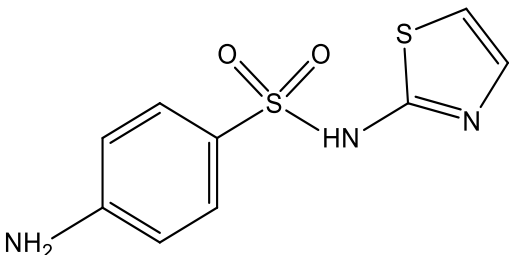
Figura 3.3 - Equilíbrio químico de dissociação das sulfonamidas.



Em geral, as sulfonamidas são moléculas polares, possuem coloração branca ou levemente amarela, são inodoras e algumas tem um gosto amargo (NEAFSEY et al., 2010).

Neste trabalho, as sulfonamidas estudadas são a sulfadiazina (SDZ), sulfametazina (SMZ) e a sulfatiazol (STZ). As estruturas químicas e outras propriedades físico-químicas destas sulfonamidas, são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Propriedade físico-química da SDZ, SMZ e STZ.

Sulfonamida	Propriedades Físico-Químicas
Sulfadiazina (SDZ) 	Fórmula molecular: $C_{10}H_{10}N_4O_2S$ Massa molar ($g\ mol^{-1}$): 250,3 pKa: 1,6 e 6,5 Solubilidade em água ($mg\ L^{-1}$) à 25°C: 77 K_{ow} : 0,81
Sulfametazina (SMZ) 	Fórmula molecular: $C_{12}H_{14}N_4O_2S$ Massa molar ($g\ mol^{-1}$): 278,3 pKa: 2,8 e 7,6 Solubilidade em água ($mg\ L^{-1}$) à 29°C: 1500 K_{ow} : 6,3
Sulfatiazol (STZ) 	Fórmula molecular: $C_9H_9N_3O_2S_2$ Massa molar ($g\ mol^{-1}$): 255,3 pKa: 2,4 e 7,1 Solubilidade em água ($mg\ L^{-1}$) à 25°C: 373 K_{ow} : 1,12

Fonte: ChemSpider, 2016.

Devido à sua solubilidade e seu coeficiente de partição octanol/água (k_{ow}), as sulfonamidas tem a tendência de serem lixiviadas e atingir o lençol freático, ou as águas de drenagem ou de enxurrada. Essas propriedades são relevantes para entender o seu comportamento ambiental (REGITANO; LEAL, 2010)

Com relação ao tratamento de doenças, a SDZ é utilizada no tratamento da toxoplasmose, associada à pirimetamina, e como alternativa para a malária por *P. falciparum* sensível ou resistente à cloroquina. A forma tópica do fármaco é a sulfadiazina prata, indicada

comumente na prevenção de infecções em pacientes com queimaduras. A SMZ também conhecida como sulfadimidina, é indicada para tratamento de pneumonia bacteriana, colibacilose suína, enterite bacteriana suína e redução de incidência de abscessos cervicais. A STZ é utilizada em bovinos, equídeos, ovinos, suínos, bezerros, leitões, cães, gatos, caprinos e aves nas infecções gastrointestinais de qualquer origem: tóxico-alimentar, bacteriana, protozoário (curso negro), etc. Também no curso branco ou de leite, nas enterites infecciosas provocadas pelo paratifo e no tratamento curativo e sintomático das diarreias tóxico infecciosas (ANVISA, 2015).

Seus efeitos colaterais estão associados ao sistema digestório e farmacodermias como erupção morbiliforme e prurido cutâneo. Outras reações incluem febre, cefaléia, tremores, nefrotoxicidade, flebite, vasculite, hipercalemia, doença do soro e anafilaxia. Os efeitos colaterais com maior risco de vida incluem anormalidades hematológicas (leucopenia, trombocitopenia, agranulocitose, anemia hemolítica e supressão da medula óssea) e reações cutâneas graves, como a dermatite exfoliativa, síndrome de Steven-Johnson e a necrólise epidérmica tóxica. Cristalúria com conseqüente insuficiência renal pode ocorrer em pacientes hipoalbuminêmicos. Hipercalemia reversível tem sido descrita durante o uso parenteral (ANVISA, 2015).

3.4 Rotas de Contaminação das Sulfonamidas

As sulfonamidas são moléculas polares, que podem ser metabolizadas e/ou como produtos de biotransformação, que se adsorvem fracamente em partículas de solo, tendo potencial para serem lixiviadas para águas subterrâneas e superficiais, sendo disseminadas rapidamente no ambiente (NEAFSEY et al., 2010).

O descarte dos medicamentos não utilizados e/ou com validade vencida também são fontes de introdução das sulfonamidas no ambiente. Altas concentrações das sulfonamidas também são encontradas no estrume do gado. A disposição contínua de fármacos no meio ambiente desperta preocupação quanto à possibilidade de bioacumulação e persistência, devido às características recalcitrantes desses compostos (KÜMMERER, 2009).

A principal preocupação em relação à presença de sulfonamidas no ambiente deve-se ao aumento da resistência bacteriana a esses fármacos. O risco causado por essa resistência é muito mais alto que o risco causado pela sua toxicidade. Apesar de pouco tóxica para animais

vertebrados, estas são muito tóxicas para microorganismos, algas e algumas plantas (ADAMEK; BARAN; SOBCZAK, 2015).

3.5 Ocorrência das Sulfonamidas no Ambiente

As sulfonamidas já foram encontradas em corpos d'água, no esgoto ou em efluentes de estações de tratamento de esgoto. Na Espanha, ao longo do Rio Ebro, localizado ao nordeste do país, as concentrações das sulfonamidas foram de 596 ng L⁻¹ e 650 ng L⁻¹, em 2007 e 2008, respectivamente (GARCÍA-GALÁN et al., 2010). Em corpos d'água da China, todos os tipos de antibióticos foram detectados, sendo 34% compostos de sulfonamidas. Em média, a concentração de sulfonamidas foi de 112,4 ng L⁻¹, detectada em águas depuradas e 8,5 ng L⁻¹ em lençóis freáticos (MA et al., 2015). KIM et al. (2013) detectaram sulfametazina na concentração 0,8 µg L⁻¹ no efluente de uma estação de tratamento de esgoto em região agropastoril. Na Ásia, com concentração média no esgoto e em corpos hídricos receptores de esgoto de 1720 ng L⁻¹ no Vietnã, 802 ng L⁻¹ nas Filipinas, 538 ng L⁻¹ na Índia, 282 ng L⁻¹ na Indonésia e 76 ng L⁻¹ na Malásia. Nesse estudo, as sulfonamidas encontradas foram a sulfapiridina, sulfametoxazol, sulfatiazol, sulfametazina, sulfametizol, sulfadimidina e sulfadimetoxina. Na Tabela 3.2 é apresentada a ocorrência das sulfonamidas estudadas no presente trabalho.

Tabela 3.2 - Ocorrência da sulfadiazina (SDZ), sulfametazina (SMZ) e sulfatiazol (STZ) no ambiente.

Sulfonamida	Ocorrência	Concentração (ng L⁻¹)	Localidade
Sulfadiazina (SDZ)	Rio Miño	63,7 – 2978,6	Espanha
	Rio Tevere	0,236	Espanha
	Água Subterrânea	4,1 – 4,2	Espanha
	Afluente ETE	181	Espanha
	Efluente ETE	104	Espanha
	Água Subterrânea	0,81	Espanha
	Efluente ETE	1,9 – 3,8	Espanha
	Afluente ETE	3,7	Espanha
Sulfametazina (SMZ)	Rio Miño	28,8 – 33,5	Espanha
	Água Subterrânea	2,70 – 5,20	Espanha
	Efluente ETE	14,7 – 18	Espanha
	Água Subterrânea	< 0,13 – 3,71	Espanha
	Bacia Rio Ebro	2,52 – 20,1	Espanha
	Bacia Rio	0,03 – 0,07	Japão
Sulfatiazol (STZ)	Água Subterrânea	0,2 – 0,1	Espanha
	Efluente ETE	5,12 – 9,21	Espanha
	Afluente ETE	37,5	Espanha
	Bacia Rio Ebro	10,10 – 13,90	Espanha
	Bacia Rio	0,08 – 6,60	Japão

Fonte: Adaptado de (URBANO, 2017).

Além disso, Hiba et. al., (2016) também identificaram resíduos de sulfonamidas em amostras de alimentos. Elas foram detectadas em 46 amostras das quais continham uma concentração de sulfaquinoxalina de 109,8 $\mu\text{g kg}^{-1}$ em amostras de carne bovina e de sulfadiazina de 151,4 a 1196,7 $\mu\text{g kg}^{-1}$ em amostras de frango. Tais concentrações excedem o limite máximo superior da europeia de 1 a 12 vezes, e, portanto, essas amostras de carne são impróprias para consumo humano.

3.6 Toxicidade das Sulfonamidas

Alguns trabalhos vêm sendo desenvolvidos para conhecimento dos potenciais efeitos das sulfonamidas no ambiente. Para isso, alguns organismos-teste vem sendo utilizados para determinar a toxicidade dessa família de fármaco, tais como a bactéria marinha *Vibrio fischeri* (GONZÁLEZ et al., 2007; TROVÓ et al., 2009a; 2009b, DIRANY et al., 2011); o microcrustáceo *Daphnia similis* e *Daphnia curvirostris* (DE LIGUORO et al., 2009; 2010; TROVÓ et al., 2009a; BONA et al., 2014); a alga *Chlorella vulgaris* e *Scenedesmus vacuolatus* (FABIÁŃSKA et al., 2014; BARAN et al., 2006); o peixe-zebra (*Danio rerio*) (LIN et al., 2014); a bactéria *Geobacillus stearothermophilus* (ZESSEL et al., 2014); a micro alga *Pseudokirchneriella subcapitata* e *Scenedesmus dimorphus*, a cianobactéria *Synechococcus leopoliensis* e a planta *Lemna gibba* e *Lemna minor* (DE LIGUORO et al., 2010; FABIANSKA, 2014).

De acordo com os dados encontrados na literatura, a sulfadiazina, sulfametazina e sulfatiazol não apresentam toxicidade aguda aos organismos-teste nas concentrações em que são encontradas no ambiente, e sim em concentrações na magnitude de mg L⁻¹. Além disso, Hiba et. al., (2016) também identificaram vários acetilados, hidroxilados e/ou metabólitos sulfatados, alguns dos quais não foram previamente detectados em amostras de carne bovina e de frango. Esses metabólitos identificados exibiram toxicidade potencial equivalente ou superior ao da molécula parente. Outro trabalho interessante é de Chen et al., (2016), que verificou qual espécie de planta utilizada em *wetlands* é mais suscetível aos efeitos da sulfadiazina.

3.7 Degradação das Sulfonamidas por Processos Convencionais

Geralmente antimicrobianos como as sulfonamidas podem ser mais ou menos degradados e/ou removidos em estações de tratamento de água (ETA) e estações de tratamento de esgoto (ETE), dependendo da tecnologia empregada (GÖBEL et al., 2007; WATKINSON et al., 2007).

Um exemplo, é a remoção de 32 a 49% da sulfametoxazol em ETE quando se utilizado o sistema de lodos ativados em um reator de leito fixo, em detrimento da remoção de 80% em um biorreator de membrana (GÖBEL et al., 2007). Além disso, avaliou-se a remoção de 28 antibióticos, incluindo sulfonamidas, usando um carvão ativado convencional e uma

ETA com processo avançado (micro-filtração/osmose inversa). Eles descobriram que ambas as estações de tratamento reduziram significativamente as concentrações de antibióticos, com uma taxa média de remoção a partir da fase líquida de aproximadamente 92% (WATKINSON et al., 2007). No entanto, esses autores ainda detectaram antimicrobianos nos efluentes das duas estações estudadas em concentrações de ng L^{-1} (BOXALL, 2005; KOLPIN et al., 2002). Muitos antibióticos, tais como sulfonamidas, foram também determinados em águas de superfície. Por exemplo, Kolpin et al., 2002 encontraram concentrações na faixa de ng L^{-1} de antibióticos em 50% dos efluentes em 139 locais nos Estados Unidos da América (EUA).

Portanto, ETA e ETE convencionais não são projetados para remoção de concentrações baixas. Diferentes abordagens para resolver este problema podem ser consideradas; por exemplo, medidas de controle na origem ou na melhoria das estações de tratamento com novas tecnologias de fim de linha (LARSEN et al., 2004), com adsorção em carvão ativado e tratamentos avançados, como a filtração por osmose reversa e processos oxidativos. Na Tabela 3.3 estão descritos alguns tratamentos convencionais e sua respectiva eficiência na degradação/remoção das sulfonamidas estudadas neste trabalho.

Tabela 3.3 - Eficiência da remoção da SDZ, STZ e SMZ por processos convencionais.

Sulfonamida	C_{inicial} (ng L⁻¹)	Matriz	Tipo de Tratamento	Eficiência de Remoção (%)	Referência
Sulfadiazina (SDZ)	5 x 10 ⁶	ETA (Portugal)	Cloração	65	GAFFNEY et al., 2016
Sulfametazina (SMZ)	0,16	Afluente ETE (EUA)	Lodo Ativado	99	KARTHIKEYAN; MEYER, 2006
	5 x 10 ⁶	ETA (Portugal)	Cloração	68	GAFFNEY et al., 2016
Sulfatiazol (STZ)	20	Afluente ETE (EUA)	Pré-tratamento	90	PÉREZ-MOYA et al, 2010
			Lodo Ativado	80	
			Nitrificação	90	
	5 x 10 ⁶	ETA (Portugal)	Desinfecção	50	GAFFNEY et al., 2016
			Cloração	22	

Compostos farmacêuticos que possuem baixas taxas de remoção nas ETA e ETE podem ser encontradas nos diferentes matrizes, podendo afetar o meio ambiente. Várias propostas podem ser feitas para evitar efeitos negativos sobre os ecossistemas; o primeiro é aumentar a eficiência do tratamento com processos específicos para determinado composto químico. A segunda seria a instalação de tratamentos específicos nas estações de tratamento com o objetivo de eliminar determinados contaminantes lançados por planta industrial ou de um hospital (DEBLONDE; COSSU-LEGUILLE; HARTEMANN, 2011)

3.8 Os Processos Oxidativos Avançados

O tratamento dos efluentes pode minimizar a descarga de compostos para os corpos receptores e ainda melhorar a qualidade do efluente secundário para uma possível reutilização (DE LUCA et al., 2013). A modernização de sistemas de tratamento por meio da implementação de tecnologias adicionais de tratamento avançado ou terciário, antes da descarga do efluente no meio ambiente, surgiu como prática para a mineralização total das substâncias ou sua conversão em compostos menos nocivos (RIBEIRO et al., 2015).

Processos oxidativos avançados (POA) podem destruir compostos orgânicos, resultando em compostos de menor complexidade, sendo o ideal a sua completa mineralização. Os POA são considerados tecnologias limpas para o tratamento de efluentes. A eficiência dos POA baseia-se na geração de radicais hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) que são espécies oxidantes ($E_0 = 2,80 \text{ V}$), altamente reativas e não seletivas, que podem degradar de forma indiscriminada compostos com constantes de velocidade de reação habitualmente na faixa de $10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, dando origem a produtos finais como o CO_2 , H_2O e, eventualmente, íons inorgânicos (MALATO et al., 2009).

Depois do flúor, os radicais hidroxila tem o maior potencial de redução (PÊRA-TITUS et al., 2004) e a sua produção pode ser conseguida por muitas vias, o que permite a escolha apropriada do POA segundo as características específicas do efluente e do tratamento.

Quando os contaminantes e os seus intermediários são completamente mineralizados, produtos de degradação não são gerados e, deste modo, pós-tratamento e/ou eliminação final não são necessários (DE LUCA et al., 2013). No entanto, quando a completa mineralização não é alcançada ou exigente de períodos longos de reação, um pós-tratamento pode ser necessário antes do descarte final. Assim, os POA também podem ser aplicados como pós-tratamento ou pré-tratamento de processos biológicos.

A integração de diferentes POA em uma sequência de processos complementares é também uma abordagem comum para alcançar um efluente biodegradável que pode ainda ser tratado por um processo biológico convencional barato, reduzindo o tempo de reação e o consumo de reagente, em comparação com a tecnologia sozinha. No entanto, é importante para eliminar completamente os agentes oxidantes antes de qualquer tratamento biológico, uma vez que eles podem inibir o crescimento de microrganismos (OLLER et al., 2011).

Um inconveniente para estes processos é a presença de espécies que podem consumir os radicais hidroxila, competindo com contaminantes orgânicos nas reações de oxidorredução. Matéria orgânica, por exemplo, ácidos húmicos e/ou fúlvicos, proteínas, aminoácidos, hidratos de carbono ou íons inorgânicos, como o sulfeto dissolvido, carbonato e bicarbonato, ou mesmo brometo e nitrato, em alguns casos específicos. Muitos efluentes contêm naturalmente esses compostos e, portanto, a otimização do POA deve ser realizada levando em consideração tais espécies. A previsão dos efeitos de todos estes “sequestradores” dos

radicais hidroxila sobre a eficiência do processo é dificultada devido à sua reatividade, além dos diversos produtos de degradação formados (SONG et al, 2008).

POA utilizam radiação ultravioleta (UV), ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), oxigênio (O_2), entre outros. Alguns dos processos mais estudados são o reagente de Fenton, ozonização, a radiação UV combinada com peróxido de hidrogênio, a fotocatalise heterogênea com TiO_2 como catalisador, a oxidação eletroquímica ou mesmo a combinação de alguns deles, por exemplo, foto-Fenton e processos de eletro-Fenton. Exemplos de POA alternativos são a oxidação em água supercrítica, sonólise, irradiação de raios γ e microondas. Vários relatórios incluindo muitos artigos de revisão foram publicados neste campo (FENG et al, 2013; JOSEPH et al., 2009; LEVEC e PINTAR, 2007; NIDHEESH e GANDHIMATHI, 2012; SERPONE et al., 2010, MALATO et al., 2009).

Os POA podem ser classificados como processos homogêneos e heterogêneos, dependendo se eles ocorrem em uma única fase ou se fazem uso de um catalisador como, por exemplo, metais semicondutores, tais como TiO_2 e ZnO (OLIVEIRA et al., 2014). Alguns exemplos de processos homogêneos são:

- processos que incluem O_3 : O_3/UV , O_3/H_2O_2 , $O_3/UV/H_2O_2$;
- oxidação com peróxido de hidrogênio: UV/H_2O_2 ;
- Fenton: tais como o Fenton clássico ($H_2O_2/Fe(II)$) e tipo Fenton ($H_2O_2/Fe(III)$), foto-Fenton ($UV/H_2O_2/Fe(II)$), sono-Fenton (ultra-som/ $H_2O_2/Fe(II)$), eletro-Fenton, sono-eletro-Fenton, foto-eletro-Fenton e sono-foto-Fenton;
- processos com oxigênio (O_2) em condições supercríticas: operando a temperatura elevada (196 a 327°C) e pressão (20-200 bar), onde o O_2 dissolvido é usado como agente oxidante.

Entre os processos heterogêneos, os mais utilizados são:

- a fotocatalise heterogênea: sendo um fotocatalisador semicondutor irradiado com UV e/ou luz visível;
- ozonização catalítica: onde um catalisador heterogêneo aumenta a produção de espécies altamente reativas;
- oxidação úmida e catalítica: onde o catalisador permite menores temperaturas (130 a 250 °C) e pressões (5-50 bar), em comparação com a oxidação não-catalítica.

3.9 Princípios Básicos da Fotocatálise Heterogênea com o TiO₂ como Catalisador

O termo fotocatalise (fotoquímico combinado com catálise) consiste na aceleração de uma fotorreação pela presença de um catalisador. O mecanismo da fotocatalise heterogênea ainda não está totalmente esclarecido, e existem divergências entre os vários pesquisadores do assunto. Porém, de maneira geral, o processo é baseado na irradiação de um fotocatalisador (semicondutor inorgânico), como por exemplo o TiO₂, que absorve a energia do fóton, a qual deve ser maior ou igual a energia do “*bandgap*” (quantidade mínima de energia requerida para excitar o elétron) do semicondutor, para promover a transição eletrônica. O elétron, sob irradiação, é transferido banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), produzindo sítios oxidantes e redutores que catalisam reações químicas, podendo oxidar compostos orgânicos até a formação de CO₂ e H₂O, e reduzindo metais dissolvidos e outras substâncias presentes (MALATO et al., 2009).

As Equações 3.1 a 3.11 resumem as principais reações que ocorrem quando o TiO₂ é irradiado, onde é possível observar que várias espécies de alta reatividade são formadas, além dos radicais hidroxila.

Fotoativação da partícula do semicondutor e formação do par elétron/lacuna:



Reação entre a lacuna fotogerada e a água adsorvida:



Reação entre a lacuna fotogerada e os grupos OH⁻ na superfície da partícula do catalisador:



Formação do radical superóxido:



Formação de peróxido de hidrogênio:



Geração de radicais hidroxila pela quebra do peróxido de hidrogênio:



Quebra da molécula de peróxido de hidrogênio sob irradiação (fotólise) com produção de radicais hidroxila:



O mecanismo de oxidação fotocatalítica de compostos orgânicos é através de radicais em solução ou sobre a superfície do catalisador, dependendo do substrato e das condições das reações. Segundo Malato et al., 2009, na maioria dos casos, o que ocorre é a integração dos dois mecanismos, com um deles prevalecendo sobre o outro.

