



UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

ISABEL MACEDO DE OLIVEIRA MARTINS COSTA

**DEGRADAÇÃO DA OXITETRACICLINA, VIA FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA, UTILIZANDO O DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO₂) E
RADIAÇÃO UV ARTIFICIAL.**

CAMPINA GRANDE – PB

2023

ISABEL MACEDO DE OLVEIRA MARTINS COSTA

**DEGRADAÇÃO DA OXITETRACICLINA, VIA FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA, UTILIZANDO O DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO₂) E
RADIÇÃO UV ARTIFICIAL.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenação do Curso de Bacharelado em Engenharia Sanitária e Ambiental do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba – Campus Campina Grande, como requisito parcial para obtenção do título bacharel em Engenharia Sanitária e Ambiental.

Área de concentração: Técnicas Avançadas de Tratamento de Águas.

Orientadora: Profa. Dra. Geralda Gilvânia Cavalcante

CAMPINA GRANDE – PB

2023

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

C837d Costa, Isabel Macedo de Oliveira Martins.
Degradação da oxitetraciclina, via fotocatalise heterogênea, utilizando o dióxido de titânio (TiO₂) e radiação UV artificial. [manuscrito] / Isabel Macedo de Oliveira Martins Costa. - 2023.
31 p.

Digitado.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2023.

"Orientação : Profa. Dra. Geralda Gilvânia Cavalcante ,
Coordenação do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental -
CCT. "

1. Tratamento de efluente. 2. Oxitetraciclina. 3. Dióxido de titânio. I. Título

21. ed. CDD 628

ISABEL MACEDO DE OLVEIRA MARTINS COSTA

**DEGRADAÇÃO DA OXITETRACICLINA, VIA FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA, UTILIZANDO O DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO₂) E
RADIÇÃO UV ARTIFICIAL.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Coordenação do Curso de Bacharelado em
Engenharia Sanitária e Ambiental do Centro de
Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual da
Paraíba – Campus Campina Grande, como
requisito parcial para obtenção do título bacharel
em Engenharia Sanitária e Ambiental.

Área de concentração: Técnicas Avançadas de
Tratamento de Águas.

Aprovada em: 29/11/2023.

BANCA EXAMINADORA




Profa. Dra. Geralda Gilvânia Cavalcante (Orientadora)

Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Profa. Dra. Ysa Helena Diniz Morais de Luna

Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Prof. Dr. Valderi Duarte Leite

Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, que esteve ao meu lado durante toda essa trajetória acadêmica, nos momentos de alegria, indecisões, tristezas e todos aqueles que nos impede de concluir com êxito, pela proteção durante esses anos, obrigada.

Aos meus pais, não tenho palavras para expressar minha gratidão, são minha base, meu alicerce, minha fortaleza, essa conquista não seria possível sem o apoio deles, sempre ao meu lado, aconselhando e direcionando para os melhores caminhos.

A minha irmã Isadora, que é minha metade, compartilhou toda a vida comigo, sempre me ouvindo, ajudando e assim crescendo juntas, obrigada minha irmã por tudo. A todos da minha família que me ajudaram de forma direta e indireta, família é meu suporte, minha válvula de escape, tudo de mais precioso que tenho, o amor, companheirismo, tudo isso foi muito importante para mim.

Ao meu avô Jaime Pedra (*in memoriam*) que possuía o sonho de ver seus netos formados, a educação sempre foi muito importante para ele, era muito bom chegar no seu quarto e dizer minhas conquistas acadêmicas, sempre torceu pela conclusão do meu curso, hoje não está mais entre nós, mas que esteja realizado.

“Os que confiam no Senhor são como o monte de Sião, que não se abala, firme para sempre. Como em redor de Jerusalém estão os montes, assim o Senhor, em derredor do seu povo, desde agora e para sempre.” (Salmo 125: 01-03).

RESUMO

Um fator importante na saúde pública são os problemas de saneamento básico, os quais estão relacionados diretamente com as doenças de veiculação hídrica, além do mais, algumas pesquisas alertam sobre os efeitos adversos de várias substâncias químicas nos ecossistemas aquáticos, por efluentes de origem doméstica. Efluentes lançados nos corpos hídricos sem tratamento, ou provenientes de estações de tratamento com tecnologias ineficientes para redução de substâncias químicas, no mundo todo tem sido reportado a ocorrência de substâncias como antibióticos. Diante do exposto, o trabalho avaliou influências, como pH no qual obteve degradação de 90,31% em pH 7, mais próximo da neutralidade, concentração de TiO_2 com degradação de 98% e o número de lâmpadas, no qual se mostrou mais eficaz com as 3 lâmpadas ligadas, resultando em uma degradação de 90%. Os resultados indicam que a oxitetraciclina possui grande potencial de degradação e, portanto, contribui como método viável de tratamento de águas residuárias contendo tais contaminantes.

Palavras-Chave: POA'S; Oxitetraciclina; Dióxido de titânio.

ABSTRACT

An important factor in public health are basic sanitation problems, which are directly related to waterborne diseases. Furthermore, some research warns about the adverse effects of various chemical substances on aquatic ecosystems, through effluents of domestic origin. Effluents released into water bodies without treatment, or from treatment plants with inefficient technologies for reducing chemical substances, have been reported to contain substances such as antibiotics throughout the world. In view of the above, the work evaluated influences, such as pH in which it obtained degradation of 90.31% at pH 7, closer to neutrality, TiO₂ concentration with degradation of 98% and the number of lamps, in which it proved to be more effective with the 3 lamps turned on, resulting in a degradation of 90%. The results indicate that oxytetracycline has great degradation potential and, therefore, contributes as a viable method of treating wastewater containing such contaminants.

