



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ALAN GOMES DA CÂMARA

**REATORES FOTOCATALÍTICOS HETEROGÊNEOS COM INTENSIFICAÇÃO DE
PROCESSO USANDO MISTURADOR ESTÁTICO A BASE DE RESÍDUOS DE
PLÁSTICO**

Recife
2020

ALAN GOMES DA CÂMARA

**REATORES FOTOCATALÍTICOS HETEROGÊNEOS COM INTENSIFICAÇÃO DE
PROCESSO USANDO MISTURADOR ESTÁTICO A BASE DE RESÍDUOS DE
PLÁSTICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho

Coorientador: Prof. Dr. Luciano Costa Almeida

Recife

2020

Catalogação na fonte
Bibliotecária Sandra Maria Neri Santiago, CRB-4 / 1267

C172r Câmara, Alan Gomes da.

Reatores fotocatalíticos heterogêneos com intensificação de processo usando misturador estático a base de resíduos de plástico / Alan Gomes da Câmara. – 2020.
99 f.: il., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho.

Coorientador: Prof. Dr. Luciano Costa Almeida.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Recife, 2020.

Inclui referências e apêndices.

1. Engenharia Química. 2. Cefuroxima. 3. Fotocatálise. 4. Fotodegradação.
5. Misturadores. 6. Intensificação. I. Pacheco Filho, José Geraldo de Andrade
(Orientador). II. Almeida, Luciano Costa (Coorientador). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2021-196

ALAN GOMES DA CÂMARA

**REATORES FOTOCATALÍTICOS HETEROGÊNEOS COM INTENSIFICAÇÃO DE
PROCESSO USANDO MISTURADOR ESTÁTICO A BASE DE RESÍDUOS DE
PLÁSTICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Engenharia Química. Área de Concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 14/02/2020.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Dra. César Augusto Morais de Abreu
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Roger Thomas François Frety
Universidade Federal da Bahia

Dedico este trabalho a minha esposa Martha Keyla por sua paciência, honestidade e cumplicidade. Dedico também às futuras gerações de estudantes e pesquisadores. Lembrem que dificuldades sempre aparecerão, mas com persistência e imaginação até mesmo o cair de uma maçã muda a percepção do universo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, primeiramente, pela possibilidade de explorar o mundo do conhecimento e de tentar entender um pouco mais as maravilhas de suas criações. Agradeço grandemente aos meus pais, Francisca Francilene e Aldo Silvio (*in memoriam*) que dedicaram anos de trabalho duro à minha formação, juntamente com meu irmão Wilton e sua esposa Nísia, que com incentivo e vigor nunca me deixaram faltar nada, mesmo em momentos difíceis. A minha esposa Martha Keyla, agradeço pelo companheirismo, amor e apoio incondicional, desde o início da minha jornada acadêmica, me ajudando a superar cada uma das etapas, crescendo junto comigo a cada conquista, sendo um exemplo de profissional e de pessoa íntegra, sempre ao meu lado. Sem ela, com toda a certeza, eu não estaria aqui.

Tendo dito isto, agradeço ao meu orientador José Geraldo Pacheco, que sempre esteve me apoiando e incentivando a desenvolver minhas habilidades e explorar minha curiosidade, com toda a sua paciência e dedicação. Ao meu coorientador Luciano Almeida por sua presteza empenho em sempre me ajudar. Aos meus queridos amigos do mestrado e do laboratório de tecnologias limpas e refino, Ana Arcanjo, Santiago Árias, Juan Felipe, Vithor Gabriel, Danilo, Ana Cláudia, Ana Elizabeth, Juliane, Luiz Emílio, Evelle, Thiago e Marina Barros, agradeço por estarem comigo diariamente neste período, sempre juntos para resolver os problemas, que não foram poucos. Um agradecimento especial a Professora Celmy Menezes que foi uma grande incentivadora do meu trabalho, com suas observações e orientações, sempre tentando me estimular a alcançar meu potencial máximo, garantindo a qualidade do meu desenvolvimento.

Por fim, agradeço a Universidade Federal de Pernambuco e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, por fornecer toda a estrutura para que fosse possível a realização deste estudo, bem como a agência de fomento CAPES pelo apoio financeiro no decorrer da pesquisa.

RESUMO

A presença de antibióticos no meio ambiente pode resultar no surgimento de espécies de bactérias resistentes, dificultando o tratamento de infecções, podendo causar a morte de seres vivos. Antibióticos são constantemente detectados em efluentes domésticos e da indústria farmacêutica. O tratamento destes efluentes por processos biológicos é dificultado devido à ação antimicrobiana que promove a inativação dos microrganismos do lodo ativado utilizado no processo. Processos fotocatalíticos heterogêneos vêm se apresentando como alternativa no tratamento de efluentes contendo fármacos persistentes, pois os radicais oxidantes gerados promovem a degradação não seletiva de compostos orgânicos. Catalisadores heterogêneos apresentam desvantagens quanto à separação do efluente tratado quando utilizados na forma de pó dispersos no meio. Para superar estas dificuldades tem-se utilizado técnicas de imobilização destes em suportes estruturados com geometria que favoreça a eficiência da degradação, promovendo intensificação dos processos de transferência de massa. Neste trabalho foi desenvolvido um reator estruturado com geometria de misturador estático, usando resíduos de plástico para suportar o catalisador TiO₂ visando à fotodegradação do antibiótico cefuroxima sódica (CXM) em meio aquoso, numa concentração de 20 mg/L. Um reator tubular de vidro borossilicato com coletor de luz solar, de alumínio parabólico composto acoplado. O fotocatalisador dióxido de titânio foi depositado em suporte estruturado de resíduo de policloreto de vinila com design de misturador estático, recobertos por método de imersão obtendo-se massas de 10, 30 e 50 mg de TiO₂ com 1, 5 e 8 imersões, respectivamente. Filmes com quantidades superiores de imersões apresentaram formação de aglomerados não uniformes de catalisador e rachaduras, ocasionando fácil desprendimento do material. Foi realizada uma avaliação do comportamento hidrodinâmico com diferentes vazões 2, 4 e 8 mL/s, obtendo-se melhor dispersão com menor vazão. Na fotodegradação do antibiótico foi avaliada a massa de TiO₂ depositado em conjunto de dois misturadores (20, 60 e 100 mg), obtendo-se a melhor degradação de 80% com 60 mg de TiO₂ e vazão de 2 mL/s, após 570 minutos. Na avaliação de reuso, após três ciclos, não foram notadas perdas de atividade. O aumento da quantidade de misturadores no sistema não apresentou aumento da degradação que pode ser melhorado com a distribuição geométrica mais uniforme da fonte de radiação.

Palavras-chave: cefuroxima; fotocatálise; fotodegradação; misturadores; intensificação.

ABSTRACT

The presence of antibiotics in the environment can generate resistant bacterial species, making it difficult to treat infections. Antibiotics are constantly detected in domestic and pharmaceutical wastewater. The treatment of these effluents by biological processes is difficult due to the antimicrobial action that promotes the inactivation of microorganisms from the activated sludge used in the process. Heterogeneous photocatalytic processes have been presented as an alternative in the treatment of effluents containing persistent drugs, since the oxidative radicals promote the non-selective degradation of pollutant compounds. Heterogeneous catalysts have disadvantages regarding the separation of the treated effluent when used in powder form dispersed in the medium. To overcome these difficulties, immobilization techniques have been used on structured supports with geometry that favors the efficiency of degradation, promoting intensification of mass transfer processes. In this work a structured reactor with static mixer geometry was developed, using plastic residual to support the TiO₂ catalyst for photodegradation of the sodium cefuroxime antibiotic (CXM) in aqueous medium in a concentration of 20 mg/L. A borosilicate glass tubular reactor with a compound parabolic aluminum solar light collector. The titanium dioxide photocatalyst was deposited on a structured polyvinyl chloride residue support with a static mixer design, covered by immersion method obtaining masses of 10, 30 and 50 mg of TiO₂ with 1, 5 and 8 immersions, respectively. Films with higher amounts of immersions showed formation of catalyst agglomerates and cracks, causing easy catalyst detachment. An evaluation of the hydrodynamic behavior of the reactor was performed at different flow rates 2, 4 and 8 mL/s, obtained best dispersion using the lowest flow rate. In the photodegradation of the antibiotic, the mass of deposited TiO₂ (20, 60 and 100 mg) was evaluated, obtaining the best degradation of 80% with 60 mg of TiO₂ and flow rate of 2 mL/s, after 570 minutes. The reuse of the catalyst was performed and after three cycles no significant activity losses were noted. The increase in the amount of covered mixers in the system does not show an increase in degradation, which can be improved with a more uniform geometric distribution of the radiation source.

Keywords: cefuroxime; photocatalysis; photodegradation; mixer; intensification.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	REVISÃO DE LITERATURA	13
2.1	INDÚSTRIA FARMACÊUTICA	13
2.2	EFLUENTES DA INDÚSTRIA FARMACÊUTICA	13
2.2.1	Antibióticos	14
2.2.2	Antibióticos β -lactâmicos	14
2.3	ESTABILIDADE DE FÁRMACOS	16
2.4	TRATAMENTO DE EFLUENTES	16
2.4.1	Processos físico – químicos e biológicos	16
2.4.2	Processos oxidativos avançados	17
2.4.2.1	Fotocatálise heterogênea e fotocatalisadores clássicos	18
2.4.2.2	Processo Fenton e foto-Fenton	23
2.5	REATORES FOTOQUÍMICOS E FONTES DE LUZ	25
2.6	MÉTODOS ANALÍTICOS	28
2.6.1	Espectrofotometria da região do ultravioleta e visível	28
2.6.2	Validação de métodos analíticos	30
2.7	MISTURADORES ESTÁTICOS	32
2.7.1	Sulzer SMX, SMV e SMF	33
2.7.2	Kenics	34
2.8	REATORES ESTRUTURADOS NA DEGRADAÇÃO DE POLUENTES	36
3	METODOLOGIA	41
3.1	PROJETO DO REATOR FOTOCATALÍTICO	41
3.2	DESENVOLVIMENTO DO SUPORTE DE CATALISADOR	44
3.2.1	Montagem do tubo de reação	45
3.3	DEPOSIÇÃO DO TiO ₂ NO SUPORTE ESTRUTURADO	46
3.4	ESTUDO HIDRODINÂMICO DO REATOR	50
3.5	VALIDAÇÃO DOS MÉTODOS ANALÍTICOS	51
3.6	AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DA CXM EM SOLUÇÃO AQUOSA	54
3.7	DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA DA CEFUROXIMA SÓDICA	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
4.1	DEPOSIÇÃO DE FILMES DE TiO ₂ NO SUPORTE ESTRUTURADO	59
4.1.1	Avaliação da estabilidade térmica das placas planas de PCV	59

4.1.2	Avaliação da adesão de massa de TiO₂ com a rugosidade da superfície	60
4.1.3	Avaliação da massa de catalisador depositada nos suportes	61
4.2	AVALIAÇÃO HIDRODINÂMICA DO REATOR	65
4.3	VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO DA CXM E ESTABILIDADE	69
4.3.1	Avaliação do método de análise da CXM	69
4.3.2	Avaliação da degradação da solução de cefuroxima sódica	73
4.4	DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DA CEFUROXIMA	75
4.4.1	Efeito da massa de TiO₂ depositada nos suportes	75
4.4.2	Cinética da degradação de antibiótico CXM	78
4.4.3	Reuso do catalisador suportado	79
4.4.4	Efeito da geometria do suporte na fotodegradação do antibiótico	80
4.4.5	Efeito da adição de H₂O₂ na fotodegradação do antibiótico	81
4.4.6	Efeito do aumento de área dos filmes de TiO₂	82
5	CONCLUSÕES	85
	REFERÊNCIAS	87
	APÊNDICE A – TABELA 1A – RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DE ESTABILIDADE DO ANTIBIÓTICO CXM EM 24 HORAS	96
	APÊNDICE B - TABELA 2A – RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DE ESTABILIDADE DO ANTIBIÓTICO CXM EM 48 HORAS	97
	APÊNDICE C - TABELA 3A – RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DE ESTABILIDADE DO ANTIBIÓTICO CXM EM 72 HORAS.	98
	APÊNDICE D - TABELA 4A – RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DE ESTABILIDADE DO ANTIBIÓTICO CXM EM 96 HORAS	99

1 INTRODUÇÃO

O consumo de medicamentos para tratamento de doenças bacterianas tem provocado um aumento da liberação de antibióticos nos esgotos domésticos provenientes da urina e fezes (YIN *et al.* 2016; ZHANG *et al.* 2015). Quando o esgoto não é tratado, ou quando o tratamento utilizado não é eficiente para eliminar os antibióticos, estes alcançam os corpos d'água podendo provocar resistência de organismos bacterianos a certos tipos de antibióticos, resultando no surgimento de superbactérias (MARTINEZ, 2009). Alguns fármacos têm sido encontrados em corpos d'água nos últimos anos, isto mostra que os tratamentos convencionais aplicados atualmente não são suficientes para o tratamento adequado destes poluentes, sendo assim, etapas suplementares ao tratamento podem ser requeridas (RIZZO *et al.* 2018).

Antibióticos β -lactâmicos, como as penicilinas e cefalosporinas, são comumente prescritos pela comunidade médica e correspondem a cerca de 50-70% do total de antibióticos consumidos no mundo (GOZLAN; ROTSTEIN; AVISAR, 2013). Um representante comum da classe das cefalosporinas é a cefuroxima sódica que apresenta em sua estrutura um anel β -lactâmico que confere a atividade antibiótica (TIMM *et al.* 2019). A detecção destes compostos em água, geralmente é feita utilizando técnica de cromatografia líquida acoplada com espectrofotômetro de massa, capaz de detectar concentrações baixas da ordem de microgramas por litro, em água (ZHENG *et al.* 2018). Para efluentes, devido à concentração mais elevada, da ordem de miligramas por litro, técnicas mais simples como espectrofotometria UV-vis também são utilizadas. (SALEH *et al.* 200; RAGEH *et al.* 2010) Antibióticos são detectados em plantas de tratamento de efluentes domésticos em baixas concentrações, da ordem de $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, entretanto, em plantas voltadas ao tratamento de efluentes farmacêuticos a concentração encontrada, em geral, é da ordem de $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (GUO *et al.* 2018; HOU *et al.* 2016; MICHAEL *et al.* 2013). Desta forma, o estudo da degradação de antibióticos pode ser realizado em concentrações mais elevadas, simulando as condições das estações de tratamento de efluentes industriais, de forma a se obter as condições operacionais otimizadas e o comportamento cinético da degradação.

Dentre os principais processos de tratamento não convencionais utilizados, os processos oxidativos avançados (POAs) se destacam porque formam radicais com alto potencial de redução, capazes de reagir e oxidar vasta gama de compostos orgânicos (NOGUEIRA *et al.* 2007). Para gerar estes radicais, podem ser utilizados catalisadores que

podem ser homogêneos ou heterogêneos. Como principal representante dos catalisadores homogêneos está o íon ferroso, que em meio ácido contendo peróxido de hidrogênio reage formando o radical hidroxila, sendo esta reação chamada de reação de Fenton. O incremento de radiação UV ao processo favorece a reação, pois além da fotólise, promove a foto redução do íon férrico gerado à íon ferroso, regenerando assim o catalisador, neste caso o processo é conhecido como foto-Fenton. Neste processo, há incremento na quantidade de radicais hidroxila pela contribuição da fotólise do peróxido de hidrogênio, além da possibilidade de fotólise direta dos compostos poluentes. Já em sistemas heterogêneos, é possível utilizar estas espécies de ferro suportadas em materiais sólidos em presença de peróxido de hidrogênio. A photocatálise heterogênea geralmente usa materiais semicondutores, como o dióxido de titânio e óxido de zinco, no qual a radiação UV promove a excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução. Esses elétrons em contato com as moléculas de água e oxigênio dissolvido geram os radicais hidroxila sem a necessidade de peróxido de hidrogênio (BEKKALI *et al.* 2018)

Umas das principais vantagens dos catalisadores heterogêneos é a possibilidade de serem utilizados em reatores contínuos de tratamento de efluentes, bem como de realizar o reuso destes materiais em vários ciclos de operação (ESWAR; SINGH; MADRAS, 2018). Nestes reatores o grau de mistura do efluente é um fator importante, visto que uma maior homogeneização do meio reacional favorece o processo de transferência de massa e de absorção da radiação (LIMA *et al.* 2016).

Alguns estudos recentes apresentam o emprego de estruturas estáticas de mistura, conhecidos como misturadores estáticos em reatores (LIMA, *et al.* 2016; LIMA *et al.* 2017). Estes dispositivos já são utilizados em operações industriais, visto que são instrumentos de custo relativamente baixo, exigem pouca manutenção, favorecem a transferência de massa, e podem ser construídos a partir de uma vasta gama de materiais. A novidade recente é a utilização destes como suporte estruturado com espécies fotoativas suportadas, como o dióxido de titânio, assim, reações de degradação photocatalíticas podem ocorrer de maneira contínua, diminuindo as perdas de catalisador no processo (DIÉZ *et al.* 2018). Várias geometrias de misturadores estáticos são encontradas comercialmente, dentre eles, os mais utilizados são, SMX, SMV, SMF e Kenics®. Cada um com um tipo de geometria específica, distinta e aplicável a determinado processo de mistura, considerando o tipo de fluido a ser processado.

A utilização de materiais plásticos maleáveis na construção de sistemas reacionais é vantajosa quando se necessita de estruturas curvas complexas. Catalisadores produzidos a partir da pirólise de PET residual também foram utilizados para converter xilose em furfural (HRONEC; FULAJTÁVORÁ, 2018). Ribeiro et al. (2020) utilizaram PET residual como suporte estruturado para imobilização de TiO_2 visando a degradação de corantes têxteis por fotocatálise heterogênea. Fostier *et al.* (2008) avaliaram a utilização de plásticos provenientes de garrafas PET como suporte para TiO_2 visando a oxidação fotocatalítica de Arsênio (III) à arsênio (IV) e arsênio (V) na presença de sais ferrosos, atingindo oxidação de 99% do arsênio (III) ao término do tratamento. Wang *et al.* (2017) utilizaram gaze de policloreto de vinila (PCV) como suporte para um compósito de TiO_2 /Turmalina na degradação de formaldeído gasoso, atingindo 100% de degradação em 60 minutos. Uma proposta inovadora é a utilização de resíduos de plásticos como o PCV, como suporte para a produção de reatores estruturados do tipo misturador estático e de microcanais. Estes tipos de estruturas são projetados para favorecer a transferência de massa e energia (SURYAWANSI *et al.* 2018). Dentre as principais vantagens da utilização destes sistemas destacam-se menor volume reacional, estabilidade química, seletividade e homogeneidade (XU *et al.* 2017; SUHADOLNIK *et al.* 2016).

Desta forma, o objetivo geral deste trabalho consiste na construção de reatores fotocatalíticos heterogêneos estruturados do tipo misturadores estáticos, construídos a partir de resíduos de plásticos PCV com filmes de TiO_2 depositados sobre a superfície, para estudo da degradação de antibiótico β -lactâmico cefuroxima sódica.

Os objetivos específicos estão apresentados a seguir:

- Construção de reator fotocatalítico;
- Desenvolvimento de suporte de catalisador estruturado helicoidal;
- Avaliação da preparação de filmes de TiO_2 depositado em placas de PCV residuais;
- Obtenção dos parâmetros hidrodinâmicos do reator para otimização da vazão de efluente;
- Avaliação da degradação do antibiótico CXM via fotocatálise heterogênea utilizando TiO_2 estruturado em misturador estático;

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão abordados os fundamentos teóricos relacionados aos processos de produção de fármacos na indústria farmacêutica, principalmente do antibiótico β -lactâmicos, bem como as características dos efluentes gerados e suas principais formas de tratamento.

2.1 INDÚSTRIA FARMACÊUTICA

A indústria farmacêutica ocupa posição de destaque entre as grandes geradoras de efluentes líquidos, com necessidade de tratamento para poderem ser descartados em corpos d'água. Grande parte da demanda de água requerida é devido aos processos de lavagem, limpeza e manutenção das áreas de produção, aumentando a produção de efluentes líquidos (ROCHA *et al.* 2009). Outro problema, diferente dos efluentes industriais, ocorre em decorrência do aumento crescente do consumo de fármacos que leva a geração cada vez mais elevada de efluentes líquidos sanitários contaminados com resíduos de fármacos. Diante disso, surge a necessidade do aprimoramento, bem como da criação de métodos e técnicas analíticas capazes de detectar a presença de fármacos nos corpos hídricos do meio ambiente (TROGUER *et al.* 2018). Os fármacos compreendem juntamente com hormônios, esteroides, produtos de higiene pessoal, dentre outros, os chamados poluentes emergentes, que são substâncias relativamente novas no tocante a utilização ou ao seu surgimento. Dentre estes compostos, estão os micropoluentes, que são assim chamados devido ao fato de que sua presença, mesmo em baixíssimas concentrações é capaz de modificar ou interferir nos organismos vivos. Entretanto, devido a serem relativamente novos, há pouca literatura disponível a respeito dos efeitos danosos, resultando na não inclusão destes poluentes em normativas de monitoramento e controle ambiental (RICHARDSON; TERNES, 2014).

2.2 EFLUENTES DA INDÚSTRIA FARMACÊUTICA

Dentre as principais etapas da produção de fármacos, podem se destacar quatro processos principais; sendo eles, a fermentação, síntese química, extração e formulação. Cada uma destas etapas gera um efluente com características específicas. Estes, geralmente apresentam uma parcela orgânica, passível de biodegradação, e outra parcela de compostos recalcitrantes, de difícil degradação por meio dos processos convencionais, sendo necessárias etapas posteriores de tratamento (RIZZO *et al.* 2018).

A produção de antibióticos é um exemplo típico de processo com geração de efluente com compostos resistentes, isto se deve à atividade destes compostos que atua destruindo a parede celular de bactérias. Por este motivo, a utilização de processos biológicos que se baseiam no uso de bactérias para a degradação de compostos orgânicos não são capazes de degradar estes poluentes (ZHENG *et al.* 2018).

2.2.1 Antibióticos

Durante séculos a medicina popular utilizou diversos tipos de substâncias dispostas na natureza para o tratamento de enfermidades infecciosas, desde a utilização de plantas leguminosas, cascas de árvores, musgos, pão fermentado, dentre outros. Entretanto, apenas no século XX, por volta de 1928 o primeiro agente antibiótico foi descoberto. A definição de antibiótico tem mudado ao longo das últimas décadas, antes se entendia como sendo substâncias produzidas por microorganismos com a capacidade de inibir ou interromper o crescimento de outros microorganismos, entretanto atualmente o termo é definido como classe de compostos que em sua maioria são produzidos por micróbios, plantas e animais, porém podem ser sintéticos ou semissintéticos, capazes de destruir ou inibir o crescimento de bactérias e outros microrganismos (TAVARES, 2015).

2.2.2 Antibióticos β -lactâmicos

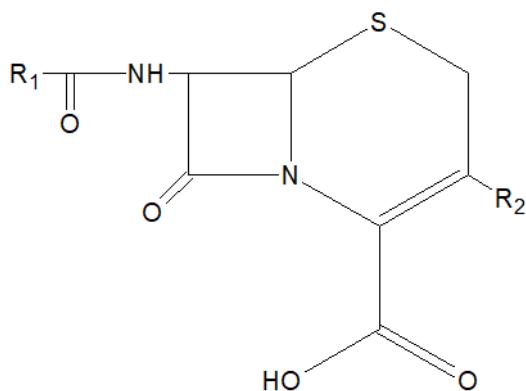
Esta classe de antibióticos se caracteriza pela presença do chamado anel β -lactâmico em sua estrutura química, sendo responsável pela ação antimicrobiana. Devido a sua eficácia, são considerados muito importantes na medicina moderna, estando entre os medicamentos mais utilizados no mundo (ELANDER, 2003).

O anel β -lactâmico apresenta três átomos de carbono e um átomo de nitrogênio, podendo haver variados radicais substituintes ligados a ele. Estes grupos substituintes promovem a formação de quatro famílias de β -lactâmicos, sendo eles: as penicilinas, cefalosporinas, carbapenemas e monobactamas. Os anéis que se ligam a ao núcleo β -lactâmico em cada uma destas subclasses são o anel tiazolidina, anel dihidrotiazina e anel pirrólico, respectivamente, exceto os monobactamas, que não apresentam outros anéis em sua estrutura (ELANDER, 2003).

Nas cefalosporinas, o anel formado entre a conjugação do anel β -lactâmico e o anel dihidrotiazina forma o chamado ácido 7-aminocefalosporânico, Figura 1. Inicialmente, este composto foi obtido a partir do antibiótico natural cefalosporina C, proveniente de fungos da

classe *Cephalosporinum acremonium* (atualmente conhecido como *Acremonium chrysogenum*). Estes tipos de antibióticos estão entre os mais prescritos atualmente, devido ao seu perfil farmacológico, sua toxicidade, bem como sua facilidade de administração (CRAIG; ANDES, 2015).