A energia ($h\nu$) necessária para ativar o TiO_2 é cerca de 3,2 eV, que corresponde à radiação UV de comprimento de onda menor que 387 nm, conforme Equação 3.12.

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{h\nu} \quad (3.12)$$

Sendo,

λ : comprimento de onda (nm)

h : Constante de Planck = $4,136 \times 10^{-15}$ (eV s)

c : velocidade da luz = $2,998 \times 10^{17}$ (nm s⁻¹)

$h\nu$: energia de ativação do TiO_2 = 3,2 (eV)

A luz solar pode ser utilizada como fonte de radiação, uma vez que comprimentos de onda nesta faixa representam, aproximadamente, 3% do espectro solar que atinge a superfície terrestre. O fluxo de radiação UV na faixa de 300-400 nm na superfície da Terra é de 20-30 W/m², e é capaz de produzir 0,2-0,3 mol de fótons m⁻² h⁻¹ (SERPONE et al., 1996).

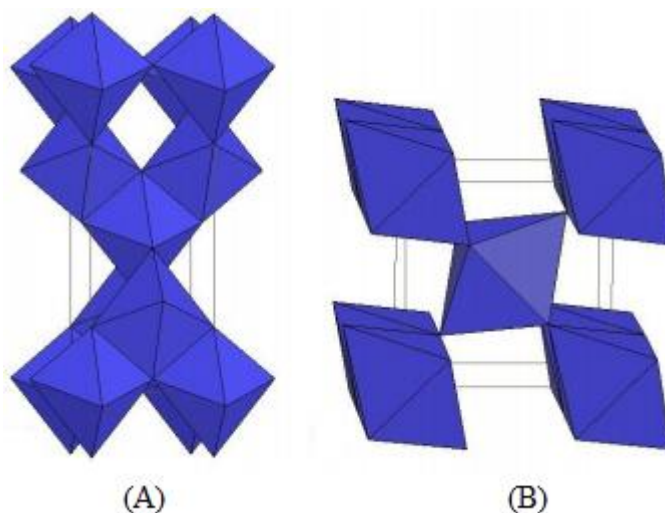
3.9.1 TiO₂ como Fotocatalisador

Um bom catalisador deve apresentar elevada área superficial, distribuição uniforme de tamanho de partícula, partículas de forma esférica e ausência de porosidade interna. O dióxido de titânio (TiO₂) é o catalisador mais utilizado na fotocatalise heterogênea por possuir natureza não tóxica, baixo custo, insolubilidade em água, fotoestabilidade, estabilidade química em ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização sobre sólidos e de ativação pela luz solar, o que reduz os custos do processo (MALATO et al., 2009).

Apresenta-se na forma de um pó ultrafino, com tamanho de partícula variando de 50 a 100 nm. As matérias primas para sua produção são ilmenita, rutilo, rutilo sintético, leucoxeno e anatase natural. A ilmenita é encontrada em depósitos naturais na Noruega, Rússia, Finlândia, Canadá e EUA. Também podem ser encontradas em areias de fácil processamento na África do Sul, Austrália, Índia, Brasil, Malásia e Egito. A Austrália é o maior produtor do TiO₂ na forma cristalina rutilo. No Brasil são encontrados os depósitos mais ricos do mundo de anatase natural FERREIRA; DANIEL, 2004).

Com relação às suas faces cristalinas, formas alotrópicas, o TiO₂ pode se apresentar, principalmente, nas formas anatase ou rutilo (Figura 3.4), mas há também a brookite.

Figura 3.4 - Estruturas cristalinas do TiO_2 : (A) anatase e (B) rutilo.



Fonte: Adaptado de CARP, 2004.

Estas duas estruturas diferem na distorção de cada octaedro e no padrão das cadeias octaédricas. Na forma anatase, os octaedros estão conectados pelos vértices e no rutilo pelas arestas. As diferenças de estruturas das formas anatase e rutilo causam diferentes densidades e estruturas de bandas eletrônicas, resultando em energias de *bandgap* diferentes, sendo 3,2 eV para anatase e 3,0 eV para rutilo (MALATO et al., 2009)

3.9.2 Principais Fatores Intervenientes no Processo

A eficiência da reação fotocatalítica depende de um número de fatores que influenciam em sua cinética, tais como a concentração inicial de reagente, radiação UV, carga do catalisador, pH, temperatura, fluxo fotônico e a concentração do oxigênio no sistema (MALATO et al, 2009).

3.9.2.1 Intensidade de Luz

O aumento da intensidade de luz resulta no aumento das taxas de fotodegradação de compostos orgânicos. Para baixas intensidades, observa-se, na cinética de degradação, dependência linear, enquanto que para elevadas intensidades, este comportamento não se mantém, e a taxa de degradação passa a ser em função da raiz quadrada na intensidade de luz.

Isto indica a limitação causada pela recombinação dos pares elétron/lacuna, uma vez que as reações químicas são lentas e, sob elevadas intensidades luminosas, não usam os elétrons/lacunas na mesma velocidade em que são gerados. Como consequência, a rápida adição de fótons resulta em elevada concentração de pares elétron/lacuna no semicondutor e, portanto, elevadas taxas de recombinação. Ainda, a intensidade de luz a partir da qual a taxa de degradação diminui depende do sistema redox que está sendo investigado (MALATO et al., 2009).

No estudo de efetividade com que os fótons são utilizados para as reações fotocatalíticas dois conceitos são importantes: o rendimento quântico e a eficiência fotônica. O rendimento quântico é a razão da taxa de reação observada e a taxa de absorção de fótons. Nesse caso apenas os fótons absorvidos pelo semicondutor e utilizados para a fotoexcitação são considerados. Já a eficiência fotônica refere-se à razão entre a taxa de reação observada e o fluxo de fótons que atinge o reator. Apesar de ser menos informativa, na prática, a eficiência fotônica tem validade devido aos fatores que dificultam a determinação do rendimento quântico como: espalhamento da luz por pequenas partículas do fotocatalisador, transmissão parcial e absorção da luz por componentes que não são fotoativos (MALATO et al., 2009).

3.9.2.2 Concentração Inicial do Fármaco

Na fotocatalise heterogênea, a taxa de degradação de substâncias orgânicas segue o comportamento de saturação. Dessa forma, o aumento da taxa de degradação ocorre na medida em que aumenta a concentração inicial do poluente. A partir de certa concentração, a taxa de degradação torna-se independente da concentração inicial, e portanto, a cinética de reação muda de primeira ordem para ordem zero (MALATO et al., 2009).

Para elevadas concentrações iniciais dos poluentes a diminuição da taxa de degradação deve-se à competição do substrato e/ou dos produtos de oxidação, por sítios da superfície ativa do fotocatalisador irradiado, diminuindo a sua atividade. Para obter a máxima taxa de degradação, a concentração inicial de contaminantes deve ser otimizada antes do tratamento fotocatalítico, sempre que possível, sendo muitas vezes necessário recorrer à diluição (MALATO et al., 2009).

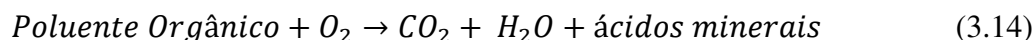
3.9.2.3 Presença de Oxigênio

Com o objetivo de manter contínuo o processo oxidativo durante a absorção de fótons pelo semicondutor, o acúmulo de elétrons na banda de condução, que aumenta a recombinação do par elétron/lacuna deve ser evitado na superfície do semicondutor (PHANIKRISHNA SHARMA; DURGA KUMARI; SUBRAHMANYAM, 2008)

Então, o oxigênio age como receptor de elétron gerando íon superóxido e impedindo esta recombinação, segundo Equação 3.13.



Segundo Malato et al. (2009) o oxigênio, fornecido à fotorreação através da aeração, além de ser uma fonte econômica, também tem o papel de manter a solução de trabalho homogênea no reator, quando o catalisador é utilizado na forma de suspensão. Além disso, a fotomineralização só ocorrerá na presença de O_2 , de acordo com a Equação 3.14.



3.9.2.4 Oxidantes

O uso de oxidantes como, por exemplo, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) tem mostrado um aumento das taxas de degradação fotocatalítica de diferentes contaminantes orgânicos, pois são considerados melhores receptores de elétrons que o oxigênio molecular. Isto resulta em tempos de residência menores e, conseqüentemente, permite o tratamento de maior quantidade de efluente ou operação de reatores de menor volume, influenciando economicamente no processo (MALATO et al., 2009).

Devido à problemática de recombinação do par elétron/lacuna com o uso do TiO_2 como catalisador, uma estratégia para inibir-la é adicionar outros receptores de elétrons à reação. Os aditivos devem satisfazer os seguintes critérios: dissociar-se em subprodutos inofensivos à saúde humana e ao meio ambiente e levar à formação de $HO^\bullet$ ou outros agentes

oxidantes. Esses oxidantes melhoram a eficiência do processo fotocatalítico em sistemas com elevada intensidade de luz, pela inibição da recombinação do par elétron/lacuna, e nos sistemas com baixa intensidade luminosa, induzem o aumento do rendimento quântico devido ao poder oxidante (MALATO et al., 2009).

Outro fator que deve-se levar em consideração é a razão entre o poluente e o H_2O_2 . Deve-se atentar que o contaminante é suficiente para consumir os radicais hidroxila gerados, evitando assim reações prejudiciais (Equações 3.7.15 e 3.7.16).



Se a concentração de poluentes é muito baixa e concentração de H_2O_2 muito elevada, a adsorção do composto orgânico diminui por causa da adsorção do H_2O_2 ao catalisador. Portanto, quanto maior a concentração do contaminante, maior a reação dos radicais oxidantes (MALATO et al., 2009).

3.9.2.5 Temperatura

A taxa de degradação aumenta com o aumento da temperatura, sem que este parâmetro influencie significativamente o processo fotocatalítico. Devido à ativação fotônica, os sistemas fotocatalíticos não necessitam de aquecimento, e a energia de ativação é muito pequena, de alguns kJ mol^{-1} na faixa de temperatura de 20°C . Em geral, apesar da energia de ativação da reação fotocatalítica ser ligeiramente afetada pela temperatura, a reação redox pode ser sensível a esse parâmetro, influenciando na colisão das moléculas e no equilíbrio da adsorção. Logo, o efeito global da temperatura sobre o rendimento fotocatalítico dependerá da importância relativa desses fenômenos (MALATO et al., 2009).

3.9.2.6 pH

A variação nos valores de pH acarreta alteração da interface semicondutor/líquido, levando a modificações dos potenciais redox e das propriedades de adsorção e dessorção do catalisador. Além disso, o pH está associado à tendência de floculação do catalisador e as posições das bandas de valência e condução.

O pH ao qual a superfície de um óxido é descarregada é definido como o Ponto de Carga Zero (pH_{zpc}), que para o TiO_2 depende do método de sua produção. O pH_{zpc} do TiO_2 se encontra entre 4,5 a 7. Acima e abaixo deste valor, o catalisador é carregado positivamente (Equação 3.17) ou negativamente (Equação 3.18).



Já a floculação do TiO_2 se mostra constante em pH distante do neutro. Esse aumento é verificado, pois quando a dispersão atinge pH_{zpc} , há um potencial eletrostático na superfície do catalisador que não é capaz de repelir as partículas na solução. Portanto, isto induz ao fenômeno de agregação (MALATO et al., 2009).

3.10 Fotocatálise Heterogênea na Degradação das Sulfonamidas

Na literatura são encontrados alguns trabalhos com degradação fotocatalítica de sulfonamidas (BARAN, 2006; BABIC et al., 2015; HU, 2007; ABELLÁN et al., 2007)

mostrados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Alguns trabalhos que visam a degradação fotocatalítica das sulfonamidas.

Sulfonamida	Concentração Inicial (mg L ⁻¹)	Tipo de Radiação	Tempo de Irradiação (min)	Catalisador	Concentração Catalisador (g L ⁻¹)	Eficiência Degradação (%)	Referência
SDZ	25	UVA: 366 nm	300	Em suspensão: TiO ₂ da Riedel-de-Häen	2,5	100	a
SMZ	0,1	UVA: 365 nm	120	Em filme: Titânio (IV) isopropoxido	-	100	b
	0,1	UVC: 185/254 nm	60	Em filme: Titânio (IV) isopropoxido	-	100	b
STZ	25	UVA: 366 nm	300	Em suspensão: TiO ₂ da Riedel-de-Häen	2,5	100	a
SMX	100	Predominante UVA (>290 nm)	360	Em suspensão: P25 da Degussa (80% rutilo e 20% anatase)	0,5	82	d
	27	UVA: 324 a 400 nm	60	Em suspensão: P25 (90% rutilo e 10% anatase)	0,1	95	c

Fonte: a) BARAN, 2006; b) BABIC et al., 2015; c) HU, 2007; d) ABELLÁN et al., 2007.

Vale destacar que são poucos os trabalhos que utilizam concentrações das sulfonamidas próximas ao de ocorrência, ou seja, na ordem de μg a ng L^{-1} e que também trabalhem com uma mistura destes contaminantes.

Existe uma forte evidência, a partir da literatura, que os compostos com um modo de ação semelhante, quando em conjunto, pode ter efeitos ecotoxicológicos maiores do que as causadas por cada componente da mistura aplicada individualmente (KORTENKAMP et al., 2009). Além disso, em aplicações reais, a degradação fotocatalítica também poderia ser afetada por muitos outros fatores, como substâncias que coexistem no sistema aquático, tais como: ácidos orgânicos, cátions metálicos (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} e Fe^{3+}) e ânions (HCO_3^- , Cl^- e SO_4^{2-}) (AHMED et al., 2011) e outros componentes de águas residuais.

4 METODOLOGIA

4.1 Reagentes e Microrganismos

Sulfametazina ($C_{12}H_{14}N_4O_2S$, MM = 278 g mol⁻¹); sulfadiazina ($C_{10}H_{10}N_4O_2S$, MM = 250 g mol⁻¹) e sulfatiazol ($C_9H_9N_3O_2S_2$, MM = 255 g mol⁻¹) foram utilizadas nas reações de degradação fotoquímica. Todas as sulfonamidas utilizadas nesse trabalho tinham 99% (w/w) de pureza e foram adquiridas da Sigma–Aldrich (EUA). Além delas, o catalisador escolhido foi o P25 da Evonik (Alemanha) que contém porcentagem mineral de 80% de rutilo e 20% de anatase. Sua alta área superficial é em torno de 50 m² g⁻¹ e seu pH_{ZPC} é 6,8.

Ácido sulfúrico 97% (v/v) e hidróxido de sódio 97% (v/v) da Synth (Brasil) foram utilizados para correção do pH. Além disso foi utilizada uma solução de peróxido de hidrogênio 30% (v/v) da Merck (Alemanha) para os ensaios UVA/TiO₂/H₂O₂.

Metanol grau HPLC da J.T. Baker (México) e ácido fórmico 98-100% (m/m) da Merck (Alemanha) foram utilizados nas fases móveis para a identificação e quantificação das sulfonamidas em UHPLC-MS/MS.

As cepas da bactéria marinha *Vibrio fischeri* da Umwelt (Brasil), solução de reconstituição da bactéria, diluente das amostras (2% NaCl) e a solução de ajuste osmótico (22% NaCl) da ModernWater Inc. (EUA) foram utilizados para os testes de toxicidade Microtox[®].

4.2 Preparo da Solução Estoque e de Trabalho

Uma solução estoque individual de cada sulfonamida (500 mg L⁻¹) foi preparada em metanol (MeOH) e armazenada a 4°C em frasco âmbar, ao abrigo da luz. A partir da solução estoque, foram preparadas as soluções de trabalho (100 µg L⁻¹ de cada fármaco).

4.3 Matrizes Utilizadas

As soluções de trabalho foram preparadas em água ultrapura, obtida de um sistema Millipore Milli-Q[®], bem como em água mineral, água de abastecimento e água superficial de lago.

4.3.1 Água Mineral

A água mineral utilizada foi da marca Bioleve que tem como local da fonte a cidade de Lindóia – SP que é certificada pela National Sanitation Foundation (NSF), dos Estados Unidos da América conforme exigências do Food Drug Administration (FDA) e pela Organização Mundial da Saúde (OMS).

Suas características físico-químicas e composição química estão apresentadas nas Tabelas 4.1 e 4.2 (Análise nº 287/LAMIN/CPRM-SP de 15/12/2015) que atende a RDC nº 274, de 22 de setembro de 2005 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa).

Tabela 4.1 - Características físico-químicas da água mineral utilizada nos experimentos.

pH à 25°C	7,41
Temperatura da água na fonte (°C)	22,5
Condutividade à 25°C ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	131,5
Resíduo de Evaporação à 180 °C (mg L^{-1})	112,7

Tabela 4.2 - Composição química (mg L^{-1}) da água mineral utilizada nos experimentos.

Bário	0,024
Estrôncio	0,056
Cálcio	15,000
Magnésio	8,180
Potássio	1,670
Sódio	3,420
Sulfato	0,140
Bicarbonato	93,78
Fluoreto	0,020
Nitrato	3,020
Cloreto	0,880

4.3.2 Água de Abastecimento

A água de abastecimento utilizada nos experimentos foi a fornecida pela Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento S/A (Sanasa) via rede de distribuição abastecida pela água tratada pelas estações de tratamento III e IV que atende à Universidade Estadual de Campinas (Unicamp). A metodologia que a Sanasa utiliza é a Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater e atende à Portaria 2914 de 12 de dezembro do Ministério da Saúde e Resolução SS-65 de 12/04/2005 e Resolução Estadual SS 250 de 15/09/1994. Suas características físico-químicas e composição química estão apresentadas nas Tabelas 4.3 e 4.4.

Tabela 4.3 – Características físico-químicas da água de abastecimento utilizada nos experimentos.

Acidez (mg L⁻¹ CaCO₃)	28
Cor Aparente (mg Pt-Co L⁻¹)	< 1
Dureza (mg L⁻¹ CaCO₃)	64
pH	7,10
Turbidez (NTU)	0,12

Tabela 4.4 – Composição química (mg L⁻¹) da água de abastecimento utilizada nos experimentos.

Antimônio	< 0,003	Ferro	< 0,10
Alumínio	< 0,2	Fluoreto	0,8
Amônia	0,75	Manganês	< 0,03
Arsênio	< 0,001	Mercúrio	< 0,001
Bário	< 0,26	Níquel	< 0,054
Cádmio	< 0,005	Nitrato	0,29
Chumbo	< 0,005	Nitrito	< 0,005
Cobre	< 0,5	Selênio	< 0,0014
Cloreto	45	Sódio	13,8
Cromo	< 0,05	Ferro	< 0,10

Para os ensaios de fotólise e fotocatalise, ambas com radiação UVA, em água de abastecimento desclorada, foi reduzida a concentração de cloro fervendo a água por 30 minutos. A medição do cloro após fervura foi feita através do método Standard Methods 4500-Cl G DPD Colorimetric Method e do oxigênio dissolvido pelo aparelho da marca Orion.

Sendo assim, para os ensaios de fotólise foi encontrado uma concentração de cloro livre de $41,08 \pm 27,92 \mu\text{g L}^{-1}$ e de cloro total de $99,93 \pm 58,32 \mu\text{g L}^{-1}$. A concentração de cloro livre na água foi de $19,74 \pm 4,80 \mu\text{g L}^{-1}$ e de $46,23 \pm 9,96 \mu\text{g L}^{-1}$ de cloro total para os ensaios de fotocatalise com 50 mg L^{-1} de catalisador. Já para os ensaios fotocatalíticos empregando 100 mg L^{-1} de TiO_2 foram observadas concentrações de cloro livre e cloro total de $14,05 \pm 0,89 \mu\text{g L}^{-1}$ e $38,94 \pm 2,67 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. O oxigênio dissolvido encontrado foi de $7,2 \pm 0,2 \text{ mg L}^{-1}$.

4.3.3 Água Superficial de Lagoa

Nos ensaios com água superficial de lagoa foram utilizadas a fotólise UVA e a fotocatalise heterogênea com 50 e 100 mg L^{-1} de TiO_2 como catalisador (P25 da Evonik).

A água superficial de lagoa utilizada foi coletada no parque Prof. Hermógenes de Freitas Leitão Filho (Lagoa da Unicamp), localizado na Avenida Dr. Luís de Tella, s/n no distrito de Barão Geraldo em Campinas, SP. Ela foi coletada no dia 18/11/2016. Após a coleta, foi realizada uma filtração dessa água utilizando filtro de café, para remoção dos sólidos em suspensão.

A metodologia para caracterização dessa água foi a prevista no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. A metodologia para cada um desses parâmetros está na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Metodologia utilizada na caracterização da matriz aquosa.

Parâmetro	Método
DQO	5220D: Closed Reflux Colorimetric Method
Carbono Total	SM: 5310B: High Temperature Combustion Method
pH	4500: Electrometric Method
OD	4500OG: Membrane Electrode Method
Temperatura	4500 H+B: pH Value
Cor	2120C: Cobalt Method at 455 nm
Condutividade	2510B: Conductivity
Turbidez	2130B: Nephelometric Method
Alcalinidade	2320B: Titration Method
Dureza	2340C: EDTA Titrimetric Method

A caracterização físico-química após filtração da água superficial de lagoa está apresentada na Tabela 4.6.