Keywords: POA'S; Oxytetracycline; Titanium dioxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Formula Estrutural da Tetraciclina.....	15
Figura 3.2: Formula estrutural da oxitetraciclina.....	16
Figura 4.1: Frasco de vidro âmbar.....	20
Figura 4.2 – Sistema Experimental.....	20
Figura 5.1: Curva de Calibração da Oxitetraciclina.....	23
Figura 5.2: Ensaio com variação das lâmpadas germicidas.....	25
Figura 5.3: Ensaio com variação da concentração do TiO ₂	26
Figura 5.4: Ensaio com variação do pH.....	27

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Sistema de Processos Oxidativos Avançados.....	17
Tabela 4.1: Variáveis do planejamento experimental.....	19
Tabela 4.2: Matriz dos experimentos do planejamento experimental.....	19
Tabela 4.3: Parâmetros físico-químicos e metodologias analíticas.....	22
Tabela 5.1: Resultados da Degradação OTC.....	24

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

POA's	Processos oxidativos avançados
OTC	Oxitetraciclina
ETA's	Estações de tratamento de água
ETE's	Estações de tratamento de esgoto
TiO ₂	Dióxido de titânio
UV	Ultra violeta
^o OH	Radical Hidroxila
pH	Potencial hidrogeniônico
H ₂ O ₂	Peroxido de hidrogênio
O ₃	Ozônio
NaCO ₃	Carbonato de Cálcio

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	11
2. OBJETIVOS.....	13
2.1 Objetivo Geral.....	13
2.2 Específicos.....	13
3. Revisão Bibliográfica.....	14
3.1. Contaminantes emergentes.....	14
3.2. Oxitetraciclina.....	15
3.3. Processos Oxidativos Avançados.....	16
3.4. Fotocatálise.....	17
4. Metodologia.....	18
4.1. Local de estudo.....	18
4.2. Planejamento Experimental.....	18
4.3. Preparação do Efluente.....	19
4.4. Sistema Experimental.....	20
4.5. Procedimento Fotocatalítico.....	21
4.6. Parâmetros Analisados.....	21
5. Resultados e Discussão.....	23
5.1. Curva de calibração.....	23
5.2. Teste de Degradação da OTC.....	24
5.3. Análise da Influência das Lâmpadas germicidas.....	25
5.4. Análise da Concentração do TiO ₂	26
5.5. Análise do pH.....	27
6. Conclusão.....	28
7. Referências.....	29

1. INTRODUÇÃO

Um fator importante na saúde pública são os problemas de saneamento básico, os quais estão relacionados diretamente com as doenças de veiculação hídrica, como: cólera, amebíase, giardíase, febre tifoide, hepatite infecciosa entre outras. Além do mais, algumas pesquisas alertam sobre os efeitos adversos de várias substâncias químicas nos ecossistemas aquáticos, por efluentes de origem doméstica, industrial e de aterros sanitários.

Tais efluentes podem ser lançados nos corpos hídricos sem tratamento, ou provenientes de estações de tratamento com tecnologias ineficientes para redução de substâncias químicas. No mundo todo tem sido reportado a ocorrência de substâncias como antibióticos, hormônios, anestésicos, antilipêmicos, depressivos, anti-inflamatórios, dentre outros, em efluentes de estações de tratamento de esgotos (ETE's), águas de abastecimento (ETA's) e em outras matrizes ambientais tais como solo, sedimento e águas naturais em concentrações na faixa de mg/L.

Esses contaminantes atingem as águas superficiais por uma variedade de mecanismos, incluindo o descarte de esgoto sanitário sem tratamento, o chorume proveniente de aterros sanitários, na lixiviação de solos agrícolas contaminados, e devido à incompleta remoção de muitos compostos químicos em Estações de Tratamento. No entanto, a principal via de contaminação do meio ambiente desses micros contaminantes é o lançamento de esgotos in natura e tratado. (Aquino *et al.*, 2013)

Os fármacos passaram a representar um problema ambiental por sua ocorrência em grande variedade de ambientes naturais. Esses compostos vêm sendo muito estudados, pois são muitas vezes encontrados em águas de superfície e subterrânea, sedimentos, efluentes e água de abastecimento. Em decorrência da falta de regulamentação, tais compostos são denominados contaminantes emergentes. Essa denominação é dada a quaisquer substâncias cuja ocorrência ou ação adversa sobre os ecossistemas fosse anteriormente ignorada. (Voigt, 2020; Tong, 2021). Na União Europeia, aproximadamente 3.000 compostos farmacologicamente ativos são utilizados na medicina.

Desse modo, a contaminação ambiental por essas substâncias segue uma tendência que corresponde ao aumento da produção e do consumo desses produtos pela população mundial, resultante do crescimento populacional associado à gradual ampliação do acesso

a produtos e serviços (Barros *et al.*, 2018). No Brasil, a presença do poluente é mais preocupante, devido à má gestão dos recursos hídricos e a falta de consciência ambiental para boas práticas de descarte correto, a grande quantidade consumida indiscriminadamente, devido a automedicação (Davis *et al.*, 2020, Skees *et al.*, 2018; Azam *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2021).

A oxitetraciclina é um fármaco, pertencente ao grupo de antibióticos, utilizada tanto para humanos como na parte veterinária. No entanto, esse fármaco, ao entrar em contato com a rede de esgoto, ou águas naturais, os tratamentos convencionais das estações, não são capazes de degradá-lo. Muitas pesquisas vêm sendo aplicadas, na busca de novos tratamentos, envolvendo tecnologias avançadas de tratamento.

A fotocatalise heterogênea é um dos processos oxidativos avançados, e tem como objetivo degradar um determinado composto através do auxílio de um fotocatalisador (geralmente TiO_2). O processo fotocatalítico vem apresentando excelentes resultados e possui várias aplicações para destruição de poluentes em águas subterrâneas, esgotos industriais, solos contaminados, descoloração de efluentes, e emissões atmosféricas, entre outros. A degradação fotocatalítica apresenta vantagens, tais como: propiciar a implantação de pequenas unidades de tecnologia limpa, degradar compostos refratáveis. Inúmeros trabalhos tem sido publicado na área (Azarpira *et al.*, 2019; Wu *et al.*, 2021).

Portanto, a preocupação com os problemas ambientais, o desenvolvimento de tecnologias de tratamento de águas residuais industriais ecologicamente corretas e economicamente viáveis é crucial. O campo da ciência e engenharia de precisão tem demonstrado um claro interesse em vários métodos de tratamento de águas residuais com objetivos específicos de eficiência na remoção e degradação de compostos nocivos - respeitando os limites legais estabelecidos e reduzindo os custos de instalação e operação para atrair o setor industrial (Araújo *et al.*, 2016).

Diante do exposto, a finalidade deste projeto é contribuir com o estudo do tratamento de águas contaminadas com oxtetraciclina através do processo fotocatalítico, podendo tornar disponível uma tecnologia que possa complementar ou substituir técnicas convencionais de tal forma que sejam lançados no ambiente, efluentes com uma menor carga poluidora, melhorando a qualidade do meio ambiente, bem como a saúde das populações aquática e terrestre.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

- Analisar a degradação da Oxitetraciclina, via fotocatalise heterogênea, utilizando o dióxido de titânio (TiO_2) e radiação UV artificial.