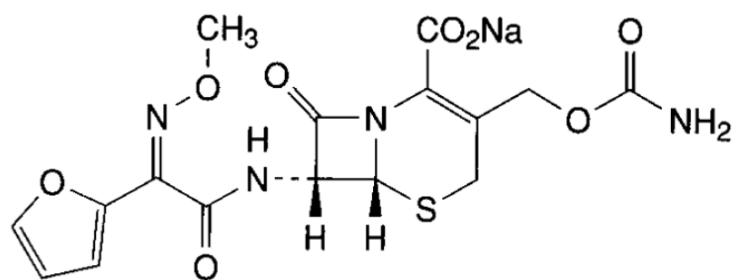
Figura 1 – Ácido 7-aminocefalosporânico



Fonte: O autor

A cefuroxima sódica é um antibiótico β -lactâmico, cefalosporínico bactericida, que apresenta resistência a grande variedade de β -lactamases, e possui atividade contra um vasto espectro de bactérias gram-positivas e gram-negativas, segundo a bula do medicamento. A Figura 2 apresenta a estrutura química da cefuroxima sódica.

Figura 2 – Estrutura química do composto cefuroxima sódica



Fonte: <https://www.drugs.com/monograph/cefuroxime-sodium.html>

Comercialmente, o medicamento pode ser encontrado em ampolas de pó liofilizado, necessitando da utilização de água para sua injeção. Essas ampolas contém 789 mg de cefuroxima sódica, sendo aproximadamente 40 mg compostas de sódio e 750 mg de cefuroxima base. Após 30 a 40 minutos da aplicação intramuscular, os níveis máximos de cefuroxima serão atingidos no organismo (Bula do medicamento).

2.3 ESTABILIDADE DE FÁRMACOS

As propriedades dos fármacos podem ser afetadas por fatores físicos ou ambientais. Segundo a vigilância sanitária (ANVISA, 2004), fatores como temperatura, umidade e exposição à luz podem provocar mudanças na estrutura dos fármacos refletindo muitas vezes em perda ou diminuição de atividade. Formas de armazenamento em recipientes ou embalagens inadequadas podem ocasionar contaminações indesejadas.

Fármacos em decomposição podem apresentar mudança de coloração, característica que frequentemente segue a fotodegradação, podendo até mesmo resultar em subprodutos prejudiciais. Desta forma, para que se tenha conhecimento a respeito do comportamento de fármacos em condições de utilização, é comum expor o material a condições de temperatura, umidade e intensidade de luz que podem ocasionar sua decomposição.

A estabilidade de um fármaco é definida como a capacidade de uma determinada formulação farmacêutica, em recipiente específico, manter suas propriedades físicas, químicas, microbiológicas, terapêuticas e toxicológicas inalteradas sob condições específicas de armazenamento (VADAS, 2000). Geralmente não são encontrados estudos de estabilidade dos antibióticos após solubilizados em água, principalmente considerando as baixas concentrações encontradas nos efluentes.

2.4 TRATAMENTO DE EFLUENTES

O tratamento de efluentes é uma etapa fundamental no ciclo de produção em qualquer processo industrial, pois promove a diminuição do impacto ambiental causada pelo descarte de efluentes no meio ambiente. A seguir serão apresentadas as principais formas de tratamento utilizadas na indústria farmacêutica, bem como suas vantagens e desvantagens.

2.4.1 Processos físico-químicos e biológicos

Os processos de tratamento de físico-químicos e biológicos são extremamente eficientes para tratar efluentes domésticos e boa parte dos efluentes industriais, principalmente se estes efluentes apresentarem elevado teor de compostos biodegradáveis ou íons metálicos (VON SPERLING, 1995). Entretanto, rejeitos contendo antibióticos são menos susceptíveis a estes tipos de tratamento, devido principalmente à presença de espécies ativas capazes de atacar a parede celular das bactérias utilizadas no tratamento e da grande

quantidade de anéis e estruturas complexas que conferem estabilidade à molécula, tornando os tratamentos convencionais inadequados para este tipo de poluente (PRADO, 2007).

2.4.2 Processos oxidativos avançados

Os processos envolvendo oxidação química têm se mostrado eficientes na degradação de compostos orgânicos persistentes como os fármacos. A natureza do fármaco bem como o tipo de processo oxidativo são fatores importantes para a eficiência de degradação, podendo em alguns casos inviabilizar economicamente o processo. O tipo de tratamento ideal para degradar compostos recalcitrantes é aquele que apresenta alto grau de mineralização, ou seja, converter as moléculas dos compostos ao seu estado de oxidação mais estável: água, dióxido de carbono, íons inorgânicos e ácidos inorgânicos (VERNA; HARITASH, 2019).

Os processos oxidativos avançados são definidos como os processos onde diversas reações químicas ocorrem devido à interação de compostos presentes no meio reacional com radicais altamente oxidativos. O radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) que apresenta um elevado potencial padrão de redução ($E^\circ = +2,8$ eV) apresenta baixa seletividade, podendo reagir com a grande maioria dos compostos orgânicos, promovendo sua parcial ou completa mineralização, por este motivo são amplamente empregados nos processos de degradação via POA (DHAKA *et al.*, 2018; DIAS, 2013). Entretanto outras espécies de radicais oxidantes também podem participar nos processos oxidativos, conforme apresentados na Tabela 1 (IOANNOU-TTOFA *et al.* 2019).

Tabela 1 – Potencial padrão de redução (E°) de espécies oxidantes

ESPÉCIE	E° (V)
Radical hidroxila, $\cdot\text{OH}$	+ 2,8
Ozônio, O_3	+ 2,07
Peróxido de hidrogênio, H_2O_2	+ 1,77
Hipoclorito, ClO^-	+ 1,43
Radical peridroxil, HO_2^\cdot	+ 1,42
Cloro, Cl_2	+ 1,36
Oxigênio, O_2	+ 1,23
Superóxido, $\cdot\text{O}_2^\cdot$	+0,94

Fonte: SHIN; YOON; JANG, 2008

Esses processos podem ocorrer de forma homogênea, na qual todos os componentes do sistema reacional se encontram na mesma fase, ou de forma heterogênea, quando há fases distintas entre o catalisador e o substrato (ZHA *et al.* 2014). Há também a possibilidade do

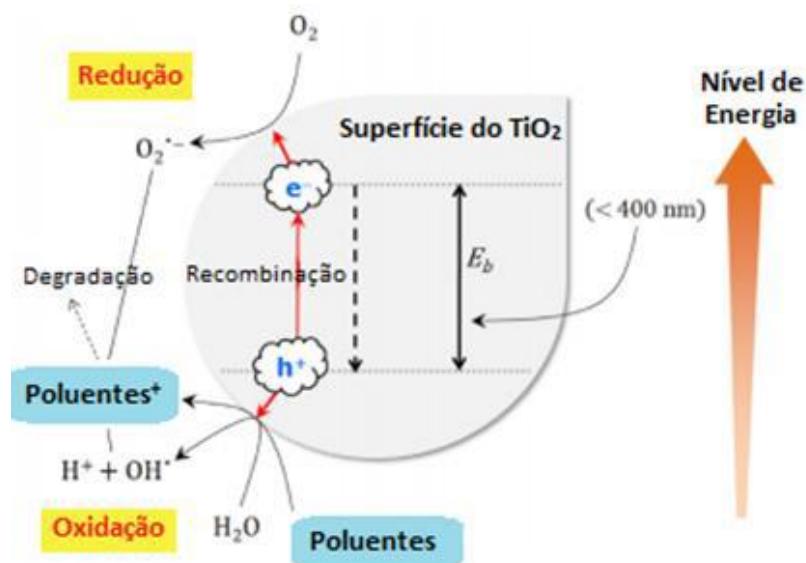
incremento da radiação UV nesses processos, atuando como potencializador da reação ou até mesmo regenerando catalisadores utilizados (POURAN; AZIZ; DAUD, 2014).

2.4.2.1 Fotocatálise heterogênea e photocatalisadores clássicos

A fotocatálise heterogênea proporciona a obtenção de radicais altamente oxidativos por meio de reações catalíticas que ocorrem na superfície de compostos semicondutores na presença geralmente de radiação UV ou radiação visível proveniente de luz solar ou artificial (NOGUEIRA, 2007).

Materiais semicondutores são sólidos caracterizados por apresentarem duas regiões, sendo elas as bandas de valência (BV) e as bandas de condução (BC). A diferença de energia que separa a duas bandas é conhecida como *bandgap*. Este tipo de material apresenta condutividade elétrica intermediária entre os materiais condutores e os materiais isolantes. Quando semicondutores absorvem energia superior à energia do *bandgap*, elétrons são transferidos da banda de valência para a banda de condução, gerando assim uma vacância (h^+) na banda de valência e elétrons (e^-) na banda de condução (LEE *et al.* 2013). A Figura 3 esquematiza o processo.

Figura 3 – Representação da ativação do semicondutor TiO_2 e posterior remoção de poluentes



Fonte: Adaptado de LEE *et al.* 2013

Devido à formação do par elétron-valência ocorre uma movimentação de cargas na superfície do semicondutor, criando assim sítios redutores e oxidantes, responsáveis pela interação que resultará na degradação dos compostos alvo (LEE *et al.* 2013).

á uma série de etapas que ocorrem no processo de adsorção, durante a fotocatálise heterogênea. A primeira delas é o transporte dos compostos presentes na fase líquida até a superfície do sólido. Em seguida ocorre a adsorção do reagente no sólido para assim ocorrer a reação química. Com o término da reação, os produtos formados sofrem dessorção da superfície do sólido (SHAN *et al.* 2010). Outra possibilidade é a geração do radical hidroxila na superfície do semicondutor, seguido do seu desprendimento, neste caso a reação de degradação ocorrerá na fase líquida, o desprendimento é favorecido por turbulência próxima a superfície do semicondutor (MASEL, 1996; DÍEZ *et al.* 2018).

Para que um semicondutor seja eficiente no processo deve cumprir alguns requisitos necessários, sendo eles, tamanho de partícula e área superficial, porosidade e capacidade adsorptiva elevadas, além de baixa energia de “*bandgap*” para que a reação possa ocorrer de maneira mais rápida, devido a maior geração de radicais oxidantes (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). A Tabela 2 apresenta os materiais semicondutores mais estudados.

Tabela 2–Compostos semicondutores mais comumente utilizados, energia de *bandgap* e comprimento de onda da radiação para alcançar esse potencial

COMPOSTOS	E <i>bandgap</i> (eV)	λ (nm)
BaTiO ₃	3,3	375
CdO	2,1	590
CdS	2,5	497
CdSe	1,7	730
Fe ₂ O ₃	2,2	565
GaAs	1,4	887
GaP	2,3	540
SnO ₂	3,9	318
SrTiO ₃	3,4	365
TiO ₂	3,2	387
WO ₃	1,8	443
ZnO	3,2	390
ZnS	3,7	336

Fonte: VASQUEZ (2012)

Uma vantagem da fotocatálise heterogênea sobre processos homogêneos é a possibilidade de recuperação e de reutilização dos catalisadores utilizados, como pode ser visto na Tabela 2, há uma infinidade de materiais capazes de promover a geração de radicais. Dentre eles, o TiO₂ e o ZnO são amplamente estudados e são classificados como fotocatalisadores clássicos, cujo comportamento servem de base para a comparação em diversos estudos.

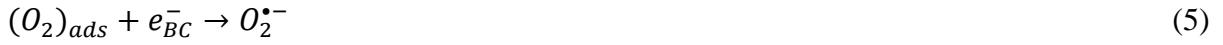
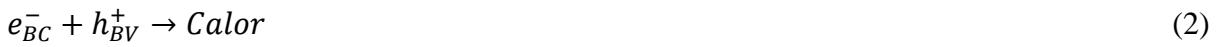
Os processos que utilizam suspensão de partículas photocatalisadoras, devido a grande disponibilidade de área superficial, apresentam em geral maior eficiência de degradação, entretanto, para que seja possível sua separação da fase líquida, são necessárias etapas suplementares, como centrifugação e filtração. Estas operações adicionam custo ao processo e quanto menor o tamanho das partículas, mais fino deverá ser o controle e mais tempo levará a separação. A separação geralmente é feita por centrifugação seguida de filtração por membrana (MALINE *et al.* 2019).

Em decorrência da problemática gerada pela utilização de suspensões, uma solução é a utilização destes photocatalisadores suportados em materiais inertes. Com a imobilização, parte da massa de photocatalisador estará indisponível para as etapas de fotodegradação, devido à interação com o suporte, e isto tende a diminuir a eficiência do processo, porém, por não necessitar de etapas de separação e a reutilização do material sua utilização é frequente.

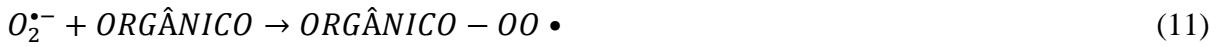
O TiO_2 é um semicondutor que, devido a sua estrutura eletrônica, pode atuar como agente sensibilizante em processos oxidativos e redutivos irradiados por luz. Sua estabilidade química e foto estabilidade são grandes atrativos que proporcionam ao TiO_2 lugar de destaque dentre os semicondutores mais estudados, servindo como modelo em diversos estudos (QUIAO *et al.* 2018). Três formas alotrópicas do TiO_2 são passíveis de serem encontradas na natureza, nas formas de anatásia, rutilo e bruquita, sendo as duas primeiras as mais comuns. Sabe-se que a forma rutilo não é foto ativa, e uma das causas é a baixa adsorção de O_2 em sua superfície (PARK *et al.* 2018). Há ainda estudos que utilizam compósitos de TiO_2 com outros metais de modo minimizar desvantagens dos materiais individuais e melhorar características como foto estabilidade e maior absorção de luz (NETO, 2018).

As vacâncias do semicondutor TiO_2 apresentam potenciais na faixa de +2,0 a +3,5 V, sendo suficientes para formar radicais hidroxila a partir de moléculas de água adsorvida na superfície do TiO_2 . As etapas que regem o processo de geração de radicais são descritas a seguir: Fotoativação do semicondutor (Equação 1), recombinação do par elétron-vacância resultando na liberação de calor (Equação 2), reação entre vacância e a água adsorvida na superfície da partícula (Equação 3), Reação entre grupamentos os ânions hidroxila adsorvidos na superfície da partícula e as vacâncias fotogeradas (Equação 4), geração de peróxido de hidrogênio (Equações 5 a 8), geração dos radicais hidroxila a partir do peróxido de hidrogênio (Equações 9 e 10) (AHMAD *et al.* 2016). A competição entre os processos de retirada de elétrons da superfície do semicondutor e a recombinação do par elétron/vacância, que

promove a liberação de calor define o grau de eficiência do processo (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Quanto menor for a recombinação de elétrons, maior será o tempo de permanência do elétron ativado na banda de condução e da vacância na banda de valência, gerando radicais ativos. As equações que regem este processo são apresentadas a seguir:



Também pode ocorrer a transferência indireta dos elétrons via espécies fotogeradas, através do radical superóxido, promovendo a degradação de poluentes orgânicos (Equações 11 e 12)



A degradação contínua dos compostos orgânicos pelos radicais gerados através da excitação do semicondutor via irradiação, tendo a promover a quebra de moléculas grandes e complexas, convertendo-as em moléculas intermediárias menores. Com o avançar das reações, há uma tendência de formação de espécies ácidas que promovem a diminuição do pH do meio, como por exemplo, ácidos carboxílicos. Por fim, ocorre a conversão destes intermediários em gás carbônico, água e íons inorgânicos. À este processo dá-se o nome de mineralização.

Estudos cinéticos do processo de fotocatálise heterogênea utilizando TiO_2 na degradação de compostos orgânicos em água geralmente utilizam o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, como mostrado na Tabela 3.

Tabela 3– Modelos cinéticos para fotocatálise heterogênea utilizando TiO_2 como catalisador

COMPOSTO DEGRADADO	MODELO CINÉTICO	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	REFERÊNCIA
HERBICIDA DIURION	Pseudo-primeira ordem	$\lambda \geq 254 \text{ nm}$; Luz artificial; $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ suspenso ($0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)	BERNARDES <i>et al.</i> (2011)
ANTIBIOTICOS IMIPENEM E MEROPENEM	Pseudo-primeira ordem	Luz solar ; TiO_2 suspenso ($10 - 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	CABRERA-REINA <i>et al.</i> (2019)
Amoxicilina, ampicilina e cicloxacina	Pseudo-primeira ordem	$\lambda > 365 \text{ nm}$; Luz artificial; TiO_2 suspenso ($0,5 - 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$);	EMOLLA e CHAUDHURI (2010)
ANTIBIÓTICO ÁCIDO OXALÍNICO	Pseudo-primeira ordem	$\lambda > 365 \text{ nm}$; Luz artificial; TiO_2 suspenso ($0,2 - 1,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$);	GIRALDO <i>et al.</i> (2010)
ANTIBIÓTICO AMOXICILINA	Pseudo-primeira ordem	$\lambda > 350 - 400 \text{ nm}$; Luz artificial; TiO_2 suspenso ($0,25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$); $C_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	DIMITRAKOPOULOU <i>et al.</i> (2012)
ANTIBIÓTICO OXITETRACICLINA	Pseudo-primeira ordem	$\lambda = 365 \text{ nm}$; Luz artificial; TiO_2 depositado; $C_{0\text{ OTC}} = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	ESPÌNDOLA <i>et al.</i> (2019)

Fonte: O autor

O modelo de Pseudo-primeira ordem é válido para uma ampla faixa de concentração inicial de poluente e é parte importante no dimensionamento de estações e projetos industriais de tratamento. A Equação 13 apresenta a relação para o modelo, as Equações 14 e 15 representam o modelo linearizado (FOGLER, 2006):

$$C = C_0 * e^{-k*t} \quad (13)$$

$$\frac{C}{C_0} = e^{-k*t} \quad (14)$$

$$-ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k * t \quad (15)$$

sendo,

C: Concentração do antibiótico em um dado tempo ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); C_0 : Concentração inicial do antibiótico ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); k: constante cinética de primeira ordem (min^{-1}); t: tempo (min).

2.4.2.2 Processo Fenton e foto-Fenton

Na última década do século XIX, o cientista e pesquisador Henry John Hortman Fenton percebeu em seus estudos que a geração de radicais altamente oxidantes via peróxido de hidrogênio poderia ser catalisada pela presença de íons ferrosos em meio ácido. Entretanto, somente no século XX, em meados da década de 1960 que os fundamentos das reações de Fenton foram aplicados na degradação de compostos refratários presentes na água.

O processo se baseia catálise do íon ferroso (Fe^{2+}) resultando na geração de radicais hidroxila, que são compostos altamente instáveis, com potencial de oxidação elevado ($E^\circ = 2,8$ eV), que têm a capacidade de reagir não seletivamente com a maioria dos compostos orgânicos, podendo convertê-los à sua forma oxidada mais estável mineralizando-os. Atualmente, devido ao surgimento de compostos cada vez mais resistentes aos tratamentos convencionais para efluentes e água, diversas alternativas de processos criados com base nas reações de Fenton como, por exemplo, a utilização de catalisadores sólidos contendo o ferro.

Os radicais hidroxila são gerados partindo da reação entre peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e os íons ferrosos (Fe^{2+}) presentes no meio (Equação 16) (BRILLAS; Sires; OTURAN, 2009; BOLOBAJEV *et al.* 2014):



O íon ferroso age como catalisador na decomposição do peróxido de hidrogênio (Equação 16). A produção de um oxidante tão poderoso torna muito atrativa a reação de Fenton, sendo possível a avaliação do processo de oxidação pela medida do consumo de peróxido de hidrogênio ou pela conversão da matéria orgânica (JUNG *et al.* 2013)

Reações subsequentes ocorrem devido à presença do Fe^{3+} decorrente da oxidação do íon ferroso, como a decomposição catalítica do íon férrico devido ao excesso de peróxido (Equação 17), formando o radical hidroperoxila ($\bullet HO_2^-$); entretanto, a taxa de reação é mais lenta (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). A seguir estão apresentadas algumas reações que ocorrem no decorrer do processo:



Como pode ser observado nas reações expostas nas Equações 17 a 19, o íon ferroso pode ser regenerado; porém a taxa de regeneração ($k \sim 0,1 - 0,001 \text{ L mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) é muito menor do que a taxa de consumo ($k = 63 \text{ L mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), sendo assim, para que a reação continue ocorrendo, é necessária a reposição do íon ferroso no meio reacional (SHIH; LIN; HUANG, 2013).

O processo Fenton é bastante vantajoso no que se trata de simplicidade de aplicação, o custo é relativamente baixo, a operação é simples e há geração de subprodutos pouco tóxicos e estáveis quando o grau de mineralização atingido é elevado. A toxicidade dos reagentes utilizados também é um ponto positivo, pois o peróxido de hidrogênio se decompõe lentamente em água e oxigênio.

Como desvantagens deste processo estão a formação de lamas devido à formação de hidróxido de ferro, o custo de aquisição de reagentes, já que para que a reação seja contínua é necessário a reposição das espécies reagentes. Também a necessidade de utilização de faixas de pH ácidas é uma desvantagem pois após o tratamento, o efluente deve ser neutralizado para descarte. Quando é requerida a utilização de excesso de ferro há necessidade de adequação do efluente pós-tratamento à legislação para despejo em corpos d'água (CABRITA, 2013).

A produção de lamas em excesso pode ser sanada após a implementação de fontes luminosas ao processo, pois o incremento de fótons eleva a taxa de regeneração dos íons ferrosos, aumentando da geração de radicais hidroxila, promovendo uma maior degradação de contaminantes (NOGUEIRA *et al.* 2007).

A radiação UV decompõe os complexos de Fe^{3+} produzidos pela reação de Fenton, após a decomposição, estas espécies são foto reduzidas a Fe^{2+} estando livres para reagir novamente com o peróxido de hidrogênio, mantendo o ciclo de formação de radicais hidroxila constante (NOGUEIRA *et al.* 2007). A Equação 20 apresenta o desenvolvimento desta etapa do processo:



Outra fonte de obtenção de radicais hidroxila, nestas condições de reação é através da fotólise direta do peróxido de hidrogênio pela radiação UV, que embora seja mais lenta, também contribui para a produção de radicais. Esta reação está apresentada na Equação 21.



A necessidade de uma fonte de radiação UV implica em uma desvantagem, devido ao gasto energético requerido pela utilização de uma lâmpada para a reação, entretanto, uma fonte de radiação natural, como a luz proveniente do sol também pode ser utilizada. (NOGUEIRA *et al.* 2007).

A radiação ultravioleta proveniente da luz solar, que consegue atingir a terra, cerca de 4%, apresenta comprimento de onda típico de 365 nm devido a predominância do UVA. Neste comprimento de onda, praticamente não ocorre a fotólise direta do peróxido de hidrogênio, entretanto, a regeneração do ferro continuará ocorrendo, e mesmo com a diminuição da fonte de radicais de hidroxila o ganho energético com a utilização da radiação proveniente da luz solar compensa as perdas (NOGUEIRA *et al.* 2007).

2.5 REATORES FOTOQUÍMICOS E FONTES DE LUZ

No aprimoramento dos POA, um dos fatores mais utilizados no momento de se avaliar a eficiência do processo como um todo, é a fonte luminosa. Neste quesito, é importante destacar a versatilidade das fontes luminosas disponíveis no mercado, uma vez que a geometria da lâmpada, sua potência e a faixa do espectro de emissão podem interferir diretamente no custo e rendimento do processo. Os principais tipos de lâmpadas utilizadas como fonte luminosa artificial são as lâmpadas a arco, incandescentes, tubos fluorescentes e lasers. (BRAUN, 1991).

A Equação 22 apresenta a relação entre a energia do fóton com o comprimento de onda da radiação eletromagnética:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \quad (22)$$

Nota-se, pela Equação 22 que a energia carreada pelo fóton é inversamente proporcional ao comprimento de onda da radiação ultravioleta. Nesta equação E representa a energia do fóton em elétron-volt (eV), “ c ” representa a velocidade da luz que é igual a $299792458 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, “ h ” a constante de Planck, cujo valor é de $4,135667516 \cdot 10^{-15} \text{ eV}$, “ ν ” é a frequência em Hertz (Hz) e “ λ ” é o comprimento da radiação em nanômetros. O espectro ultravioleta divide-se em três faixas 100 – 280 nm (UVC), 280 – 350 nm (UVB) e 350 – 400 nm (UVA). Dentre estas, a mais utilizada em processos de tratamento ambientais é a UVC para desinfecção. Nesta faixa, é possível que ocorra fotólise direta dos compostos, bem como a quebra de moléculas de água do meio para formar radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) ou radicais

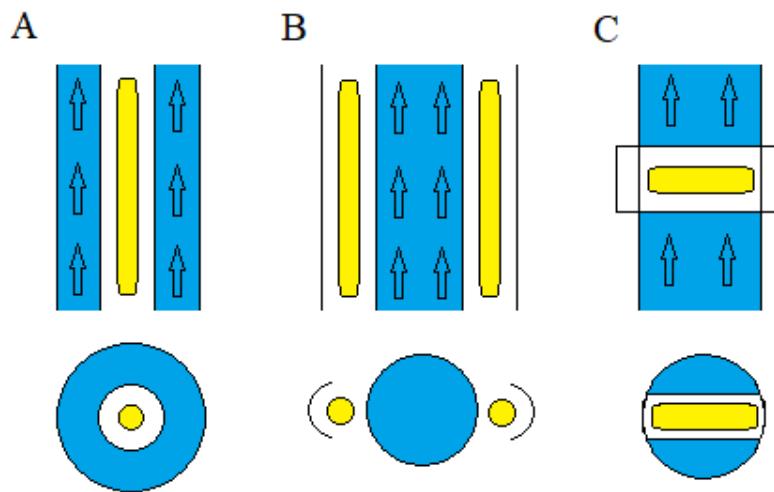
hidrogênio ($\bullet\text{H}$), aplicáveis para oxidação e redução de compostos, respectivamente (SOUZA, 2006).