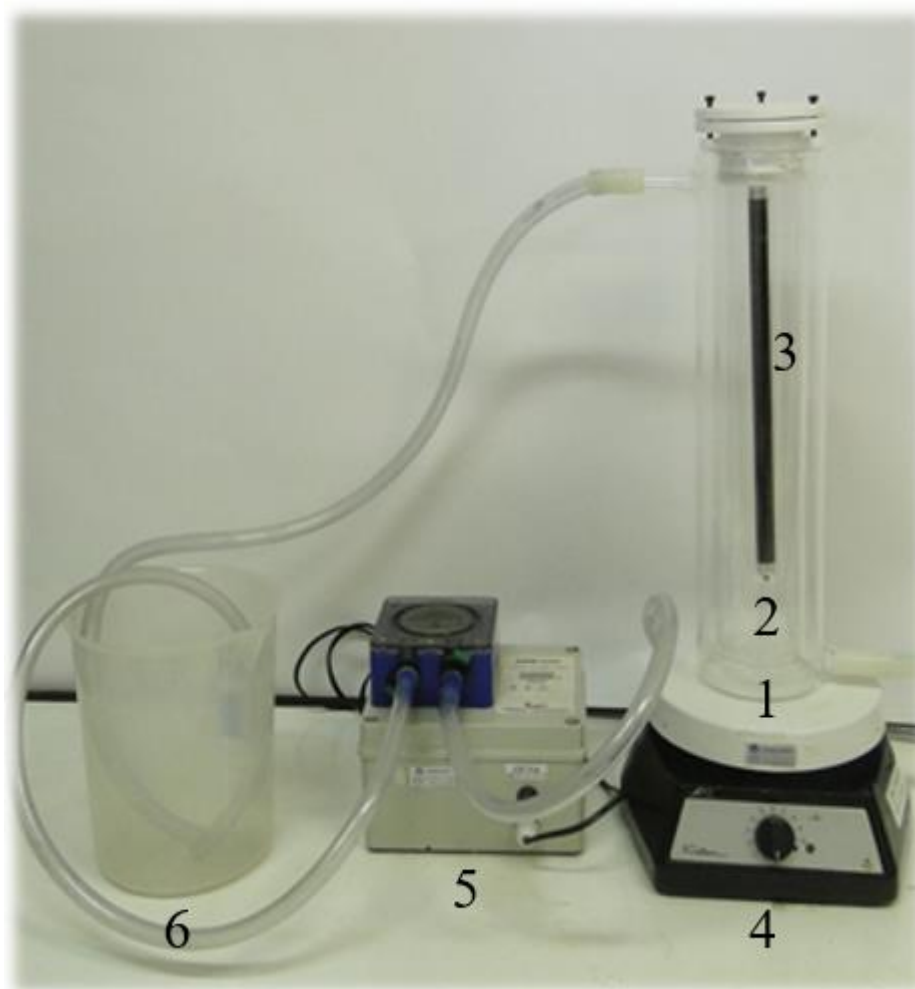
Tabela 4.6 - Características físico-químicas da água superficial de lagoa.

DQO (mg O₂ L⁻¹)	20
Carbono Total (mg L⁻¹)	2,47
pH	7,5
OD (mg L⁻¹)	8,3
Temperatura (°C)	19,6
Cor (pT/Co)	111
Condutividade (µS/cm³)	101,1
Turbidez (NTU)	5,08
Alcalinidade (mg L⁻¹ CaCO₃)	27
Dureza (mg L⁻¹ CaCO₃)	21,5

4.4 Sistema Operacional

Os ensaios de degradação das sulfonamidas foram realizados no sistema operacional apresentado na Figura 4.1.

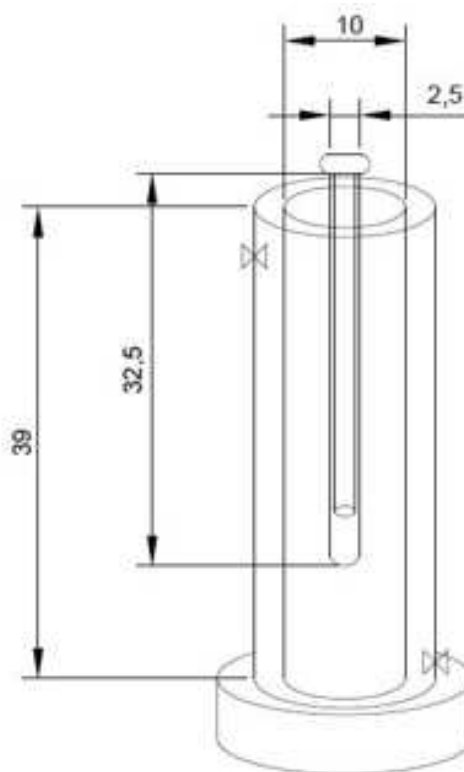
Figura 4.1 - Sistema Operacional: 1 - reator de borossilicato; 2 - Tubo de quartzo; 3 – Lâmpada; 4 – Agitador magnético; 5 – Bomba peristáltica; 6 – Reservatório de água.



O reator de borossilicato, suas dimensões específicas do fotorreator, em centímetro, são apresentadas na Figura 4.2, na Figura é composto por um reservatório com volume útil de 1 L. Este reator é encamisado para manter a temperatura da solução estável durante as reações. Há também no reator um tubo de quartzo instalado concentricamente ao reservatório, o qual é utilizado como suporte para as lâmpadas UVC e UVA com potência de 8 W e comprimento de onda de 254 nm e 365 nm, respectivamente. Água a temperatura

ambiente foi bombeada para a camisa do reator, por meio de uma bomba peristáltica, com o objetivo de manter a temperatura da solução constante, permitindo a avaliação da cinética de degradação.

Figura 4.2 - Fotorreator e suas dimensões (cm).



4.5 Actinometria de Parker

O fluxo de fótons, ou seja, a fração de luz que é absorvida pelo actinômetro emitida pelas lâmpadas UVC e UVA foi calculado por actinometria de Parker. Essa metodologia foi realizada por Caianelo et al. (2016).

O volume de 1 L de uma solução de água ultrapura com ferrioxalato de potássio foi irradiado com cada lâmpada nos tempos entre 0, 180, 300, 600, 900, 1200, 1800, 2400, 3000 e 3600 segundos. No final de cada tempo, 1 mL da solução de ferrioxalato de potássio irradiada foi colocada em um frasco volumétrico 20 mL com 1,5 mL de uma solução tampão e 2 mL de uma solução de 1,1 fenantrolina mono-hidratado 0,1% (w/v) e 25 mL de água ultrapura. Em seguida, a mistura foi agitada no escuro durante 15 minutos. Os íons ferrosos produzidos

durante a fotólise da solução ferrioxalato de potássio formam um complexo vermelho com fenantrolina. Este complexo foi determinado por espectrofotometria a 510 nm, em um espectrofotômetro de Modelo DR/4000 da Hach (Brasil) O actinômetro foi preparado *in situ* antes do início dos experimentos. Essas concentrações de ferro foram determinadas de acordo com a norma ISO 6685. A molaridade de Fe(II) foi representada graficamente em função do tempo (s) de irradiação, gerando uma curva cinética de ordem zero. O fluxo fotônico (F, em Einstein s⁻¹) foi calculado usando a Equação 4.1:

$$Q_o = \frac{d[Fe(II)]}{dt} \times \frac{1}{\phi} \times V \quad (4.1)$$

Sendo,

$\frac{d[Fe(II)]}{dt}$ é a constante cinética de ordem zero do Fe(II) em mol L⁻¹;

ϕ é o rendimento quântico de produção de Fe(II) no comprimento de onda de irradiação (1,25 para UVC e 1,13 para UVA);

t é o tempo de irradiação da lâmpada (s);

V é o volume da solução de trabalho (1 L).

A conversão do fluxo de fótons de Einstein s⁻¹ para J s⁻¹ foi feito através da equação 4.5.2 abaixo.

$$Q_{UV} = F_0 \times E \times N_A \quad (4.2)$$

Sendo,

E é a energia em Joule (J) calculada pela equação de Planck (Equação 4.5.3);

N_A é a constante de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$ mol⁻¹).

A equação de Planck é apresentada na Equação 4.5.3.

$$E = h \times \frac{c}{\lambda} \quad (4.3)$$

Sendo,

h é constante de Planck ($6,60 \times 10^{-34}$ J s);

c é a velocidade da luz no vácuo ($2,99 \times 10^8$ m s⁻¹);

λ é o comprimento de onda, sendo 254 e 365 nm para a radiação UVC e UVA, respectivamente.

Portanto, foram calculados os fluxos de fótons de 45,92 J s⁻¹ para a lâmpada gemicida com radiação UVC ($\lambda = 254$ nm) e 2,68 J s⁻¹ para as lâmpada de radiação UVA ($\lambda = 365$ nm), de luz negra (CAIANELO et al., 2016).

4.6 Ensaios de Degradação

Visto que a lâmpada UVC possui um fluxo de fótons de 45,92 J s⁻¹ e a lâmpada UVA possuiu um fluxo de fótons de 2,68 J s⁻¹ (CAIANELO et al., 2016), observou-se que a lâmpada UVC utilizada possuía uma energia de radiação 17 vezes maior que a lâmpada UVA. Sendo assim, os ensaios com radiação UVC tiveram como duração um tempo de 30 minutos, o que para a lâmpada UVA corresponde à um tempo de 340 minutos. Tais tempos de degradação corresponderam a um fluxo de fótons de 82,66 kJ L⁻¹ e 55,08 kJ L⁻¹ para a radiação UVC e UVA, respectivamente.

Assim, as alíquotas de 5 mL das soluções submetidas à degradação foram colhidas em linha nos tempos de reação de 0; 1; 2; 3; 4; 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 20 e 30 min, para os processos com radiação UVC e 0; 17; 34; 51; 68; 85; 127,5; 170; 212,5; 255 e 340 min para os processos com radiação UVA. Tais intervalos de tempos foram escolhidos a fim de possibilitar a avaliação da cinética de cada processo.

O processo de fotocatalise foi precedido de um tempo de 10 minutos sem a utilização da lâmpada para permitir a adsorção dos fármacos no catalisador. O catalisador utilizado em suspensão foi o dióxido de titânio (TiO₂). A carga de TiO₂ variou de 1, 5, 10, 20, 50, 100, 150

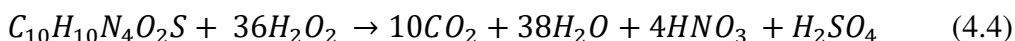
e 200 mg L⁻¹ para os processos com a lâmpada UVC e 1, 5, 10, 20, 50 e 100 mg L⁻¹ para os processos com a lâmpada UVA.

Após a realização de tais ensaios, escolheu-se a condição de trabalho que resultou na segunda maior eficiência de degradação e, assim, avaliou processos de melhoria da eficiência na degradação fotocatalítica. Tais processos envolveram adição peróxido de hidrogênio, variação da concentração das sulfonamidas e do pH inicial da solução de trabalho e adição de aeração.

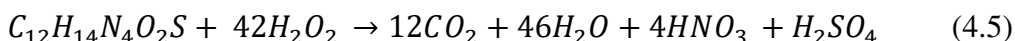
4.7 Fotocatálise com Peróxido de Hidrogênio

Os ensaios realizados com H₂O₂ foram realizados em água ultrapura em razão estequiométrica 1:1; 1:10; 1:20 e 1:50. A concentração de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) utilizada nos ensaios de UVA/TiO₂/H₂O₂ foi baseada na relação estequiométrica entre as sulfonamidas e o peróxido de hidrogênio, indicadas nas Equações 4.4 a 4.6.

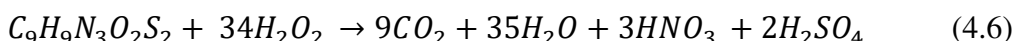
Reação Estequiométrica com Sulfadiazina:



Reação Estequiométrica com Sulfametazina:



Reação Estequiométrica com Sulfatiazol:



Durante esses ensaios, a concentração inicial de cada sulfonamida foi de 100 µg L⁻¹ e a carga do catalisador foi de 50 mg L⁻¹. O decaimento da concentração de peróxido de hidrogênio durante os ensaios de degradação foi avaliado usando-se o método colorimétrico descrito por Nogueira, R. F. P.; Oliveira, M. C.; Paterlini, W. C., (2005) e o limite de quantificação obtido foi de 0,03 mmol L⁻¹.

Essa determinação teve como objetivo acompanhar o consumo do peróxido de hidrogênio durante o processo de degradação. É esperado que o peróxido de hidrogênio esteja em excesso, para que a reação seja completa e a eficiência do processo não seja

comprometida. No entanto, esse oxidante não pode estar em grande excesso, pois este oxidante atua como sequestrador dos radicais hidroxila.

4.8 Fotocatálise Variando a Concentração Inicial das Sulfonamidas

A concentração inicial das sulfonamidas variou de 50, 100, 200 e 400 $\mu\text{g L}^{-1}$ em água ultrapura. A carga do catalisador para tais experimentos foi de 50 mg L^{-1} e a radiação escolhida foi a UVA.

A variação da concentração inicial das sulfonamidas foi realizada para avaliar a influência dos sítios ativos na interface de $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ e, portanto, na degradação fotocatalítica.

4.9 Fotocatálise Variando o pH Inicial da Solução de Trabalho

O pH inicial da solução de sulfonamidas em água ultrapura foi ajustado para 4,0 e 9,0 utilizando tanto H_2SO_4 e NaOH , mas não foram corrigidos ao longo do tempo de degradação. A carga do catalisador utilizada foi de 50 mg L^{-1} , a concentração inicial de cada uma das sulfonamidas foi de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ e a radiação utilizada foi a UVA.

A variação do pH foi avaliada, pois o valor do pH das águas residuais industriais pode ser muito baixo ou alto. Neste trabalho, escolheu-se os valores de pH 4 e 9, pois é o pH ácido e básico de efluentes de muitas indústrias, além do próprio pH da solução (em torno de 6,0), o qual foi utilizado como comparativo. Além disso, a zona de carga zero do catalisador e o pK_a das sulfonamidas são fatores importantes a serem levados em consideração na avaliação da eficiência de degradação fotocatalítica.

4.10 Fotocatálise com Adição de Aeração

Nos ensaios combinados com aeração foi utilizada uma bomba de aquário modelo A420 da Big Air (Brasil). A bomba de aeração foi acionada 10 minutos anterior a adsorção, ou seja, 20 minutos antes do processo fotocatalítico. A concentração de cada sulfonamida foi mantida em 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, a carga do catalisador utilizada foi de 50 mg L^{-1} e a radiação UVA.

A aeração foi adicionada à solução de trabalho com intuito de aumentar o oxigênio dissolvido na matriz e avaliar sua influência na eficiência de degradação dos fármacos utilizados.

4.11 Fotocatálise em Diferentes Matrizes

Para os ensaios de degradação fotocatalítica em matrizes diferentes da água ultrapura, como água mineral, água de abastecimento e água superficial de lagoa, foram utilizadas as condições de 50 e 100 mg L⁻¹ de TiO₂ e comparadas com os experimentos utilizando água ultrapura como matriz, para avaliação dos interferentes que possam haver na degradação das sulfonamidas estudadas.

4.12 Metodologia Analítica

O monitoramento e a determinação da concentração das sulfonamidas foi avaliado por um cromatógrafo a líquido de ultra alta eficiência (ACQUITY UHPLC) da Waters (EUA), equipado com sistema de bombeamento quaternário e sistema de injeção automático, acoplado a um espectrômetro de massas (MS) triplo quadrupolo Xevo TQD da Waters (EUA). A aquisição dos dados foi realizada pelo software MassLynx da Waters (EUA).

As condições cromatográficas foram definidas empregando uma coluna ACQUITY UPLC® BEH C18 (50 x 3,0 mm, 1,7 µm) a 40 °C com vazão isocrática de eluição de 0,43 mL min⁻¹, temperatura do amostrador de 15 °C e volume de injeção de 5 µL, conforme método publicado por TETZNER et al. (2016).

Na Tabela 4.6 estão apresentadas as melhores condições de operação para o espectrômetro de massas (MS).

Tabela 4.6 - As melhores condições de operação do espectrômetro de massas (MS):
 Voltagem do capilar (kV), temperatura (°C) e vazão do gás de dessolvatação (L h⁻¹).

V_{Capilar} (kV)	0,7
T_{Gás de Dessolvatação} (°C)	500
Q_{Gás de Dessolvatação} (L h⁻¹)	1000

As melhores condições de fragmentação, voltagem do cone e energia de colisão dos íons monitorados na determinação das sulfonamidas por UHPLC-MS/MS estão apresentadas na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Valores para energia de colisão e cone de cada fragmento das sulfonamidas avaliadas.

Sulfonamida	Íon Precursor (m/z)	Fragmento (m/z)	Cone (V)	Energia de Colisão (V)
Sulfadiazina (SDZ)	251	92	34	28
		156	34	14
Sulfametazina (SMZ)	279	186	44	16
		92	44	32
Sulfatiazol (STZ)	256	156	34	14
		92	34	30

Fonte: TETZNER et al., 2016.

Tais condições foram realizadas empregando a fonte de ionização por eletronebulização (ESI) no modo positivo e monitoramento no modo SRM (Selected Reaction Monitoring). Nitrogênio foi utilizado como gás de dessolvatação e o argônio como gás de colisão.

As amostras foram injetadas nas mesmas matrizes aquosas das soluções dos experimentos. O método produziu resultados com uma linearidade de 0,999 para SDZ e SMZ

e 0,998 para STZ para as concentrações de 1 a 120 $\mu\text{g L}^{-1}$, com limite de quantificação (LOQ) de 1 $\mu\text{g L}^{-1}$.

4.13 Cinética de Degradação

A taxa de degradação fotolítica e fotocatalítica das substâncias orgânicas foi ajustada pela cinética de pseudo-primeira ordem (Equação 4.7) em que uma substância está presente a uma concentração baixa (AHMED et al, 2011):

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k t \quad (4.7)$$

Sendo,

k = constante cinética;

C = concentração do analito e;

t = tempo de reação.

4.14 Avaliação da Toxicidade Residual: Microtox®

Os testes de toxicidade aguda das amostras de sulfonamidas, submetidas ou não aos processos de degradação, foram realizados segundo a norma L5.227 (CETESB, 2001). Os ensaios de toxicidade foram realizados utilizando a bactéria marinha *Vibrio fischeri* como organismo-teste.

Para todas as amostras analisadas, foram feitos os ajustes dos valores de pH com ácido sulfúrico (H_2SO_4) e hidróxido de sódio (NaOH), de 6 até 6,4, pois nessa faixa de pH, a grande maioria das espécies de sulfonamidas presentes estão na forma neutra (91 a 80%) e a faixa ideal de pH para as bactérias é de 6,0 e 8,0.

Nos experimentos foi ajustada a salinidade ótima de 0,1% com NaCl , proporcionando uma melhor condição osmótica para o microrganismo. A toxicidade da solução inicial dos fármacos e das soluções submetidas a processos de degradação foram avaliados verificando a mudança na luminescência das bactérias após 15 e 30 minutos, utilizando o analisador 500

Microtox® (Diagnósticos Estratégicos Inc., EUA). Os resultados foram calculados seguindo o protocolo 81,9% Basic Test no modo *screening* do programa Microtox-Omni 4.2 da Modern Water Inc. (EUA) e expressos em porcentagem de inibição da luminescência da bactéria.

Para os experimentos em que havia cloro nas amostras foi utilizada uma solução com 1,8% tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) para sua remoção a fim de não haver interferentes na avaliação da toxicidade dessas amostras. Essa quantidade de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ é necessária para neutralizar 5 mg de cloro residual por litro de amostra (da SILVA et al., 2005).

Já para os experimentos com H_2O_2 foi utilizada a catalase C9322 da Sigma-Aldrich (EUA) para interrupção da reação, com a degradação do peróxido de hidrogênio nos gases hidrogênio e oxigênio. Além disso, o peróxido de hidrogênio é tóxico para a bactéria *Vibrio fischeri* a partir da concentração de 9 mmol L^{-1} de H_2O_2 (URBANO, 2017).