2.2 Específicos

- Caracterização físico-química das amostras com o contaminante antes e depois do tratamento fotocatalítico.
- Avaliar a degradação do fármaco, através da fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio (TiO_2).
- Verificar no processo estudado, a influência de vários parâmetros como pH, carga do catalisador, intensidade de radiação, sobre: a redução da concentração do contaminante.
- Consolidar a aplicação da tecnologia da fotocatalise heterogênea na descontaminação desse fármaco.

3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

No final da segunda revolução industrial no século XVII, houve um crescimento exacerbado da produção, com isso a zona urbana concentrou a maior parte das indústrias e conseqüentemente aumentou o número da população, trazendo muitas conseqüências, pois muitas cidades não estavam preparadas para esse crescimento tão rápido, um dos maiores problemas foi a falta de saneamento básico, pois não acompanhavam a expansão, falta de água, limpeza de ruas e como conseqüência houve epidemias como cólera, febre tifoide, transmitida pela água contaminada. (Diaz, 2020).

Após a segunda revolução industrial até os dias atuais, diariamente enfrentamos problemas como falta de saneamento básico ou a má qualidade do mesmo, trazendo preocupações para a saúde e bem-estar da população, uma vez que o desenvolvimento industrial vem aumentando cada vez mais. A relação entre saúde e desenvolvimento é muito clara. De um modo geral, as pessoas dos países com níveis de desenvolvimento mais elevados têm menos procura por serviços de saúde. Ao mesmo tempo, os países com maior cobertura de saneamento têm populações mais saudáveis, sendo um bom indicador desenvolvimento do país. (Heller, 1998).

3.1 Contaminantes Emergentes

Os contaminantes emergentes são substâncias que apontam, alerta para a importância do seu descarte correto. Se descartado incorretamente pode trazer grandes riscos à saúde humana, animal, solo, alimentos do nosso consumo, habitat aquáticos. Tem características de serem compostos de difícil remoção/ degradação, onde muitas vezes os métodos convencionais tem baixa eficiência no tratamento de efluentes contaminados por esses compostos. As estações de tratamento de esgotos, comumente tratam efluentes através de processos tradicionais, muitas vezes, ineficazes quanto ao tratamento de contaminantes emergentes, que em longo prazo, esses produtos podem promover grande risco a saúde da população, vida animal, através da acumulação no meio ambiente (Peña-álvarez, 2015; Rathi, 2021).

O tema dos contaminantes emergentes tem recebido atenção na última década e tem sido discutido em diversos aspectos por pesquisadores de todo o mundo. São centenas de compostos detectados em diferentes partes do ambiente (solo, água e ar), tanto de origem antropogênica (presentes em águas residuais domésticas, industriais e hospitalares e em águas residuais de atividades agrícolas e pecuárias) como naturais produzidos

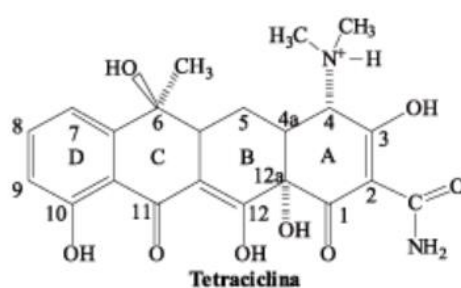
(encontrados, por exemplo, em diferentes espécies de plantas). Estes compostos podem representar alguns riscos para os ecossistemas e não estão incluídos em programas regulares de monitorização, ou seja, não estão legislados. (Montagner *et al.*, 2017).

Desde que os chamados poluentes emergentes foram identificados como um novo grupo de poluentes ambientais, esforços consideráveis têm sido dedicados à compreensão da sua distribuição, destino e impacto no ambiente. Após mais de 20 anos de esforços, foram feitos progressos significativos na compreensão destes poluentes, mas ainda existe uma grande quantidade de informação sobre o número crescente de novos potenciais poluentes que estão a surgir, especialmente os seus produtos de transformação imprevisíveis (Silva *et al.*, 2016).

3.2 Oxitetraciclina

A descoberta do primeiro membro da família das tetraciclinas em 1945 por Benjamin Duggar. As tetraciclinas constituem um grande grupo de antibióticos, do espectro obtido por fermentação de bactérias *streptomyces aureofaciens* e *streptomyces rimosus* (tetraciclina, clortetraciclina e oxitetraciclina), processos semissintéticos rolitetraciclina, metaciclina) ou sintética (doxiciclina e monocíclica). A tetraciclina (fórmula molecular: $C_{22}H_{24}N_2O_8$), com baixo peso molecular, boa capacidade oral absorção e excreção hepática (Alvarenga, 2010). Na figura 3.1 podemos observar a fórmula estrutural da tetraciclina.

Figura 3.1: Fórmula Estrutural da Tetraciclina



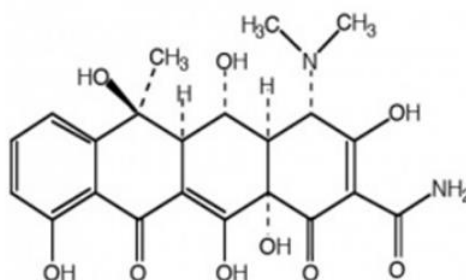
Fonte: Pereira, 2010.

As tetraciclinas apresentam propriedades benéficas, como exemplo, baixa toxicidade, baixo custo e, na maioria dos casos, podem ser administradas por via oral. Devido a essas propriedades, as tetraciclinas são comumente mal utilizadas, o que levou ao surgimento de resistência aos medicamentos em diversas bactérias (principalmente

às tetraciclinas de primeira geração descobertas entre 1950 e 1970), o que resultou em restrições na utilização clínica desses compostos (Pereira, 2010).

OTC (oxitetraciclina) é um antibiótico muito utilizado por humanos e animais, entretanto, a diferentes tipos de formulações, a diferença entre a preparação humana e veterinária está na concentração e composição do ingrediente ativo, variando também de cada fabricante, (Spinosa *et al.*, 2017).

Figura 3.2: Formula estrutural da oxitetraciclina



Fonte: Alves, 2015.

O fármaco OTC (antibacteriano) é aplicado em tratamentos infecciosais Gram positivos e Gram negativos, *Mycoplasma pneumoniae*, *Escherichia coli*, *Haemophilus influenzae*, *Diplococcus pneumoniae*, agente antimicrobiano e anti-inflamatório, Está contido na fórmula comercial de terramicina, utilizado para fins de uso humano e veterinário, pode ser encontrada nas ETAs (estações de tratamento de água) e ETEs (estações de tratamento de esgoto), provenientes de esgotos sanitários, efluentes agrícolas e efluentes industriais, também são facilmente detectados nas águas naturais, solos e sedimentos. Geralmente, estão presentes em concentrações relativamente baixas.