O projeto de reatores fotoquímicos busca sempre a maximização a eficiência de degradação resultando em produtos menos tóxicos ao meio ambiente, com o menor custo possível. Nestes reatores a porção de espaço reservada onde ocorrerá a reação é chamada de zona de fotorreação, neste espaço a exposição do meio reacional com a luz é facilitada pelo emprego de materiais transparentes. A escolha do tipo de fonte luminosa, material da zona de fotorreação e o POA a serem empregados devem ser avaliados considerando o tipo de poluente a ser degradado, quanto ao seu espectro de absorção visando sempre maximizar a eficiência do processo (OPPENLANDER, 2003).

Dentre os modelos de reatores mais utilizados nos POA, que utilizam lâmpadas, destacam-se os reatores anulares. Esses possuem geometria que promove maior distribuição da radiação UV ao longo do comprimento, mantendo-se a mesma espessura de meio aquoso para penetração da radiação. O projeto de reatores fotoquímicos deve considerar não apenas os efeitos de mistura e de transferência de massa dos reagentes e produtos, mas também a região onde a radiação é efetivamente absorvida. Sendo assim, a geometria do sistema é um parâmetro importante do projeto, visando sempre a maior área exposta possível para favorecer a absorção de luz pelas espécies reagentes (BRAUN *et al.* 1993).

Há diversas formas de se dispor a fonte luminosa, quando se utiliza radiação artificial em reatores fotoquímicos. Dependendo de fatores como disponibilidade de espaço, material do tubo transparente, e o tipo de resfriamento necessário para arrefecer a lâmpada. A Figura 4 apresenta alguns tipos de configuração de reatores fotoquímicos voltados ao tratamento de efluentes.

Figura 4 – Representação dos tipos de fotorreatores mais comuns segundo o posicionamento da fonte luminosa artificial A)Concêntrico, B) Cilíndrico de campo axial, C) Perpendicular.



Fonte: Adaptado de OPPENLANDER, 2003.

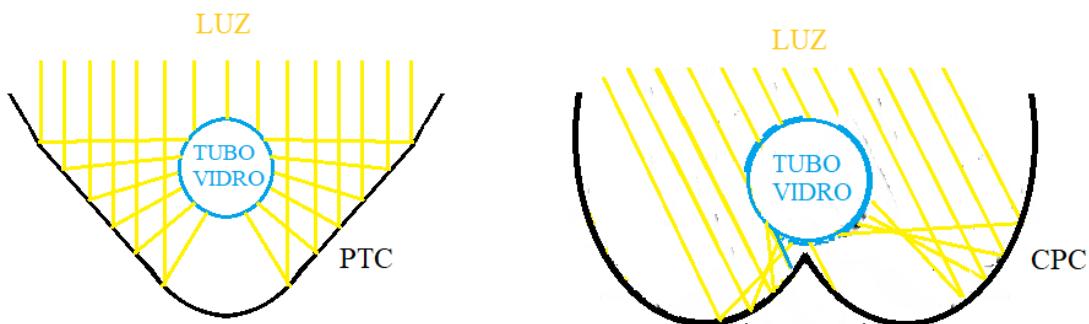
Fotorreatores tubulares podem ter disposições distintas da fonte luminosa, podendo ser posicionada concentricamente no interior do tubo onde ocorrerá o escoamento do fluido (Figura 4A), ou como reatores cilíndricos com campo de radiação coaxial, onde as lâmpadas podem ser posicionadas fora do tubo (Figura 4B). Outros fotorreatores apresentam lâmpada posicionada perpendicularmente ao escoamento do fluido (Figura 4C), porém a área exposta a radiação é menor (OPPENLANDER, 2003).

O emprego de radiação natural proveniente dos raios solares é bastante utilizado para a desinfecção de efluentes via POA. Isto é uma grande vantagem deste tipo de processo, visto que a utilização de radiação natural diminui o custo global do processo. Em sistemas utilizando radiação solar, para maximizar a incidência de raios luminosos, são utilizados coletores solares, que são ferramentas capazes de mudar a direção de raios solares devido à geometria parabólica. A radiação solar total que atinge um determinado ponto é a soma da radiação direta e a radiação difusa. A radiação solar direta é aquela que, como o próprio nome sugere, atinge o ponto diretamente devido ao curso natural do raio. Já a radiação difusa é aquela cujo percurso não foi diretamente do ponto de origem ao ponto de destino, podendo ser atribuída a desvios ocasionados pela reflexão dos raios em determinado ponto do trajeto.

Trabalhos realizados na plataforma solar de Almería (PSA), na Espanha, mostram a eficiência de reatores foto-ativados por radiação solar (ZAPATA *et al.* 2009; KLAMERTH *et al.* 2009; TROVÓ *et al.* 2009). Os reatores da PSA são compostos por tubos de polietileno,

com coletores parabólicos simples (PTC) acoplados, com ajuste de angulação automático, garantindo assim que o plano do coletor esteja sempre perpendicular aos raios solares. Estruturas PTC apresentam a desvantagem por somente serem capazes de captar a radiação direta. Visando solucionar os problemas ocorridos no caso de reatores PTC, uma geometria mais complexa foi proposta, com a utilização de um sistema de dupla parábola acopladas. A este tipo de estrutura deu-se o nome de coletor parabólico composto (CPC). Uma representação esquemática deste tipo de coletor está apresentada na Figura 5.

Figura 5 – Representação dos sistemas de concentração de raios solares PTC e CPC.



Fonte: ALFANO *et al.* (2000)

Com este desenho de parábola dupla, praticamente toda a radiação disponível (direta e difusa) é aproveitada, promovendo iluminação completa em todo o cilindro do reator, o que tende a promover maior ativação de semicondutores devido a melhor distribuição dos fótons que atingem efetivamente o reator (NOGUEIRA *et al.* 2007).

2.6 MÉTODOS ANALÍTICOS

As técnicas analíticas viabilizam a obtenção e o tratamento dos dados característicos de cada processo, tornando possível a avaliação dos mesmos quanto a sua eficiência.

2.6.1 Espectrofotometria da região do ultravioleta e visível

Técnicas analíticas capazes de detectar e quantificar compostos orgânicos presentes em meio aquoso estão cada vez mais precisas e potentes. Nos últimos anos, com o avanço da eletrônica associada a aplicação de novos materiais na construção de equipamentos analíticos, a quantidade de compostos passíveis de detecção está aumentando. Técnicas espectroscópicas estão dentre as mais utilizadas, podendo ser divididos de acordo com a região do espectro eletromagnético envolvido na medição. A técnica de determinação de moléculas orgânicas

via espectroscopia UV – visível é baseada na variação da medida de absorção de luz na região do ultravioleta e visível capaz de atravessar a amostra (SKOOG, 2006). A Equação 23 expressa a transmitância de uma determinada solução em função da quantidade de luz que atravessa o meio.

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (23)$$

sendo,

P: A quantidade de luz incidente no meio; P₀: A quantidade de luz que atravessa o meio; T: Transmitância da solução.

A transmissão ou transmitância de radiação pode ser expressa através da absorbância, que é a quantidade de luz absorvida pela solução, seguindo a relação expressa pela Equação 24.

$$A = -\log T = \log \frac{P}{P_0} \quad (24)$$

sendo, “A” a absorbância da solução.

Foi proposta, com base nestes estudos, a chama Lei de Lambert-Beer, que propõe que há uma relação de proporcionalidade entre a concentração de uma espécie absorvente e o caminho ao qual o feixe de luz terá de percorrer através da solução, chamado de caminho óptico. A Equação 25 apresenta a relação correspondente a Lei de Lambert-Beer (SKOOG, 2002):

$$A = \log \left(\frac{P}{P_0} \right) = a * b * c \quad (25)$$

sendo,

a: Absortividade molar (L·mol⁻¹·cm⁻¹); b: O caminho óptico (cm); c: A concentração da espécie absorvente no meio (mol·L⁻¹).

Há certas limitações no tocante a concentração na qual a lei é aplicável. Em concentrações elevadas, a distância média entre as moléculas ou íons responsáveis pela absorção da solução, desta forma pode haver interações resultando em interferência na distribuição de cargas de moléculas muito próximas. Soluções puras apresentam espectros de absorção característicos, onde há uma elevação da intensidade de picos de absorção na região de comprimento de onda onde há maior absorção. Desta forma, é possível diferenciar

moléculas em soluções distintas através de varreduras, bem como avaliar pureza ou presença de contaminantes em amostras de soluções (SKOOG, 2006).

2.6.2 Validação de métodos analíticos

Os erros do método analítico podem ser atribuídos a descuidos operacionais ou a falhas e falta de calibração adequada dos equipamentos analíticos (RAMBLA-ALEGRE, *et al.* 2012). A validação de métodos analíticos visa demonstrar que uma determinada metodologia analítica apresenta parâmetros de qualidade aceitáveis, tais como linearidade, precisão (repetibilidade), exatidão (recuperação), limite de quantificação e limite de detecção (LANÇAS, 2004).

Um método é considerado linear quando o mesmo é capaz de fornecer resultados diretamente proporcionais às concentrações do analito avaliado, em uma determinada faixa de concentração. Por meio da curva analítica é possível determinar concentrações de analito em amostras com concentrações desconhecidas, desde que, dentro da faixa de concentração avaliada (INMETRO, 2010). A Equação 26 apresenta uma típica equação de reta:

$$y = ax + b \quad (26)$$

sendo,

y: resposta medida, variável dependente; x: Variável independente, concentração do analito; a: Coeficiente angular, inclinação da reta; b: Coeficiente linear, intersecção da reta com o eixo das ordenadas.

A precisão de um método analítico é avaliada através do desvio padrão absoluto (s). Para este método de avaliação é necessário uma quantidade significativa de medições, geralmente maior que 20. Como, em muitos casos, a impossibilidade de realizar tantas medições, devido a limitações econômicas e/ou técnicas, o que se mede geralmente é uma estimativa do desvio padrão absoluto, obtida através de uma quantidade menor de medidas. O desvio padrão relativo (DPR) é também chamado de coeficiente de variação (Equação 27). O valor aceitável do desvio padrão relativo pode variar de acordo com a complexidade da amostra analisada. O DPR pode chegar a cerca de 20%, enquanto que, em amostras concentradas, o DPR aceitável é da ordem de 1 a 2% (RUDER e YIIN, 2011).

$$DPR(\%) \text{ ou } CV(\%) = \frac{s}{\bar{x}} * 100 \quad (27)$$

O parâmetro da repetibilidade avalia a fidelidade dos dados obtidos sob condições não variáveis, sendo necessário que se mantenha o mesmo operador, equipamento e método analítico. A realização das medidas deve ser realizada em pequeno intervalo de tempo, visando a minimizar os efeitos das condições ambientais sobre as medições. Sugere-se, para fins de avaliação da repetibilidade, a realização de, no mínimo, sete medições para cada amostra (INMETRO, 2016).

A exatidão de um método é avaliada levando-se em conta dados da recuperação da amostra. Para isto, quantidades conhecidas de solução padrão são adicionadas às amostras, de modo a se avaliar o comportamento da absorção de luz com o incremento de mais moléculas no meio. (INMETRO, 2016). Por orientação do INMETRO (2016), devem ser realizadas dopagens em três níveis diferentes de concentração, sempre dentro dos limites da faixa linear de resposta do método analítico. A Equação 28 apresenta a relação para o cálculo de recuperação:

$$R(\%) = \left(\frac{C_1 - C_2}{C_3} \right) * 100 \quad (28)$$

sendo:

C_1 = Concentração da amostra adicionada do padrão; C_2 = Concentração inicial da amostra;
 C_3 = Concentração do padrão adicionado a amostra.

O limite de detecção (LD) de um analito corresponde a quantidade mínima que o método é capaz de identificar, não sendo necessariamente a quantidade exata (INMETRO, 2003). É possível estimar o limite de detecção pela relação sinal-ruído ou pelos parâmetros da curva analítica. A Equação 29 apresenta a relação para cálculo de limite de detecção:

$$LD = 3,3 * \frac{s}{S} \quad (29)$$

sendo,

s = Estimativa do desvio padrão; S = Coeficiente angular da curva analítica

Já o limite de quantificação (LQ) é a quantidade mínima do analito que pode ser identificada pelo método, com exatidão e fidelidade aceitável (LANÇAS, 2004). A Equação 30 apresenta a relação para o cálculo deste parâmetro:

$$LQ = 10 * \frac{s}{S} \quad (30)$$

sendo,

s = Estimativa do desvio padrão; S = Coeficiente angular da curva analítica

O teste de Grubb's é uma ferramenta para se avaliar a presença de valores anômalos das medidas, partindo da média e do desvio padrão do sinal obtido para todos os níveis de concentração avaliados. Para o cálculo do $G_{máximo}$ e do $G_{mínimo}$, as Equações 31 e 32 são adotadas:

$$G_{mínimo} = \frac{\bar{x} - x_{i,mínimo}}{s} \quad (31)$$

$$G_{máximo} = \frac{x_{i,máximo} - \bar{x}}{s} \quad (32)$$

Sendo,

s : Estimativa do desvio padrão; $G_{mínimo}$: Teste de Grubb's para menor valor medido; $G_{máximo}$: Teste de Grubb's para menor valor medido; \bar{x} : média; $x_{i,mínimo}$: menor medida; $x_{i,máximo}$: menor medida

2.7 MISTURADORES ESTÁTICOS

Os misturadores estáticos são ferramentas utilizadas nos processos industriais. Sua finalidade principal é a promoção de turbulência ao longo do escoamento de fluidos através de uma seção tubular, utilizando para isso essencialmente a energia proveniente do deslocamento do próprio fluido. Quanto à utilização destes dispositivos em processos industriais, é conhecida e atrativa a possibilidade de se processar polímeros e fluidos viscosos. Também possui capacidade de homogeneizar líquidos e gases em emulsão, podendo ser aplicados em processos da indústria farmacêutica, alimentícia e de tratamento de águas (THAKUR *et al.* 2003).

Os gastos energéticos com misturadores estáticos são menores do que misturadores mecânicos convencionais, isto porque não necessitam de energia elétrica para o seu funcionamento. Não apresentam partes móveis, como rotores e rolamentos, necessitando de mínima manutenção periódica. A facilidade de fabricação diminui os custos empregados na aquisição (RAMSAY *et al.* 2016, SOMNUK; SOYSUWAN; PRATEEPCHAIKUL, 2019). Diversos tipos de misturadores estáticos são comercializados atualmente, cada tipo com a sua peculiaridade de design e função. A Tabela 4 apresenta os modelos mais comumente utilizados:

Tabela 4 – Misturadores estáticos comerciais e seus respectivos fabricantes.

FABRICANTE	MODELOS DE MISTURADOR
Chemineer	KM, HEV, KMX, KME, Thermogenizer, Ultratab, WVM
Sulzer	SMF, SMN, SMR, SMRX, SMV, SMX, SMXL, SMI, KVM, CompaX
Ross Engineering	ISG, LPD, LLPD
Komax Systems	Komax, Custody Transfer, Ozone Mixer, GGM, FRP, Channel Mixer, Triple Action Mixer
Alfa Laval	ART Plate Reactor
ZelenTech	ZT-MX
UET	Heliflo (Series I, II, III)
Noritake	N10, N16, N26, N60

Fonte: GHANEM *et al.* 2014.

Devido a possibilidade de utilização de diversos tipos de materiais na confecção dos misturadores, sua utilização em sistemas reacionais contendo espécies oxidantes fortes, temperaturas elevadas, em uma larga faixa de pH é viável apresentando baixo custo de manutenção, instalação rápida e limpa, facilitando sua aplicação em processos industriais (MEDEIROS, 2008).

2.7.1 Sulzer® SMX, SMV e SMF

Misturadores estativos do modelo SMX apresentam *design* que permite a mistura de fluidos não newtonianos e pseudo-plásticos (JEGATHEESWARAN, EIN-MOZAFFARI, WU, 2017; JEGATHEESWARAN, EIN-MOZAFFARI, WU, 2018). Utilizado também no tratamento de águas, promovendo elevação das taxas de transferência de calor e massa. Destaca-se também por sua capacidade de mistura de agentes floculantes, diminuindo a obstrução das tubulações (MEDEIROS, 2008). A Figura 6 apresenta uma imagem do misturador Sulzer® SMX.

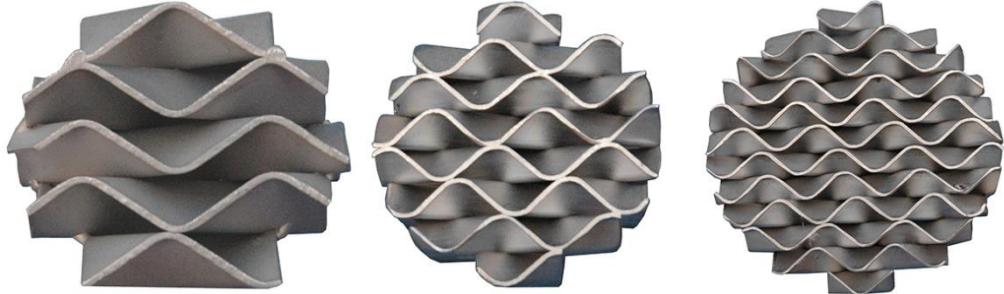
Figura 6– Elemento de mistura modelo Sulzer® SMX



Fonte: <https://www.promix-solutions.ch/static-mixer-plastics-processing.html>

O misturador Sulzer® SMV tem como principal aplicação sua utilização para mistura de fluidos pouco viscosos, gases em líquidos e líquidos imiscíveis, operado em regime turbulento (LOBRY *et al.* 2011). A Figura 7 apresenta este modelo de misturador.

Figura 7 – Elemento de mistura modelo Sulzer® SMV.



Fonte: <http://www.stamixco-usa.com/corrugated-plate>

O misturador Sulzer® *SMF* apresenta *design* voltado especificamente para processos de mistura de líquidos com sólidos suspensos, até mesmo fibras, sem ocasionar entupimento (SHARMA, TRIPATHI. 2019). Aplicado na indústria papeleira e de polpas de fruta, podendo ser utilizado em processos de mistura de agentes floculantes, pois facilita o escoamento dos flocos carreados pelo fluxo do fluido. A Figura 8 apresenta uma ilustração deste modelo de misturador (MEDEIROS, 2008).

Figura 8 – Misturador estático modelo Sulzer® SMF



Fonte: SNATURAL – Equipamentos industriais (2020).

2.7.2 Kenics

Tipicamente misturadores de linha contínua, sua unidade de mistura consiste basicamente em placas rígidas retorcidas helicoidalmente. Cada placa torcida é colocada firmemente uma seguida da outra de forma que haja um entrelaçamento perpendicular, dividindo a seção do tubo em duas seções semicirculares. O gradiente de pressão do fluido

fornece energia para promover a mistura. A Figura 9 apresenta o misturador Kenics® (GALAKTINOV *et al.* 2003).

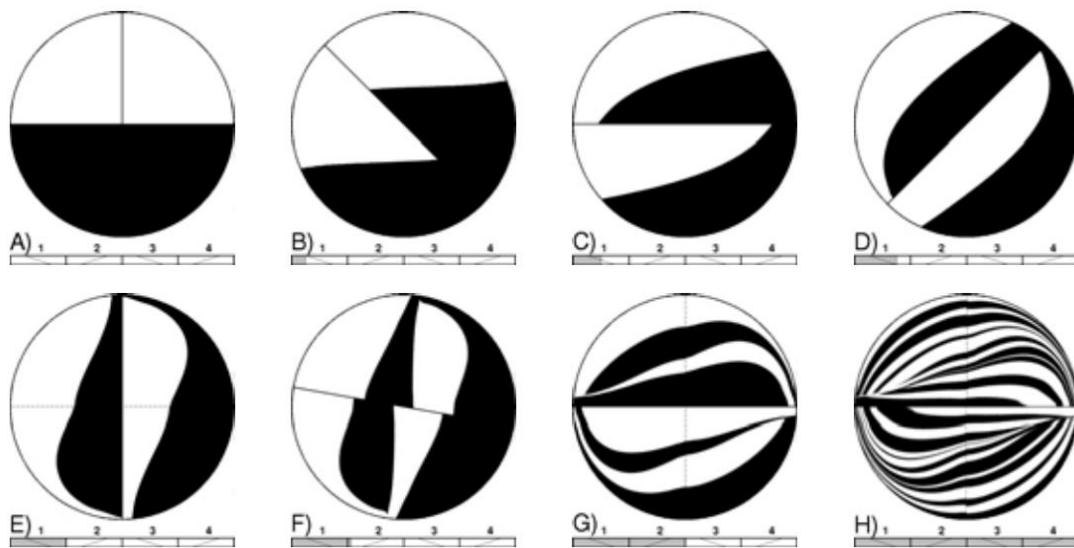
Figura 9– Misturador estático modelo Kenics® e elementos de mistura modelo Kenics®



Fonte: *Direct Industry* Equipamentos (2020)

A Figura 10 ilustra o princípio de funcionamento do misturador Kenics®, apresentando alguns cortes das seções ao longo do comprimento do tubo, mostrando os perfis de concentração obtidos com arranjo direita-esquerda e ângulo de rotação total de 90° entre as lâminas.

Figura 10 – Evolução dos perfis de concentração para as quatro primeiras lâminas do misturador Kenics®.



Fonte: GALAKTINOV *et al.* 2003.

Utilizando como exemplo ilustrativo a mistura de dois fluidos, preto e branco, com fluxos equivalentes, temos: Figura 10A O início da seção do primeiro elemento de mistura, nota-se que os fluidos estão entrando no tubo em iguais proporções. As Figuras 10A a 10E

apresentam o perfil de concentração dos fluidos ao longo de todo o comprimento do primeiro elemento de mistura, ilustrando a torção sofrida com o deslocamento, bem como o primeiro entrelaçamento do fluido, com a criação de estrias. A Figura 10F apresenta o perfil de concentração dos fluidos no segundo elemento de mistura, ilustrando a torção. Após a entrada do fluido neste elemento chega a 10°, no ponto onde as estrias formadas no elemento anterior sofrem o corte e se dá início a torção das mesmas. A Figura 10G apresenta o final do segundo elemento de mistura, onde a torção é completa em relação à saída do elemento anterior e a quantidade de estrias é dobrada, sendo assim, nota-se que ao final de cada elemento de mistura, ocorre a duplicação da quantidade de estrias. A Figura 10H evidencia este comportamento, em que cerca de 16 estrias são notadas em cada um dos canais do tubo (GALAKTINOV *et al.* 2003).

Para o presente estudo, o misturador estático similar ao modelo Kenics® foi escolhido como estrutura suporte para o fotocatalisador TiO₂, pois seu design proporciona uma maior área de exposição a radiação proveniente da fonte luminosa, proporcionando uma maior geração de radicais hidroxila, favorecendo a degradação do antibiótico.

2.8 REATORES ESTRUTURADOS NA DEGRADAÇÃO DE POLUENTES

Misturadores estáticos são dispositivos capazes de intensificar a transferência de energia e de massa em sistemas contínuos, por meio da geração de turbulência devido a sua geometria e design. Estas estruturas são utilizadas para promover maior contato entre as fases e utiliza a energia proveniente do movimento dos fluidos, não necessitando de quaisquer outras fontes de energia para realizar esta função. Devido a estas características, nos últimos anos, estas estruturas vêm sendo aplicadas para intensificar reações químicas de degradação de contaminantes orgânicos via processos de oxidação avançada.

Li *et al.* (2011) utilizaram misturadores estáticos em aço, do modelo Kenics® para intensificar o processo de geração de radicais hidroxila, usando como fotocatalisador o dióxido de titânio em suspensão, tendo como finalidade a degradação de três poluentes modelo: fenol, Cr(IV) e ácido laranja 7. O reator possuía tubos de quartzo e uma lâmpada UV tubular de 40W com emissão em 254 nm. Para a degradação do fenol, a taxa de reação teve um aumento de 20% para 150%, devido ao desprendimento facilitado dos radicais gerados, da superfície do catalisador para o seio da reação devido a turbulência provocada pelo misturador, suprindo as limitações de transferência de massa, enquanto que para os demais poluentes a utilização do misturador não surtiu efeito algum na eficiência de degradação.

Visando a melhorar a degradação do Cr(IV) foi adicionado ao sistema 10 mM de solução de ácido fórmico promovendo uma mudança no mecanismo de reação do sistema. Na presença de espécies orgânicas, a reação deixa de ser regida pelos elétrons da banda de condução, passando a ocorrer devido a redução dos íons metálicos pelos elétrons da superfície do TiO₂, bem como, pelas espécies radicais formadas no processo. Com esta mudança, a utilização do misturador estático promoveu um aumento de 9% para 18% na taxa de degradação no sistema. Ao sistema contendo o ácido laranja 7 foi adicionado 10 mM de solução de fluoreto de sódio, visando a promover um aumento da degradação via radical hidroxila, com isto, a adição do misturador estático ao sistema promoveu um aumento da taxa de degradação.

Lima *et al.* (2016) avaliaram o desempenho de um reator fotoquímico estruturado comercial de acrílico (NETmix®) com *design* baseado em um misturador estático. Para o estudo, uma mistura contendo três antibióticos (ciprofloxacina, sulfametoxacina e trimetoprim) foi utilizada como poluente modelo. Para promover a degradação, foram utilizados radicais hidroxila, provenientes da reação homogênea entre peróxido de hidrogênio e íons ferrosos, irradiados por radiação UV gerada por simulador solar. A completa conversão dos poluentes foi obtida em 60 minutos de reação, utilizando 2,0 mg·L⁻¹ de Fe²⁺, 2,5 mmol de H₂O₂, pH 2,8 e Reynolds 300. Observou-se um aumento de 7,4% para 25% na mineralização dos poluentes quando o tempo de residência foi elevado de 2,76 para 4,10 minutos.