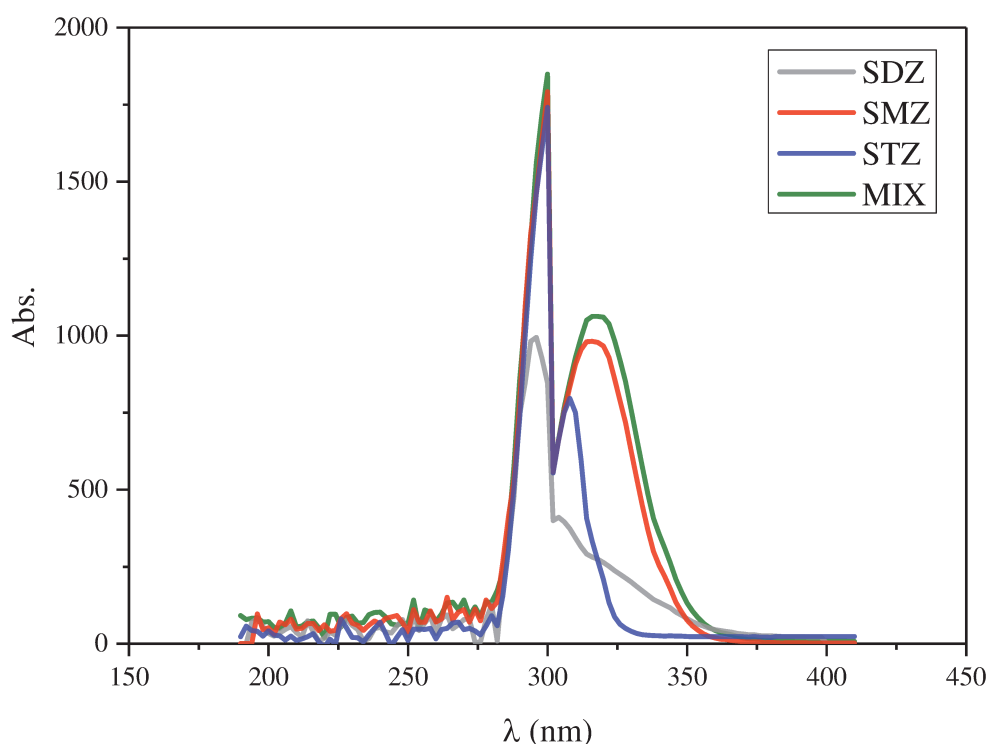
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Fotólise UVA e UVC

O fenômeno de fotólise ocorre quando uma substância absorve luz, iniciando sua degradação, devido às reações fotoquímicas que podem ocorrer. Ao estudar a fotocatalise, é importante analisar a influência da fotólise, uma vez que o processo de degradação fotocatalítica ocorre pela combinação do processo de fotólise com a ação do catalisador.

O espectro de absorção das sulfonamidas, apresentado na Figura 5.1, fornece informações sobre o comprimento de onda onde estas substâncias poderão ser fotolisadas. As sulfonamidas utilizadas nesse trabalho podem absorver luz de aproximadamente 275 a 350 nm, portanto, nessa faixa de comprimento de onda será atribuída igualmente ao processo de fotólise quanto à fotocatalise. Portanto, tanto o catalisador como as moléculas da substância competiriam pelos fótons que entram no reator (ABELLÁN et al., 2007).

Figura 5.1 - Espectro de absorção da solução contendo SDZ, SMZ, STZ e o mix contendo as três sulfonamidas.

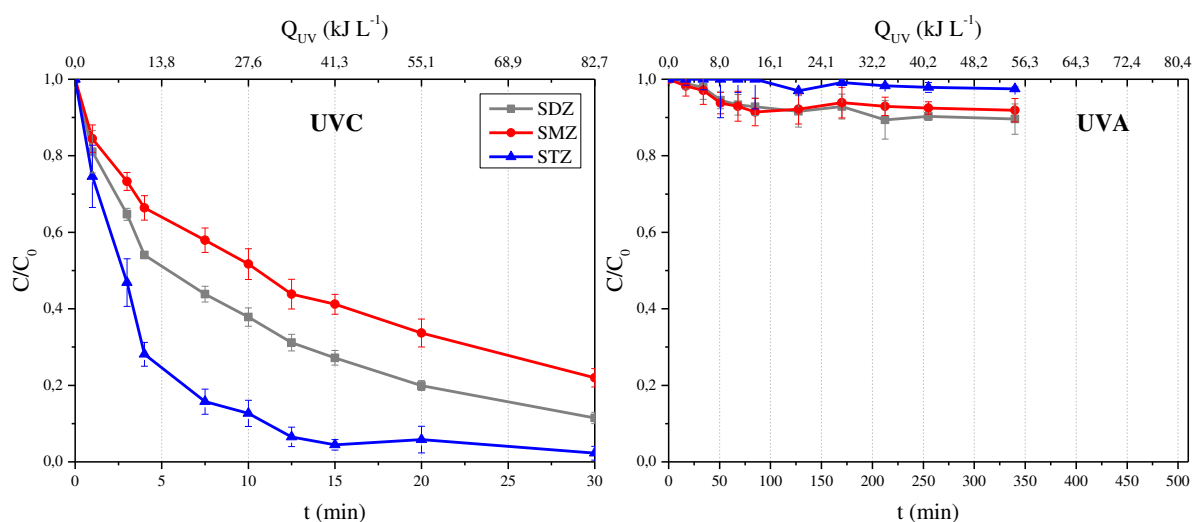


Pela actinometria de Parker foi medido um fluxo de fótons de $45,92 \text{ J s}^{-1}$ para a lâmpada germicida com radiação UVC ($\lambda = 254 \text{ nm}$) e $2,68 \text{ J s}^{-1}$ para a lâmpada de radiação UVA

($\lambda = 365 \text{ nm}$), de luz negra. Portanto, a lâmpada UVC utilizada possuía uma energia de radiação 17 vezes maior que a lâmpada UVA. Sendo assim, os ensaios com radiação UVC tiveram como duração um tempo de 30 minutos, enquanto que, para a lâmpada UVA, um tempo máximo de 340 minutos foi avaliado. Tais tempos de degradação corresponderam a um fluxo de fótons de $82,66 \text{ kJ L}^{-1}$ e $55,08 \text{ kJ L}^{-1}$ para a radiação UVC e UVA, respectivamente.

Os resultados obtidos nos ensaios de fotólise são mostrados na Figura 5.2. A eficiência na degradação das sulfonamidas no final da fotólise UVC foi de 88,5% para SDZ, 78,0% para SMZ e 97,7% para STZ. Já a radiação UVA foi responsável por uma eficiência de degradação de 9,8% para SDZ, 7,5% para SMZ e 2,2% por STZ. Então, é evidente que a fotólise UVC foi mais eficiente na degradação das sulfonamidas estudadas. Essa eficiência foi aproximadamente 10 vezes maior para a SDZ, 13 vezes maior para SMZ e 45 vezes maior para STZ com relação à radiação UVA.

Figura 5.2 – Degradação da SDZ, SMZ e STZ ($C_0 = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada fármaco) via fotólise com radiação UVC e UVA.



Além disso, é possível verificar que, utilizando a radiação UVC, STZ degrada mais rapidamente do que SDZ e SMZ. A cinética de reação calculada indica tal velocidade, o modelo de 1ª ordem ajustado aponta taxas de degradação de $0,088 \text{ min}^{-1}$ para SDZ, $0,054 \text{ min}^{-1}$

¹ para SMZ e 0,230 min⁻¹ para STZ com um coeficiente de determinação de 0,966 a 0,988 para tais ajustes.

Já na fotólise UVA, a degradação foi praticamente a mesma para as três sulfonamidas, não excedendo à 10%, o que impossibilita o ajuste da degradação à cinética de 1ª ordem.

Como a fotólise atua na quebra da molécula, a maior eficiência de degradação da STZ quando comparada com SDZ e SMZ pode ser devido a primeira molécula apresentar menor quantidade de nitrogênio e maior quantidade de ligações simples covalentes em sua estrutura. Isso confere em uma menor sua energia de ligação.

A maior eficiência da degradação de SDZ quando comparada com SMZ, nos ensaios com a lâmpada UVC pode ser correlacionada com a maior presença de grupos metil ligado ao anel heterocíclico das moléculas das sulfonamidas. Esses grupos promovem um “obstáculo” na reação de adição eletrofílica dos radicais hidroxila, acarretando em menores taxas de degradação. Isso foi também observado por Batista; Pires; Teixeira et al., (2014) na degradação da sulfametazina, sulfadiazina e sulfamerazina (SMR). A SDZ degradou mais rapidamente seguida da SMR e SMZ.

A ausência de degradação dos compostos nos ensaios onde foi utilizada a lâmpada UVA comparada à lâmpada UVC, apresentados na Figura 5.1.1, são esperados devido aos espectros de absorção das sulfonamidas. As sulfonamidas deste trabalho possuem picos de absorção de 296 nm para SDZ, 300 nm para SMZ e STZ, que correspondem a um comprimento de onda próximo da radiação predominantemente aplicado às radiações UVC praticamente monocromáticas, com comprimento de onda de 254 nm. A absorção das sulfonamidas no espectro da radiação da lâmpada UVA utilizada, predominantemente de 365 nm, é praticamente nula, o que explica uma menor degradação neste caso.

Tais resultados também foram observados por Abellán et. al., (2007) na degradação da sulfametoxazol e por Babic et. al., (2015) na degradação da sulfametazina. No primeiro trabalho citado, foi observado que, nos experimentos realizados para determinar o efeito da fotólise, a lâmpada foi utilizada com e sem um filtro que corta praticamente toda a radiação abaixo de 290 nm. Os experimentos realizados sem catalisador enfatizam a capacidade do sulfametoxazol de absorver os fótons que atingem o sistema. A sulfametoxazol foi degradada até 80% sem qualquer filtro, após 6 horas de irradiação. Ao trabalhar com o filtro, apenas 39% da sua degradação foi alcançada no mesmo tempo. Isto significa que os efeitos da fotólise podem ser reduzidos, embora a degradação seja ainda considerável. Isto deve ser

levado em consideração para as experiências fotocatalíticas subsequentes, porque uma parte da degradação da sulfametoxazol é devida à fotólise.

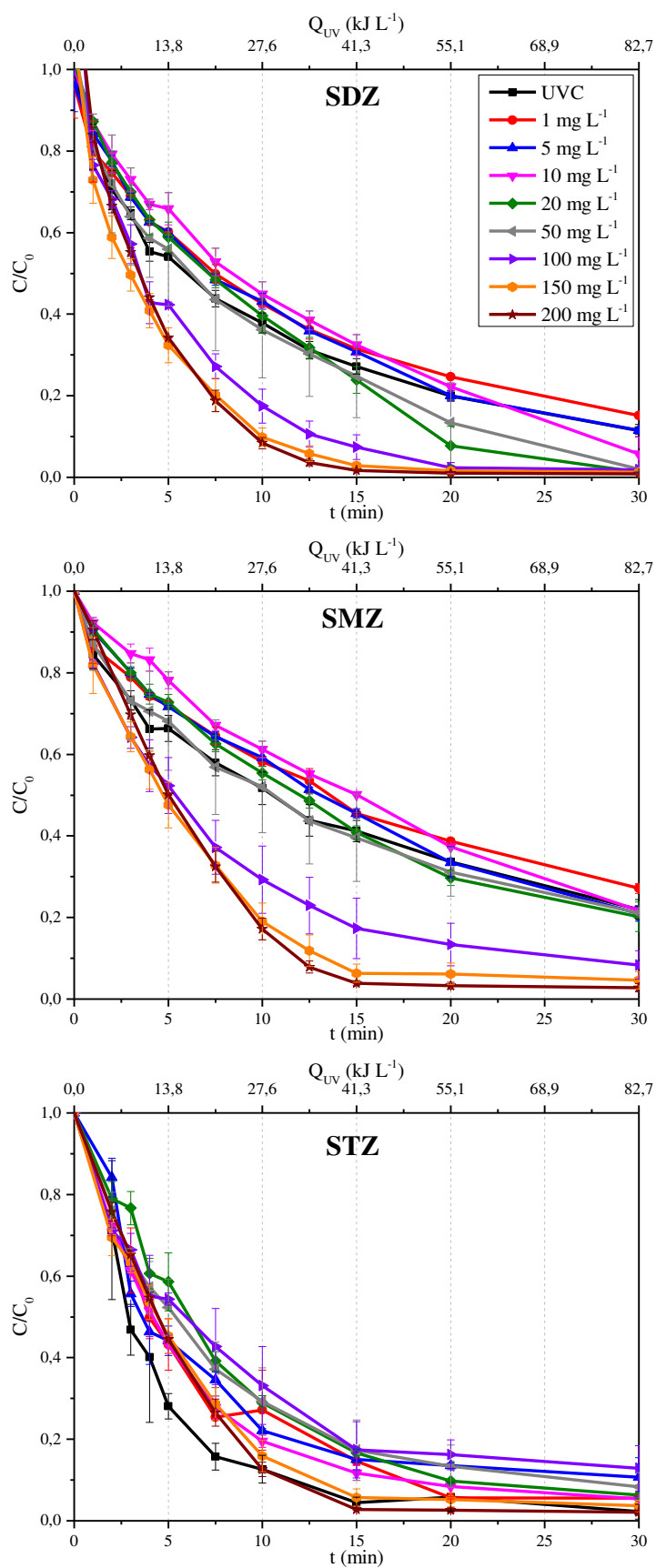
Já no segundo trabalho citado, de Babic et. al., (2015), observou-se uma degradação completa de SMZ na solução irradiada com UVC ao longo de um período de 60 minutos, enquanto não se observou degradação da SMZ na solução irradiada com luz UVA durante um período de 120 minutos.

Portanto, de acordo com os experimentos realizados nesse trabalho e reforçados com dados da literatura, a radiação UVC se mostra mais eficiente na degradação das sulfonamidas em comparação à radiação UVA.

5.2 Fotocatálise da SDZ, SMZ e STZ

Os ensaios de fotocatálise foram realizados em água ultrapura com ambas as lâmpadas (radiação UVA e UVC). A carga do catalisador variou de 1 a 200 mg L⁻¹ para os ensaios com radiação UVC, enquanto que para os experimentos com radiação UVA foram utilizados uma carga de 5 a 100 mg L⁻¹. A adsorção das três sulfonamidas na superfície do catalisador, em um período de 10 minutos, não excedeu 20% em qualquer das condições avaliadas. Na Figura 5.3 é apresentada a eficiência na degradação das sulfonamidas por fotocatálise com radiação UVC variando o teor de TiO₂ de 0 a 200 mg L⁻¹.

Figura 5.3 - Degradação da SDZ, SMZ e STZ ($C_0 = 100 \mu\text{g L}^{-1}$) com radiação UVC com cargas de TiO_2 variando de 0 a 200 mg L^{-1} .



Nos processos com radiação UVC, verificou-se que com o aumento da carga do catalisador de 0 (fotólise) para 50 mg L⁻¹ (fotocatálise), a eficiência da degradação SDZ e SMZ não aumentou. A degradação das sulfonamidas é devido ao processo de fotólise. O catalisador absorve energia da radiação com comprimento de onda de 250 a 400 nm (MALATO et al, 2009), porém foi observado um ganho da eficiência de degradação para cargas de catalisador mais elevadas.

Assim, para SDZ, atingiu-se uma degradação de 94% para a carga de 100 mg L⁻¹ e 99% para 150 e 200 mg L⁻¹, após 15 minutos de reação ($Q_{UV} = 41 \text{ kJ L}^{-1}$). Já para SMZ, observou-se que a eficiência na fotocatálise UVC foi maior para as concentrações de catalisador de 150 e 200 mg L⁻¹, atingindo 96% e 98% de degradação para tais condições.

Porém, para STZ observou-se uma degradação praticamente igual para todas as condições, levando-se em consideração o desvio padrão. A eficiência de degradação foi de 87%, 97% e 98% para uma carga de 100, 150 e 200 mg L⁻¹ de TiO₂, respectivamente. Todas estas eficiências de degradação foram observadas em um mesmo fluxo de fótons, de 83 kJ L⁻¹, após 30 minutos de reação.

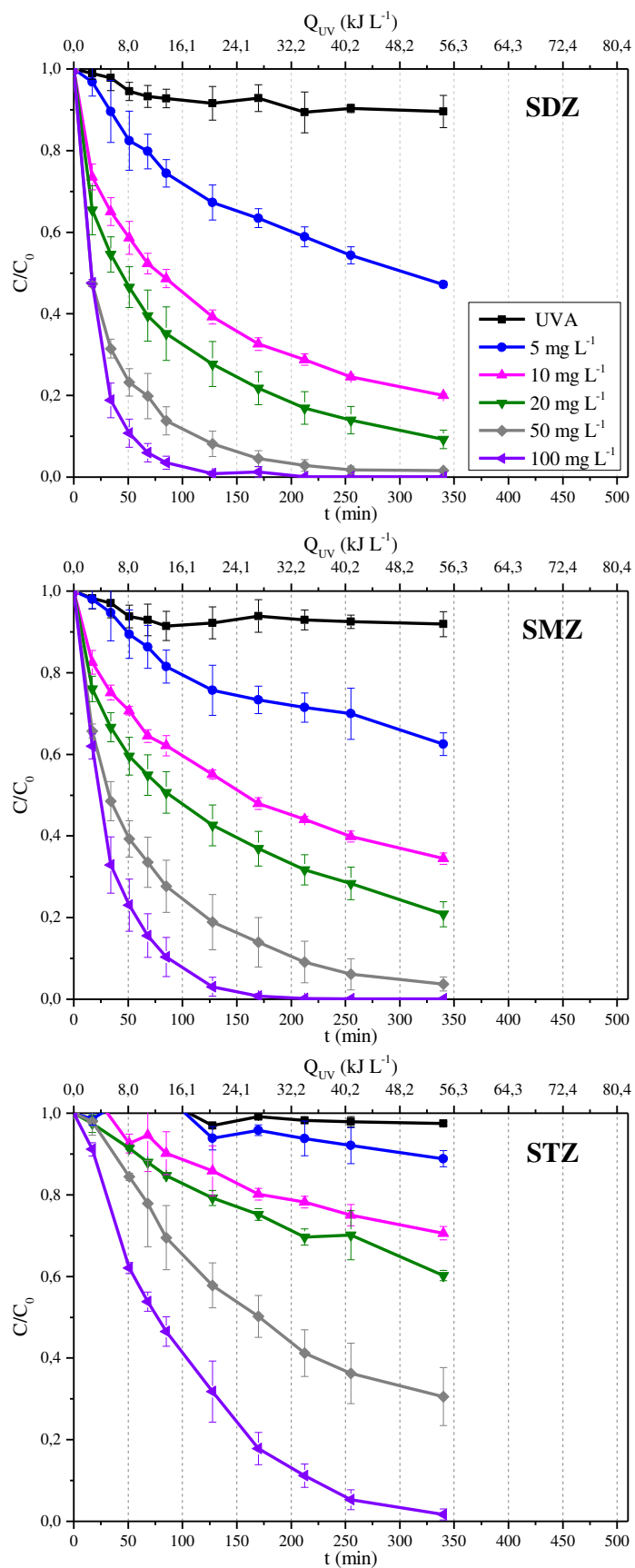
STZ degradou mais rapidamente que SDZ e SMZ; este comportamento foi verificado para fotocatálise utilizando de 0 a 20 mg L⁻¹ de TiO₂. Ao aumentar tal carga do catalisador, em 50 e 100 mg L⁻¹, SDZ degradou mais rapidamente do que a STZ e SMZ. Porém, utilizando uma carga do catalisador de 150 e 200 mg L⁻¹, SDZ continua degradando mais rápido, seguido de SMZ e STZ. As constantes cinéticas de degradação para cada sulfonamida no processo fotocatalítico com radiação UVC está apresentado na Tabela 5.1. O coeficiente de determinação das curvas variaram de 0,947 a 0,999 para o ajuste da cinética de pseudo primeira ordem.

Tabela 5.1 - Constantes cinética de degradação fotocatalítica UVC da SDZ, SMZ e STZ ($C_0 = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada) com cargas do catalisador variando de 1 a 200 mg L^{-1} .

C_{TiO_2} (mg L^{-1})	k (min^{-1})		
	SDZ	SMZ	STZ
1	0,070	0,045	0,159
5	0,077	0,053	0,156
10	0,075	0,051	0,126
20	0,092	0,053	0,128
50	0,133	0,077	0,104
100	0,219	0,136	0,106
150	0,239	0,160	0,172
200	0,262	0,176	0,190

Já nos processos fotocatalíticos com radiação UVA, apresentada na Figura 5.4, observou-se que fotocátalise foi mais eficiente na degradação em comparação com sua fotólise, mesmo quando utilizada uma carga de $5 \text{ mg L}^{-1} \text{ TiO}_2$. Além disso, foi observado um aumento na eficiência da degradação proporcional ao aumento da carga de catalisador, de 5 a 100 mg L^{-1} , chegando a uma eficiência de degradação de 99% para SDZ e SMZ em um fluxo de fótons de 34 kJ L^{-1} e 98% para STZ em um fluxo de fótons de 55 kJ L^{-1} .

Figura 5.4 - Degradação da SDZ, SMZ e STZ ($C_0 = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada) com radiação UVA com cargas de TiO_2 variando de 0 a 100 mg L^{-1} .



A degradação mais rápida de SDZ e SMZ com relação à STZ observada nos processos fotocatalíticos com radiação UVC a partir da carga de 100 mg L^{-1} e nos processos de fotólise e fotocatalíticos com radiação UVA pode ser explicada devido SDZ e SMZ serem moléculas mais hidrófilas do que a STZ, que está relacionado com a presença de grupos metila ($-\text{CH}_3$) ligados ao grupo heterocíclico. O aumento no número de substituintes $-\text{CH}_3$ no grupo heterocíclico e o correspondente aumento do bloqueio estérico de adição de radical poderia justificar taxas de degradação mais lentas com SMZ em comparação com SDZ. (BATISTA; PIRES; TEIXEIRA, 2014).

Além disso, se observa que a taxa inicial de degradação cresceu muito rapidamente e, em seguida, começou a diminuir nos tempos de reação mais longos utilizando ambas radiações. Isso pode ter acontecido porque, assim que as sulfonamidas começaram a serem degradadas, seus produtos de degradação podem competir com as próprias sulfonamidas pelos radicais hidroxila e a radiação. As taxas de degradação estão para cada sulfonamida durante o processo fotocatalítico com radiação UVA está apresentado na Tabela 5.2. O ajuste das curvas variaram de 0,927 a 0,999.