De outra forma, a descoberta das vias de destinação dos antibióticos durante o tratamento de águas residuais é muito importante para aperfeiçoar a eficácia de remoção de resíduos antibióticos em águas.

3.3 Processos Oxidativos Avançados (POA's)

Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) são métodos que possui alto poder oxidante e podem promover a degradação de vários compostos poluentes. Esses processos são eficientes em reatores que funcionem em pressões e temperatura ambiente, promovem a geração de radicais hidroxilas ($\cdot\text{HO}$), em proporções ideais para purificação de água. É eficaz em oxidar compostos orgânicos e inorgânicos em meio aquoso, capazes de quebrar

diversas composições orgânicas numa reação espontânea a partir de diversos agentes oxidantes como: Radiação Ultravioleta (artificial / solar), fotocatalisadores, Peróxido de Hidrogênio e Ozônio.

Os processos Oxidativos Avançados demonstram grande eficiência em degradar compostos de alta resistência introduzidos no meio aquoso, também mostram grande eficiência para tratamento de efluentes contaminados por resíduos de fármacos (Barazesh, 2015). Os POA's são divididos em dois grupos: aqueles que envolvem reações homogêneas, tais como H_2O_2 , O_3 e/ou Ultra Violeta (UV) e aqueles que envolvem reações heterogêneas utilizando óxidos ou metais fotoativos (Nascimento, 2017).

Os POA's possuem dois tipos de processos, com irradiação e sem irradiação, podendo ser homogêneos ou heterogêneos, como mostrado na tabela 3.1 que foi desenvolvida por (Souza, 2010).

Tabela 3.1: Classificação dos Processos Oxidativos Avançados

Processos	Homogêneos	Heterogêneos
	O_3/UV	
Com irradiação	H_2O_2/UV	Fotocatálise
	$O_3/H_2O_2/UV$	Heterogênea
	Foto-Fenton	($TiO_2/O_2/UV$)
	O_3/HO^\cdot	
Sem irradiação	O_3/H_2O_2	$O_3/$ Catalisador
	Reativo de Fenton	

Fonte: Souza, 2010.

3.4 Fotocatálise

O termo Fotocatálise é empregado para descrever um método, onde a luz é empregada para ativar um fotocatalisador e promover o aceleração de reações químicas.

A fotocatálise heterogênea é um dos processos oxidativos avançados, que tem como objetivo degradar um determinado composto pelo meio da ajuda de um fotocatalisador. Alguns semicondutores possuem a habilidade de converter luz em outro tipo de energia, e neste caso a energia da Luz concentrada pelo semicondutor resulta na origem de pares elétrons / lacunas ($e^- + h^+$) que irão produzir radicais reativos. Estes

radicais são do tipo hidroxila ($^{\circ}\text{OH}$) e podem oxidar e mineralizar compostos orgânicos, (Talwar; Verma; Sangal, 2021).

As vantagens mais significativas deste tipo de procedimento estão representadas pela grande eficiência na degradação de compostos orgânicos tóxicos sem a necessidade de recorrer à utilização de outros oxidantes químicos, mais enérgicos e por si só poluentes. Dentre os catalisadores que podem ser empregados, estão CdS, ZnO, WO_3 , ZnS, BiO_3 e Fe_2O_3 e TiO_2 . Por sua grande atividade fotocatalítica, o dióxido de titânio (TiO_2) tem-se transformado no catalisador comercial mais utilizado, pelo seu baixo custo de aquisição, não toxicidade, a insolubilidade em água, a foto-estabilidade, a estabilidade química numa ampla faixa de pH, a possibilidade de imobilização sobre sólidos e a possibilidade de ativação por luz solar.

4 METODOLOGIA

4.1 Local de Estudo

Os procedimentos experimentais e as análises físico-químicas foram executadas no Campus I da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB) no Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais (LAPECA), do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA), do Centro de Ciências e Tecnologia (CCT), localizada na cidade de Campina Grande (PB).

4.2 Planejamento Experimental

No presente trabalho foi utilizado um planejamento experimental, no qual foram previstas três variáveis com suas respectivas variações (pH, concentração de TiO_2 e número de lâmpadas UV), resultando em um planejamento 2^3 , contendo um total de 11 experimentos com duração de 4h cada, como exposto na tabela 4.2. O estudo com a oxitetraciclina veterinária teve como referência os trabalhos dos autores Araújo *et al.*, 2021, Pascoal *et al.*, 2022 e Silva *et al.* 2023.

Tabela 4.1: Variáveis do planejamento experimental.

Variáveis	Nível -1	Nível 0	Nível 1
pH	5	7	9
Concentração do TiO ₂ (g/L)	0,1	0,3	0,5
N° de lâmpadas	1	2	3

Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

Tabela 4.2: Matriz dos experimentos do planejamento experimental

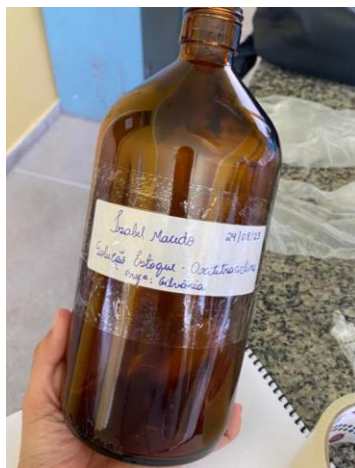
N° de experimentos	Concentração do TiO ₂ (g/L)	pH	N° de lâmpadas
1	0,1	5	1
2	0,5	5	1
3	0,1	9	1
4	0,5	9	1
5	0,1	5	3
6	0,5	5	3
7	0,1	9	3
8	0,5	9	3
9	0,3	7	2
10	0,3	7	2
11	0,3	7	2

Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

4.3 Preparação do Efluente

O fármaco utilizado na pesquisa foi a Oxitetraciclina veterinária, com forma molecular C₂₂H₂₄N₂O₉, massa molar 460,434 g/mol, fornecedor DESVET em pó solúvel (uso veterinário) e pureza de 82,5g OTC a cada 100g.