Lima *et al.* (2017) compararam o desempenho do fotorreator comercial NETmix® em processos homogêneos e heterogêneos para a degradação de compostos orgânicos. Para esta avaliação, utilizou-se uma mistura de três antibióticos (ciprofloxacina, sulfametoxacina e trimetoprim) como poluente modelo. Processos oxidativos avançados como foto-Fenton homogêneo e foto-Fenton *like*, usando um filme a base de Fe₂O₃-TiO₂ sintetizado por método sol-gel, foi depositado na placa de alumínio inferior da estrutura do reator. A interface entre a mistura reacional e a fonte luminosa foi uma janela de borossilicato. A utilização filme de catalisador heterogêneo atingiu remoção acima de 60% foi obtida após 240 minutos de reação, mesmo quando o catalisador foi reutilizado por três vezes. Os ensaios homogêneos utilizaram Fe²⁺ e H₂O₂, entretanto a degradação foi menor do que o sistema com catalisador imobilizado. Os autores já justificaram essa atividade devido ao efeito sinérgico entre o TiO₂ e o Fe₂O₃, que são dois semicondutores comprovadamente eficientes para a geração de radicais hidroxila.

Por outro lado, Díez *et al.* (2018) estudaram a utilização das estruturas de mistura estática como suporte para semicondutores. Neste estudo, misturadores estáticos em aço do modelo Kenics® foram utilizados como suporte para TiO_2 e Fe_2O_3 visando sua utilização no processo de fotodegradação do antibiótico oxitetraciclina em solução aquosa. Os ensaios com Fe_2O_3 foram realizados na presença de H_2O_2 . Para isto, os catalisadores heterogêneos foram depositados na forma de filme sobre a superfície do misturador por duas técnicas distintas, *dipcoating* e *spray coating* onde se utiliza o processo de recobrimento por imersão e por jato de spray, respectivamente. Após o recobrimento, os misturadores foram colocados no interior de um tubo de borossilicato, onde havia sobre o tubo uma fonte luminosa capaz de emitir radiação UV similar a radiação solar e sob o tubo, um concentrador parabólico. Os efeitos da dosagem de catalisador, método de deposição, concentração de peróxido de hidrogênio, e número de elementos de mistura foram avaliados. Notou-se após o estudo, uma maior eficiência de degradação do antibiótico utilizando o FeO_3 em relação ao TiO_2 , apresentando uma cinética de pseudo-primeira ordem 79% maior. Entretanto, observou-se que parte do FeO_3 havia sido lixiviado para o seio da solução, levando os pesquisadores a concluírem que a maior eficiência deste processo pode ter sido em decorrência de reações homogêneas que podem ter ocorrido.

Santos *et al.* (2019) promoveram intensificação do processo de redução de íons bromato (BrO_3^-), na concentração de $0,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, por fotocatálise heterogênea utilizando o foto reator comercial NETmix, utilizando como fonte luminosa, lâmpadas LED – UVA. Foram avaliadas duas configurações deste fotorreator, na primeira, foi depositado TiO_2 nos canais e nas câmaras da placa metálica inferior do reator. Já na segunda configuração, o filme de TiO_2 foi depositado na parte frontal da placa de vidro borossilicato do reator. Para evitar oxidação, promoveu-se agitação e recirculação até que o oxigênio dissolvido fosse menor que $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, que corresponde ao limite de detecção do medidor, em seguida promoveu-se o borbulhamento de nitrogênio no tanque contendo a mistura reacional. Os melhores resultados foram obtidos utilizando o sistema onde a placa metálica inferior do reator foi recoberta com fotocatalisador em pH 5,5, usando filme com 287 mg de TiO_2 a 25°C em duas horas de reação. Fatores como temperatura e intensidade de irradiação não promoveram melhora no processo. Os ensaios de reuso dos filmes de TiO_2 mantiveram-se eficientes mesmo após 13 ciclos de reações.

Espíndola *et al.* (2019a) Avaliou o emprego do fotorreator NETmix® na degradação de oxitetraciclina ($20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) proveniente de efluentes urbanos via processo UV/ H_2O_2 , visando a

diminuir o tempo de reação com o incremento na eficiência de mistura, promovida pelo *design* especial do reator. Neste fotorreator, a interface entre a fonte luminosa e o líquido é feita por quartzo, o que tende a diminuir a perda de radiação que efetivamente atinge o seio da reação. A investigação da distribuição dos fótons no reator foi feita variando-se a quantidade de lâmpadas UVC, resultando em potências de 4,6 e 11W. A concentração de peróxido de hidrogênio foi variada de 100 – 900 mg·L⁻¹, bem como a maneira que a dosagem do oxidante, adicionado de uma única vez ou particionada. Além disso, a vazão do sistema também foi estudada, abrangendo-se uma faixa de 50 – 100 L·h⁻¹. Os autores verificaram que em matriz de efluente real ocorreu inibição parcial das reações, devido à presença de matéria orgânica e inorgânica no meio. A adição do oxidante ao particionada ao longo do tempo não favoreceu a eficiência de remoção do processo. As condições operacionais ótimas para a degradação foram obtidas com vazões de 75 L·h⁻¹, pH 7,5 e 25°C promovendo a degradação completa da oxitetraciclina em 60 minutos de reação.

Espíndola *et al.* (2019b) Utilizaram um fotorreator NETmix como suporte para TiO₂ utilizando como fonte de irradiação uma malha de micro lâmpadas de LED-UVA. O efeito do posicionamento das lâmpadas em relação ao reator também foi avaliado, bem como de intensidade de luz. O TiO₂ foi depositado na placa de borossilicato superior do reator, resultando numa relação de massa de catalisador por volume do reator de 333 m²·m⁻³ e 989 m²·m⁻³ quando depositado nos canais e câmaras do reator. A utilização de efluente real promoveu uma diminuição em torno de 1,3 vezes quando comparado com o efluente sintético, isto mostra como o fotorreator NETmix tem a capacidade de superar os efeitos da presença de matéria orgânica e inorgânica no efluente real. O recobrimento se manteve estável durante os quatro ciclos de reuso avaliados. O pH ideal para a degradação foi em torno de 7,5. A utilização de pH 9,0 promoveu diminuição da eficiência de degradação, o que, de acordo com os autores, pode estar associado a presença de formas aniônicas da oxitetraciclina o que implica em repulsão com as cargas dispostas na superfície do TiO₂ que neste pH, se encontram negativamente carregadas, diminuindo assim a adsorção e por consequência a diminuição da remoção.

Ribeiro *et al.* (2020) utilizaram suporte estruturado do tipo monólito, confeccionados em PET, como suporte para o fotocatalisador TiO₂, utilizado para a degradação do corante *reactive black 5*. Visando avaliar a influência da geometria do suporte, fizeram a imobilização do TiO₂ também em placas planas. O recobrimento seguiu-se com o método de “*Dipcoating*”, aplicando-se velocidade de descida e subida de 3 cm·min⁻¹ e intervalo de imersão de 60 segundos. O incremento do álcool polivinílico (PVA) à suspensão de recobrimento na

intensão de aumentar a aderência do TiO_2 ao substrato de PET também foi avaliada. A fonte luminosa utilizada foi um simulador solar, com lâmpada de xenônio de 150W, com intensidade de radiação de $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^2$, a distância entre a fonte e o reator foi de 9 centímetros. Os experimentos utilizando placas planas foram realizados em reator batelada de 0,1L, com agitação magnética. Enquanto que os experimentos com monólitos se deram em reator um reator tubular com recirculação de 0,1L. A influência da concentração de corante também foi avaliada. A caracterização por difração de raios X mostrou a presença de picos característicos do TiO_2 na fase anatásia e rutilo, típicos do TiO_2 -P25 Evonik utilizado, embora alguns dos principais picos do TiO_2 foram suprimidos por picos do PET. A presença do PVA não afetou a estrutura cristalina do TiO_2 . A morfologia do recobrimento via microscopia eletrônica mostrou ranhuras presentes no PET, o que pode estar associado a etapa de lavagem com esponja abrasiva, mostrando também homogeneidade do recobrimento com pouca formação de aglomerados. Os resultados dos testes photocatalíticos mostraram que o aumento da quantidade de TiO_2 não promoveu aumento significativo da eficiência de degradação, o que pode estar relacionado a sobreposição de camadas de TiO_2 diminuindo a área superficial, que é a maior contribuinte para a formação de radicais hidroxila. O aumento da quantidade de PVA diminuiu a aderência do TiO_2 . A presença do PVA aumentou a degradação do corante por photocatalise, entretanto a presença do PVA no filme, devido a baixa temperatura utilizada no processo de calcinação (50°C), resultou na sua degradação. Isto ocasionou aumento do carbono orgânico total, mostrando que a utilização de PVA não é adequada para a imobilização do TiO_2 em placas de PET. Nos experimentos utilizando monólitos, o aumento da altura de 1,5 cm para 3,5 cm a eficiência de degradação passou de 19% para 25%, mostrando que o aumento de eficiência não é proporcional, podendo estar relacionado a baixa incidência de radiação na face oposta a lâmpada, sendo assim, a absorção de fôtons com o aumento da altura não é favorecida. A elevação da concentração de corante de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ também resultou em diminuição da eficiência de degradação, passando de 78% para 25%, o que pode estar relacionada a maior absorção de radiação pelo corante, resultando em competição entre o photocatalisador e o corante pelos fôtons. O filme de TiO_2 se mostrou estável durante 5 ciclos de reuso, apresentando degradação de $40\% \pm 2\%$, após 240 minutos. A comparação entre placas planas e monólitos não mostrou diferença significativa, mesmo com o aumento da massa de TiO_2 da ordem de 14%. Isto indica a incidência de radiação pode estar diminuindo rapidamente ao longo dos microcanais. Como sugestão para futuros trabalhos, os autores indicaram a utilização de monólitos com menor altura e maior diâmetro, elevando a área efetivamente exposta a radiação, ou até mesmo a utilização de duas lâmpadas.

3 METODOLOGIA

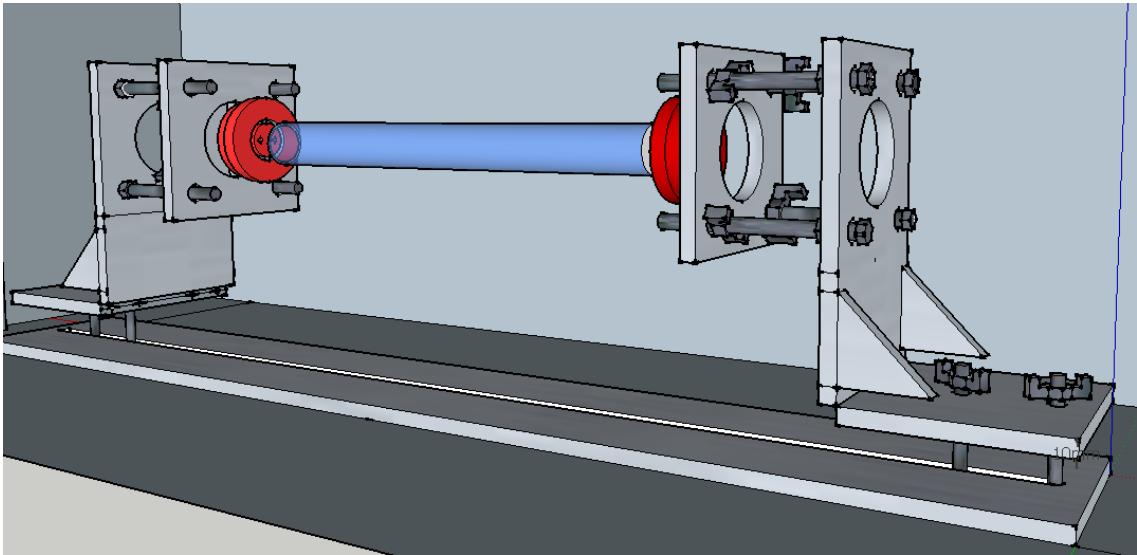
Neste capítulo, estão descritas as metodologias empregadas para a confecção do fotorreator estruturado, composto pelo suporte, unidades de mistura e deposição dos filmes catalíticos. Também estão apresentadas as metodologias da avaliação hidrodinâmica e dos ensaios de fotodegradação do antibiótico cefuroxima sódica.

3.1 PROJETO DO REATOR FOTOCATALÍTICO

Para este trabalho, todo o sistema experimental foi desenvolvido visando a um *design* versátil, capaz de se adequar a uma vasta gama de condições experimentais nos quesitos de diâmetro e comprimento do tubo de vidro, bem como a altura de fonte luminosa, conforme mostrado na Fig. 11. O suporte do tubo de vidro do reator foi inteiramente construído em alumínio para obter resistência à oxidação, robustez para a fixação de tubos (feitos de materiais especiais como quartzo) e leveza.

O suporte de alumínio é composto por duas partes móveis. A primeira apresenta 12 cm de largura e 20 cm de altura, movendo-se unidirecionalmente no sentido do comprimento de uma base fixa de 12 cm de largura por 100 cm de comprimento, através de um rasgo no qual se encaixam parafusos de 3 cm de comprimento, que impedem movimentos laterais ao longo do deslocamento, garantindo-se estabilidade e precisão para o ajuste do posicionamento. A segunda parte é composta de uma face móvel de perfil quadrado (12 cm x 12 cm), sustentada por quatro parafusos de 8 cm de comprimento. Em cada parafuso foi adicionado uma porca borboleta para promover pressão sobre um conector de poliuretano e por consequência, sobre o tubo de vidro, impedindo assim vazamentos. Com o aperto gradual em cada parafuso, há um ajuste fino da pressão imposta pelo conector de poliuretano no tubo de vidro, desta forma foi possível utilizar tubos de vidro mais simples e menos trabalhados. Desta forma foi possível utilizar tubos submetidos a cortes com ferramentas mais baratas como serras circulares passando por lixamento grosso. Este suporte foi projetado para se utilizar tubos de vidro com comprimentos variados, que podem atingir até 90 cm e com faixa de diâmetro de 2,8 a 6 cm. A Figura 11 mostra uma representação esquemática do suporte do reator, juntamente com a interface de poliuretano e o tubo de vidro.

Figura 11 – Representação gráfica do suporte deslizante do reator fotoquímico utilizado neste estudo.



Fonte: O autor

A interface entre o tubo de vidro e o suporte de alumínio foi feita com um adaptador de poliuretano, mediada por um anel de vedação de perfil chato com diâmetros interno e externo de 26 e 32 nm, respectivamente, que devido a características específicas deste material, é capaz de promover vedação a medida que é pressionado na extremidade do tubo de vidro. Neste adaptador, foram acoplados duas conexões de engate rápido para tubo de poliuretano 6 mm. Estas conexões proporcionam um acoplamento rápido e preciso das mangueiras ao adaptador, o mesmo sistema foi colocado na saída do tubo. Assim, o sistema foi desenvolvido com duas entradas e duas saídas. Como tanto na entrada quanto na saída só seria circulado a solução de antibiótico, foi adicionado na entrada do sistema uma bifurcação de engate rápido em “Y”, da mesma forma, na saída foi adicionada uma junção de engate rápido em “Y”. Antes de a tubulação ser bifurcada, foi colocada uma pinça estranguladora, desta forma foi possível ajustar a vazão do sistema por meio do incremento de perda de carga ocasionado pelo estrangulamento da seção do tubo por onde o líquido estava escoando. Após a junção, na saída do tubo de vidro, foi adicionada uma válvula de direcionamento de fluido, para que a coleta pudesse ser efetuada imediatamente após a saída do reator.

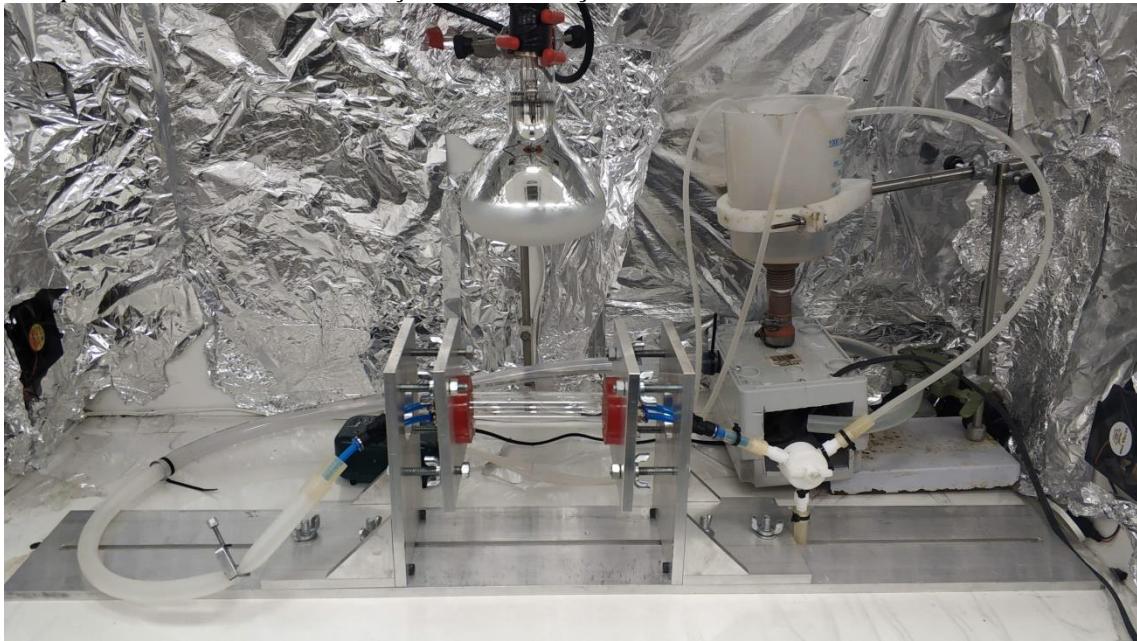
O sistema de circulação foi projetado para bombear até 3,7 L de líquido na configuração máxima, utilizando um tubo de 6 cm de diâmetro e 90 cm de comprimento, sendo o volume total limitado pelo volume do tanque de recirculação. Para promover a recirculação, foi utilizada uma bomba centrífuga Robert Shaw, modelo BAV1118-02UC de 34W de potência, com um variador de tensão acoplado. Foram utilizadas mangueiras plásticas

semirrígidas com diâmetro de 10 mm, até 3 cm da entrada da bifurcação. Este diâmetro foi reduzido para 6 mm para que pudesse ser acoplada à entrada de engate rápido da bifurcação. Desta forma foi possível reduzir a perda de carga existente entre a saída da bomba e a entrada do reator, sendo possível obter vazões máximas de $30 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$. Acima da bomba de recirculação, foi acoplado um tanque de 1L, no qual foi possível, por meio de um mini compressor, promover a aeração da mistura reacional com o incremento de borbulhadores de pedra porosa. Desta forma, pôde ser mantida a oxigenação do meio, favorecendo reações photocatalíticas utilizando semicondutores.

Este sistema reacional foi acondicionado em uma caixa photocatalítica, cujas paredes internas foram revestidas com alumínio laminado, de modo a promover maior refletância da radiação proveniente da lâmpada (Figura 12). Foram utilizados quatro *coolers* (80 mm x 80 mm x 25 mm, 12V) como sopradores na base das paredes laterais da caixa, soprando ar do ambiente para a parte inferior da caixa, promovendo resfriamento da bomba, do reator, e da lâmpada. Na parte superior, foram utilizados dois *coolers* exaustores com a finalidade de remover o ar quente presente na região superior da caixa, devido ao aquecimento da lâmpada.

Foi posicionada uma haste vertical no centro da parede traseira da caixa, a fim de, por meio de uma garra de fixação, imobilizar a fonte luminosa. Desta forma, facilmente foi possível ajustar a altura da lâmpada em relação a parede superior do tubo de vidro. A lâmpada utilizada nos ensaios foi uma OSRAM ULTRA VITALUX E27 300W, cujo espectro de emissão simula a luz solar, emitindo radiação na faixa de comprimento de onda UVA (315 – 400 nm), com 13,6W e UVB (280 – 315 nm), com 3,0W de potência, segundo dados do fabricante. Este tipo de lâmpada é usualmente utilizado em processos de simulação de condições de exposição aos raios solares, como secagem de colas, envelhecimento de materiais e aquecimento de animais, segundo o manual fornecido pelo fabricante. Sob o tubo de vidro, foi acoplado um concentrador parabólico do tipo CPC metálico com superfície polida de refletividade 97% segundo nota do fabricante. O uso do coletor é importante para promover uma maior incidência dos raios luminosos na superfície do tubo de vidro, intensificando a ação do photocatalisador. A Figura 12 mostra o sistema reacional completo

Figura 12 – Imagem do aparato experimental composto pela caixa fotocatalítica e pelo reator fotoquímico com sistema de aeração e de circulação.



Fonte: O autor

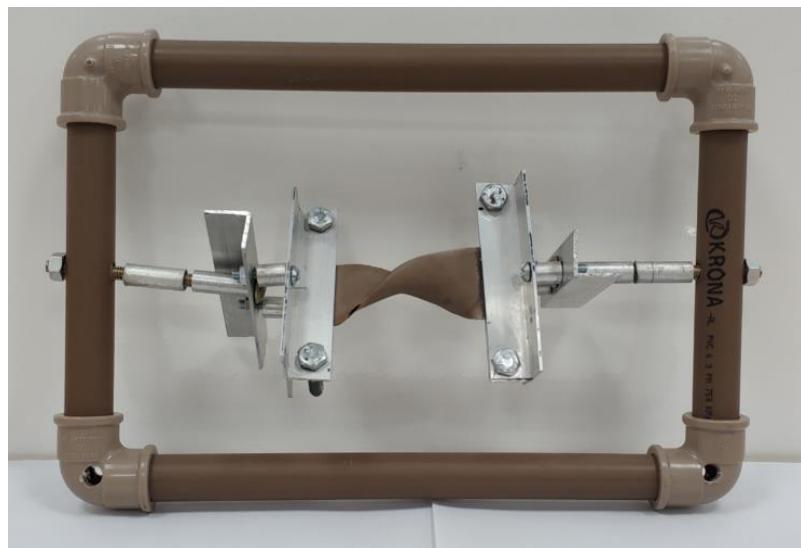
3.2 DESENVOLVIMENTO DE SUPORTE DE CATALISADOR

Os misturadores estáticos produzidos para utilização nos testes de degradação tiveram como material base tubos de PCV utilizados em instalações hidráulicas convencionais, sendo possível a utilização de tubos reciclados de rejeitos de obras, submetidos ao lixamento, lavagem com detergente e posterior sonicação por 15 minutos, para remoção de impurezas. Misturadores estáticos comerciais do modelo Kenics® tem dimensões específicas para cada diâmetro de tubo de acordo com a sua finalidade, sendo assim, para este estudo, as dimensões foram baseadas no misturador estático comercial utilizado nos trabalhos de Díez *et al.* (2018), mantendo-se as proporções entre largura e comprimento das placas retorcidas, tendo como base o diâmetro do tubo disponível para este trabalho.

Para a confecção dos misturadores, inicialmente foi realizado um corte seguindo o comprimento do tubo de PCV, em seguida foi promovido o aquecimento deste tubo, com a utilização de um soprador térmico 1200 W 8003 Skil, até uma temperatura na qual o polímero se torne maleável, aproximadamente 100°C, sendo possível assim a abertura da estrutura tubular para a formação de placas planas. Ao atingir temperatura ambiente, promoveu-se o lixamento superficial das placas no sentido do comprimento, visando a facilitar o escoamento da suspensão de TiO₂ e diminuir o acúmulo não uniforme do TiO₂, na etapa de recobrimento superficial. Após o lixamento da superfície, foi promovido o corte das placas na dimensão de 27 mm, visando ao encaixe do misturador com o mínimo de folga no tubo de borossilicato do

reator. O comprimento da placa foi de aproximadamente 6,07 cm, para manter a proporção do misturador estático comercial. Um excesso de 2 cm no comprimento da placa foi mantido para possibilitar um melhor posicionamento da placa na etapa de torção. A etapa de torção foi ser realizada com o auxílio da ferramenta exposta na Figura 13.

Figura 13 – Ferramenta utilizada para torção de placas plásticas.



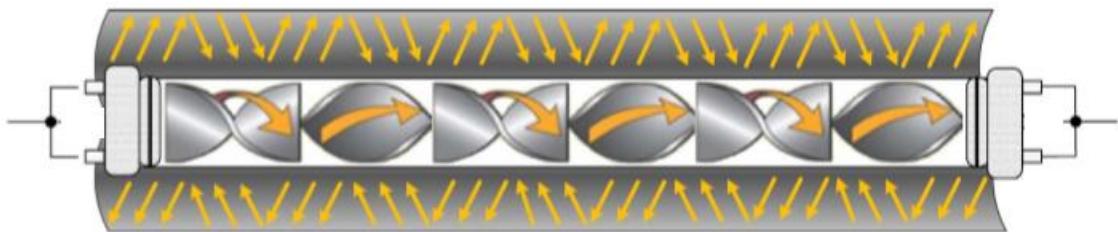
Fonte: O Autor

Após o acoplamento da placa na ferramenta, foi promovido um aquecimento da placa até que o amolecimento fosse notado, então uma torção de 180° foi empregada para que a forma helicoidal, característica deste tipo de misturador, pudesse ser obtida.