Tabela 5.2 - Constantes de velocidade de degradação fotocatalítica UVA da SDZ, SMZ e STZ ($C_0 = 100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de cada) com cargas do catalisador variando de 5 a 100 mg L^{-1} .

C_{TiO₂} (mg L⁻¹)	k (min⁻¹)		
	SDZ	SMZ	STZ
5	0,002	0,001	0,001
10	0,006	0,003	0,001
20	0,010	0,005	0,002
50	0,029	0,015	0,004
100	0,045	0,029	0,010

Observa-se também que quanto maior a quantidade de catalisador, melhor foi a degradação, porque a absorção de luz aumenta, dando origem a mais $\text{HO}^\bullet$. Tais comportamentos também foram observados por Abellán et al., (2007). Contudo, esses autores verificaram que a partir de uma carga de $0,5 \text{ g L}^{-1}$, não houve um aumento da eficiência de degradação. Após 6 horas de reação fotocatalítica, a degradação do sulfametoxazol alcançou

88% com uma carga de P25 de 1 g L^{-1} e quando essa carga foi dobrada, a eficiência atingiu somente 91%. Ou seja, houve um ganho de apenas 3%, provavelmente devido a uma maior competição pela luz incidente.

Essa diferença entre a fotocatalise UVC com relação à fotocatalise UVA foi observada por Babic et al., (2015). Sob radiação UVC, a presença de TiO_2 em filme não resultou em aceleração da degradação de SMZ em relação aos ensaios de fotólise. No entanto, para experimentos realizados sob radiação UVA, a película de TiO_2 teve um efeito importante e elevou a taxa de conversão de SMZ, mas a mineralização completa não foi atingida mesmo após 120 min. Uma vez que não se verificou qualquer degradação quando a solução de SMZ foi irradiada apenas com UVA, a degradação de SMZ observada a partir do processo UVA/ TiO_2 poderia ser apenas proveniente da sua fotocatalise.

Com relação à cinética de reação, Babic et al., 2015, encontraram constantes de velocidade de degradação de $0,111 \text{ min}^{-1}$ na degradação da SMZ por fotólise UVC. Já para os processos fotocatalíticos, os autores calcularam constantes de $0,011$ e $0,101 \text{ min}^{-1}$ para radiação UVA e UVC, respectivamente, concluindo que não houve contribuição nenhuma do catalisador para os processos com radiação UVC. Já nos processos com a lâmpada UVA, o emprego do catalisador no processo teve grande importância na degradação da sulfonamida estudada. Tal conclusão, também pode ser observada nesse trabalho.

5.3 Escolha da Melhor Condição de Degradação

A condição escolhida para os ensaios de investigação da melhoria do processo com adição de peróxido de hidrogênio, adição de aeração, variação da concentração dos compostos alvo e variação do valor do pH inicial da solução de trabalho foi utilizando radiação UVA e carga de 50 mg L^{-1} de TiO_2 , pois esta foi a condição que resultou na segunda maior degradação dos fármacos, ou seja, apresentou uma eficiência de degradação de 98, 96, 69% para SDZ, SMZ e STZ, respectivamente, em um fluxo de fótons de 55 kJ L^{-1} . A condição ótima apresentou uma eficiência de 99% para as respectivas sulfonamidas com uma carga de 100 mg L^{-1} de TiO_2 em um fluxo de fótons de 34 kJ L^{-1} para SDZ e SMZ e 98% de degradação para STZ, com 55 kJ L^{-1} de fluxo de fótons. Tal condição ótima desempenhou o papel de comparação com relação aos processos fotocatalíticos otimizados.

A radiação UVA foi escolhida para os ensaios com adição de outros oxidantes (peróxido de hidrogênio e oxigênio) e variando o pH e a concentração inicial dos fármacos pois, em sua maioria, essa fonte de radiação é a mais empregada em ensaios fotocatalíticos. Além disso, seu espectro eletromagnético pode ser correlacionado com o da banda de radiação solar. TiO_2 com forma alotrópica anatase tem uma energia de *band-gap* de 3,2 eV, enquanto o TiO_2 rutilo tem uma energia da *band-gap* de 3,0 eV. Quando a luz abaixo de um determinado comprimento de onda é incidente sobre estes cristais, os pares de elétrons-lacuna são gerados, lâmpadas com a maioria dos fótons irradiados entre 300 e 400 nm apresentam desempenho superior em relação a uma lâmpada de baixa pressão (254 nm). Assim, há a geração dos radicais superóxido e dos radicais hidroxila. Estes radicais atacam substratos orgânicos iniciando o processo de oxidação fotocatalítico. Ademais, deve ser mencionado que a utilização de luz solar acarreta em uma redução significativa nos custos do processo de tratamento de água e efluentes, que devem ser considerados em futuros experimentos e na concepção do reator em escala real (MALATO et al., 2009).

5.4 Influência da Adição de H_2O_2

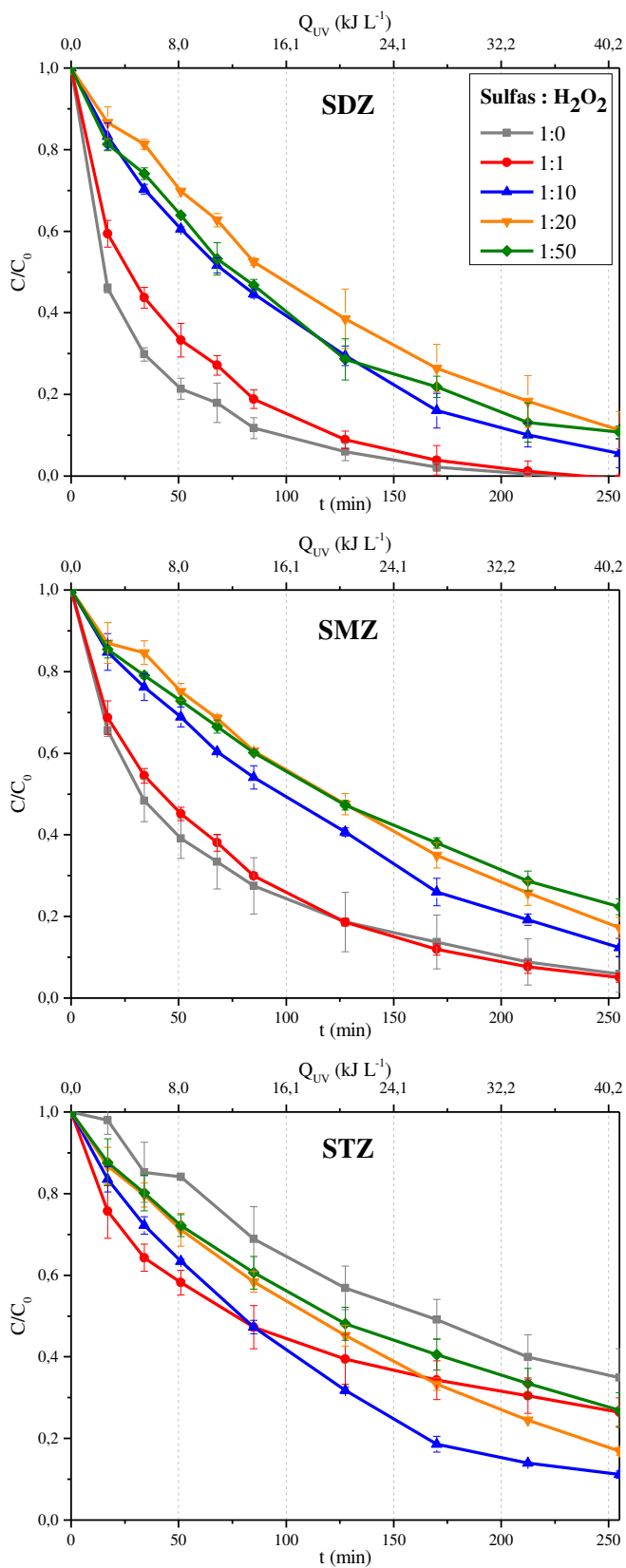
Os experimentos foram realizados adicionando-se peróxido de hidrogênio no meio reacional, a fim de verificar a influência desse oxidante no processo de degradação. Por isso, para tal foi escolhida a condição que proporcionou a segunda maior eficiência de degradação, ou seja, a fotocatalise com radiação UVA utilizando 50 mg de L^{-1} de TiO_2 durante um período de 255 minutos, o que corresponde a um fluxo de fótons de 41 kJ L^{-1} . A relação estequiométrica de H_2O_2 , bem como as concentrações molares (mmol L^{-1}) e mássicas (mg L^{-1}) destes são mostrados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Relação estequiométrica, concentrações molares (mmol L^{-1}) e mássicas (mg L^{-1}) de H_2O_2 utilizados nos ensaios fotocatalíticos com UVA e 50 mg L^{-1} de TiO_2 com adição de H_2O_2 .

Relação estequiométrica (sulfas:H_2O_2)	$\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (mmol L^{-1})	$\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (mg L^{-1})
1:1	0,04	1,36
1:10	0,43	13,6
1:20	0,86	27,2
1:50	2,15	68,0

Os experimentos realizados com peróxido de hidrogênio, exceto para STZ na condição 1:10, não apresentaram qualquer melhoria em relação à eficiência do processo. Isto é apresentado na Figura 5.5.

Figura 5.5 – Degradação da SDZ, SMZ e STZ ($C_0 = 50 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada) por UVA/TiO₂ utilizando 50 mg L^{-1} de TiO₂ e diferentes razões estequiométricas entre as sulfonamidas e H₂O₂ (1:0; 1:10; 1:20; 1:50).



Esse comportamento pode ser correlacionado com a banda de absorção da radiação por esse oxidante. O peróxido de hidrogênio contribui para a degradação quando utilizada uma lâmpada UVC, a qual emite em comprimento de onda de 254 nm, uma vez que esse oxidante absorve a radiação próxima de 220 nm, se dissociando em radicais hidroxila. Isso foi observado por Babic et al., 2015, na degradação da SMZ. A adição de H_2O_2 no sistema com radiação UVC resultou na degradação mais rápida em todas as condições investigadas. Além disso, a adição de H_2O_2 no sistema de fotocatalise com radiação UVA inibiu a degradação da SDZ e SMZ. A degradação na condição UVA/ TiO_2 / H_2O_2 foi mais lenta em comparação ao sistema sem peróxido de hidrogênio. Isto indica que, em tal sistema, a fotocatalise heterogênea pode ser inibida por H_2O_2 .

Alguns outros autores também observaram que a adição de H_2O_2 no processo UVA/ TiO_2 poderia inibir a degradação de compostos orgânicos. Eles verificaram que a adição H_2O_2 em baixas concentrações aumentaria a taxa de degradação, enquanto que em concentrações mais elevadas reduziria a taxa de degradação de compostos orgânicos (KANIOU et al., 2005). Neste trabalho, isso foi observado apenas para STZ na condição utilizando 10 mmol L^{-1} de H_2O_2 houve um ganho de 23,8% na eficiência de degradação.

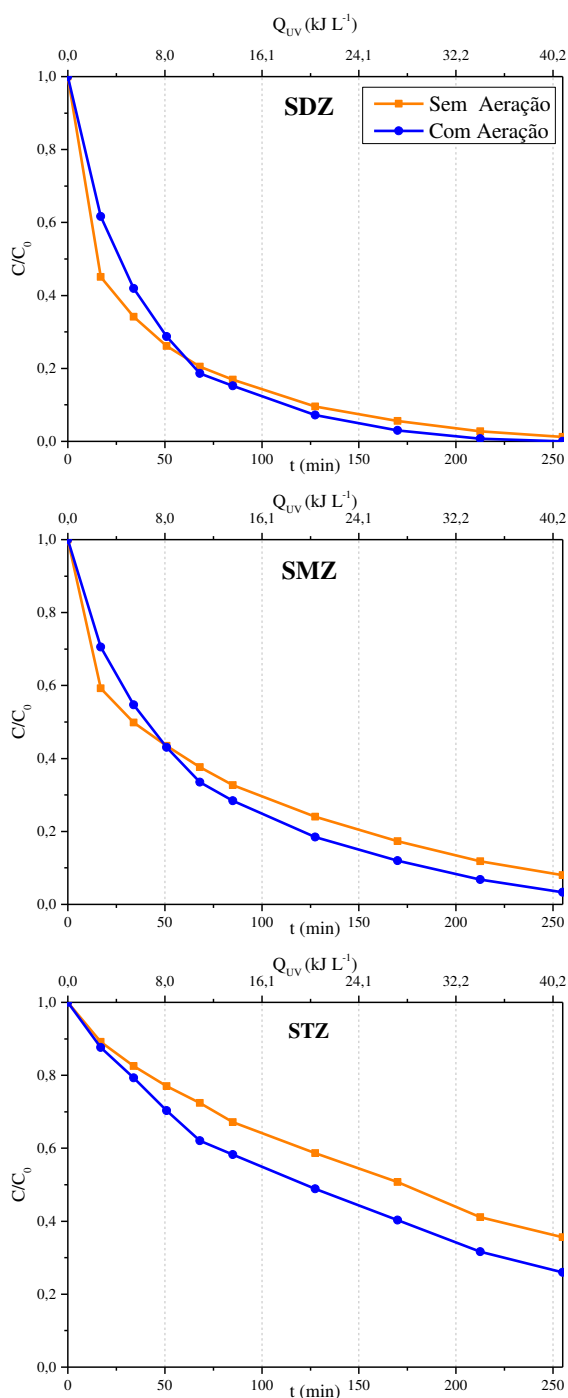
A inibição do processo fotocatalítico heterogêneo pode ser explicada pelo fato de que o H_2O_2 adsorvido na superfície do catalisador pode competir com os radicais hidroxila e elétron-lacunas fotogerados e assim, inibir a principal via de geração de $\text{HO}^\bullet$. Além disso, o H_2O_2 pode reagir com TiO_2 e formar complexos na superfície que bloqueiam os locais ativos do catalisador. Também, existe a possibilidade de competição entre os compostos orgânicos e o H_2O_2 para os sítios de adsorção sobre a superfície de TiO_2 (AMALRIC; GUILLARD; PICHAT, 1994).

5.5 Influência da Aeração

O oxigênio (O_2) é indispensável para o processo de fotocatalise heterogênea. O oxigênio dissolvido é altamente eletrofílico e reage com os elétrons gerados na superfície do catalisador, reduzindo a recombinação dos elétrons-lacuna, que é indesejável para o processo. Portanto, neste trabalho foi escolhida a condição de UVA fotocatalise que resultou na segunda maior eficiência de degradação novamente, utilizando assim, 50 mg L^{-1} de P25 para os ensaios com adição de aeração.

A bomba de aquário utilizada no sistema para aeração foi ligada anteriormente ao processo de adsorção, ou seja, 20 minutos antes do processo fotocatalítico. Essa bomba apresentou vazão de $15,63 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. O resultados são apresentados na Figura 5.6.

Figura 5.6 - Degradação da SDZ, SMZ e STZ ($C_0 = 50 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada) no sistema fotocatalítico com e sem adição de aeração utilizando 50 mg L^{-1} de TiO_2 e radiação UVA.



A aeração da solução também apresentou uma melhoria mais significativa para SMZ e STZ. A eficiência da degradação foi 99,9%, 96,7%, 74,0% para SDZ, SMZ e STZ no sistema combinado ao final do processo, após 255 minutos ($Q_{UV} = 41,2 \text{ kJ L}^{-1}$). Portanto, não houve melhoria na eficiência de degradação da SDZ. Para SMZ e STZ houve um aumento na eficiência de 5% e 10%, respectivamente em comparação com a apresentada na fotocatalise UVA com 50 mg L^{-1} sem aeração.

Com base na literatura especializada, esperava-se uma melhoria mais notável na eficiência do processo, visto que alguns autores utilizaram a aeração para otimizar fotocatalise e aumentar a taxa de degradação. Em ensaios de degradação de hidrocarbonetos, Cazoir et al., (2012) observou um tempo necessário de 8,5 horas na fotocatalise combinada com *air stripping* para a mineração desses compostos, enquanto que precisou-se de 17 horas para atingir o mesmo resultado sem a presença do sistema combinado.

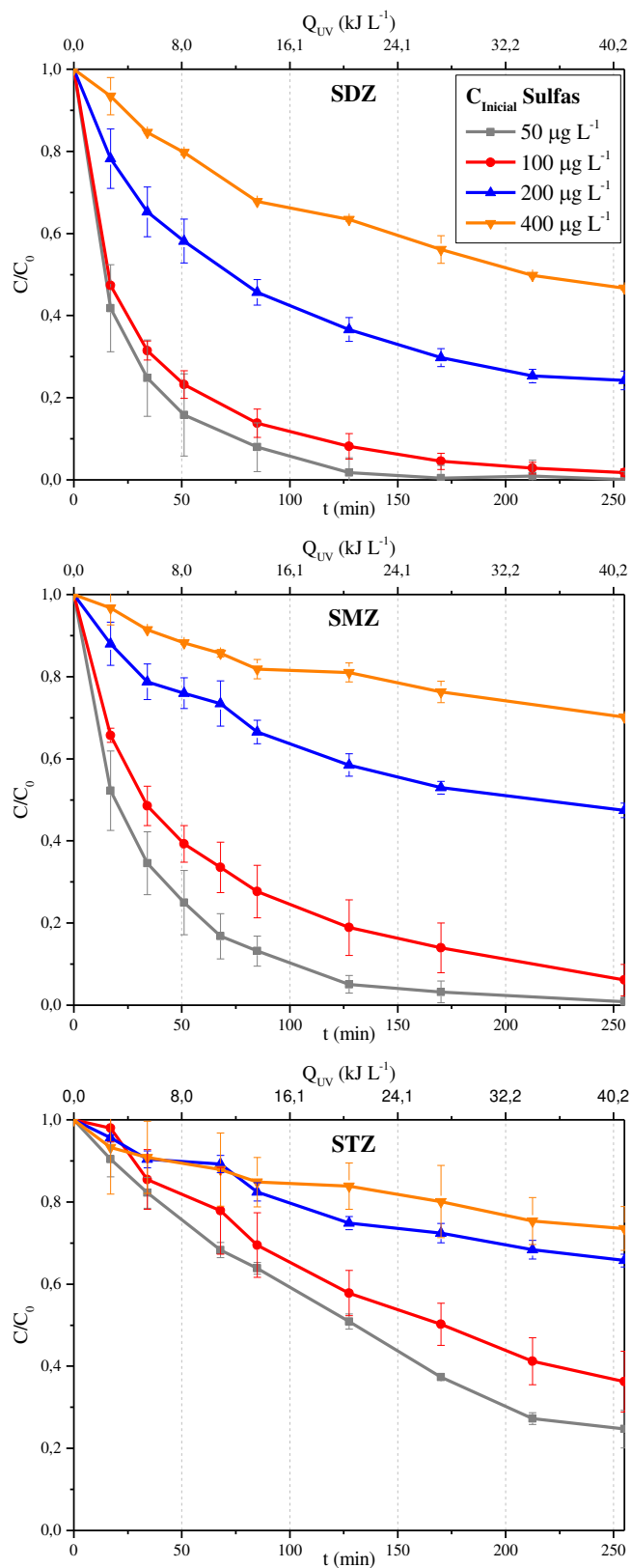
Observando-se os resultados obtidos no presente trabalho, pode-se concluir que a saturação da solução com oxigênio do ar não influenciou a eficiência do processo de degradação ao longo da reação, pois a quantidade de oxigênio presente no meio reacional pode ter sido suficiente para a reação, não necessitando de adição extra (o oxigênio dissolvido anteriormente ao acionamento da bomba de aquário foi de 6,64 a $7,72 \text{ mg L}^{-1}$ após 10 minutos, que foi o tempo em que houve saturação da solução de trabalho).

5.6 Influência da Variação da Concentração Inicial das Sulfonamidas

Para estes experimentos foi escolhida a condição da fotocatalise com UVA que resultou na segunda maior eficiência de degradação, utilizando assim, 50 mg L^{-1} do dióxido de titânio P25 para os ensaios com variação da concentração inicial das sulfonamidas. Essa concentração variou de 50 a $400 \mu\text{g L}^{-1}$.

Assim, observou-se que a eficiência da degradação foi inversamente proporcional à concentração do fármaco. Isto foi observado na degradação das três sulfonamidas estudadas, como mostrado na Figura 5.7.