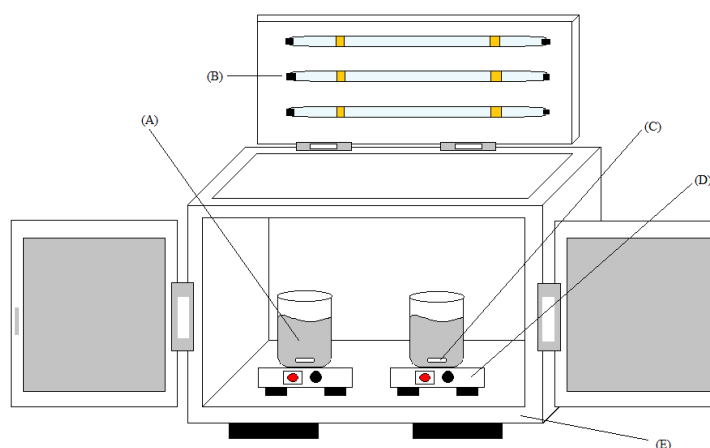
A solução estoque foi preparada contendo 1000 mg/ L do fármaco OTC, através de sua pureza utilizou 1,21g para 1000ml (1L) de água destilada, a solução foi armazenada em um frasco de vidro âmbar (Figura 4.1), sendo armazenado na geladeira, isolada de qualquer iluminação para não haver intercorrência com a solução durante o desenvolvimento do trabalho.

Figura 4.1: Frasco de vidro âmbar

Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

4.4 Sistema Experimental

Para degradação da oxitetraciclina foi elaborado um sistema experimental no qual foi realizado em duplicata, que consistiu de uma câmara fotocatalítica retangular que operou com radiação UV artificial, usando uma ou três lâmpadas germicidas de 15 W, com uma distância de 15 cm do agitador magnético. O esquema do sistema é apresentado na Figura 4.2.

Figura 4.2 – Sistema Experimental

(A) Solução com o contaminante; (B) Lâmpadas UV; (C) Bastão Magnético; (D) Agitador Magnético; (E) Câmara Fotocatalítica.

Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

O sistema experimental foi utilizado durante toda a pesquisa, operado e modificado de acordo com a necessidade do estudo da degradação da OTC neste trabalho, variando

a quantidade de lâmpadas germicidas ligadas e outros parâmetros, foi utilizado dois agitadores magnéticos para realizar experimentos de forma simultânea e também observar o comportamento para obter melhores resultados.

4.5 Procedimento Fotocatalítico

Antes de iniciar o processo fotocatalítico foi verificado o pH, determinação da concentração do TiO_2 e o número de lâmpadas de acordo com o planejamento experimental (tabela 4.2), após a verificação foi colocado a solução dentro da câmara fotocatalítica em um agitador magnético e assim iniciou o processo fotocatalítico, foram retiradas alíquotas de aproximadamente 14ml, a cada 30 minutos e colocadas em tubos falcons até completar 4h.

Completada as 4h, os tubos falcons foram levados para a mesa agitadora onde foram submetidos a centrifugação por um período de 15 minutos com rotação de 3500 RPM para separar o catalisador da amostra, após finalizado foi retirado aproximadamente 7 ml do sobrenadante e inserido novamente por 15 minutos na mesa agitadora para assim obter melhores resultados na hora da leitura, em seguida as amostras foram levadas a geladeira, vedadas com plástico preto para não haver interferência da luz, ficando em repouso por 24h.

Após 24h de repouso foram realizadas as leituras com a adição dos reagentes: cloramina trihidratada e NaCO_3 (bicarbonato de sódio). As leituras das amostras foram realizadas por espectrofotometria de absorção molecular UV-VIS, com comprimento de onda 370 nm, para quantificar a presença da oxitetraciclina conforme o trabalho do autor Santos *et al.*,(2011).

4.6 Parâmetros Analisados

Foi realizada a caracterização físico-química do efluente sintético, antes durante e após os ensaios de acordo com Standard Methods 23° ed.(2017), através dos seguintes parâmetros abaixo (Tabela 4.3):

Tabela 4.3: Parâmetros físico-químicos e metodologias analíticas;

Parâmetros	Metodologia	Referência
pH	Método instrumental	Method 4500-H+ B
Concentração do fármaco	Colorimétrico (espectrofotométrico)	(Rufino et al., 2010)
Intensidade da Radiação	Radiômetro	Serie 9811- Cole-Parmer Instrument Co Chicago, Ill ,60648;
Separação do TiO₂	Centrifugação	McDdm LAB CT-4000

Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

O monitoramento da intensidade de radiação emitida pelas lâmpadas germicidas, foi utilizado um radiômetro. A concentração do fármaco foi realizada do método espectrofotométrico para avaliar a influência dos parâmetros operacionais do sistema sobre o processo de degradação da oxitetraciclina. As variáveis em estudo foram pH, carga do catalisador, e tempo de reação.

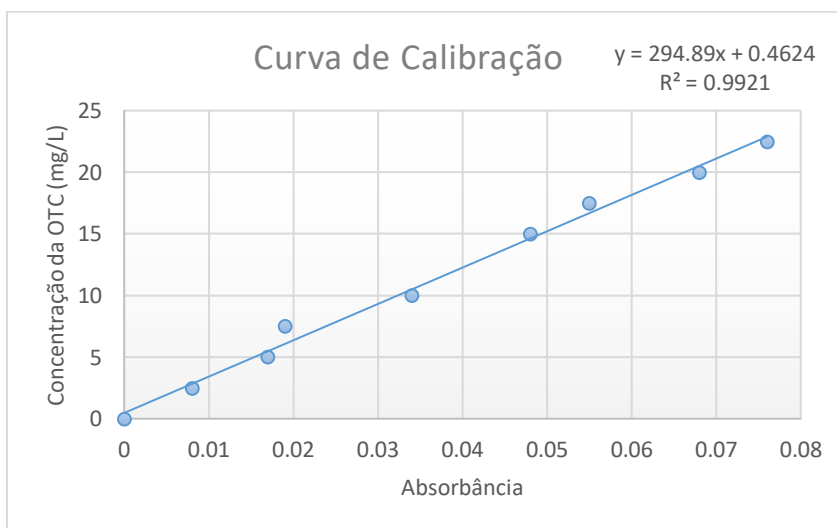
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Curva de Calibração

As curvas de calibração desempenham um papel crucial na pesquisa científica, fornecendo uma estrutura fundamental para a quantificação precisa de substâncias em amostras desconhecidas. Como destacado por Skoog; West; Holler, (2013). A construção cuidadosa e a interpretação correta das curvas de calibração são essenciais para estabelecer a relação entre a concentração de uma substância e a resposta medida por um método analítico. Essas curvas não apenas validam a confiabilidade dos métodos utilizados, mas também permitem a obtenção de resultados precisos e confiáveis, sendo fundamentais em diversas áreas científicas, incluindo a química, bioquímica e farmacologia.

Portanto, foi construída a curva de calibração (Figura 5.1) que estabeleceu a exatidão do sistema de medição, conforme a relação linear entre a absorbância e a escala de concentrações da Oxitetraciclina, indo de 2,5 mg/L até 25 mg/L. Obtendo a equação do gráfico pelo método linear de regressão.