3.2.1 Montagem do tubo de reação

O tubo reação foi montado a partir de borossilicato utilizado neste trabalho tem 28 mm de diâmetro interno e espessura aproximada de 2 a 3 mm. Os volumes de trabalho do reator foram de 700 mL e 900 mL para os ensaios utilizando tubos com 12,5 e 36 cm, respectivamente. Estes volumes foram necessários para que fosse possível a recirculação do líquido, a retirada de alíquotas ao longo do tempo reacional. A Figura 14 apresenta o esquema do reator. A fim de simplificar o esquema do reator, equipamentos auxiliares como bombas, mangueiras, suportes e tanques de recirculação, bem como a caixa protetora da estrutura foram omitidos.

Figura 14 – Representação esquemática do reator fotoquímico proposto.



Fonte: Díez *et al.* (2018)

Sob o tubo, foi colocado um coletor concentrador de raios solares de dupla parábola com superfície espelhada, como pode ser observado na Figura 14. O reator também poderá ser utilizado como reator solar, exposto a radiação natural, na parte externa do laboratório, bem como, poderá ser utilizado com fonte de radiação artificial de espectro similar a radiação solar.

3.3 DEPOSIÇÃO DO TiO₂ NO SUPORTE ESTRUTURADO

Avaliação da estabilidade térmica de placas planas de PCV

O policloreto de vinila é um polímero que possui diversas aplicações, sendo a mais conhecida a produção de tubulações para encanamentos hidráulicos e sanitárias, utilizadas na construção civil. Como características que possibilitam este tipo de aplicação, pode-se citar a sua estabilidade química, a possibilidade de ser moldado quando submetidos a aquecimentos e por não contaminar a água que passa por seu interior. Estas características, associadas ao baixo custo de aquisição, bem como a possibilidade de reutilização de tubulações residenciais, foram determinantes para a escolha do PCV como sendo o material adequado para a produção dos misturadores estáticos à serem utilizados nesta pesquisa.

Com o objetivo de se avaliar a melhor temperatura a ser utilizada na etapa de recobrimento de placas e de misturadores estáticos, foi realizado um estudo de estabilidade térmica do PCV utilizado nos experimentos. Para isto, foram confeccionadas 14 placas planas de PCV nas mesmas dimensões dos misturadores estáticos utilizados na etapa de recobrimento (60,7 mm de comprimento por 28 mm de largura). A avaliação térmica foi realizada em duplicata, em estufa laboratorial *Solidsteel* modelo SSD 40L, com controle de temperatura sendo 50, 60, 70, 80, 90, 100 e 110°C as temperaturas avaliadas nos experimentos. Durante a primeira hora de experimento, o monitoramento das placas ocorreu em intervalos de 15 minutos, na segunda hora passou a ser realizado em intervalos de 30

minutos, após este tempo as placas foram monitoradas a cada hora. A temperatura da estufa, para fins de controle, foi monitorada utilizando um termômetro de bulbo.

Avaliação da adesão de massa de TiO₂ com o aumento da gramatura da lixa

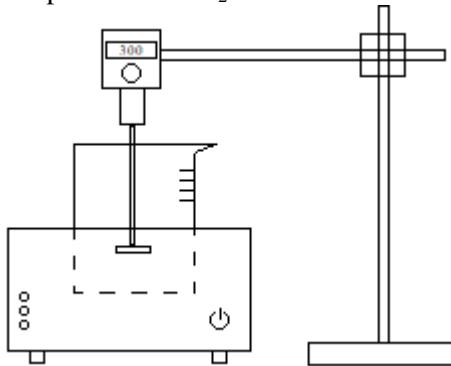
Para se avaliar o tipo de lixa adequado para realizar o lixamento das placas a serem utilizadas nos experimentos, foram utilizados três tipos de lixa, sendo todos utilizados para lixar ferro. Nesta etapa, placas planas nas mesmas dimensões dos misturadores estáticos foram preparadas e lixadas. A granulometria dos grãos nas lixas avaliadas foi de 50, 100, 220 Mesh e sem lixamento. Foram realizadas 8 imersões pois testes iniciais mostraram maior uniformidade do recobrimento nestas condições.

Preparação da suspensão de TiO₂–P25

Para se avaliar o recobrimento superficial dos misturadores estáticos confeccionados, inicialmente, foi necessária a preparação da suspensão de TiO₂. Seguindo metodologia previamente avaliada pelo grupo de pesquisa, e por dados do histórico do laboratório, foi proposta a preparação da suspensão de TiO₂–P25 10% (m/m) acidificada com HNO₃ até pH 4 (RIBEIRO *et al.* 2020). A suspensão utilizada foi proposta devido a suas características de estabilidade e de viscosidade. Além da facilidade de se corrigir eventuais acúmulos de TiO₂ em decorrência da baixa solubilidade do mesmo em água. Buscando sempre um equilíbrio entre viscosidades mais baixas, que promovem recobrimentos mais uniformes, porém menor adesão de massa na superfície. Viscosidades mais elevadas promovem maior aderência do catalisador ao suporte (ALMEIDA *et al.* 2007).

Inicialmente, pesou-se 30,0 g de TiO₂ – P25 Degussa, em Becker de 100 mL e utilizando uma balança analítica Shimadzu modelo ATX 224. Em seguida, o volume de 270 mL de água deionizada foi medido em proveta graduada e reservado em bêquer de 300 mL. A Figura 15 representa o esquema do sistema utilizado para a preparação da solução, basicamente composto por um agitador mecânico (marca IKA, modelo RW 20 digital, com controle de rotação), um banho ultrassônico (marca DUBESSER com capacidade de 3,8L e frequência de trabalho de 40 Hz), e um bêquer de 600 mL.

Figura 15 – Representação esquemática do sistema utilizado para efetuar a preparação da suspensão de TiO_2 .



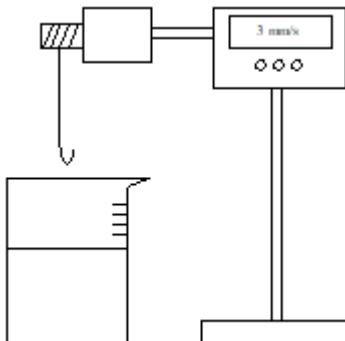
Fonte: O autor

O volume de água deionizada previamente separado foi posto no bêquer do sistema da Figura 15 e em seguida a agitação foi iniciada e ajustada em 300 rpm. Neste momento, o pH da água foi ajustado com HNO_3 até o pH 4, visto que este é o potencial condizente para aumentar a estabilidade da suspensão de TiO_2 , devido ao seu ponto isoelettrico de 6,6 (DÍEZ *et al.* 2018). Pouco a pouco, após a correção do pH, a massa de TiO_2 foi adicionada ao sistema, visando a uma maior distribuição das partículas evitando-se a formação de aglomerados. Com o início da adição de TiO_2 , o banho ultrassônico foi acionado, visando aumentar a dispersão das partículas. Ao término da adição de toda a massa, a suspensão permaneceu sob agitação mecânica a 200 rpm e sonicação por 30 minutos a 40 Hz. Após este tempo, a mesma permaneceu somente sob agitação por mais 4 horas.

Recobrimento de misturadores estáticos tipo Kenics® com TiO_2 – P25

Para realizar os ensaios de recobrimento dos misturadores estáticos, foi utilizado o equipamento de imersão construído pelo grupo de pesquisa, baseando-se no trabalho de Oliveira e Zarbin (2005). O equipamento de imersão é composto basicamente por uma placa arduino que coordena as ações de um servo motor. Com este sistema, é possível controlar as posições iniciais e finais do gancho onde será apoiado o misturador, além disso, a velocidade com que o gancho desce e sobe também pode ser controlada. O visor indicador do equipamento mostra a quantidade de ciclos realizados até certo momento, desde o início do experimento. A Figura 16 mostra o esquema do equipamento imersor utilizado.

Figura 16 – Representação esquemática do sistema utilizado para efetuar o “Dipcoating”.



Fonte: O autor

Com o equipamento imersor ligado, o bêquer contendo a suspensão de TiO_2 , preparada previamente foi posicionado. O misturador estático preparado foi pesado e em seguida preso ao gancho do equipamento, então, deu-se início a imersão. Cada ciclo de recobrimento corresponde a descida do misturador, na velocidade de $3 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$, imersão completa com pausa de 60 segundos, e posterior subida na velocidade de $3 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$. Em Trabalho anterior do grupo de pesquisa, foi utilizado este mesmo método para promover recobrimento de monólitos e reatores de microcanais (ALMEIDA *et al.* 2011).

Ao término de cada ciclo, o misturador foi levado para a estufa, previamente aquecida a 50°C . O tempo de secagem entre cada um dos ciclos de imersão foi de 30 minutos. Ao térmico de todos os ciclos de imersão propostos para cada ensaio, procedeu-se a secagem durante 90 minutos, para então a massa do misturador recoberto ser medida. Para avaliar se o tempo de secagem estava adequado, ao término dos 90 minutos os misturadores retornaram a estufa por mais 30 minutos, e então a massa foi novamente avaliada.

Para o recobrimento das placas planas com a suspensão de TiO_2 – P25 o procedimento realizado foi análogo ao descrito no item do recobrimento dos misturadores estáticos.

Avaliação morfológica de placas de PCV recobertas com TiO_2 –P25 por microscopia óptica

Para a análise de microscopia óptica, foi utilizado um microscópio óptico da marca Leica e modelo DM750, acoplado a um computador. Para a microscopia, foram utilizadas placas de PCV recobertas com TiO_2 via método de imersão. Uma limitação observada por

este método é a necessidade de que a luz, emitida pela parte inferior do aparelho, atravessasse a placa. Entretanto, devido a espessura das placas, a passagem de luz não foi possível. Para contornar esta dificuldade, uma lâmpada de LED de 15 W foi posicionada próximo da lente, de forma a iluminar a superfície da placa. Desta forma, foi possível observar a placa com ampliação de até 10 vezes, visto que para maiores ampliações, a lente do microscópio se encontrava muito próximo da superfície, impedindo sua iluminação superficial por meio da lâmpada. .

3.4 ESTUDO HIDRODINÂMICO DO REATOR

Os ensaios de determinação de tempo de residência foram realizados seguindo metodologia de Folgler (2009) utilizando tubo de vidro borossilicato de comprimento 12,5 cm, com diâmetros interno e externo de 28 mm e 31 mm, respectivamente. Para a realização dos ensaios, inicialmente foi realizado o ajuste da vazão. Para isto foi utilizada uma proveta de 250 mL e um cronômetro, com isto, mediu-se o tempo necessário para atingir o volume da proveta. As vazões utilizadas nestes testes foram de 2, 4 e 8 $\text{mL}\cdot\text{s}^{-1}$, estas vazões foram escolhidas tendo em vista limitações apresentadas pela bomba centrífuga.

Ajustada a vazão de cada ensaio, foi injetado um pulso de 3mL de solução 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de corante *Reactive Black 5* (RB5), o qual foi escolhido como traçador devido às suas características de não interagir com o meio, não ser absorvido ou degradado, permitir melhor visualização dos fenômenos de dispersão e difusão, e por sua fácil quantificação por espectrofotometria. Após a injeção do pulso, deu-se início a coleta de alíquotas na saída do reator. Os intervalos de coleta foram de 4, 2 e 1 segundos de acordo com as vazões de 2, 4 e 8 $\text{mL}\cdot\text{s}^{-1}$ respectivamente. Para a avaliação da concentração do corante na saída do reator, foram realizadas análises espectrofotométricas e a conversão dos dados de absorbância para concentração foi possível utilizando curvas analíticas previamente realizadas pelo grupo de pesquisa. A Equação 33 apresenta a relação linear obtida para concentrações na faixa de 2,4 a 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de corante RB5, apresentando $R^2=1,000$.

$$\text{Concentração de corante RB5 (mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{)} = 25,613 * \text{Absorbância} - 0,0412 \quad (33)$$

Após a coleta de dados referentes a concentração de corante RB5 em função do tempo, foi obtida, a partir da Equação 34 a função distribuição de tempo de residência $E(t)$. O tempo médio de passagem (\bar{t}) foi calculado partindo da Equação 35 (FOGLER, 2009).

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^\infty C(t) dt} \quad (34)$$

$$\bar{t} = \frac{\int_0^\infty t C dt}{\int_0^\infty C dt} \quad (35)$$

Para possibilitar comparações futuras do comportamento hidrodinâmico do reator com outros reatores, foi realizada a adimensionalização da função de distribuição de tempo de residência e do tempo reacional, Equações 36 e 37.

$$E(\theta) = \bar{t} E(t) \quad (36)$$

$$\theta = \frac{t}{\bar{t}} \quad (37)$$

O espalhamento ao longo do percurso do corante no tubo foi avaliado utilizando a variância quadrada (σ^2), calculada pela Equação 38 e sua adimensionalização foi calculada pela Equação 39.

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^\infty (t - \bar{t})^2 C dt}{\int_0^\infty C dt} \quad (38)$$

$$\sigma_\theta = \frac{\sigma}{\bar{t}} \quad (39)$$

A dispersão no sistema foi avaliada através do número adimensional de Peclet (Pe), calculado a partir da Equação 40. O número de Peclet é inversamente proporcional à dispersão do sistema, sendo assim, quanto maior a dispersão maior será o Pe.

$$\sigma_\theta^2 = \frac{2}{Pe} - \frac{2}{Pe} [1 - e^{-Pe}] \quad (40)$$

3.5 VALIDAÇÃO DOS MÉTODOS ANALÍTICOS

O antibiótico CXM apresenta a seguinte descrição segundo a bula do medicamento comercial utilizado neste estudo: Nome genérico do antibiótico é cefuroxima sódica, com código de referência CAS 56238-63-2. Seu nome químico é (6R, 7R) – 3 – [[(aminocarbonil)oxi]metil] – 7 – [[2-2(2-furil) – 2 – (metxiimino) acetil] amino] – 8 – oxo – 5 – tia – 1 – azaciclo [4.2.0] oct – 2 – ene – 2 – carboxilato de sódio, de fórmula química $C_{16}H_{15}N_4NaO_8S$ e massa molecular de 446, 36 $g \cdot mol^{-1}$. Apresenta-se na forma de pó branco

ou levemente amarelado, cristalino, facilmente solúvel em água, solúvel em metanol e muito pouco solúvel em etanol, éter, acetato de etila e clorofórmio. Pertence a categoria dos fármacos antimicrobianos, na classe das cefalosporinas.

Substância química de referência foi adquirida da ABL Brasil, frasco-ampola contendo pó para solução injetável adquiridas da ABL Antibióticos do Brasil, sob nome comercial de Keroxime®. Cada frasco ampola contém cefuroxima sódica correspondente a 750 mg de cefuroxima sódica

Toda a metodologia analítica utilizada neste trabalho foi realizada por espectrofotometria da região do ultravioleta e visível devido a sua simplicidade de execução e coerência dos dados obtidos. A determinação da concentração do antibiótico CXM foi possível devido a presença de grupamentos capazes de interagir com a radiação eletromagnética. O equipamento utilizado para realizar tais análises foi o espectrofotômetro UV-vis modelo Cary-100 da *Agilent Technologies*, instalado no laboratório de tecnologias limpas e refino da Universidade Federal de Pernambuco. Os principais modos de operação utilizados são o modo de varredura (*Scan*) e o modo de leituras pontuais de absorbância em função de um comprimento de onda específico. Após a realização de varreduras espectrais prévias de soluções do antibiótico CXM em várias concentrações, na faixa de 200 a 800 nm, foi identificado o comprimento de onda de absorção máxima do antibiótico CXM em 273 nm, não sendo observado nenhum outro pico durante a varredura.

As avaliações estatísticas do método foram realizadas partindo dos dados obtidos por espectrofotometria UV-VIS de uma curva analítica utilizando soluções padrão com concentrações de 1, 3, 5, 7, 9, 12, 15, 20, 25 e 30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. As soluções padrão foram preparadas a partir da diluição de uma solução estoque de 30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ do antibiótico CXM. Para a preparação da solução estoque foram pesados, em bêquer de 25 mL, a massa de 0,0030 g do pó para solução injetável do antibiótico CXM. Após a pesagem, a massa foi dissolvida com 15 mL de água deionizada e transferida para balão volumétrico de 100 mL, sendo o volume do balão completado com água ultrapura.

Para a avaliação da existência ou não de discrepância entre os dados obtidos, foi realizado o teste de Grubb's, utilizando-se para isto as Equações 31 e 32. Para a avaliação da precisão do método analítico, foi utilizada a estimativa do desvio padrão relativo ou coeficiente de variação, segundo a Equação 27. Para a determinação do limite de detecção do método, os parâmetros obtidos na curva analítica foram utilizados, seguindo a relação

expressa na Equação 29. De forma análoga, o limite de quantificação do método foi determinado seguindo a Equação 30.

A avaliação da linearidade do método analítico foi determinada utilizando-se o coeficiente de correlação (R^2) para avaliar o ajuste dos dados experimentais à regressão linear, quanto mais próximo este valor for de 1, melhor é o ajuste dos dados ao modelo. Para os ensaios de recuperação de analito, foram utilizadas 2,5 mL de soluções padrão concentração conhecida (1,7,15 e 25 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Às amostras, foram adicionados 2,5 mL de solução estoque de 3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. A escolha destes pontos para adição padrão seguiu o mesmo procedimento utilizado por Zaidan (2015) em seus estudos de validação de metodologias analíticas para análise de compostos orgânicos via cromatografia líquida de alta eficiência com detector UV. A Equação 28 foi utilizada para o cálculo de recuperação do analito.

O H_2O_2 é tipicamente utilizado como oxidante em reações de fotodegradação utilizando fonte luminosa capaz de emitir radiação na região do UVC (254 nm). Desta forma, é possível que ocorra a quebra homolítica do peróxido, formando radicais hidroxila. Neste estudo, a fonte luminosa utilizada é capaz de emitir radiação na região UVA – UVB. A geração de radicais hidroxila via quebra do peróxido de hidrogênio é pouco provável. Sendo assim, é esperado que nesta avaliação, o H_2O_2 haja como sequestrador de elétrons, reduzindo a recombinação de elétrons da banda de condução para a banda de valência. Também é possível que ocorra a reação entre o H_2O_2 e os compostos presentes no meio reacional, isto devido à ação oxidante do próprio H_2O_2 na presença de radiação UV.

A concentração de peróxido de hidrogênio residual ao longo da reação foi determinada por método espectrofotométrico, via reação do peróxido de hidrogênio com metavanadato de amônio em meio ácido, conforme descrito na literatura (Nogueira *et al.* 2005). Inicialmente, foi pesada a massa de 3,509 g do sólido NH_4VO_3 , e com 15 mL de H_2SO_4 concentrado, adicionado aos poucos, promoveu-se a dissolução sob agitação e aquecimento (~ 40 °C). Devido à possibilidade de liberação de vapores tóxicos, a solução foi preparada na capela com sistema de exaustão ligado. A massa dissolvida foi transferida para balão volumétrico de 500 mL, ao qual teve seu volume completado com água ultrapura.

Para a determinação da concentração de peróxido de hidrogênio presente nas amostras, foi utilizado um volume de 1mL de solução de metavanadato de amônio ($0.062 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) em meio acidificado ($0.058 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2SO_4), 5 mL de amostra e 4 mL de água deionizada. A

absorbância foi medida no comprimento de onda de 450 nm. Desta forma, foi construída uma curva analítica relacionando a concentração de peróxido de hidrogênio presente nas amostras com a absorbância obtida, obtendo assim uma relação matemática por regressão. A Equação 41 apresenta a relação obtida para a curva elaborada para as concentrações de H₂O₂ de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 mmol·L⁻¹, apresentando R² = 0,9998.

$$\text{Concentração de H}_2\text{O}_2 \text{ (mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{)} = 9,8875 * \text{absorbância} - 0,2866 \quad (41)$$

3.6 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DA CXM EM SOLUÇÃO AQUOSA

A estabilidade do fármaco é um fator primordial quando relacionado aos cuidados durante a realização de ensaios experimentais. Uma grande parte dos fármacos é passível de modificações que vão desde a mudança de coloração, até mesmo a modificações decorrentes da exposição destes a temperatura e/ou luminosidade excessiva. Fatores ambientais de armazenamento, dependendo do tempo de exposição, podem ser determinantes na estabilidade de antibióticos em pó ou em soluções. Temperaturas elevadas, bem como exposição a determinados tipos de radiação, podem induzir reações, podendo resultar em termodegradações ou fotodegradações, que provocam modificações na estrutura química dos fármacos (BRASIL, 2004). O volume de solução a ser armazenada também pode interferir na estabilidade dos fármacos, pois, variações de volume podem interferir na resistência a penetração de luz e calor nos recipientes de armazenamento.

Com o objetivo de garantir a qualidade dos dados que serão obtidos nos experimentos utilizando o antibiótico CXM, foram realizados ensaios visando e avaliar a estabilidade de solução de CXM em diferentes condições. Foram variadas as seguintes condições: local de armazenamento, volume de antibiótico, tipo de recipiente (âmbar ou translúcido) e a concentração. Estes fatores foram escolhidos pensando nas condições ambientais a que a solução poderia ser exposta no laboratório, a fim de se estabelecer cuidados com o trato das soluções preparadas para serem utilizadas nos ensaios. A Tabela 5 apresenta as condições experimentais as quais foram submetidas as soluções de antibiótico.

Tabela 5 – Codificação das amostras para os ensaios de estabilidade do antibiótico CXM.

Local de armazenagem	Código	Tipo de frasco	Código	Concentração (mg·L ⁻¹)	Código	Volume (mL)	Código
sala com ar–condicionado	AC	Transparente	V	10	10	10	10
sala sem ar–condicionado	SQ	Âmbar	A	30	30	50	50
Geladeira	GE			50	50	250	250

Fonte: O autor

A codificação das amostras seguiu a ordem expressa na Tabela 5 e foi realizada de acordo com a Equação 33.

$$\text{Codificação} = \text{local de armazenagem} + \text{Tipo de frasco} + \text{Concentração} + \text{Volume}(33)$$

Ex: ACV1010 – Sala com ar-condicionado, frasco transparente, concentração de antibiótico de 10 mg·L⁻¹ e volume de 10 mL.

Para a realização dos ensaios, as massas do antibiótico CXM foram pesadas em vidro de relógio, com o auxílio de balança analítica. As massas foram dissolvidas em béquer, com a adição de pequenos volumes de água deionizada, e em seguida, foram transferidos para balões volumétricos que foram aferidos. Após a preparação das soluções, suas absorbâncias foram medidas e as concentrações determinadas. Com o levantamento dos dados de concentração, os volumes foram acondicionados em seus devidos recipientes e então destinados aos locais de armazenamento.

A temperatura da sala que ficou com o aparelho de ar-condicionado ligado durante todos os dias de experimento foi mantida em 17°C, enquanto que a temperatura da sala sem ar-condicionado (Sala quente) variava durante o dia 23 a 29°C e a noite de 20 a 24°C. A condição de luminosidade também variou de uma sala para a outra, na sala com ar-condicionado todas as persianas foram mantidas fechadas, e a única fonte de luz foi a artificial com lâmpadas fluorescentes durante o dia, já durante a noite, as luzes ficaram apagadas. A sala quente foi mantida com as persianas levantadas, as janelas ficaram abertas durante o dia e fechadas durante a noite, assim, as amostras foram expostas a iluminação natural durante o dia, e a noite não houve exposição a luminosidade. Quanto às amostras armazenadas na geladeira, a temperatura de armazenamento foi de 6 a 9°C, nestas condições as amostras só foram retiradas do armazenamento durante a realização das análises de espectroscopia.

3.7 DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA DA CEFUROXIMA SÓDICA

Para cada ensaio de fotodegradação, inicialmente, os misturadores estáticos recobertos com TiO₂ – P25, previamente submetidos a secagem por duas horas foram pesados. Após a pesagem o conjunto de misturadores a serem utilizados foi colocado no tubo de vidro borossilicato do reator, sendo posicionados perpendicularmente aos orifícios de entrada de fluidos no reator. Após a fixação do tubo de vidro nas faces móveis do suporte do reator, deu-se início a etapa de ajuste de vazão. Nesta etapa, a tensão elétrica da bomba centrífuga que promove a circulação do líquido reacional foi ajustada para a posição mínima, pois avaliações anteriores mostraram que para períodos mais longos de utilização do sistema de circulação, a utilização da tensão máxima provocava parada súbita da bomba durante o tempo reacional, por superaquecimento. Depois de realizado o ajuste de tensão, teve inicio o preenchimento completo da bomba centrífuga, bem como das mangueiras do sistema com a solução de antibiótico CXM previamente preparado para o experimento.

Em seguida, o suporte do reator foi posicionado na vertical e a bomba foi acionada. Com a válvula de controle de vazão ajustada para a posição de mínima vazão, visando promover o enchimento gradual do tubo no sentido de evitar a formação de bolhas e minimizar a presença de volume morto. Os volumes totais utilizados nos sistemas reacionais com tubos de vidro de 12,5 e 36 cm foram de 700 e 900 ml, respectivamente. Estes volumes foram necessários para que o sistema de recirculação operasse plenamente durante todo o tempo reacional, mesmo com a diminuição do volume, promovido pela retirada das alíquotas.