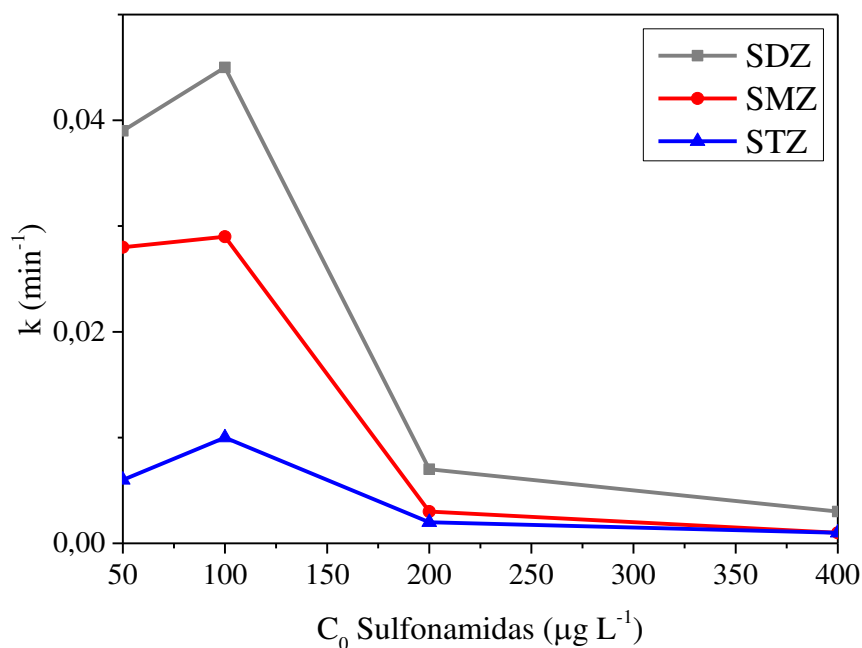
Figura 5.7 - Degradação com diferentes concentrações iniciais de SDZ, SMZ e STZ ($C_0 = 50, 100, 200$ e $400 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada) por fotocatalise com radiação UVA utilizando 50 mg L^{-1} de TiO_2 .



Novamente, a eficiência de degradação da SDZ e SMZ foi maior em comparação com a STZ. Para SDZ, a eficiência da degradação com $50 \mu\text{g de L}^{-1}$ de TiO_2 , foi 46% mais elevada do que o processo utilizando $400 \mu\text{g L}^{-1}$ do fármaco após 255 minutos ($Q_{\text{UV}} = 41,2 \text{ kJ L}^{-1}$). Para SMZ e STZ, esse percentual foi de 70% e 51% maior, respectivamente, no mesmo tempo de reação.

Na Figura 5.8 observa-se que quando há a variação da concentração inicial das sulfonamidas de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ a $100 \mu\text{g L}^{-1}$ não há um aumento da constante cinética da reação, ou seja, mesmo que evidenciado uma maior degradação dos compostos, sua velocidade de reação foi menor. Além disso, pode-se perceber que quando a concentração inicial de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ é dobrada há uma diminuição significativa do k , o que pode-se concluir que mesmo que se converta elevadas concentrações das sulfonamidas na solução, as reações fotocatalíticas ficam mais lentas conforme a concentração dos fármacos aumenta na solução. Da concentração de $200 \mu\text{g L}^{-1}$ para $400 \mu\text{g L}^{-1}$ observa-se que a constante cinética permaneceu quase a mesma.

Figura 5.8 - Cinética de reação para degradação fotocatalítica das sulfonamidas ($50, 100, 200$ e $400 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada composto) utilizando 50 mg L^{-1} de TiO_2 .



Este mesmo comportamento foi observado por Klauson et al, (2010) também na degradação de sulfametizol por fotocatalise sob radiação solar em várias concentrações

iniciais do fármaco (5 a 100 mg L⁻¹). Isto pode ser explicado pelo número fixo de sítios ativos na interface de TiO₂/H₂O. Assim, em baixas concentrações de sulfonamidas, um número de moléculas de água será adsorvida sobre as partículas de catalisador disponíveis produzir radicais hidroxila, e conduzirá a um maior processo oxidativo.

Por outro lado, em concentrações mais elevadas dos compostos obtém-se uma menor proporção de moléculas de água e sítios ativos livres e, conseqüentemente, a adsorção competitiva entre os agentes leva a uma diminuição na taxa de degradação (KLAUSON et al., 2010).

5.7 Influência da Variação do pH Inicial da Solução de Trabalho

Uma série de experimentos foram realizados, a fim de estudar a influência do pH sobre o processo. O valor do pH inicial foi ajustado com NaOH e H₂SO₄, enquanto que os valores dos outros parâmetros permaneceram os mesmos, ou seja, carga de 50 mg L⁻¹ do catalisador e concentração inicial de 100 µg L⁻¹ de cada sulfonamida.

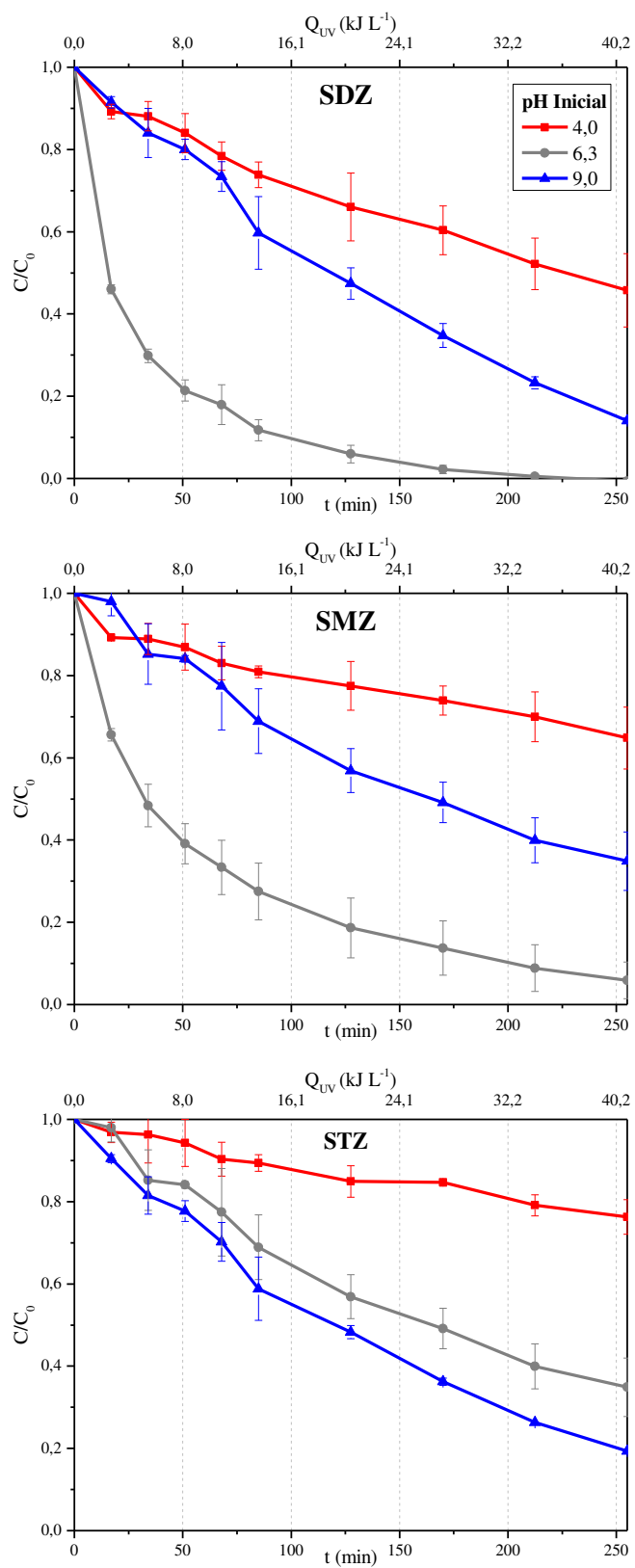
O pH da solução aquosa afeta significativamente as características do fotocatalisador TiO₂, incluindo a carga das partículas, o tamanho dos agregados que se formam, e as posições das bandas de condução e de valência. Portanto, a taxa de mineralização fotocatalítica é dependente do pH entre valores que vão de 4 a 10 (MALATO et al, 2009).

Muitas vezes, o valor do pH das águas residuais industriais pode variar muito, desde muito baixo até um valor muito elevado. Neste caso, o efeito do pH sobre a eficiência fotocatalítica de TiO₂ deve ser levado em conta, pois o processo poderia ser otimizado variando o valor do pH por métodos simples e econômicos como, por exemplo, a mistura de diferentes cargas de efluente. Neste trabalho, escolheu-se o pH 4 e 9, pois são valores de potencial hidrogeniônico encontrados em efluentes de muitas indústrias, ou seja, meios ácidos e básicos, além do próprio pH da solução como comparativo.

Observou-se uma taxa máxima de reação de degradação quando o valor do pH da solução foi de 5,6. Nesse valor de pH, a superfície do catalisador encontra-se na forma neutra; assim, as moléculas provavelmente atingem a superfície do catalisador mais facilmente e, a velocidade de degradação é máxima (ABELLÁN et al., 2007).

Variando o valor do pH inicial da solução de trabalho, foi verificada melhoria da eficiência de degradação somente da STZ em pH 9. Tal resultados são observados na Figura 5.8.

Figura 5.9 - Degradação das sulfonamidas ($C_0 = 50 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada) em diferentes valores iniciais de pH (pH = 4; 6,3 e 9) da solução de trabalho por fotocatalise UVA e 50 mg L^{-1} de TiO_2 .



Em pH 4, a eficiência de degradação ao final do processo fotocatalítico foi de 54, 35 e 24% para SDZ, SMZ e STZ, respectivamente. Esse resultado foi 45, 59 e 41% mais baixo do que o processo de fotocatalise utilizando o pH inicial solução de trabalho. Em pH 9, as eficiências de degradação atingidas ao final do processo foram maiores em comparação com as obtidas em pH 4. São elas: 86, 65% e 81% para SDZ, SMZ e STZ, respectivamente. Tais resultados são 13 e 29% menores para SDZ e SMZ. Já para STZ houve um ganho de 15% na eficiência de degradação.

Em pH 4, o processo de adsorção das sulfonamidas na superfície do catalisador é relativamente baixo. Considerando o processo de degradação, os cátions NH_4^+ e os ácidos HNO_2 e/ou HNO_3 são formados, os quais podem acarretar em uma diminuição gradual do pH. Isto porque, uma vez que há um aumento do pH, ocorre uma aglomeração de partículas de catalisador e sua carga torna-se positiva. Ânions SO_4^{2-} , presentes na degradação de sulfonamidas, também influenciam na adsorção das sulfonamidas. Eles podem “sequestrar” os radicais hidroxila, absorver radiação UV e competir com as sulfonamidas e seus subprodutos de degradação pelos prótons, diminuindo a eficiência de degradação. Ainda assim, em meio básico, a superfície do catalisador é carregada negativamente, e a adsorção de Na^+ pode competir com a adsorção de moléculas orgânicas. Além disso, em soluções básicas, há uma repulsão eletrostática entre os ânions hidroxila na superfície e carregados negativamente. Isto pode evitar a formação de radicais hidroxila e, conseqüentemente, reduzir a degradação no processo de fotocatalise (ABELLÁN et al., 2007).

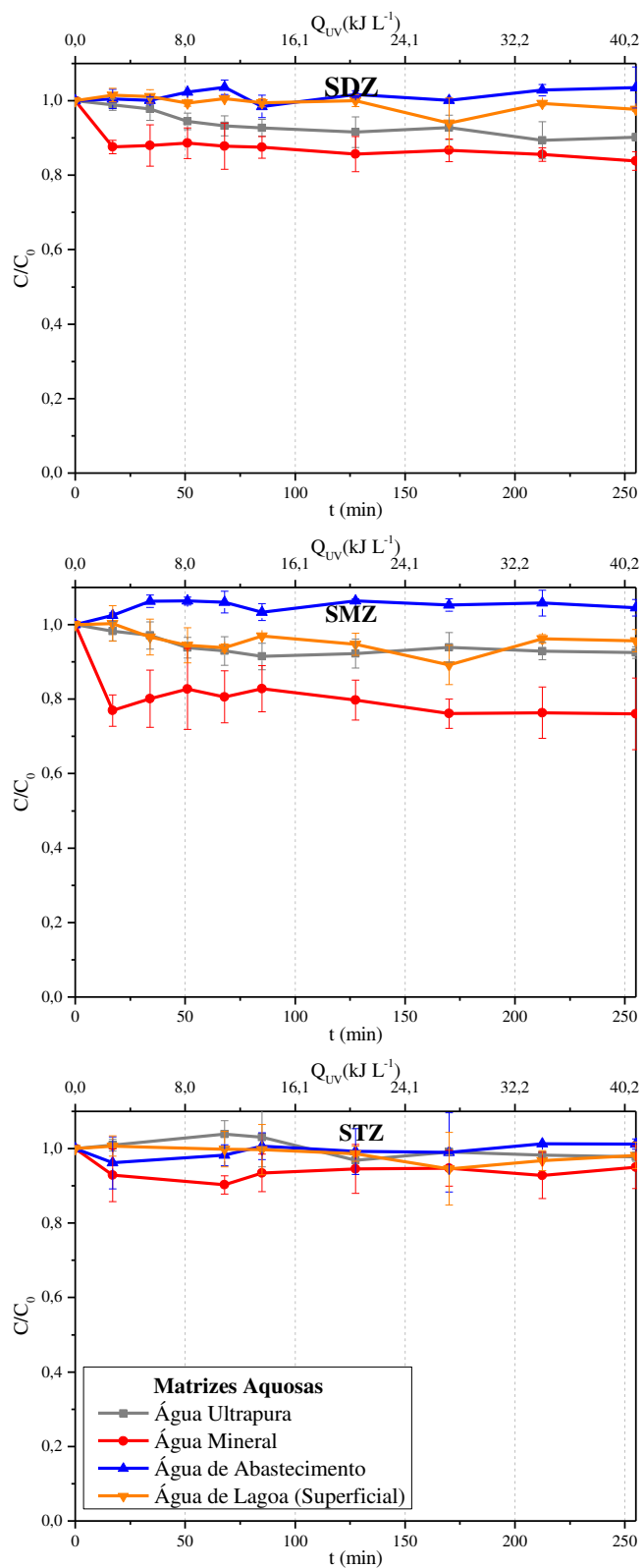
Sulfonamidas são compostos anfotéricos que têm dois valores de pKa, variando com o pH. O primeiro pKa, entre 1 e 3 está relacionado com a protonação do grupo amino ligado ao anel de benzeno e o segundo pKa, entre 5 e 8 está associado à protonação do grupo sulfonamida (DMITRIENKO et al., 2014). Os estados iônicos diferentes das substâncias tem um efeito notável sobre a sua reatividade, e os valores dos correspondentes pKa são importantes para a elucidação do seu comportamento fotoquímico de acordo com o pH. Os valores de pKa da SDZ são 1,6 e 6,5; SMZ são de 2,8 e 7,6; STZ são 2,4 e 7,1. Estas formas podem ser relacionadas com a resultante de cargas positivas de TiO_2 a um pH < 6 e negativas a um pH > 6, conforme mostrado nas Equações 3.17 e 3.18 na página 41.

5.8 Degradação Fotocatalítica das Sulfonamidas em Diferentes Matrizes Aquosas

Os processos de degradação das sulfonamidas também foram testados em diferentes matrizes, tais como água mineral, água de abastecimento desclorada e água superficial de lagoa. As condições utilizadas para tais experimentos foram a fotólise (UVA) e a fotocatalise heterogênea (UVA/TiO₂) com um carga do catalisador, em suspensão, de 50 e 100 mg L⁻¹. Tais condições foram escolhidas, pois foram as que apresentaram melhores taxas de degradação da SDZ, SMZ e STZ.

Com relação ao processo utilizando somente a aplicação da radiação UVA, não foi observado um nível notável de degradação das sulfonamidas nas diferentes matrizes aquosas. O máximo de degradação atingida foi de 16, 24 e 5% para SDZ, SMZ e STZ, respectivamente em água mineral após 255 minutos de fotoreação ($Q_{UV} = 41 \text{ kJ L}^{-1}$). Isto pode ser observado nos dados apresentados na Figura 5.9.

Figura 5.10 - Degradação da SDZ, SMZ e STZ ($C_0 = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada) sob radiação UVA em diferentes matrizes aquosas.

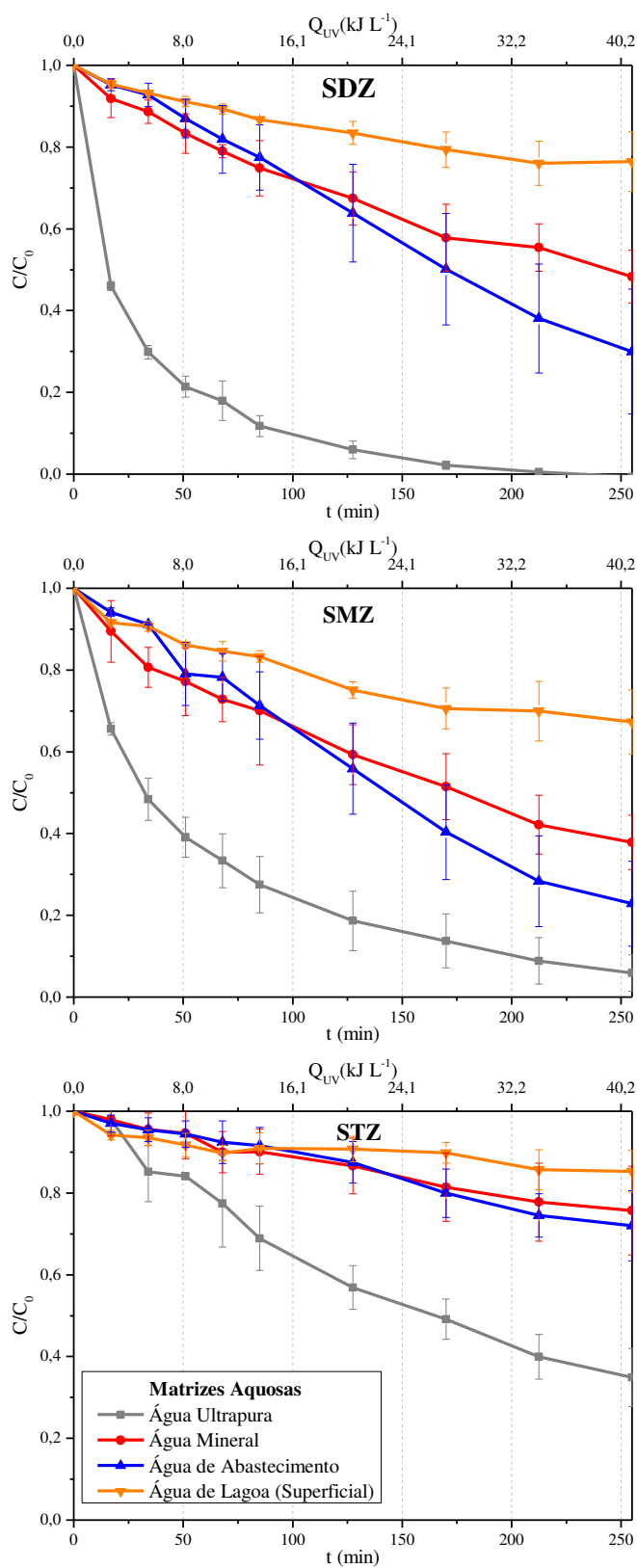


Sendo assim, não foi possível calcular a cinética de degradação nessas condições. Tais resultados também foram observados no mesmo processo com água ultrapura evidenciando a ineficiência do processo fotolítico em si na degradação desses fármacos.

A adsorção dessas sulfonamidas ao catalisador em diferentes matrizes foi praticamente a mesma que observada em água ultrapura. Ou seja, no período de 10 minutos anteriormente ao processo fotocatalítico se iniciar essa adsorção não ultrapassou à 10% em nenhuma condição experimentada, sendo observada uma maior adsorção quando a matriz foi água mineral, seguida da água de abastecimento desclorada e da água superficial de lagoa.

Para os processos fotocatalíticos com radiação UVA, usando-se 50 mg L⁻¹ de catalisador, foi observada uma degradação maior na água de abastecimento desclorada, seguido da água mineral e água de lagoa para SDZ e SMZ. Para STZ, eficiência de degradação foi a mesma para a água de abastecimento desclorada e a água mineral, considerando o desvio padrão. Esses resultados são observados na Figura 5.10.

Figura 5.11 – Resultados da degradação da SDZ, SMZ e STZ ($C_0 = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada) sob processo fotocatalítico UVA utilizando 50 mg L^{-1} de TiO_2 em diferentes matrizes aquosas.



Os valores dos resultados não foram os mesmos obtidos quando usadas diferentes matrizes aquosas. A eficiência do processo foi menor quando utilizadas água de abastecimento desclorada, água mineral e água de lagoa, quando comparada com a água ultrapura. Essa perda de eficiência para SDZ, SMZ e STZ foi de 30, 17 e 37% para água de abastecimento desclorada chegando à 76, 61 e 50% em água superficial de lagoa após 255 minutos de reação fotocatalítica ($Q_{UV} = 41 \text{ kJ L}^{-1}$).