Figura 5.1: Curva de Calibração da Oxitetraciclina



Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

Para obter a curva de calibração para a análise da OTC, os dados foram ajustados por meio da análise de regressão linear. A equação da reta foi: $[OTC] \text{ (mg.L}^{-1}\text{)} = 294,89x \text{ (abs)} + 0,4624$. Dado que o coeficiente de correlação é de 0,9921, isto significa que

99,2% dos valores de concentração de oxitetraciclina (OTC) podem ser explicados pela variação dos valores de absorvância obtidos, tendo em conta um erro de 0,8% (erro residual).

5.2 Testes de degradação da OTC

Os resultados da degradação da oxitetraciclina com concentração fixa de 20 mg/L, podem ser analisados na tabela x, no qual possui os 11 experimentos que foram realizados em laboratório, no decorrer da pesquisa;

Tabela 5.1: Resultados da Degradação OTC

Nº de Experimentos	Concentração TiO ₂ (g.L-1)	pH	Nº de Lâmpadas	Efluente Ct (mg/L)	Taxa de Degradação (%)
1	0,1	5	1	0,4	98,0
2	0,5	5	1	8,6	57,0
3	0,1	9	1	0,4	98,0
4	0,5	9	1	6,5	67,7
5	0,1	5	3	3,1	84,6
6	0,5	5	3	7,5	62,7
7	0,1	9	3	0,5	97,5
8	0,5	9	3	4,2	78,8
9	0,3	7	2	3,2	84,2
10	0,3	7	2	2,8	86,2
11	0,3	7	2	1,9	90,3

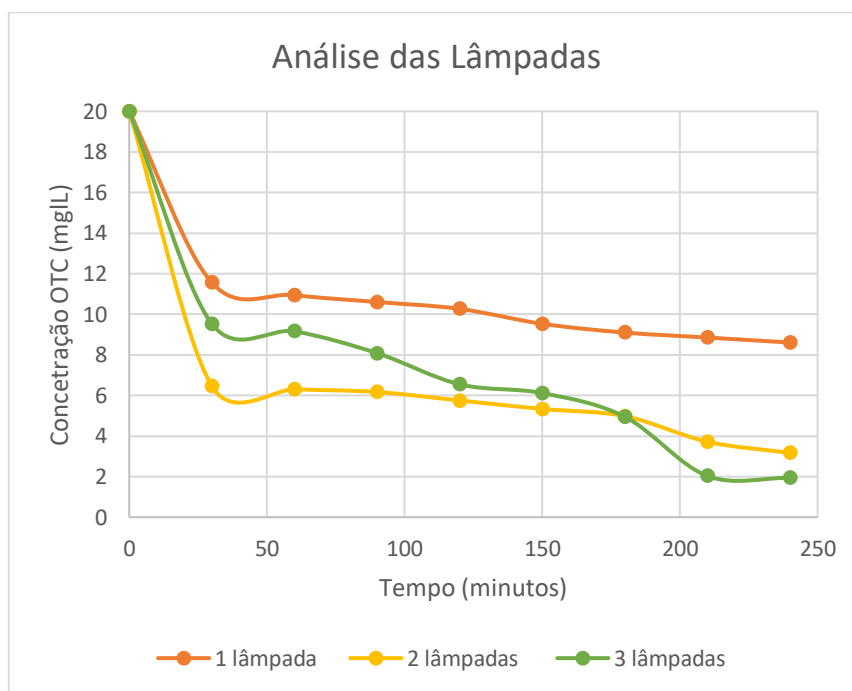
Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

Através da tabela 5.1 pode ser observado maiores percentuais de degradação da taxa de oxitetraciclina nos experimentos 1, no qual obteve um taxa de degradação de 98%, experimento 1,3 e 7, com taxa de degradação de 98%, 98% e 97,5 % respectivamente. Verificou-se que os experimentos com pH entre 5 e 7 obtiveram melhores resultados na degradação, estando de acordo com os dados de Salomão et al., (2022) no qual houve predomínio das maiores remoções nos experimentos com as configurações dos pontos centrais (pH 6,0).

5.3 Análise da Influência das Lâmpadas germicidas

O procedimento fotocatalítico foi realizado com a alternância de lâmpadas ligadas durante o experimento, variando de acordo com o planejamento experimental. Na figura 5.2 é possível observar no gráfico concentração x tempo, comportamento e degradação da OTC durante os 240 minutos (4 horas).

Figura 5.2: Ensaio com variação das lâmpadas germicidas.



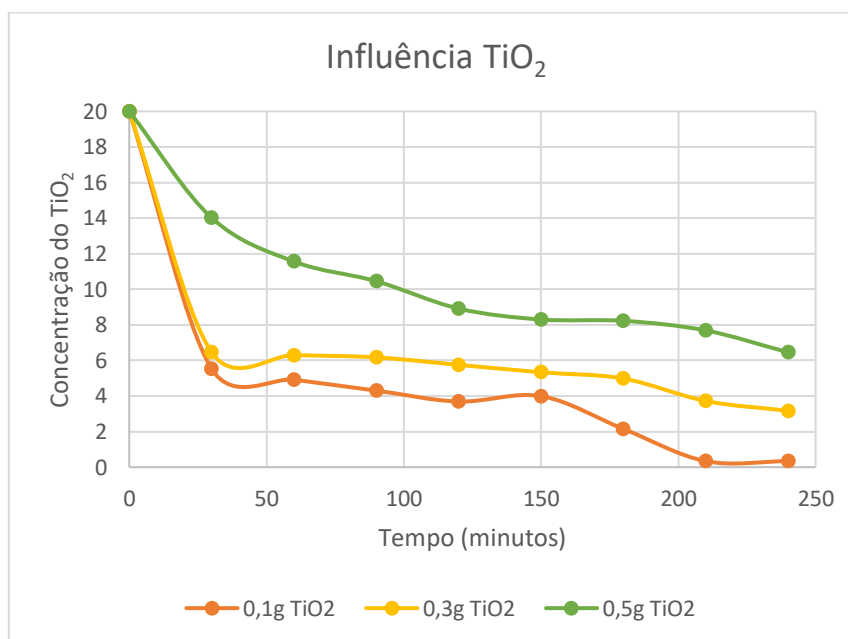
Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

O comportamento do número de lâmpadas ligadas resultou diretamente nos resultados. Com 3 lâmpadas acessas obteve-se um maior desempenho em degradar a OTC, resultando em uma degradação de 90,31%, enquanto com apenas 1 lâmpada degradou 56,96%. Verifica-se assim que a degradação da OTC foi mais eficiente com 3 lâmpadas ligadas.