Com o preenchimento total do sistema reacional com a solução de antibiótico CXM, promoveu-se a abertura da válvula estranguladora, responsável pelo controle de vazão, e com o auxílio de uma proveta graduada de 100 mL e um cronômetro digital a vazão do sistema foi ajustada de acordo com o requerido em cada um dos ensaios. Após a etapa de ajuste de vazão, o sistema de resfriamento, borbulhamento de ar, e de iluminação foram acionados ao mesmo tempo. Por fim, houve o acionamento da fonte luminosa dando-se início a etapa de fotodegradação. Alíquotas de 3mL foram coletados ao longo do tempo reacional e imediatamente foram realizadas as análises espectrofotométricas, es experimentos foram realizados em duplicata.

Ao término dos ensaios, os sistemas de iluminação, de borbulhamento e de resfriamento da caixa fotocatalítica foram desligados. O volume residual foi retirado do

reator e destinado ao descarte adequado. Os misturadores estáticos recobertos com TiO₂ foram retirados do interior do tubo de vidro e levados para secagem em estufa a 50°C, para posterior conferência da massa, visando-se obter informações a respeito do desprendimento de TiO₂ da superfície da placa..

Fotodegradação na presença de H₂O₂

A fotocatálise heterogênea com TiO₂ envolve etapas complexas para a elevação de elétrons da banda de valência para a banda de condução. Em muitos casos, a eficiência do processo é desfavorecida devido ao processo de recombinação do par elétron–lacuna, e isto pode ser evitado caso no meio haja uma espécie tipicamente sequestradora de elétrons, desta forma a recombinação é dificultada. Visando a avaliar o comportamento da degradação em meio contendo sequestradores de elétrons, foi realizado um experimento de degradação de CXM na concentração de 20 mg·L⁻¹, utilizando uma unidade de mistura (dois misturadores estáticos), recobertos com 60 mg de TiO₂.

Os ensaios utilizando H₂O₂ seguiram o mesmo procedimento descrito no item supracitado, entretanto, após a etapa de ajuste de vazão, foi adicionado, de uma única vez, o volume de 140 µL de H₂O₂ (30% v/v), resultando numa concentração de 1,97 mmol·L⁻¹ de H₂O₂ na mistura reacional. Trata-se da quantidade estequiométrica de peróxido de hidrogênio necessária para completa mineralização de 20 mg·L⁻¹ do antibiótico CXM, presente nos 700 mL de solução no reator, segundo a Equação 42.



Influencia da área superficial de TiO₂ sobre a degradação fotoquímica do CXM

Para a avaliação da relação da taxa de degradação com o aumento da área exposta à radiação, no processo de degradação do antibiótico CXM, foi realizado um experimento com seis misturadores estáticos recobertos com TiO₂. Cada misturador estava recoberto com cerca de 30 mg de TiO₂, analogamente aos experimentos utilizando dois misturadores. O tubo de borossilicato utilizado neste experimento tinha 36 cm de comprimento, 2,8 cm de diâmetro externo e parede de 0,3 cm, estas dimensões correspondem a, aproximadamente, três vezes a dimensão do comprimento do reator utilizado nos experimentos iniciais. Foi utilizado um coletor/concentrador de raios solares com dupla parábola de alumínio, com cerca de 97% de reflectância, e comprimento suficiente para abranger todo o tubo. A lâmpada utilizada no

experimento foi a mesma para todos os testes, o diâmetro da lâmpada era de 12 cm, ela foi posicionada exatamente no centro do tubo, a uma altura de 13 cm, visando se obter uma melhor distribuição de luminosidade ao longo do tubo. Foi utilizado um volume de 700 mL de solução de antibiótico CXM na concentração de $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Uma vez que a gestão inadequada de águas residuárias contendo fármacos pode resultar em impactos ambientais negativos ao meio ambiente, neste estudo foram propostas técnicas de tratamento do antibiótico cefuroxima sódica em solução aquosa, utilizando a fotocatálise heterogênea com dióxido de titânio immobilizado em um suporte funcional intensificador de mistura, visando a degradação deste fármaco.

4.1 DEPOSIÇÃO DE FILMES DE TiO₂ NO SUPORTE ESTRUTURADO

O recobrimento superficial de suportes inertes tem sido uma grande vantagem para a fotocatálise heterogênea, pois possibilita sua fácil recuperação para posterior reutilização, diminuindo assim as perdas e por consequência, os custos do processo. As técnicas empregadas neste estudo são de fácil execução, além de utilizarem como suporte um material de baixo custo como o PCV obtido de tubulações hidráulicas utilizadas na construção civil.

4.1.1 Avaliação da estabilidade térmica das placas planas de PCV

Devido à necessidade de submeter placas de PCV a temperaturas mais elevadas, seja no processo de torção das placas ou no processo de secagem na etapa de recobrimento, foi realizado um estudo de estabilidade térmica das placas de PCV. Com a realização dos ensaios de avaliação de estabilidade térmica, foram obtidos os dados apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Comportamento de placas de PCV submetidas a aquecimento

Temperatura (°C)	Observações Experimentais
50	Estável por 240 minutos
60	Curvatura observada em 60 minutos
70	Curvatura + amolecimento observados em 60 minutos
80	Curvatura + amolecimento observados em 45 minutos
90	Curvatura + amolecimento observados em 45 minutos
100	
110	Deformação acentuada em 30 minutos

Fonte: O autor

Com o decorrer do experimento, para as temperaturas de 60 – 90°C foi observado inicialmente uma deformação em forma de curvatura, no sentido da largura das placas. Isto pode ser explicado devido ao efeito de memória do material utilizado, visto que originalmente o formato do material era tubular, sendo assim, com o decorrer do tempo e do acúmulo de

calor pelo material, a deformação tende a ser mais acentuada. O amolecimento do material também foi observado nestas placas, isto se tornou mais evidente com a proximidade da temperatura de transição vítreo do material (100°C). Nesta temperatura, ocorre uma série de mudanças nas propriedades do material, como por exemplo, o amolecimento. Em temperaturas iguais ou superiores a 100°C, foi notável a deformação, se apresentando inicialmente com cerca de 30 minutos e ficando cada vez mais evidente com o decorrer do tempo de avaliação. Sendo assim, a temperatura a ser empregada na etapa de secagem, no processo de recobrimento, deve ser de 50 °C, visto que as placas não apresentaram deformação, nem curvatura durante a exposição a esta temperatura por tempos prolongados.

4.1.2 Avaliação da adesão de massa de TiO₂ com a rugosidade da superfície

Testes iniciais indicaram qualitativamente que placas de PCV não submetidas a lixamento apresentavam menores quantidades de TiO₂ após imersões sucessivas. Assim, um estudo de avaliação do aumento da quantidade de TiO₂ aderido na superfície das placas foi realizado, de modo a se obter a condição de lixamento ideal para a realização dos estudos posteriores. A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos nesta avaliação.

Tabela 7 – Adesão de massa de TiO₂ em placas de PCV lixadas submetidas a 8 imersões.

Gramatura de lixa	Massa de TiO ₂ (mg)	Média	Desvio Padrão
sem lixamento	28,5 29,1	28,8	0,42
50	46,7	46,85	0,21
	47		
100	40,6	40,9	0,42
	41,2		
220	35,3	35,7	0,56
	36,1		

Fonte: O autor

Nota-se, pela análise dos dados contidos na Tabela 7, que a diminuição da gramatura da lixa é desfavorável para que ocorra a adesão de TiO₂ na superfície das placas de PCV. Isto pode estar relacionado com a dimensão das ranhuras. Ranhuras mais profundas tendem a diminuir efeitos de arraste das partículas de TiO₂ na etapa de *dipcoating*. Os dados mostram que a adesão de TiO₂ na superfície da placa aumenta com o aumento da gramatura das lixas, em lixas mais finas, como a de número 220 a massa aderida foi cerca de 22,95% maior em relação a placa que não estava lixada. Já nas lixas de número 100 e 50, que são mais grossas

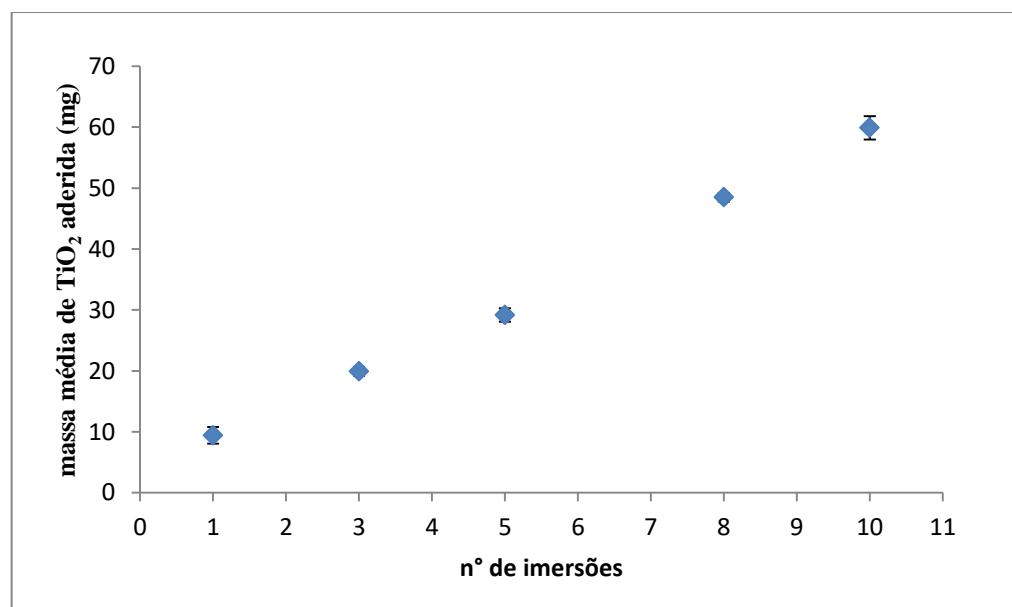
devido ao maior tamanho dos grãos, apresentaram massa de TiO_2 42,01 e 62,67% maiores, respectivamente. Isto mostra que a melhor lixa para o processo de recobrimento avaliado é a de número 50, visto que apresentou fixação 20,66% maior do que a lixa de número 100.

Almeida *et al.* (2010) notaram que, durante o recobrimento de monólitos com microcanais, havia um acúmulo de catalisador nos cantos dos microcanais, este fenômeno foi atribuído a ação de forças capilares. A intensidade deste acúmulo se dá em detrimento da angulação dos cantos dos microcanais e do tamanho de partícula do catalisador. Tal fenômeno também pode estar ocorrendo no caso das placas de PCV lixadas. Com o processo de lixamento com lixas mais grossas, ocorre formação de ranhuras mais profundas, que se comportam como microcanais abertos, sendo passíveis de ação da força capilar, concentrando assim maior massa de photocatalisador.

4.1.3 Avaliação da massa de catalisador depositada nos suportes.

Visando-se averiguar o comportamento do ganho de massa de TiO_2 à cada imersão, plotou-se um gráfico relacionando estas variáveis. A Figura 17, mostra a tendência do comportamento de adesão de TiO_2 na superfície dos misturadores estáticos confeccionados em PCV.

Figura 17 – Adesão de TiO_2 nos misturadores estáticos com o avanço das imersões.



Fonte: O autor.

Nota-se que o comportamento do aumento de massa, nas placas de PCV lixadas com lixa 50 Mesh, em decorrência da adesão de TiO_2 é linear e que o aumento do número de

imersões promove um aumento do ganho de massa. Resultados similares foram obtidos por Almeida *et al.* (2010), em seus estudos com o recobrimento de metais por método de imersão utilizando suspensões de Ni/LaAl₂O₃. Vale ressaltar, que durante o experimento, foi observado que quantidades intermediárias imersões promoveram maior estabilidade do filme superficial, enquanto que para as quantidades de imersões mais elevadas (10 imersões) a massa de TiO₂ se desprendia facilmente durante a manipulação dos misturadores.

Isso pode estar associado a grande quantidade de ranhuras disponíveis nas placas, inicialmente, assim a ligação entre o PCV e o TiO₂ é feita de maneira direta, após o processo de secagem, havendo pouca água entre as camadas. Com o decorrer da sobreposição de camadas, o encaixe entre as partículas de TiO₂ melhora, de modo a favorecer o ganho de massa, até um certo limite. Com o decorrer da sobreposição das camadas, a interação PCV–TiO₂ diminui, ocorrendo agora maior interação TiO₂–TiO₂ que pode ser mais fraca. Isto pode resultar em maior desprendimento de massa de TiO₂, pelo surgimento de estruturas como aglomerados ou coágulos. A Figura 18 apresenta uma imagem de três conjuntos de misturadores estáticos recobertos com quantidades diferentes de TiO₂–P25.

Figura 18 – Fotografia dos Misturadores estáticos recobertos com diferentes massas de TiO₂

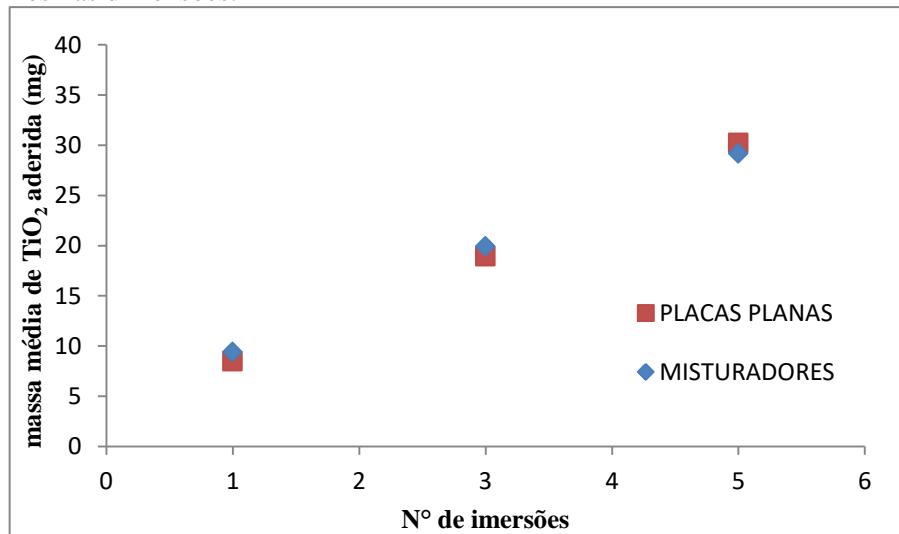


Fonte: O autor

Nota-se que o recobrimento é uniforme e que o avanço das imersões a tendência é o recobrimento completo da superfície dos misturadores, evidenciado pelo branqueamento das peças, coloração característica do TiO₂ – P25 utilizado nos ensaios. Barros *et al.* (2013) observaram que durante o recobrimento de placas de PET, apenas uma imersão não era capaz de promover o recobrimento completo, entretanto os filmes formados apresentaram uniformidade.

Com o intuito de viabilizar as caracterizações dos recobrimentos superficiais nos misturadores confeccionados, foram realizados experimentos de recobrimento de placas planas com as mesmas dimensões dos misturadores, e submetidas às mesmas condições de lixamento e lavagem, de modo a garantir a confiabilidade dos dados. Para saber se a geometria dos misturadores e das placas teria alguma influência sobre o aumento da massa de TiO_2 , na superfície do suporte, durante o recobrimento, foi feita uma comparação entre a massa de TiO_2 aderida e a quantidade de imersões realizadas. A Figura 19 apresenta esta comparação.

Figura 19 – Adesão de TiO_2 em placas planas e misturadores estáticos com mesmas dimensões.

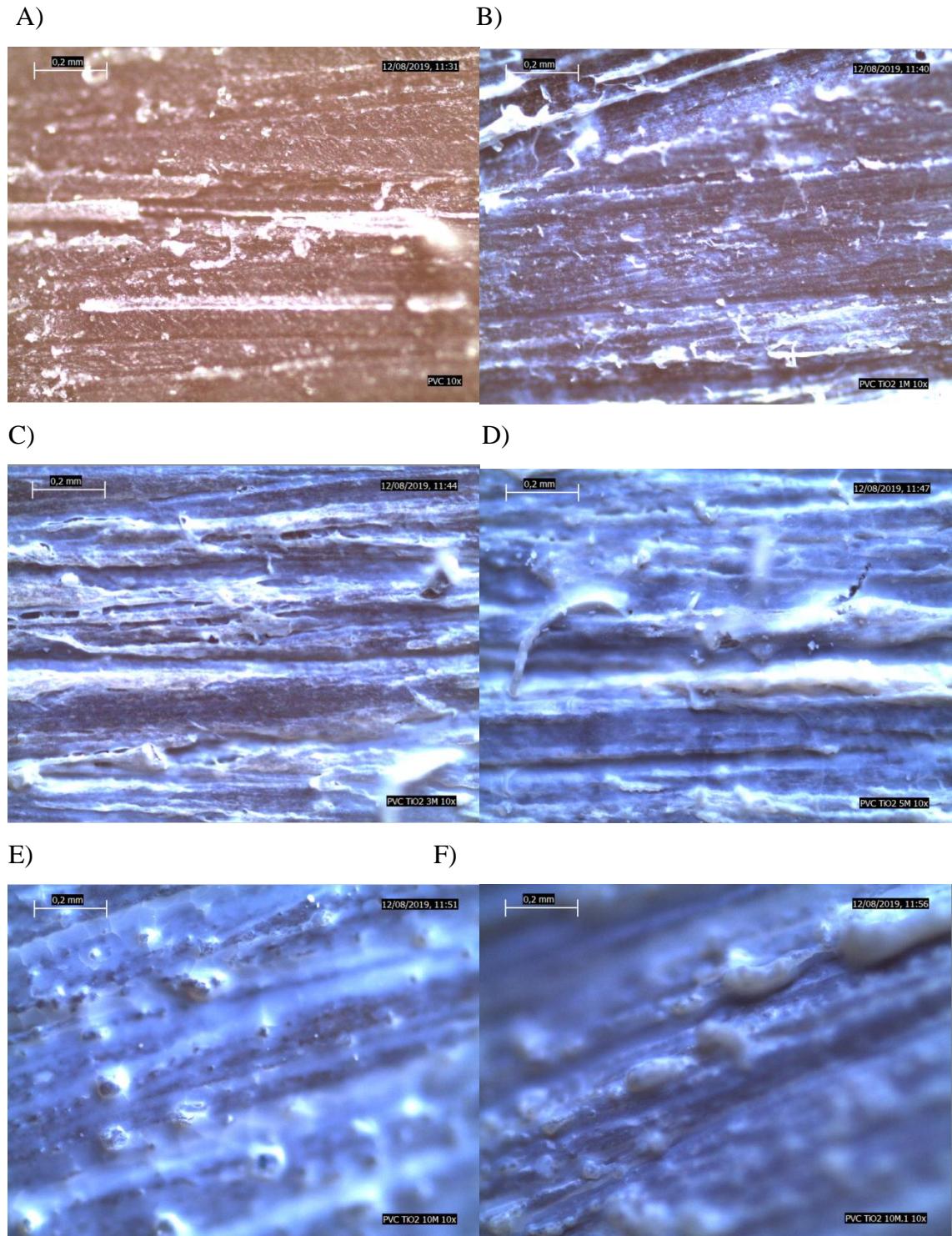


Fonte: O autor.

Nota-se que a geometria da estrutura a ser recoberta, neste caso, não apresentou efeito significativo no comportamento do ganho de massa de TiO_2 na superfície. Isto possibilitou a realização de caracterização morfológica por microscopia óptica, a qual não seria possível com estruturas mais complexas, como misturadores, devido à inclinação contínua da superfície, por seu formato helicoidal, impossibilitando assim a focalização pelo sistema de lentes de ampliação do equipamento.

Além da quantidade de massa de catalisador presente na superfície do suporte, uma informação de extrema importância é a distribuição da massa ao longo da superfície. Visando buscar informações a respeito da disposição do TiO_2 sobre a superfície da placa de PCV, foram realizadas análises de microscopia óptica, esta técnica é importante, já que permite avaliar os padrões de deposição e distribuição superficial de TiO_2 sobre a placa. A Figura 20 mostra as imagens ampliadas obtidas por microscopia óptica.

Figura 20 – Microscopia óptica, com ampliação de 10X, das placas de PCV submetidas a diferentes quantidades de imersões na suspensão de TiO_2 . A) Placa sem recobrimento, B) 1 imersão, C) 3 imersões, D) 5 imersões, E) 10 imersões e F) aglomerações de TiO_2 na placa com 10 imersões.



Fonte: O autor

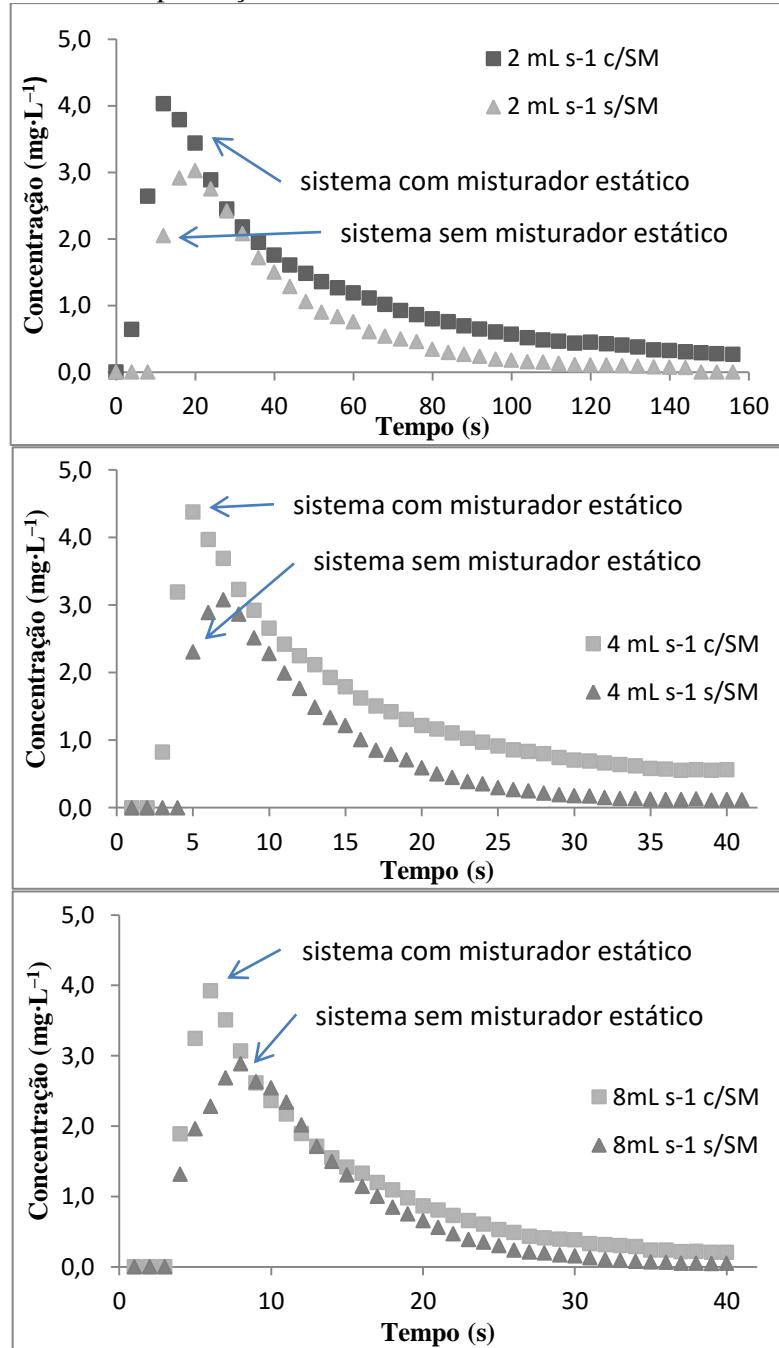
Nota-se que o aumento da quantidade de imersões promove uma maior acúmulo de massa de TiO_2 na superfície da placa. Entretanto, com o aumento de 5 para 10 imersões, ocorre a formação de aglomerados de TiO_2 . Estes aglomerados se formam devido à

sobreposição das camadas de TiO_2 , desta forma, as forças que ligam o TiO_2 ao substrato diminuem sua intensidade, sendo mais pronunciada a interação TiO_2 – TiO_2 , que é mais fraca. Isto pode explicar o desprendimento mais pronunciado em placas com maiores quantidades de imersões. É possível observar também, que a presença das ranhuras provocadas pela etapa de lixamento promove irregularidades superficiais nas placas, de modo que funcionam como canais, favorecendo o acúmulo do TiO_2 nestas estruturas. Este efeito pode ser observado mais pronunciadamente na placa submetida a 3 imersões.

4.2 AVALIAÇÃO HIDRODINÂMICA DO REATOR

Visando obter o perfil hidrodinâmico, é fundamental que se conheça o comportamento do escoamento, bem como a distribuição dos tempos de residência para então, se avaliar o desvio existente entre o escoamento real e o ideal. Para avaliar o comportamento do escoamento do líquido através do reator construído, bem como a interferência causada pela presença dos misturadores estáticos no meio, foram realizados testes com vazões de 2, 4 e 8 $\text{mL}\cdot\text{s}^{-1}$, ajustados de acordo com a capacidade da bomba. Um pulso de 3mL de corante RB5 com concentração de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ foi injetado diretamente na entrada do reator, e na saída foram coletadas alíquotas. A Figura 21 apresenta os resultados obtidos com vazões avaliadas, para o sistema com e sem misturadores.