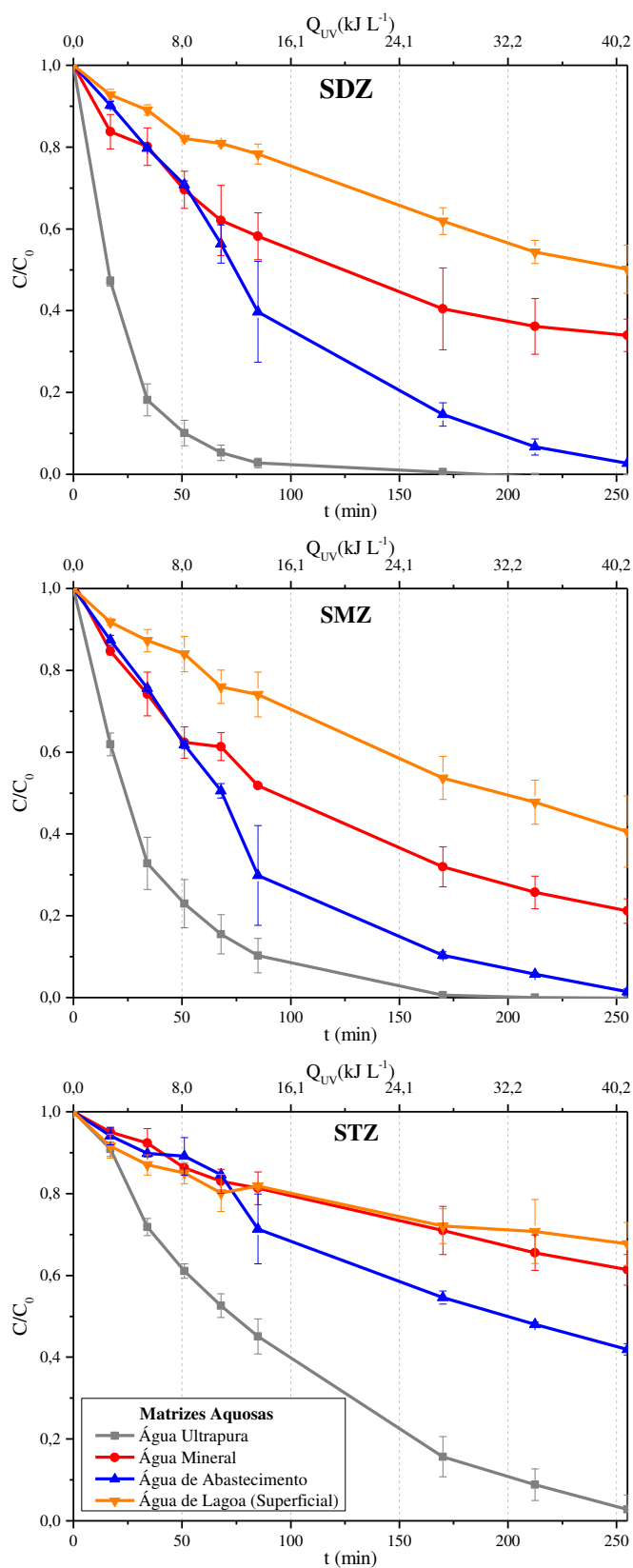
A constante cinética de degradação aponta que SMZ degrada mais rapidamente, seguida da SDZ e STZ. Os valores das constantes de velocidade das reações, k (min^{-1}), estão apresentados na Tabela 5.4, sendo que R^2 desses ajustes variaram de 0,946 a 0,991. O k da degradação da STZ em água superficial de lagoa não foi calculado, pois a magnitude de degradação foi muito baixa nessa condição, atingindo 14,7%.

Tabela 5.4 – Constantes cinéticas da degradação, k (min^{-1}) das sulfonamidas ($C_0 = 50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de cada) em diferentes matrizes aquosas utilizando radiação UVA e 50 mg L^{-1} de TiO_2 .

Sulfas	Água Ultrapura	Água Mineral	Água de Abastecimento	Água Superficial de Lagoa
SDZ	0,029	0,003	0,004	0,001
SMZ	0,015	0,004	0,005	0,002
STZ	0,004	0,001	0,001	-

Quando dobrada a carga do catalisador (100 mg L^{-1}) o mesmo comportamento foi observado, ou seja, a degradação foi mais rápida em água de abastecimento desclorada, seguido pela água mineral e água superficial de lagoa para SDZ e SMZ. Já para STZ, a degradação foi também mais rápida para água de abastecimento desclorada, porém houve praticamente a mesma degradação para água mineral e água superficial de lagoa. Tais resultados podem ser observados na Figura 5.11.

Figura 5.12 – Resultados da degradação da SDZ, SMZ e STZ ($C_0 = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada) sob processo fotocatalítico UVA utilizando 100 mg L^{-1} de TiO_2 em diferentes matrizes aquosas.



Foi observado um ganho na velocidade de degradação dos compostos alvos. Quando dobrada a quantidade de catalisador utilizada (100 mg L^{-1}), foram necessários somente metade do tempo de reação ($t = 127,5$ minutos) e, portanto, metade da energia ($Q_{UV} = 20,5 \text{ kJ L}^{-1}$) para atingir o mesmo nível de degradação para todas as sulfonamidas em diferentes matrizes aquosas. Apesar desse ganho, houve perda na eficiência de degradação da SDZ, SMZ e STZ de 2,6, 1,3 e 39,1% quando a matriz foi a água de abastecimento desclorada e 50, 40 e 65% para água superficial de lagoa em comparação com os resultados obtidos em água ultrapura após o tempo total de reação de 255 minutos ($Q_{UV} = 41 \text{ kJ L}^{-1}$).

Já os valores da constante cinética de degradação, k , apontam novamente que a SMZ degrada mais rapidamente, seguida da SDZ e STZ. Os k (min^{-1}) estão apresentados na Tabela 5.5, sendo que R^2 desses ajustes variaram de 0,894 a 0,995.

Tabela 5.5 – Constantes cinéticas k (min^{-1}) da degradação das sulfonamidas ($C_0 = 100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de cada) em diferentes matrizes aquosas.

Sulfas	Água Ultrapura	Água Mineral	Água de Abastecimento	Água de Lagoa
SDZ	0,045	0,005	0,010	0,003
SMZ	0,029	0,007	0,012	0,004
STZ	0,010	0,002	0,003	0,001

A perda da eficiência de degradação das sulfonamidas que foi evidenciada nas matrizes de abastecimento desclorada, água mineral e água de lagoa, em todas as condições, pode ser explicada devido aos compostos presentes nessas matrizes que não são encontrados em água ultrapura, tais como sais minerais, metais, carbonatos, etc.

Tobukura et al., (2016) realizaram um estudo com o objetivo comparar diferentes processos oxidativos avançados na degradação de carbamazepina e diclofenaco em diferentes matrizes aquosas. Os autores observam que na fotocatalise heterogênea com TiO_2 a competição entre os fármacos e as substâncias presentes para adsorção na superfície do catalisador foi um fator inibitório menos significativo do que os efeitos “sequestrantes” desses compostos. Essa competição também foi observada no trabalho de Choi et al., (2014). Os autores mostraram

que o desempenho de processos TiO_2/UVA e TiO_2/UVC diminuiu mais significativamente com o aumento da concentração de carbono orgânico dissolvido.

Carbajo et al., (2016) concluíram que a presença de íons inorgânicos em altas concentrações em águas naturais constitui um fator limitante para a atividade fotocatalítica solar. No entanto, foi observado que a aplicação desse processo foi um sucesso na fotodegradação de uma mistura de fármacos (carbamazepina, ibuprofeno, sulfametoxazol, ofloxacina, flumequina) em matriz de água natural usando TiO_2 como catalisador em tempos de irradiação de aproximadamente 35 min. Isto foi observado também por Pišťková et al., (2015) na degradação de β -bloqueadores (acebutolol, atenolol, metoprolol, nadolol and propranolol), no entanto, pois foi necessário um tempo de iluminação mais longo para remoção dos compostos presentes em uma matriz aquosa de um riacho localizado em Vrtojba (Nova Gorica, Eslovênia).

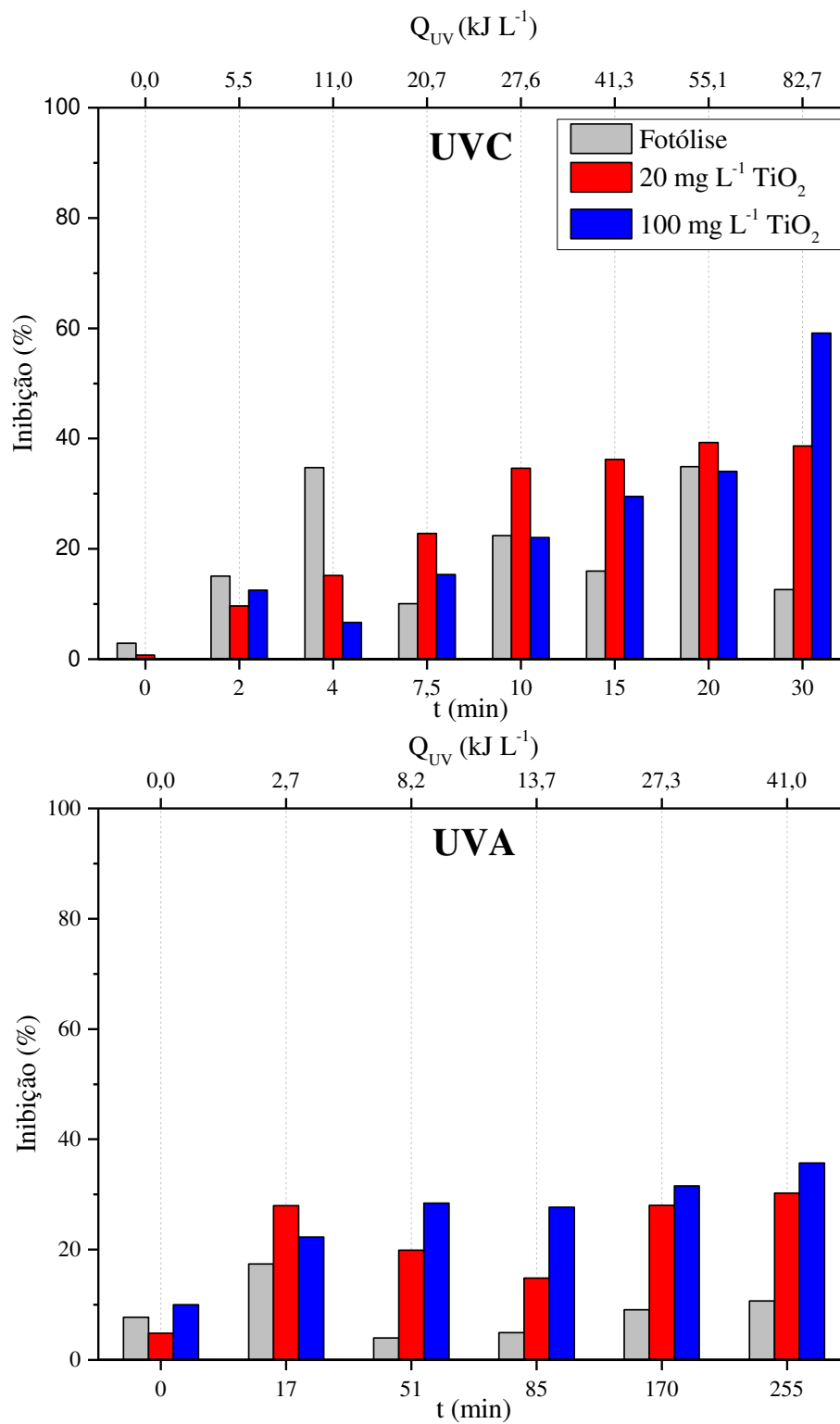
5.9 Ensaios de Toxicidade com *Vibrio fischeri*

Testes biológicos com a bactéria bioluminescente *Vibrio fischeri* foram realizados para as amostras submetidas aos processos de fotólise e fotocátalise e comparadas com a toxicidade das amostras não tratadas ($t = 0$ min). O perfil de toxicidade obtido, ao longo do tempo de degradação, quando as amostras ficaram em contato com a bactéria por 15 ou 30 minutos foi similar. Dessa forma, nesse trabalho estão apresentados apenas os resultados obtidos em 15 minutos.

Durante a adsorção, 10 minutos antes do processo de fotocátalise iniciar, ou seja, quando a solução inicial contendo $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada sulfonamida permaneceu em contato com o catalisador em suspensão, houve inibição de até 20% na luminescência da mesma em todas as condições avaliadas.

Quanto aos resultados obtidos com o processo de fotólise UVC não houve aumento da toxicidade ao longo desse processo e o mesmo comportamento pode ser observado durante a fotólise UVA. Porém, em todos os ensaios com processo de fotocátalise heterogênea com radiação UVC foram observados aumentos da toxicidade durante todo o tempo de reação. Já quando utilizada a radiação UVA o mesmo não foi observado, conforme apresentado na Figura 5.12.

Figura 5.13 – Resultados de toxicidade das soluções com a bactéria marinha *Vibrio fischeri* ao longo do processo de degradação da SDZ, SMZ e STZ ($C_0 = 100 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada) por fotólise e fotocatalise UVC e UVA.



Sulfonamidas são praticamente não tóxicas para a maioria dos microrganismos testados (GARCÍA-GALÁN et al., 2009). Para a *Vibrio fischeri*, os valores da concentração efetiva responsável por elucidar efeito em 50% dos organismos testados (CE_{50}), determinados por meio do teste Microtox®, variou em uma faixa de 16,9 a 118,7 mg L⁻¹ para SMX e foi maior que 1000 mg L⁻¹ para STZ (KIM et al., 2007).

Na fotólise, observou-se uma oscilação da inibição da luminescência quando utilizadas ambas as radiações, porém houve um aumento da inibição da luminescência maior no processo com UVC em comparação com o processo UVA. Pode-se constatar tal comportamento a maior degradação das sulfonamidas no primeiro caso. No processo UVC houve uma degradação de 88,5% para SDZ, 78,0% para SMZ, 98,2% para STZ após 30 minutos ($Q_{UV} = 82,7 \text{ kJ L}^{-1}$). Já o processo fotolítico com radiação UVA foi realizado em um período total de 340 min ($Q_{UV} = 82,7 \text{ kJ L}^{-1}$), resultando em uma eficiência de degradação de 10,4% para SDZ, 7,1% para SMZ e 2,5% por STZ. Assim, a degradação das sulfonamidas gerou produtos com maior toxicidade em relação às sulfonamidas não degradadas nos processos fotolítico envolvendo radiação UVC.

Verificou-se também uma maior toxicidade durante a fotocatalise com radiação UVC do que com radiação UVA. Isto evidencia uma maior produção de compostos com potencial de toxicidade ao longo da reação quando utilizada a radiação UVC no processo fotocatalítico. Nos processos fotocatalíticos UVC com carga de 20 mg L⁻¹ de TiO₂ houve um aumento da toxicidade, com relação a solução inicial de sulfonamidas ($t = 0$) de 40% em 10 minutos e que se manteve até o final do processo. Quando utilizada uma carga de 100 mg L⁻¹ de TiO₂ houve um aumento gradativo da inibição da luminescência até atingir 60% ao final do processo, após 30 minutos ($Q_{UV} = 82,7 \text{ kJ L}^{-1}$). Ressalta-se que na segunda condição citada, houve 99% de eficiência na degradação das sulfonamidas.

Já para o processo fotocatalítico UVA, utilizando as mesmas cargas de TiO₂ citadas acima (20 e 100 mg L⁻¹), foi observado um aumento de 20% na toxicidade ao final do processo em ambas condições, após 255 minutos ($Q_{UV} = 42 \text{ kJ L}^{-1}$) com relação às soluções de sulfonamidas não degradadas ($t = 0$). Esse aumento de 20% não é considerado significativo em testes de toxicidade com *Vibrio fischeri*. Lembrando que na condição utilizando 100 mg L⁻¹ de catalisador, a eficiência de degradação atingida foi de 99% para SDZ, SMZ e STZ.

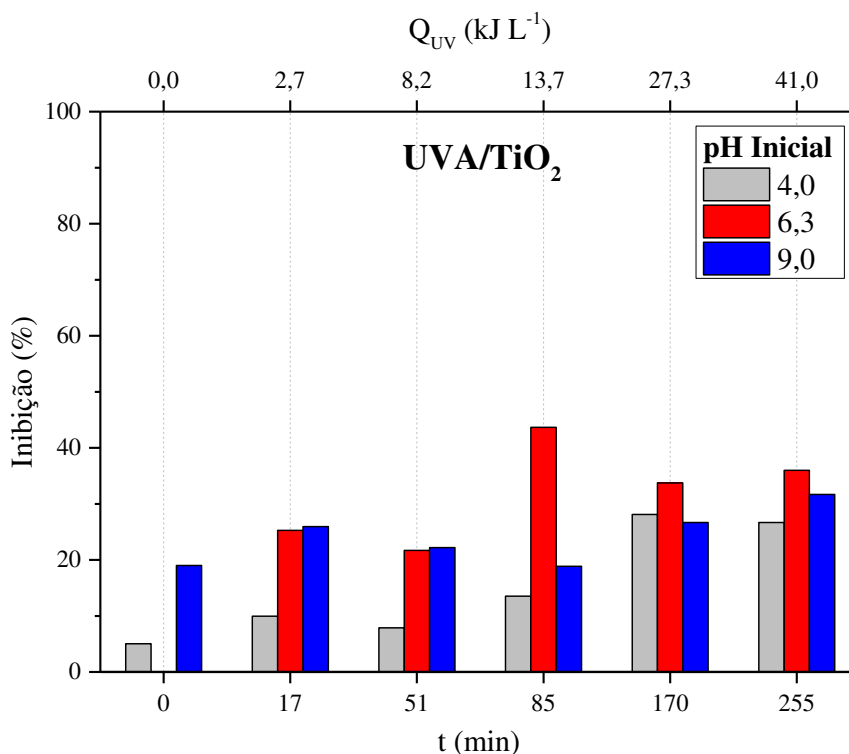
Outro dado interessante é que no processo de fotólise UVC, mesmo com uma eficiência de degradação próxima a obtida no processo fotocatalítico UVC, apresentou uma

toxicidade menor que no segundo processo. Isso pode ser atribuído à fotólise (UVC) ser um processo físico-químico, onde ocorre a quebra de ligações químicas das moléculas das sulfonamidas. Provavelmente, esse rompimento das ligações atômicas da molécula não origina produtos de degradação tóxicos, diferentemente do processo de fotocatalise UVC, onde o agente oxidante, no caso o radical hidroxila, é empregado. Esse comportamento foi observado também na degradação de SMX pelo processo de eletrólise-Fenton (DIRANY et al., 2011), e outros processos oxidativos avançados, tais como na ozonização em meio básico (pH 11) (URBANO et al., 2016) e foto-Fenton (GONZÁLEZ et al., 2007).

Além disso, testes de toxicidade utilizando a bactéria marinha *Vibrio fischeri* em amostras de sulfonamidas submetidas a outros processos oxidativos avançados já foram relatados. Um exemplo, é a sulfametoxazol (SMX) submetida ao processo de elétron-Fenton. Os autores observaram que a toxicidade das soluções aquosas SMX variou consideravelmente com o tempo de eletrólise e a intensidade de corrente aplicada. Este fenômeno poderia ser explicado pela formação e desaparecimento de vários produtos de degradação, incluindo intermediários cíclicos e/ou aromáticos, e ácidos carboxílicos ácidos de cadeia curta, com uma toxicidade diferente do antimicrobiano não degradado (DIRANY et al., 2011).

Na Figura 5.13 são apresentados os resultados de toxicidade com 50 mg L⁻¹ de TiO₂ em processo fotocatalítico quando irradiado com UVA (segunda melhor condição de degradação), e valor inicial do pH da amostra de 4,0 a 9,0.

Figura 5.14 – Resultados de toxicidade das soluções com a bactéria marinha *Vibrio fischeri* ao longo da reação UVA/TiO₂ com 50 mg L⁻¹ de TiO₂, C₀ Sulfas = 100 µg L⁻¹ e variação do pH inicial da solução.



Na fotocatalise com ajuste inicial da solução para pH 4 observou-se o aumento de 10% na toxicidade na degradação quando um fluxo de fótons de 41 kJ L⁻¹ foi utilizado (t = 170 minutos). Porém, em 255 minutos (Q_{UV} = 41 kJ L⁻¹), a toxicidade diminui para 15% com uma eficiência de degradação de 47,8; 36,6 e 71,6% para SMZ, STZ e SDZ, respectivamente, evidenciando que não houve aumento significativo da toxicidade em tal condição.

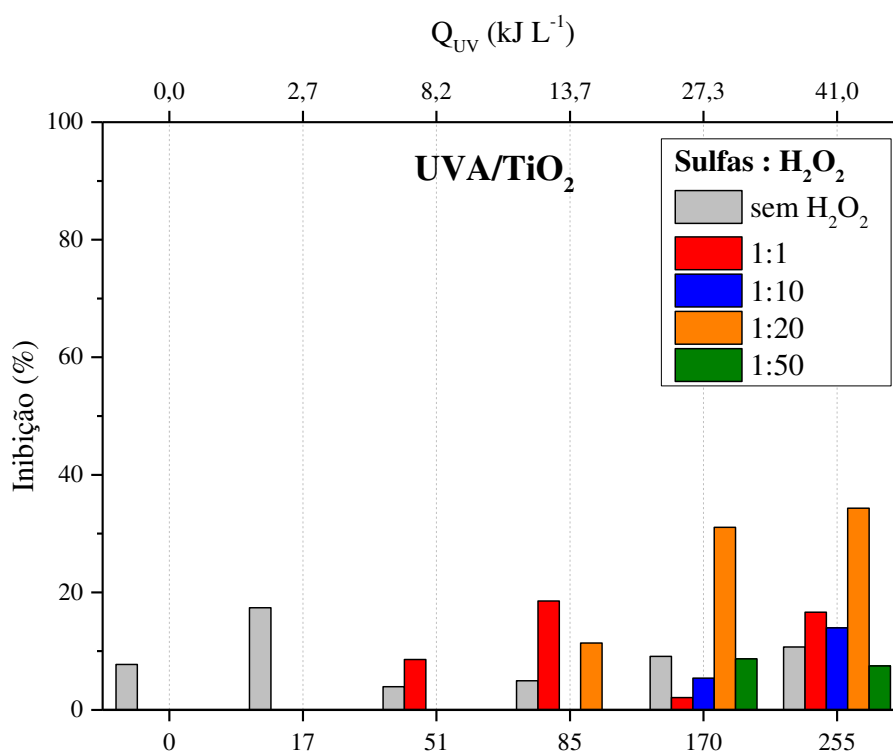
Em pH 9, foi verificado um efeito de inibição da luminescência de 5% no final do processo fotocatalítico; nessas mesmas condições, uma eficiência de degradação de 50% para SMZ, 43,80% para STZ e 48,10% para SDZ foi observada. Portanto, uma maior toxicidade foi notada nesse processo. Essa toxicidade pode ser correlacionada com a maior degradação das sulfonamidas em pH inicial da solução igual a 9 em relação ao pH 4.