5.4 Análise da Concentração do TiO₂

A concentração do TiO₂ variou entre 0,1g; 0,3g ;0,5g, de acordo com o planejamento experimental, na Figura 5.3 é possível observar a influência da concentração do TiO₂ nos experimentos;

Figura 5.3: Ensaio com variação da concentração do TiO₂



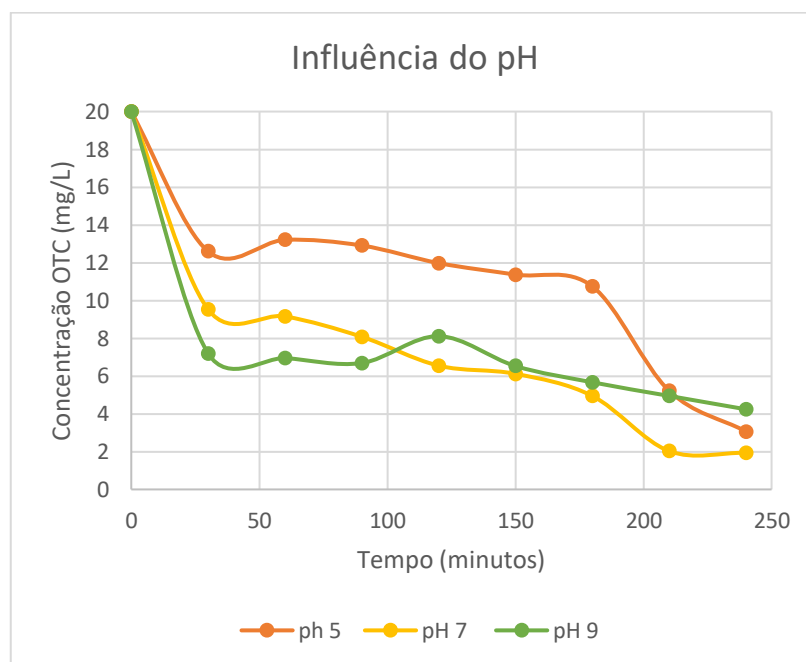
Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

De acordo com os resultados apresentados na figura 5.3, houve uma significativa degradação da OTC nos primeiros 60 minutos, apresentando uma degradação maior no tempo final de 240 minutos, sendo possível analisar que as menores concentrações (0,1g) de TiO₂ mostra ser mais eficientes com 98% de degradação, enquanto concentração de 0,5g obteve 67,7% de degradação.

5.5 Análise do pH

Durante o procedimento experimental foi realizado experimentos com pH em 5,7 e 9, foi observado que a cada 30 minutos do efluente com a radiação das lâmpadas houve uma diminuição da oxitetraciclina e conseqüentemente a degradação das mesma.

Na figura 5.4 é possível observar que a concentração da OTC diminui em relação ao tempo, e o efluente com pH em 7 mostrou mais eficiência na degradação do fármaco.

Figura 5.4: Ensaios com variação do pH.

Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

Segundo o trabalho de Salomão *et al* (2020), percebeu-se que houve o predomínio da degradação da OTC nos experimentos com os valores de pH próximos da neutralidade. Corroborando com o trabalho anterior, este trabalho também obteve mais eficiência na degradação da OTC entre pH 5 (com degradação de 84,6%) e pH 7 (90,31%), com concentração fixa inicial de 20mg/L de OTC.

6 CONCLUSÃO

- Os resultados obtidos até o momento evidenciam a capacidade do TiO_2 em catalisar a degradação da oxitetraciclina sob a ação da radiação UV, promovendo a quebra de suas moléculas e reduzindo sua concentração no ambiente.
- O trabalho avaliou a influência de três variáveis: o pH, a concentração de TiO_2 e a quantidade de lâmpadas usadas na degradação da OTC. Com relação ao pH, obteve degradação de 90,31% em pH 7, mais próximo da neutralidade. No que diz respeito ao fotocatalisador, a concentração de TiO_2 de 0,1g obteve maior remoção de OTC com degradação de 98%. Por fim, o teste que se mostrou mais eficaz foi o que utilizou 3 lâmpadas ligadas, resultando em uma degradação de 90% de OTC. Assim, os resultados indicam que a oxitetraciclina possui grande potencial de degradação quando combinados as variáveis testadas, que obtiveram maiores eficiências de remoção.
- Em suma, a aplicação da fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio (TiO_2) e radiação UV artificial para a degradação da oxitetraciclina de uso veterinário demonstra-se uma abordagem promissora e eficaz no tratamento de efluentes contaminados por esse fármaco.

7 REFERÊNCIAS

ALVES, T. V. PALMA, M. S. A. Oxidation of oxitetracycline by the Fenton process: influence of the temperature and concentration of the drug. Conference: XI Brazilian Congress of Chemical Engineering on Scientific Initiation-COBEQ IC 2015. V. 01. Campinas/ SP, Brazil, July 2015.

ALVARENGA, L. S. V.; Nicoletti, M. A. Descarte doméstico de medicamentos e algumas considerações sobre o impacto ambiental decorrente. *Revista Saúde*, v. 4, n. 3, 2010. ISSN: 1982-3282.

AQUINO, S.F; EMANUEL M. F.; BRANDT, E.M.F.; CARLOS A. L.; CHERNICHARO, C.A.L. (2013) Destino e mecanismos de remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 18, p. 5-9.

ARAÚJO.B.A et al. Wastewater treatment containing organic solvent from the production of hybrid membranes, Materials Engineering Department, Federal University of Campina Grande, Science and Technology Center in Energy and Sustainability, Bodocongó, Dec. 2021.

ARAÚJO, K. S. de. Antonelli, R., Gaydeczka, B., Granato, A. C., & Malpass, G. R. P. (2016). Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. *Revista Ambiente & Água*, 11(2), 387–401. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1862>.

AZAM, M. et al. Pharmaceutical disposal facilitates the mobilization of resistance determinants among microbiota of polluted environment. *Saudi Pharmaceutical Journal*, India, v.28, n. 12, p. 1626–1634, dec. 2020.

AZARPIRA, H. et al. Photo-catalytic degradation of Trichlorophenol with UV/sulfite/ZnO process, simultaneous usage of homogeneous reductive and heterogeneous oxidative agents generator as a new approach of Advanced Oxidation/Reduction Processes (AO/RPs). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 374, p. 43–51, abr. 2019.