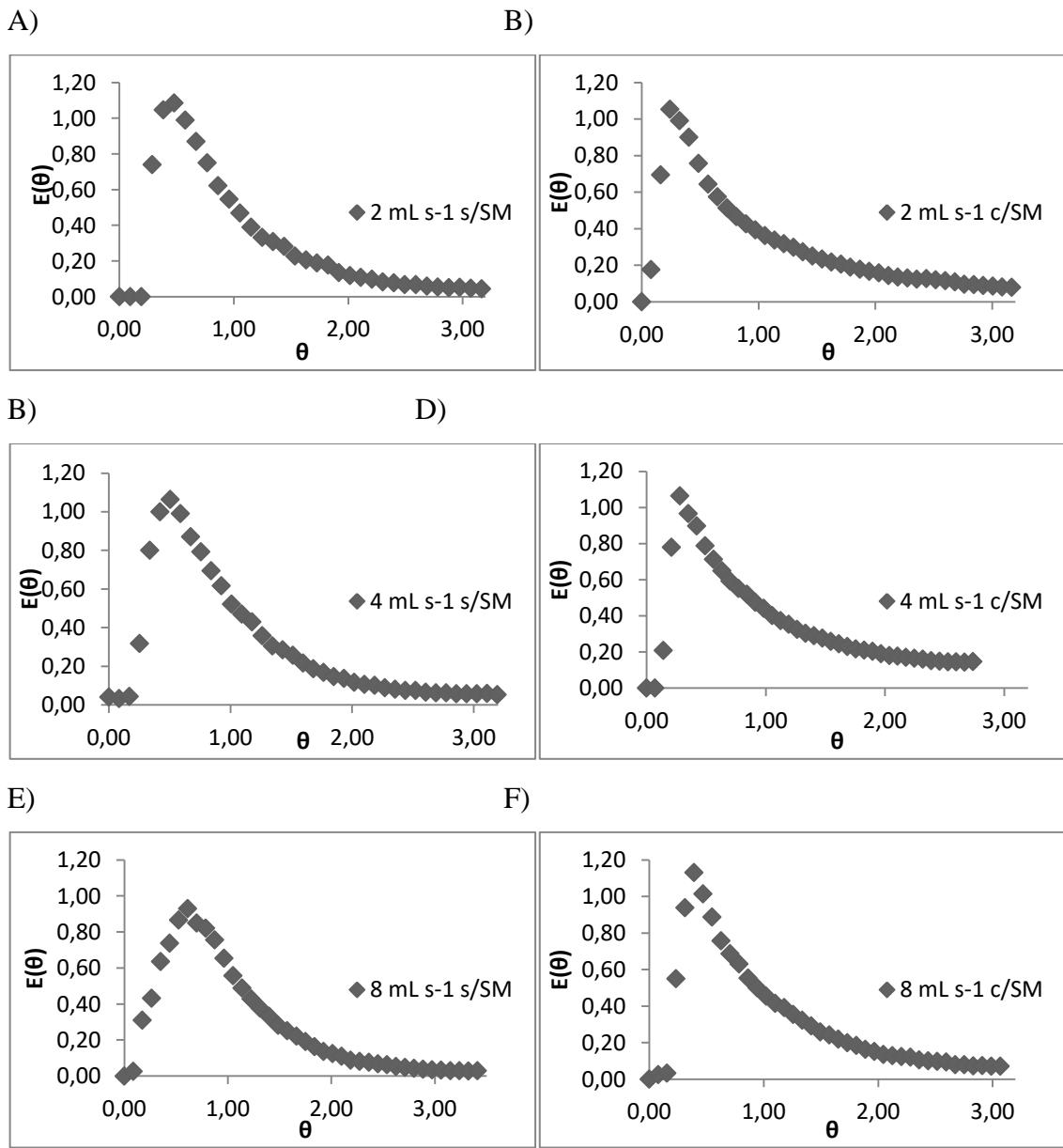
Figura 21 – Comportamento do pulso de corante RB5 ao longo do tubo de vidro do reator fotoquímico para diferentes vazões com e sem a presença de misturadores estáticos.



Fonte: O autor

Para serem possíveis posteriores comparações dos dados obtidos neste estudo com outros estudos da mesma natureza, promove-se a adimensionalização da concentração do corante e do tempo. Desta forma, foi utilizado no eixo vertical a função distribuição de tempo de residência adimensional $E(\theta)$, obtida pela Equação 36. E no eixo horizontal, o chamado tempo adimensional, obtido pela Equação 37. A Figura 22 apresenta os gráficos obtidos.

Figura 22 – Função tempo de residência obtida para os pulsos de corante RB5 em diferentes vazões em sistema sem misturadores estáticos A, C, E e com a presença de misturadores estáticos B, D, F.



Fonte: O autor

Nota-se, pela análise dos gráficos expostos na Figura 22, que para todas as condições analisadas, houve uma maior assimetria no formato dos picos para os sistemas contendo misturadores estáticos, independente da vazão utilizada. Isto pode estar relacionado a maior dispersão nos sistemas, caracterizando um maior desvio do comportamento ideal (FOGLER, 2009). Além disto, o aumento da vazão pode estar promovendo um maior efeito de pistonamento no escoamento hidrodinâmico nos sistemas com tubo vazio, com relação ao tubo com misturadores estáticos, pois, a presença das estruturas de mistura tende a interferir no perfil achatado, característico de escoamentos empistonados (FOGLER, 2009).

Considerando que ocorra dispersão no decorrer da passagem do fluido através do tubo do reator, permitindo que se utilize o cálculo da variância para quantificação do seu efeito, através da Equação 39, temos que, para cada vazão, nos sistemas com ou sem a presença de estruturas de mistura, foram obtidos resultados apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros hidrodinâmicos obtidos nos ensaios

Vazão (mL·s ⁻¹)	Status	τ (s)	$\bar{\tau}$ (s)	$\bar{\tau}/\tau$	σ^2	σ_θ^2	Peclet
2	Sem misturador	36,94	39,87	1,08	698,9	0,404	1,32
	Com misturador	33,96	48,15	1,42	1400,4	0,604	1,10
4	Sem misturador	18,47	23,64	1,28	218,8	0,391	1,34
	Com misturador	16,98	28,13	1,66	381,5	0,482	1,22
8	Sem misturador	9,24	11,29	1,22	43,4	0,340	1,42
	Com misturador	8,49	12,46	1,47	70,4	0,453	1,26

Fonte: O autor

Ao se analisar a Tabela 8, nota-se que menores vazões associadas à presença de misturadores estáticos, promovem maior efeito sobre o tempo residência médio, e isto pode ser benéfico ao processo de degradação, visto que com a maior permanência das moléculas no reator, a degradação tende a aumentar devido ao contato entre as moléculas e o semicondutor, e entre as moléculas e os radicais gerados.

A elevação da variância adimensional com a presença dos misturadores estáticos indica que há uma elevação da dispersão axial, quando estes são empregados no sistema. Entretanto, a diminuição da variância adimensional com o aumento da vazão, nos sistemas com e sem a presença dos misturadores, indica que há uma diminuição da dispersão axial. Também, devido a este efeito, ocorre diminuição do tempo de residência, desfavorecendo assim o contato das moléculas de poluente com os promotores de degradação (LEVENSPEL, 2000). Os efeitos acima citados são corroborados pela diminuição do número adimensional de Peclet, que indica um maior efeito de difusão axial, elevando-se o desvio do sistema ideal. Sendo assim, pela análise dos resultados, fica evidenciado que a melhor condição de vazão de trabalho para os ensaios de fotodegradação será a utilização de 2 mL·s⁻¹. Esta vazão, juntamente com os parâmetros de diâmetro de tubo e de viscosidade da água, corresponde a uma relação de Reynolds (Re) igual a 100, ou seja, caracterizando um regime de escoamento estritamente laminar. Hobb e Muzzio (1998) avaliaram a influência do número de Reynolds em sistemas tubulares utilizando misturadores Kenics, concluindo que quanto menor o número de Reynolds, melhor será a eficiência de mistura. Este fenômeno também foi

observado, entretanto, devido às limitações do sistema de recirculação, menores vazões não puderam ser alcançadas.

A utilização desta vazão possibilitará um maior tempo de contato entre as moléculas de poluente e o semicondutor, bem como um maior efeito de dispersão axial promovendo assim uma maior turbulência. Isto tende a favorecer o desprendimento dos radicais hidroxila da superfície do semicondutor, promovendo uma maior degradação. No sistema sem a presença das unidades de mistura, nota-se um menor desvio entre o tempo médio de residência em torno do ponto médio, evidenciado pelo baixo valor de variância, o que indica menor dispersão. O aumento de vazão desfavoreceu a dispersão axial em todos os sistemas. Outra vantagem de utilizar baixa vazão está na maior durabilidade do filme de TiO₂ que permanece aderido por mais tempo na superfície da placa.

4.3 VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO DA CXM E ESTABILIDADE

A incerteza nas medidas podem ocasionar falhas na obtenção dos dados experimentais e por consequência disto, as conclusões referentes aos fenômenos observados durante os ensaios podem ser tomadas de maneira equivocada. Tendo em vista isto, a validação dos métodos analíticos é de fundamental importância para a obtenção de dados coesos. Neste estudo foi validado o método de análise da CXM em solução aquosa via espectrofotometria UV-vis, utilizando como parâmetros estatísticos o teste de Grubb's, precisão, os limites de quantificação e de detecção, a linearidade e a exatidão. A avaliação da degradação foi realizada a partir da curva analítica validada.

4.3.1 Validação do método de análise da CXM

Os parâmetros de validação avaliados foram à linearidade, os limites de detecção e quantificação, a precisão e a exatidão. Para a determinação da concentração do analito CXM foi realizada uma série de curvas analíticas baseadas na análise de soluções padrão de diferentes concentrações. Para determinação do comprimento de onda, ao qual seria utilizado nas análises espectrofotométricas, foi realizada uma varredura da amostra na região ultravioleta e visível, obtendo-se assim um comprimento de onda característico, $\lambda = 273$ nm.

Teste de Grubbs, precisão, limites de quantificação e detecção.

Foram realizadas sete curvas analíticas em diferentes dias, o resultado das análises dos padrões está apresentado na Tabela 9.

Tabela 9 – Dados de absorbância obtidos pela análise espectrofotométrica para 7 curvas.

Concentração (mg·L ⁻¹)	Absorbância						
	Análise 1	Análise 2	Análise 3	Análise 4	Análise 5	Análise 6	Análise 7
1,0	0,0419	0,0437	0,0426	0,0474	0,0436	0,0396	0,0420
3,0	0,1218	0,1347	0,1215	0,1191	0,1247	0,1189	0,1269
5,0	0,2017	0,2158	0,2053	0,1968	0,1976	0,1985	0,2086
7,0	0,2774	0,3083	0,2827	0,2764	0,2753	0,2841	0,2934
9,0	0,3484	0,3890	0,3578	0,3458	0,3512	0,3618	0,3693
12,0	0,4584	0,5156	0,4801	0,4580	0,4551	0,4681	0,4839
15,0	0,5723	0,6400	0,5965	0,5742	0,5737	0,5835	0,6130
20,0	0,7759	0,8576	0,8082	0,7730	0,7751	0,7926	0,8287
25,0	0,9704	1,0522	1,0074	0,9657	0,9575	0,9737	1,0253
30,0	1,1582	1,2651	1,1904	1,1525	1,1486	1,1676	1,2125
40,0	1,5867	1,5946	1,5815	1,5794	1,5789	1,5904	1,5821
50,0	1,9755	1,9746	1,9763	1,9785	1,9761	1,9777	1,9832

Fonte: O autor

Tendo-se as medidas de absorbância para os padrões preparados, os parâmetros estatísticos como média, desvio padrão, coeficiente de variação, bem como o teste de Grubbs's, puderam ser calculados. Os resultados dos parâmetros e do teste de Grubbs's estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Parâmetros estatísticos dos dados de absorbância para os padrões de antibiótico CXM.

Concentração (mg·L ⁻¹)	Média Geral da Absorbância	Desvio Padrão	Coeficiente de Variação (%)	G<	G>
1,0	0,0430	0,0024	5,5506	1,4135	1,8567
3,0	0,1239	0,0055	4,4738	0,9095	1,9400
5,0	0,2035	0,0069	3,4078	0,9621	1,7780
7,0	0,2854	0,0119	4,1571	0,8490	1,9328
9,0	0,3605	0,0150	4,1576	0,9789	1,9036
12,0	0,4742	0,0214	4,5207	0,8897	1,9327
15,0	0,5933	0,0254	4,2779	0,8279	1,8394
20,0	0,8016	0,0321	4,0024	0,8910	1,7460
25,0	0,9932	0,0357	3,5938	0,9994	1,6538
30,0	1,1850	0,0420	3,5476	0,8655	1,9057
40,0	1,5848	0,0060	0,3761	0,9899	1,6442
50,0	1,9774	0,0029	0,1449	0,9819	2,0186

Fonte: O autor

Nota-se, pela análise da Tabela 10 que os valores de $G<$ e $G>$ estão abaixo dos valores de G crítico, que para o número de dez medidas, e com nível de 95% de confiança, é de 2,41. Sendo assim, evidencia-se que não houve valores discrepantes entre as medições.

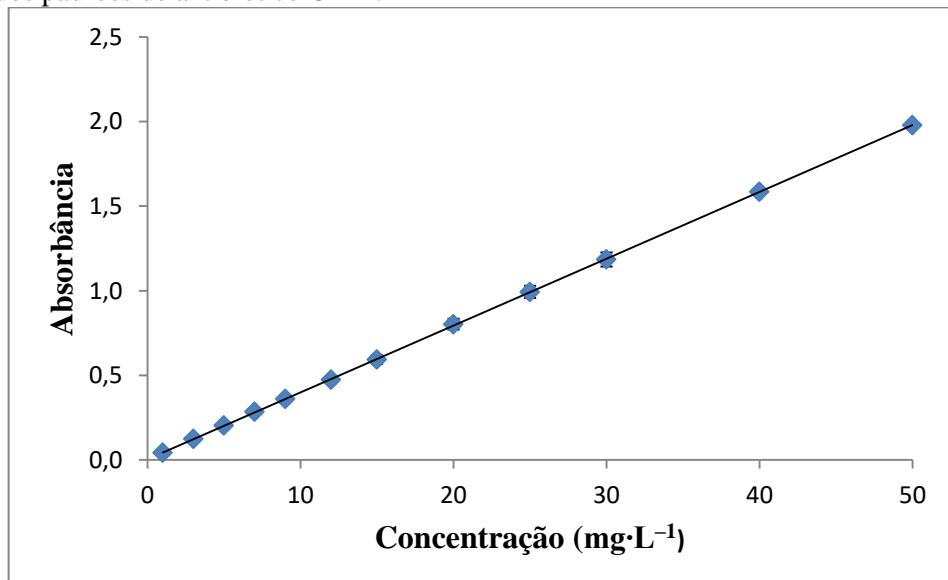
Quanto à precisão do método, os valores do coeficiente de variação, para que seja considerado aceitável, não devem ultrapassar 20%. Este valor pode variar dependendo do grau de pureza e do quão complexo sejam as amostras analisadas. Desta forma, todos os valores obtidos estão dentro da faixa aceitável, indicando que o método é preciso (HORWIZ, ALBERT, 2006).

A partir dos dados da Tabela 10, também foi possível determinar os limites de quantificação e de detecção, utilizando-se para isto, as Equações 20 e 21. Sendo assim, obteve-se como limite de quantificação e de detecção, os valores de $0,6038$ e $0,1993\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. O que indica que é possível detectar e quantificar concentrações baixas no decorrer da degradação do antibiótico CXM.

Linearidade

Para a análise da linearidade, foi plotado o gráfico que relaciona a concentração dos padrões com a absorbância obtida e por regressão linear, obteve-se a equação que melhor se ajusta ao comportamento dos dados, bem como, o coeficiente de determinação (R^2). A Figura 23 apresenta a representação gráfica da curva obtida.

Figura 23 – Regressão linear relacionando a absorbância medida e a concentração dos padrões de antibiótico CXM.



Fonte: O Autor.

A Equação 43 foi obtida por regressão linear, descrevendo o comportamento dos pontos obtidos.

$$\text{Absorbância} = 0,0395 * \text{Concentração (mg}\cdot\text{L}^{-1}) + 0,0054 \quad (43)$$

O coeficiente de determinação obtido foi $R^2 = 1,0000$ que segue as normas da ANVISA e INMETRO que consideram o valor aceitável acima de 0,99.

Exatidão

Para a análise da exatidão do método, foram realizadas adições de padrão, assim como mencionado na metodologia. Foram medidas absorbâncias dos padrões utilizados, bem como das amostras adicionadas de padrões conhecidos. A Tabela 11, expressa os valores de absorbância obtidos.

Tabela 11 – Absorbância obtida dos ensaios de adição padrão para determinação da exatidão do método analítico

Padrões	Absorbância						
	Análise 1	Análise 2	Análise 3	Análise 4	Análise 5	Análise 6	Análise 7
1.3	0,0962	0,1043	0,0835	0,0784	0,0846	0,0904	0,0865
7.3	0,1974	0,2285	0,1976	0,1962	0,2018	0,2106	0,2093
15.3	0,3433	0,3920	0,3579	0,3452	0,3488	0,3589	0,3698
25.3	0,5300	0,5659	0,5650	0,5427	0,5621	0,5662	0,5880
1	0,0419	0,0437	0,0426	0,0474	0,0436	0,0396	0,0420
3	0,1218	0,1347	0,1215	0,1191	0,1247	0,1189	0,1269
7	0,2774	0,3083	0,2827	0,2764	0,2753	0,2841	0,2934
15	0,5723	0,6400	0,5965	0,5742	0,5737	0,5835	0,6130
25	0,9704	1,0522	1,0074	0,9657	0,9575	0,9737	1,0253

Fonte: O autor

Após a obtenção dos dados de absorbância, foi possível com o auxílio da Equação 43, converter estes valores para as concentrações obtidas. A tabela 12 expressa os valores de concentração, obtidas nas adições padrão.

Tabela 12 – Dados de concentração do antibiótico CXM obtidos nos ensaios de adição padrão.

Padrões	Concentração (mg·L ⁻¹)						
	Análise 1	Análise 2	Análise 3	Análise 4	Análise 5	Análise 6	Análise 7
7,3	4,87	5,66	4,88	4,84	4,98	5,21	5,17
15,3	8,57	9,81	8,94	8,62	8,71	8,97	9,25
25,3	13,31	14,22	14,2	13,63	14,13	14,23	14,78
3	2,95	3,28	2,94	2,88	3,03	2,88	3,08
7	6,9	7,69	7,04	6,88	6,85	7,07	7,31
15	14,39	16,1	15	14,43	14,42	14,67	15,42
25	24,49	26,57	25,43	24,37	24,16	24,57	25,88

Fonte: O autor

Assim, com os dados de concentração, foi possível calcular os valores de recuperação obtidos, partindo da Equação 28. A Tabela 13 apresenta os valores calculados de recuperação. Para que o método seja considerado exato, os valores de recuperação obtidos devem estar na faixa de 50 – 120% (LANÇAS, 2009; SOUZA, 2011; PERLATTI *et al.* 2012)

Tabela 13 – Resultados do percentual de recuperação obtidos nos ensaios de adição padrão.

Recuperação (%)							Média (%)
Análise 1	Análise 2	Análise 3	Análise 4	Análise 5	Análise 6	Análise 7	
86,27	67,20	84,55	87,03	85,31	79,46	77,34	81,02
71,76	56,43	66,35	71,18	70,61	67,67	62,59	66,66
67,20	58,52	61,23	66,21	64,74	63,24	57,90	62,72

Fonte: O autor

A Tabela 13 mostra que todos os valores de recuperação obtidos estão dentro da faixa adequada para que o método seja considerado exato.

4.3.2 Avaliação da degradação da solução de cefuroxima sódica

Durante a realização dos experimentos, notou-se que era necessário um tempo mínimo para que as amostras que estavam armazenadas na geladeira pudessem ser avaliadas por espectrofotometria. Pois, caso a análise fosse realizada imediatamente após a retirada dos recipientes da geladeira, a temperatura estaria tão baixa que a parede da cubeta de quartzo condensaria o vapor de água presente na atmosfera, interferindo no valor de absorbância medido pelo equipamento. Os dados de concentração das amostras foram calculados seguindo a curva analítica expressa pela Equação 43. Os resultados de estabilidade estão dispostos nas Tabelas 1A até 4A, nos Apêndice A, B, C e D.

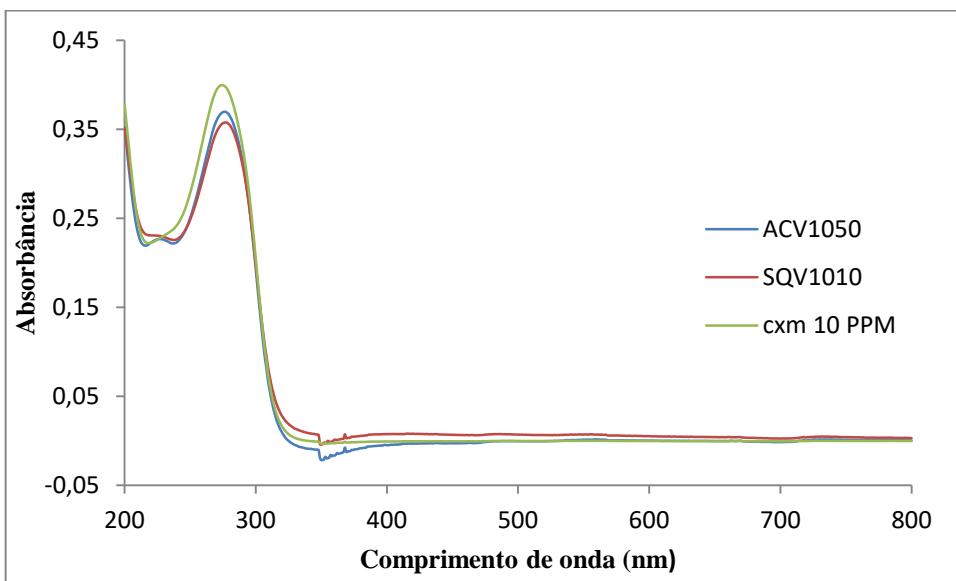
Assumiu-se como sendo uma modificação de concentração significativa, aquela que ultrapassasse 5% comparada com a concentração inicial. Notou-se que pequenas modificações na concentração ocorreram até 72h após ter sido preparada. Porém em nenhum dos casos, independente das condições dos fatores avaliados, houve mudança significativa. Entretanto, para o tempo de 96 horas após o início do experimento, variações significativas puderam ser notadas.

A análise dos dados obtidos indica que para todos os fatores, desde que armazenadas em geladeira, as amostras permaneceram estáveis durante todo o tempo avaliado. Para as amostras armazenadas na sala com ar-condicionado, 8 das 18 amostras apresentaram variação considerável, ou seja, 44,4 %. Embora estas amostras tenham atingido o valor máximo de tolerância de variação, apenas 3 amostras passaram de 6% de variação.

Avaliando-se os resultados obtidos para a sala quente, nota-se que 88,9% das amostras que estavam nesta sala apresentaram variação significativa de concentração. Dentre as 18 amostras, 8 obtiveram valores acima de 6%, o que indica, em relação ao ambiente climatizado, uma maior influência dos fatores ambientais na estabilidade. Nota-se também que recipientes de vidro com menores volumes e menores concentrações de antibiótico, apresentam maiores variações de concentração. O maior desvio observado nas amostras avaliadas foi de 11,5%, na condição codificada SQV1010, ou seja, sala quente em frasco de vidro translúcido na concentração de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e no volume de 10 mL. Esta variação pode ser associada a maior passagem de luz através do vidro translúcido em relação ao âmbar, bem como a menor distância em que os raios de luz têm de percorrer até o seio das soluções associados às menores concentrações, que apresentam maior sensibilidade quando comparados a sistemas mais concentrados. Mostrando que o acondicionamento de amostras, em quaisquer que sejam os fatores avaliados, deve ser evitado para tempos de armazenamento maiores do que 72h.

Mudanças na intensidade dos picos podem indicar reações indesejadas e consequentemente o surgimento de novos picos, referentes aos produtos. Visando constatar se alguma mudança havia ocorrido no espectro de absorção do antibiótico, foram plotados os espectros obtidos para os experimentos ACV1050 e SQV1010, os quais apresentaram maior desvio da concentração inicial, 8,2 e 11,5%, respectivamente. A Figura 24 apresenta os espectros selecionados, bem como o espectro da solução de antibiótico inicial de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Figura 24 – Espectros de absorção obtidos em diferentes condições



Fonte: O autor.

Não foram observadas alterações no espectro de absorção das amostras no que condiz ao surgimento de novos picos, na faixa de comprimento de onda avaliada, o que poderia indicar o surgimento de novas espécies. Somente a diminuição da intensidade foi notada.