Fazendo uma comparação desses resultados com os encontrados no processo fotocatalítico, onde não houve ajuste do pH inicial da amostra, pode-se notar que não houve

aumento da toxicidade quando feito tais ajustes, ou seja, o pH inicial da amostra não mostra influência na toxicidade ao longo do processo fotocatalítico.

Nos ensaios com o processo UVA/TiO₂/H₂O₂ foi utilizada a catalase para garantir a ausência do peróxido de hidrogênio residual nas amostras e, portanto, assegurar que os resultados apresentados não sofressem influência H₂O₂, que é tóxico para a *Vibrio fischeri*. Os resultados desses ensaios com as sulfonamidas e H₂O₂ na proporção estequiométrica 1:1, 1:10, 1:20 e 1:50 são apresentados na Figura 5.15.

Figura 5.15 – Resultados de toxicidade com a bactéria marinha *Vibrio fischeri* nas condições UVA/TiO₂ e UVA/TiO₂/H₂O₂ com 50 mg L⁻¹ de TiO₂ e C₀ Sulfas = 100 µg L⁻¹ em diferentes razões estequiométricas entre as sulfonamidas e o H₂O₂.

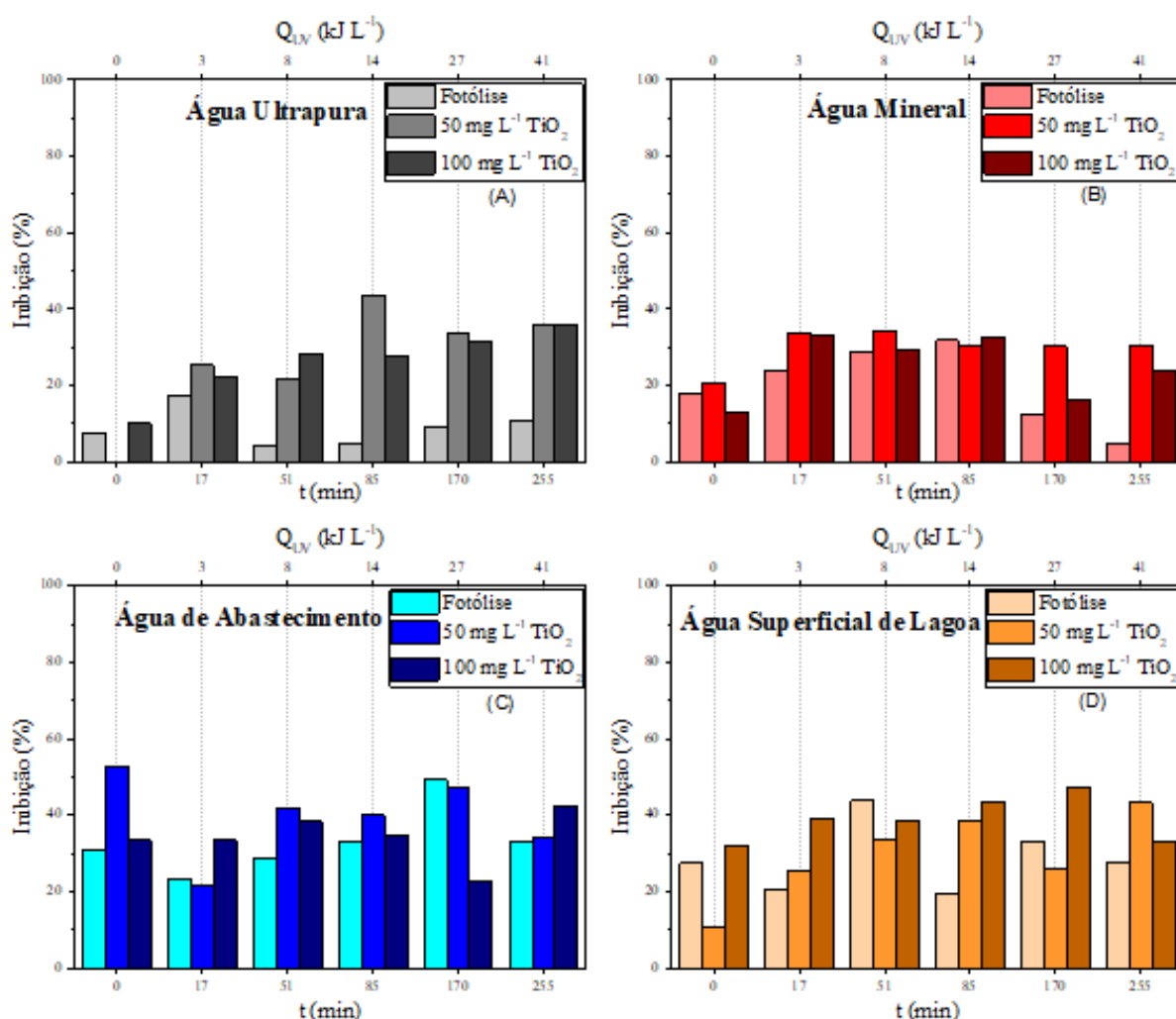


Pode-se observar que não houve um efeito na luminescência da bactéria marinha para as condições estequiométricas de 1:1, 1:10 e 1:50. Porém para a condição de 1:20 foi observado um aumento da toxicidade a partir do tempo de 85 minutos de degradação.

Também não foi observado um aumento da toxicidade das soluções contendo as três sulfonamidas ao longo do processo fotocatalítico com radiação UVA em diferentes matrizes aquosas.

Os resultados obtidos em água ultrapura, água mineral, água de abastecimento desclorada e água superficial de lagoa são apresentados na Figura 5.15.

Figura 5.16 - Resultados de toxicidade com a bactéria marinha *Vibrio fischeri* em água ultrapura (A), água mineral (B), água de abastecimento desclorada (C), água superficial de lagoa (D) durante o processo UVA e UVA/TiO₂ e C₀ Sulfas = 100 µg L⁻¹.



Não foi observado nenhum aumento na toxicidade durante a fotólise, isso pode ser associado à ineficiência deste na degradação das sulfonamidas. Porém, na condição com 100 mg L⁻¹ de TiO₂, onde a eficiência de degradação dos três fármacos foi de 99%, também não houve um aumento significativo da toxicidade.

Porém, houve um aumento mais significativo da toxicidade quando usada a matriz água ultrapura apenas quando utilizada uma carga de 50 mg L⁻¹ de TiO₂. O maior efeito de

inibição da luminescência da bactéria teste foi de 43,7% após 85 minutos de reação ($Q_{UV} = 14 \text{ kJ L}^{-1}$).

Já em água mineral e em água de abastecimento desclorada também não houve aumento na toxicidade ao longo de nenhuma condição avaliada.

É importante ressaltar que nos ensaios com o processo UVA/TiO₂ e água de abastecimento desclorada, o tiosulfato de sódio foi adicionado anteriormente ao experimento para remoção do cloro residual presente nessa matriz. Isso foi realizado para garantir que os resultados obtidos não sofressem a influência das espécies relativas ao cloro ativo, que é tóxico para a bactéria marinha teste.

Já para os testes onde foi utilizada água superficial de lagoa houve um aumento na toxicidade das amostras ao longo do processo fotocatalítico utilizando 50 mg L⁻¹ de TiO₂ em comparação com a solução de sulfonamidas não degradadas nos tempos de 51, 85 e 255 minutos, o que corresponde a um fluxo de fótons de 8,2, 13,7 e 41,0 kJ L⁻¹. Já ao longo do processo de fotólise e fotocátalise utilizando uma carga de 100 mg L⁻¹ de catalisador não houve um aumento significativo na toxicidade das amostras com relação às sulfonamidas não degradadas.

Na literatura não se encontram muitos resultados de testes de toxicidade em amostras de sulfonamidas submetidas aos processos fotocatalíticos com radiação UVA em diferentes matrizes aquosas. Um trabalho que podemos citar é o de Trovó et al., (2009) na degradação da SMX utilizando um simulador solar. Os autores utilizaram diferentes matrizes aquosas, tais como: água destilada, água destilada com adição de nitrato (10 e 20 mg L⁻¹) e água de mar para avaliar a toxicidade. Os resultados obtidos com *Vibrio fischeri* demonstrou que a solução inicial de SMX não era tóxica, com 38% de porcentagem de inibição. Quando a solução SMX foi irradiada, observou-se um pequeno aumento na porcentagem de inibição (49%). Assim, conclui-se que nenhum dos casos houve um aumento significativo da toxicidade.

Porém, há outros estudos utilizando outras classes de antimicrobianos, como é o caso do estudo de Pereira et al., (2011). Os autores utilizaram simularam a fotocátalise solar utilizando TiO₂ em suspensão para a remoção da oxitetraciclina, uma tetraciclina utilizada no tratamento veterinário. Os resultados observados foram os mesmos encontrados aqui, houve uma eficiente degradação do composto, bem como a diminuição da sua toxicidade em comparação com o analito não degradado.

6 CONCLUSÕES

A fotólise utilizando radiação UVC é mais eficiente na degradação das sulfonamidas em comparação com a fotólise UVA. Porém, quando adicionado um catalisador no processo, não foi observado um ganho na eficiência de degradação da STZ. Na degradação da SDZ e SMZ, a fotocatalise UVC apresentou um aumento em sua eficiência somente quando empregada cargas acima de 100 mg L^{-1} de TiO_2 . Portanto, pode-se concluir que o emprego do catalisador no processo utilizando a radiação UVA foi mais eficiente na degradação das sulfonamidas. Além disso, o processo fotocatalítico UVA confere também maior eficiência energética e a possibilidade de utilização da radiação solar, acarretando em menores custos em sua aplicação.

Ademais, foi constatado que a toxicidade das soluções das sulfonamidas não aumentou ao longo do fotocatalítico utilizando radiação UVA, o contrário foi observado no processo fotocatalítico com radiação UVC. Tal constatação também confere uma maior eficiência ao processo fotocatalítico utilizando a luz negra com relação à luz gemicida, devido à necessidade dos processos fotocatalíticos gerarem produtos de degradação sejam menos tóxicos que os fármacos originais. Tal característica confere à tecnologia aqui estudada, além da degradação/remoção desses fármacos, que estes não estejam ativos e possam causar efeitos deletérios ao ambiente e, conseqüentemente, à saúde humana.

A adição de aeração e peróxido de hidrogênio ao processo fotocatalítico com radiação UVA não melhorou a eficiência da degradação da SDZ e SMZ. Isto só foi observado na degradação da STZ, quando foi notado um aumento de sua degradação em 20%. Ajustando-se o pH inicial da solução para 9, também foi observada uma melhoria na eficiência de degradação somente da STZ, de 15%, com relação ao TiO_2 /UVA utilizando pH original da solução de trabalho. Concluiu-se então que, no geral, não houve ganhos quando tais agentes foram acrescentados ao processo fotocatalítico, pois além de poder conferir aumento nos custos do processo, não houve melhoria significativa na eficiência na degradação das sulfonamidas.

Finalmente, pode-se concluir que a eficiência de degradação das sulfonamidas pelo processo fotocatalítico UVA sofre influencia de sais minerais, matéria orgânica, carbonatos,

bicarbonatos, maior turbidez, etc. Isso foi observado nesse trabalho nos ensaios utilizando diferentes matrizes aquosas. Provavelmente houve competição entre estes compostos presentes nas águas e os fármacos pelos radicais hidroxila. Ademais, observa-se que a presença dessas substâncias não acarretou no aumento da toxicidade das soluções ao longo da fotocatalise utilizando radiação UVA.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Analisando-se os resultados obtidos da realização deste trabalho, é possível concluir que a fotocatalise com radiação UVA é eficiente na degradação da SDZ, SMZ e STZ. Porém, vale ressaltar que essa análise pode ser mais aprofundada e informações relevantes a respeito da degradação desses fármacos serem obtidas, inclusive com a realização de mais experimentos. Por essa razão, abaixo é apresentado sugestões para realização de trabalhos futuros. São elas:

- É importante avaliar a eficiência desses processos na degradação de uma solução contendo contaminantes de preocupação emergente de diferentes classes como, por exemplo, hormônios, outros antimicrobianos como fluoroquinolonas e tetraciclina. Cada composto possui suas características que facilitam ou ainda dificultam sua degradação, como solubilidade, fotossensibilidade, estrutura química, entre outros;
- Outro dado importante é avaliar a toxicidade das sulfonamidas ao longo do processo fotocatalítico utilizando outros organismos teste, como *Daphnia similis*, *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, entre outros para avaliar se o mesmo acontece com microrganismos Gram-positivos e Gram-negativos e de diferentes níveis tróficos;
- Apesar de a concentração utilizada ser próxima a dada sua ocorrência no meio ambiente, seria interessante diminuir a concentração inicial de trabalho para se aproximar ainda mais da realidade;
- Avaliar se houve a total mineralização das sulfonamidas empregando-se tempos de reação maiores na fotocatalise heterogênea;
- Avaliar o emprego da radiação solar na degradação das sulfonamidas no processo fotocatalítico.

7 REFERÊNCIAS

- ABELLÁN, M. N. et al. Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 74, n. 3–4, p. 233–241, 2007.
- ADAMEK, E. et al. Effect of FeCl₃ on sulfonamide removal and reduction of antimicrobial activity of wastewater in a photocatalytic process with TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 126, p. 29–38, 2012.
- ADAMEK, E.; BARAN, W.; SOBCZAK, A. Effect of FeCl₃ on the photocatalytic processes initiated by UVa and vis light in the presence of TiO₂-P25. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 172–173, p. 136–144, 2015.
- AHMED, S. et al. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 311–330, 2011.
- AMALRIC, L.; GUILLARD, C.; PICHAT, P. Use of catalase and superoxide dismutase to assess the roles of hydrogen peroxide and superoxide in the TiO₂ or ZnO photocatalytic destruction of 1,2-dimethoxybenzene in water. **Research on Chemical Intermediates**, v. 20, n. 6, p. 579–594, jan. 1994.
- BABIĆ, S. et al. Photolytic and thin TiO₂ film assisted photocatalytic degradation of sulfamethazine in aqueous solution. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 15, p. 11372–11386, 2015.
- BARAN, W. et al. 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.
- BARAN, W.; SOCHACKA, J.; WARDAS, W. Toxicity and biodegradability of sulfonamides and products of their photocatalytic degradation in aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 65, n. 8, p. 1295–1299, 2006.
- BATISTA, A. P. S.; PIRES, F. C. C.; TEIXEIRA, A. C. S. C. Photochemical degradation of sulfadiazine, sulfamerazine and sulfamethazine: Relevance of concentration and heterocyclic aromatic groups to degradation kinetics. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 286, p. 40–46, 2014.
- BILA, DANIELE; DEZOTTI, M. Fármacos no Meio Ambiente. **Química Nova**, 2003.
- BOXALL, A. **New and Emerging Water Pollutants arising from agriculture** OECD Report. [s.l: s.n.].
- CAIANELO, M. et al. Antimicrobial activity against Gram-positive and Gram-negative bacteria during gatifloxacin degradation by hydroxyl radicals. **Environmental Science and Pollution Research**, 2016.
- CAZOIR, D. et al. Hydrocarbon removal from bilgewater by a combination of air-stripping and photocatalysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 235–236, p. 159–168, 2012.
- CHEN, J. et al. Interspecific differences in growth response and tolerance to the antibiotic sulfadiazine in ten clonal wetland plants in South China. **Science of The Total Environment**, v. 543, p. 197–205, 2016.

DALLA BONA, M.; DI LEVA, V.; DE LIGUORO, M. The sensitivity of *Daphnia magna* and *Daphnia curvirostris* to 10 veterinary antibacterials and to some of their binary mixtures. **Chemosphere**, v. 115, p. 67–74, 2014.

DE LA CRUZ, N. et al. Degradation of emergent contaminants by UV, UV/H₂O₂ and neutral photo-Fenton at pilot scale in a domestic wastewater treatment plant. **Water Research**, v. 47, n. 15, p. 5836–5845, 2013.

DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANN, P. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 214, n. 6, p. 442–448, 2011.

DIRANY, A. et al. Study of the toxicity of sulfamethoxazole and its degradation products in water by a bioluminescence method during application of the electro-Fenton treatment. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 400, n. 2, p. 353–360, 2011.

DMITRIENKO, S. G. et al. Recent advances in sample preparation techniques and methods of sulfonamides detection – A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 850, p. 6–25, 2014.

FABIAŃSKA, A. et al. Electrochemical degradation of sulfonamides at BDD electrode: Kinetics, reaction pathway and eco-toxicity evaluation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 280, p. 579–587, 2014.

FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A. Fotocatálise heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 9, n. 4, p. 335–342, 2004.

GAFFNEY, V. DE J. et al. Chlorination and oxidation of sulfonamides by free chlorine: Identification and behaviour of reaction products by UPLC-MS/MS. **Journal of Environmental Management**, v. 166, p. 466–477, 2016.

GARCÍA-GALÁN, M. J. et al. Science of the Total Environment Ecotoxicity evaluation and removal of sulfonamides and their acetylated metabolites during conventional wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, v. 437, p. 403–412, 2012.

HU, L. et al. Oxidation of sulfamethoxazole and related antimicrobial agents by TiO₂ photocatalysis. **Water Research**, v. 41, n. 12, p. 2612–2626, 2007.

KANIOU, S. et al. Photocatalytic oxidation of sulfamethazine. **Chemosphere**, v. 60, n. 3, p. 372–380, 2005.

KARTHIKEYAN, K. G.; MEYER, M. T. Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA. **Science of The Total Environment**, v. 361, n. 1, p. 196–207, 2006.

KLAUSON, D. et al. Aqueous photocatalytic oxidation of sulfamethizole. **ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY**, v. 31, n. 14, p. 1547–1555, 2010.

KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. **Environment International**, v. 35, n. 2, p. 402–417, 2009.

KÜMMERER, K. Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I. **Chemosphere**, v. 75, n. 4, p. 417–434, 2009.

LIN, T. et al. Integrated biomarker responses in zebrafish exposed to sulfonamides. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 38, n. 2, p. 444–452, 2014.

MALATO, S. et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, n. 1, p. 1–59, 2009.

NAIDU, R. et al. Chemosphere Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management. **Chemosphere**, v. 154, p. 350–357, 2016.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. **Science of The Total Environment**, v. 409, n. 20, p. 4141–4166, 2011.

PEREZ-MOYA, M. et al. Characterization of the degradation performance of the sulfamethazine antibiotic by photo-Fenton process. **Water Research**, v. 44, n. 8, p. 2533–2540, 2010.

PHANIKRISHNA SHARMA, M. V.; DURGA KUMARI, V.; SUBRAHMANYAM, M. TiO₂ supported over SBA-15: An efficient photocatalyst for the pesticide degradation using solar light. **Chemosphere**, v. 73, n. 9, p. 1562–1569, nov. 2008.

RATOLA, N.; KATSOYIANNIS, A. Occurrence of Organic Pollutants in the Wastewater Treatment Process . a Review. v. 240, n. September, p. 4200, 2011.

REGITANO, J. B.; LEAL, R. M. P. Comportamento e impacto ambiental de antibióticos na produção de animal brasileira. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, n. 3, p. 1–15, 2010.

RIBEIRO, A. R. et al. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013 / 39 / EU. **Environment International**, v. 75, p. 33–51, 2015.

SANTOS DE ARAÚJO, K. et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **An Interdisciplinary Journal of Applied Science Rev. Ambient. Água Taubaté – Apr**, v. 11, n. 2, 2016.

TETZNER, N. F. et al. On-line solid phase extraction-ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry as a powerful technique for the determination of sulfonamide residues in soils. **Journal of Chromatography A**, v. 1452, p. 89–97, 2016.

TROVÓ, A. G. et al. Photodegradation of sulfamethoxazole in various aqueous media: Persistence, toxicity and photoproducts assessment. **Chemosphere**, v. 77, n. 10, p. 1292–1298, 2009.

URBANO, V. R. Processos oxidativos avançados aplicados à degradação de sulfaquinoxalina: produtos de degradação e toxicidade. Tese de Doutorado (Doutorado em Saneamento e Ambiente) - Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2017.

ZESSEL, K. et al. Biocompatibility and antibacterial activity of photolytic products of sulfonamides. **Chemosphere**, v. 100, p. 167–174, 2014.