BARAZESH, J. M. et al. Modular Advanced Oxidation Process Enabled by Cathodic Hydrogen Peroxide Production. *Environmental Science & Technology*, y, California, v. 49, n. 12, p. 7391– 7399, 16 june. 2015.

BARROS, X. C. T; CASTRO, M. T; RODRIGUES, P. D; MOREIRA, S. G. P; SOARES, S. E; VIANA, S. P. A. Assistência à mulher para a humanização do parto e nascimento. *Revista de Enfermagem UFPE on line*, [S.l.], v. 12, n. 2, p. 554-558, fev. 2018. Disponível em: <https://periodicos.ufpe.br/revistas/revistaenfermagem/article/view/25368>. Acesso em: 27 de abril.

DAVIS, R. B. et al. Quantitation and localization of beta-blockers and SSRIs accumulation in fathead minnows by complementary mass spectrometry analyses. *Science of The Total Environment*, United States of Americav. 741, p. 140331, June. 2020.

DIAZ, Raphael Rodrigo Licheski; NUNES, Larissa dos Reis. A evolução do saneamento básico na história e o debate de sua privatização no Brasil. *Revista de Direito da*

Faculdade Guanambi, Guanambi, v.7, n.02, p.292, jul/dez, 2020. doi: <https://doi.org/10.29293/rdfg.v7i02.292>

HELLER, L. (1998). Relação entre saúde e saneamento na perspectiva do desenvolvimento. *Ciência & Saúde Coletiva*, 3(2), 73–84. <https://doi.org/10.1590/S1413-81231998000200007>

MONTAGNER, C. C., Vidal, C., & Acayaba, R. D. (2017). Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. *Química Nova*, 40(9), 1094–1110. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170091>.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do (org.) et al. *Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações em matrizes ambientais*. E-book. Fortaleza: Imprensa Universitária da UFC, 2017. 282 p. (Coleção de Estudos da Pós-graduação). Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/32127>. Acesso em: 19/02/2023.

PASCOAL, S. A. et al. Treatment by TiO₂/UV of wastewater generated in polymeric membranes production, Sanitary and Environmental Engineering Department, State University of Paraíba, Campina Grande, v.207, p. 30–42, Dec. 2020.

PASCOAL, S. de A., Ferreira, M. D. S., Pereira, J. P. V. Cavalcante, G. G. Medeiros, K. M. de, & Lima, C. A. P. de. (2022). Remoção de oxitetraciclina veterinária pelo sistema H₂O₂/UV. *Águas Subterrâneas*, 36(1), e-30106. <https://doi.org/10.14295/ras.v36il.30106>

PEÑA-ÁLVAREZ, A.; CASTILLO-ALANÍS, A. Identificación y cuantificación de contaminantes emergentes en aguas residuales por microextracción en fase sólida-cromatografía de gases- 63 espectrometría de massas (MEFS-CG-EM). *TIP, México*, v. 18, n. 1, p. 29–42, June. 2015.

PEREIRA-MAIA, E. C., Silva, P. P., Almeida, W. B. de. Santos, H. F. dos. Marcial, B. L., Ruggiero, R., & Guerra, W. (2010). Tetraciclina e glicilciclina: uma visão geral. *Química Nova*, 33(3), 700–706. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000300038>.

RATHI, B. S. et al. A review on effective removal of emerging contaminants from aquatic systems: Current trends and scope for further research. *Journal of Hazardous Materials, India*, v. 409, p. 124413, Oct. 2021.

SANTOS, P. N. dos. Maciel, M. I. S., Lavorante, B. R. B. de O., Medeiros, M. de M., & Albuquerque Júnior, E. C. de. (2011). Otimização e validação de método multirresíduo para determinação de sulfonamidas em camarão cultivado por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por UV. *Química Nova*, 34(7), 1265–1270. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000700027>.

SILVA, Leandro Santos da. Avaliação da degradação da oxitetraciclina em água, usando fotocatalise heterogênea combinada com energia solar. 2023. 87 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental - PPGCTA) - Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2023.

SILVA, R. F.; SILVA, G. L.; SILVA, P. T. S.; SILVA, V. L. Identificação e Quantificação de Contaminantes Emergentes em Estações de Tratamento de Esgoto. *Rev. Virtual Quim.* v.8, n.3, p. 702-715. Data de publicação na Web: 18 de abril de 2016.

SOUZA, B. M. de. Avaliação de processos oxidativos avançados acoplados com carvão ativado granulado com biofilme para reuso de efluentes de refinaria de petróleo. 2010;

160f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

SPINOSA, H. D. & TÁRRAGA, K. M. Considerações gerais sobre os antimicrobianos. In: *Farmacologia aplicada à medicina veterinária*. Editora Guanabara Koogan. 6ª edição. Capítulo 33. p. 1420. 2017. ISBN 978-85-277-3133-1

SVERSUT, R. A. et al. Validated spectrophotometric methods for simultaneous determination of oxytetracycline associated with diclofenac sodium or with piroxicam in veterinary pharmaceutical dosage form. *Arabian Journal of Chemistry, Brasil*, v. 13, n. 1, p. 3159–3171 Oct. 2020.

SKEES, A. J. et al. Contamination profiles, mass loadings, and sewage epidemiology of neuropsychiatric and illicit drugs in wastewater and river waters from a community in the Midwestern United States, *Science of The Total Environment, USA*, v. 631–632, p. 1457– 1464, Mar. 2018.

Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. 9ª ed. Belmont: Brooks/Cole, 2013.

TALWAR, S. et al. Synergistic degradation employing photocatalysis and photo-Fenton process of real industrial pharmaceutical effluent utilizing the Iron-Titanium dioxide composite. *Process Safety and Environmental Protection, India*, v. 146, p. 564–576, Dec. 2021.

TONG, Y. et al. Perspectives and challenges of applying the water-food-energy nexus approach to lake eutrophication modelling. *Water Security, China*, v. 14, p. 100095, July. 2021.

VOIGT, A. M. et al. The investigation of antibiotic residues, antibiotic resistance genes and antibiotic-resistant organisms in a drinking water reservoir system in Germany. *International Journal of Hygiene and Environmental Health, Germane*, v. 224, p. 113449, Jan. 2020.

WANG, W. et al. Simultaneous enantioselective analysis of illicit drugs in wastewater and surface water by chiral LC–MS/MS: A pilot study on a wastewater treatment plant and its receiving river, *Environmental Pollution, China*, v. 273, p. 116424, mar, 2021.

WU, S. et al. Sulfite-based advanced oxidation and reduction processes for water treatment. *Chemical Engineering Journal*, v. 414, p. 128872, jun. 2021.