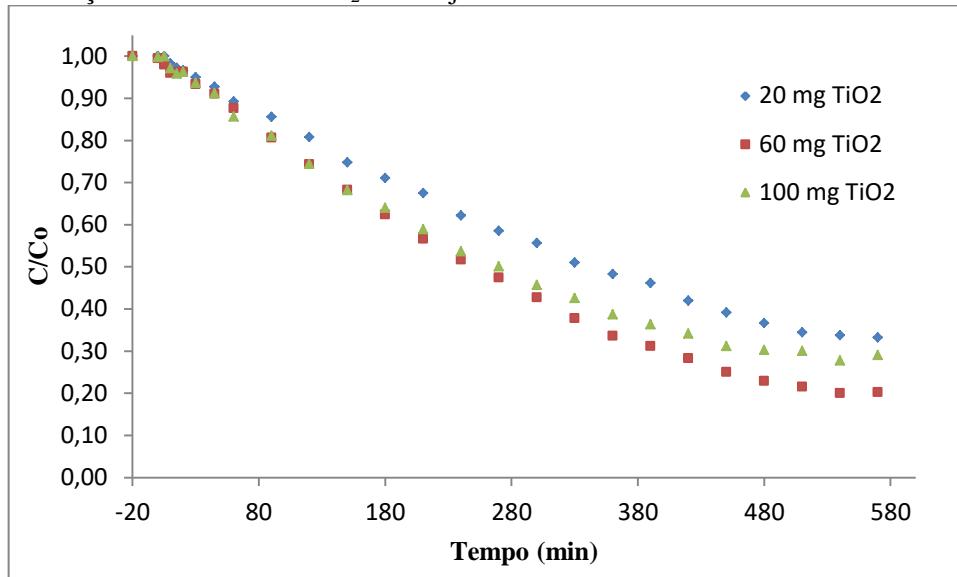
4.4 DEGRADAÇÃO FOTOCATALITICA DA CEFUROXIMA

A seguir serão apresentados obtidos na etapa de degradação do antibiótico CXM via fotocatálise heterogênea com filmes de TiO_2 imobilizados em PCV. A avaliação do comportamento cinético da reação foi realizada com o ajuste dos dados ao modelo de pseudo-primeira ordem

4.4.1 Efeito da massa de TiO_2 depositada nos suportes

A Figura 25 apresenta os resultados obtidos para a etapa de fotodegradação do antibiótico CXM ($20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), utilizando dois misturadores estáticos, modelo Kenics®, recobertos com diferentes massas de TiO_2 . Devido a utilização de dois misturadores, a figura expressa os resultados em massa acumulada, sendo assim, 20, 60 e 100 mg de TiO_2 . O intervalo de tempo entre -20 e 0 minutos corresponde a etapa de escuro, destinada a avaliação de fenômenos adsorptivos na ausência de luz.

Figura 25 – Decaimento da concentração do antibiótico CXM para diferentes condições de massas de TiO_2 em conjunto de dois misturadores



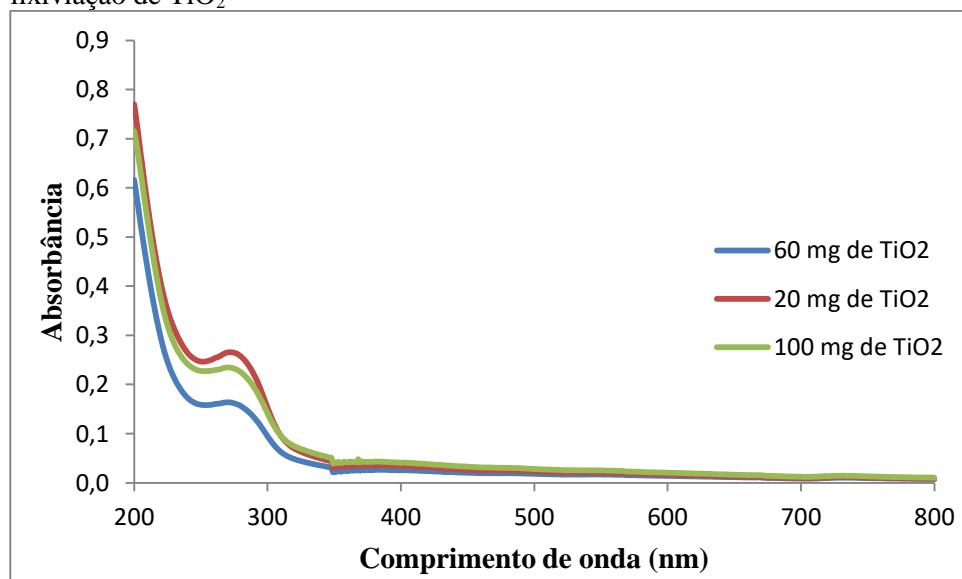
Fonte: O autor

Nota-se, pela análise da Figura 25, que nas condições avaliadas praticamente não ocorre adsorção do CXM no escuro nos 20 minutos avaliados, o que facilita as operações com o reator. Com isso, a ativação do photocatalisador só tem início com o acionamento da fonte luminosa. Até 60 minutos de reação, um comportamento similar foi observado para todas as condições. Sendo observada degradação de 10,8, 12,4 e 14,4% de CXM para os sistemas com 20, 60 e 100 mg de TiO_2 , respectivamente. A partir de 60 minutos de reação o comportamento de degradação do antibiótico para o sistema com 20 mg de TiO_2 apresenta degradação mais lenta do que nas demais condições, o que pode ser associado a menor quantidade de photocatalisador disponível no sistema reacional. Já os sistemas com 60 e 100 mg de TiO_2 , até 240 minutos apresentam comportamento de degradação similares, entretanto, acima deste tempo o sistema com 60 mg de TiO_2 torna-se mais eficiente, de modo a atingir cerca de 80% de degradação após 570 minutos. Enquanto isso os demais sistemas apresentaram 66,7 e 70,9% com 20 e 100 mg de TiO_2 , respectivamente, para o mesmo tempo avaliado. O tempo de equilíbrio, onde se observa uma concentração constante de antibiótico, é de cerca de 540 minutos para todas as condições avaliadas.

Além das massas de TiO_2 , o que relaciona os misturadores utilizados nos ensaios é a quantidade de imersões durante a etapa de recobrimento. Sendo assim, associando as camadas de recobrimento com os resultados finais de degradação, observa-se que ocorre uma elevação da eficiência de degradação total do processo com o aumento da quantidade de camadas, até cerca de 5 camadas, necessárias para se atingir cerca de 30 mg de TiO_2 na superfície dos

misturadores. Depois ocorre um decaimento de eficiência com a sobreposição de camadas, como pôde ser observado no sistema com 8 camadas, necessárias para se atingir cerca de 50 mg de TiO₂ em cada misturador. Este efeito pode ser associado às resistências difusionais do antibiótico nos poros do catalisador, reduzindo o acesso deste composto aos sítios ativos. O aumento da resistência difusional com a sobreposição consecutiva de camadas de TiO₂ foi observado por Morais e colaboradores (2019) quando utilizou-se sistema de misturadores modelo Kenics recobertos com TiO₂ para redução de bromatos. Em seus estudos, observou-se que não houve diferença nos resultados para ensaios utilizando 6 a 12 camadas de recobrimento, o que foi atribuído à resistência difusional. A condição ótima para se obter a maior degradação, dentro das condições avaliadas, foi encontrada como sendo 5 camadas, em concordância com a literatura. Do mesmo modo como Barros *et al.* (2013) observaram que o aumento da sobreposição de camadas de recobrimento não promovem elevação substancial na absorção de radiação Ultravioleta e visível pelo semicondutor. A fim de se avaliar a ocorrência lixiviação de TiO₂ com o decorrer dos experimentos, foi realizado a varredura no espectro ultravioleta e visível, das soluções finais de reação no tempo de 570 minutos, para os sistemas contendo 20, 60 e 100 mg de TiO₂. A Figura 26 apresenta os espectros obtidos.

Figura 26 – Espectros UV-vis dos ensaios de fotodegradação para avaliação de lixiviação de TiO₂



Fonte: O autor

Os espectros obtidos apresentam um único pico, este referente ao antibiótico, no comprimento de 273 nm. TiO₂ lixiviado é facilmente detectado por varredura, podendo ser detectadas quantidades muito baixas, pelo monitoramento do surgimento de picos em 500 nm (DÍEZ *et al.* 2018). Sendo assim, pode-se afirmar que não houve desprendimento de

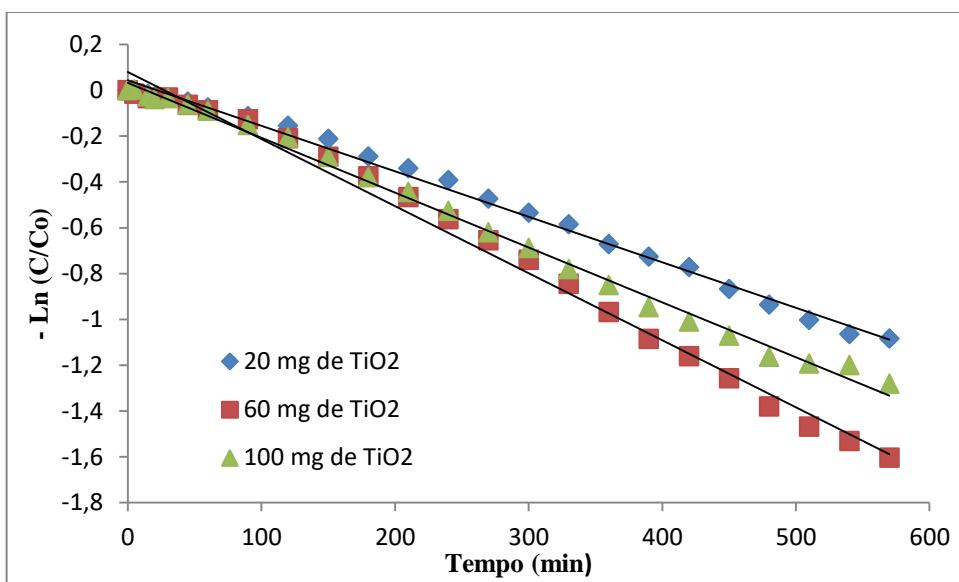
quantidades significativas de TiO_2 nos ensaios avaliados, indicando a estabilidade do filme após 570 minutos.

Díez *et al.* (2018) obtiveram cerca de 63% na degradação de $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ do antibiótico oxitetraciclina utilizando sistema com dois misturadores estáticos recobertos por *spray coating* com 1,5 g de TiO_2 por misturador, em 3 horas de reação com vazão de $13,8 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$. Isto mostra que mesmo com a menor eficiência de degradação do sistema avaliado neste trabalho no tempo de 3 horas, quando comparado com o sistema de Díez *et al.* (2018) o custo devido a maior quantidade de photocatalisador, bem como o custo energético para promover maior vazão tornam o sistema avaliado neste trabalho promissor.

4.4.2 Cinética da degradação de antibiótico CXM

Para a avaliação da cinética de degradação do antibiótico, os dados obtidos nos ensaios de degradação foram ajustados ao modelo de pseudo-primeira ordem, Equação 15. A concentração inicial do antibiótico CXM foi a mesma em todos os ensaios, $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Sendo assim, foi plotado o gráfico de $-\ln(C/C_0)$ versus tempo, afim de se determinar, a partir da inclinação da reta obtida, as constantes da reação (k_1). A Figura 27 apresenta o ajuste dos pontos ao modelo.

Figura 27– Regressão linear para ajuste cinético de pseudo – primeira ordem.



Fonte: O autor

A partir da Figura 27, por regressão, foi possível calcular o coeficiente de determinação (R^2), bem como a constante k_1 . A Tabela 14 apresenta os valores calculados.

Tabela 14 – Constante cinética e coeficiente de determinação obtidos a partir do ajuste do modelo de pseudo – primeira ordem para a degradação do antibiótico CXM.

Modelo Cinético	Massa de TiO ₂ (mg)	k (min ⁻¹)	R ²
Pseudo 1° ordem	20	0,002	0,9947
	60	0,0029	0,9912
	100	0,0024	0,9953

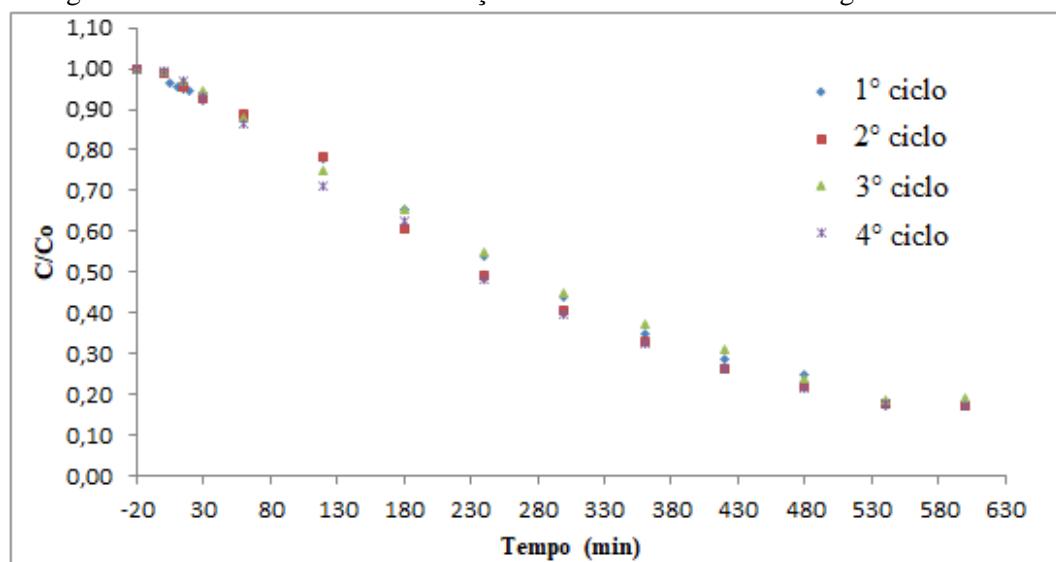
Fonte: O autor

Observa-se, pela análise da Tabela 14 que para o modelo de pseudo-primeira ordem, os valores de R², independente da quantidade de TiO₂ utilizado, foram maiores que 0,99. Isto mostra que para a concentração inicial de 20 mg·L⁻¹ de antibiótico CXM, o modelo cinético de pseudo-primeira ordem se ajusta adequadamente.

4.4.3 Reuso do catalisador suportado

O reuso dos misturadores estáticos recobertos corresponde a uma importante característica dos processos utilizando photocatalisadores suportados do ponto de vista econômico, assim o custo com a renovação dos leitos de photocatalisador será menos frequente para filmes mais estáveis, sem perda de atividade significativa. A Figura 28 apresenta os resultados da avaliação de reuso no decorrer de 4 ciclos de utilização do conjunto de dois misturadores estáticos recobertos com massa total de 60 mg de TiO₂. Durante a realização dos testes photocatalíticos esta condição se mostrou a mais adequada para o tratamento do antibiótico CXM, sendo assim, foi avaliado o reuso durante três ciclos de reação.

Figura 28– Decaimento da concentração do antibiótico CXM ao longo de três ciclos



Fonte: O autor

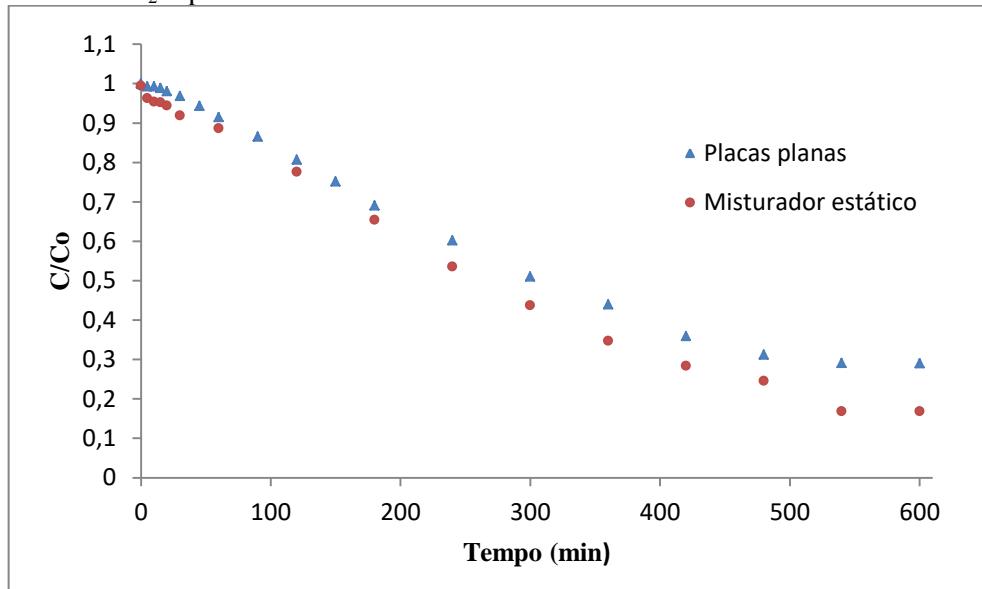
Nota-se, pela análise da Figura 28, que o comportamento do decaimento da concentração de antibiótico CXM não teve grande mudança com o decorrer dos ciclos de

reuso. A cada ciclo de reuso, os misturadores foram submetidos a secagem, pois somente desta forma seria possível se obter dados de perda de massa a cada reação, e com isto realizar as correções de volume necessárias para garantir as condições corretas de reuso. Comportamento similar foi obtido por Díez *et al.* (2018) para reações de degradação do antibiótico oxitetraciclina utilizando sistema com misturadores recobertos por método de *spray coating*, onde a estabilidade se manteve no decorrer de três ciclos de reação de 3h.

4.4.4 Efeito da geometria do suporte na fotodegradação do antibiótico

O emprego de misturadores estáticos para promover turbulência e aumentar a transferência de calor e massa em sistemas tubulares é usado industrialmente com eficiência comprovada. Entretanto, para avaliar a eficiência do formato das placas na eficiência de degradação do antibiótico CXM no processo foi realizado um experimento onde foi utilizado duas placas planas, submetidas às mesmas condições de corte e recobrimento dos misturadores estáticos recobertos com 60 mg de TiO_2 . As placas foram arranjadas com ângulo de 90° entre si, formando uma estrutura similar aos misturadores estáticos, entretanto, sem rotação. A Figura 29 apresenta os resultados obtidos neste experimento, comparados com o ensaio realizado com dois misturadores estáticos.

Figura 29– Influência da geometria do reator estruturado (placa plana ou misturador estático) sobre a degradação do antibiótico CXM utilizando a mesma área de TiO_2 suportado



Fonte: O autor

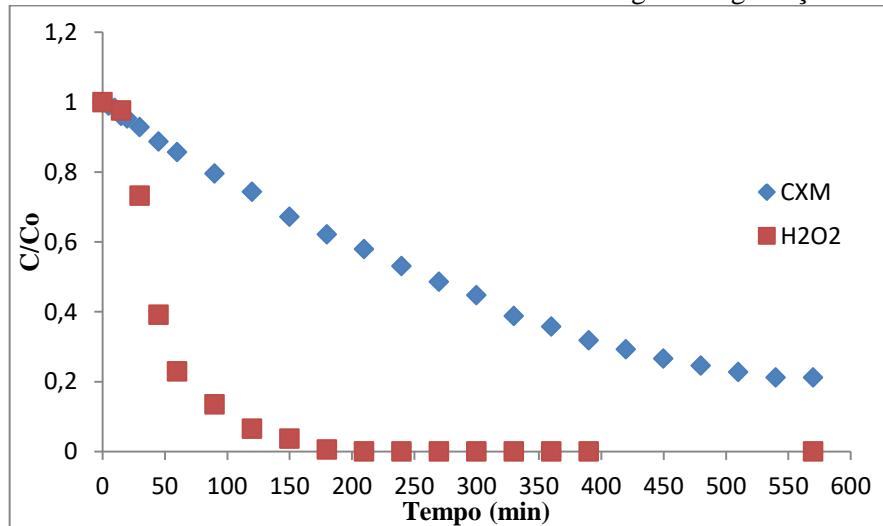
Nota-se que a utilização da geometria típica de misturador estático promove um aumento progressivo na eficiência de degradação em relação ao sistema com placas planas.

Até 60 minutos de reação a variação entre as eficiência de degradação é, em média 3%. Em 240 minutos, a variação chega a 6,7% e aumenta para 9,3% em 360 minutos. Neste tempo, a degradação do antibiótico CXM é de 56% no sistema com placas planas e de 65% no sistema com os misturadores estáticos. Em 540 minutos, ambos os experimentos entram em estado de estagnação, entretanto, a eficiência de degradação do sistema com os misturadores estáticos atinge cerca de 12,2% a mais de degradação. Este comportamento é esperado, devido principalmente ao maior desprendimento dos radicais hidroxila da superfície do fotocatalisador, em decorrência da maior turbulência no sistema com os misturadores estáticos, promovendo uma maior e mais rápida degradação. Isto mostra que o sistema com as placas retorcidas é mais eficiente, nas condições avaliadas.

4.4.5 Efeito da adição de H_2O_2 na fotodegradação do antibiótico

A Figura 30 apresenta o resultado de degradação do antibiótico CXM e o consumo de H_2O_2 durante o tempo reacional. Para o acompanhamento do peróxido de hidrogênio ao longo do tempo, foi utilizada a Equação 41.

Figura 30– Acompanhamento simultâneo da concentração de peróxido residual e do decaimento do antibiótico CXM ao longo da degradação.



Fonte: O autor

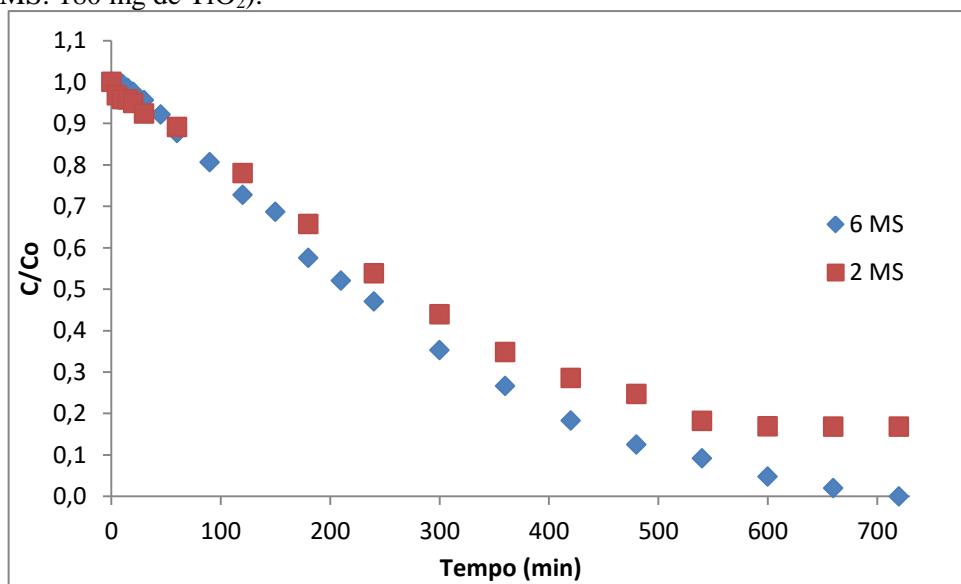
A Figura 30 apresenta o comportamento do consumo de H_2O_2 e da CXM durante o tempo reacional. É possível observar que o comportamento da degradação da CXM na presença de peróxido de hidrogênio é análogo ao comportamento observado no sistema onde não havia peróxido, indicando que a presença do peróxido no meio não provocou mudança no comportamento da fotodegradação do antibiótico CXM. Nota-se também que há um consumo

elevado de peróxido a partir de 15 minutos de reação, coincidindo com o início da fotodegradação. Isto pode indicar a ocorrência de reações parasitárias entre os novos compostos, oriundos da quebra da CXM, que por serem mais simples e menos estáveis, são mais susceptíveis a reações de oxidação por H_2O_2 . Em cerca de 180 minutos (3 horas de reação) há o consumo total de peróxido. Assim como nos ensaios realizados na ausência de peróxido, o tempo de equilíbrio foi observado em cerca de 540 minutos.

4.4.6 Efeito do aumento da área dos filmes TiO_2

A Figura 31 apresenta os resultados obtidos para o ensaio de aumento da área recoberta exposta à radiação. Apresentando a comparação com o experimento utilizando dois misturadores estáticos recobertos.

Figura 31– Avaliação do decaimento da concentração do antibiótico CXM com o aumento da área recoberta com TiO_2 irradiada e com o aumento do comprimento do tubo de vidro de 12,5 cm (2 MS: 60 mg de TiO_2) para 36 cm (6 MS: 180 mg de TiO_2).

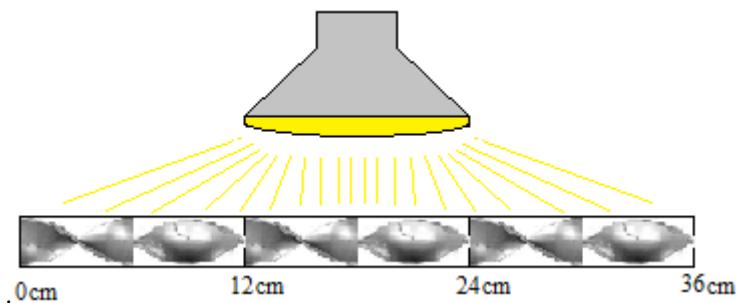


Fonte: O autor

Nota-se que até uma hora de exposição à luz, a velocidade de degradação não sofre interferência. A partir de 60 minutos, a velocidade da degradação no experimento com maior área exposta foi mais elevada e, ao contrário do experimento com dois misturadores, não atinge um estado de estagnação. No tempo reacional de 540 minutos, onde ocorre a interrupção da degradação no ensaio usando dois misturadores, a diferença entre as eficiências de degradação atinge cerca de 10%, e com o avanço do tempo, em 720 minutos, toda a molécula de CXM havia sido degradada, no reator com maior área exposta.

O aumento da área recoberta exposta a radiação não apresentou melhora significativa em tempos reacionais menores que 60 minutos. Isto pode estar associado com abaixa uniformidade na distribuição de radiação ao longo do comprimento do reator de 36 cm de comprimento. Enquanto que, devido ao diâmetro de 12 cm da lâmpada, no reator menor todo o comprimento do tubo estava sendo irradiado com intensidades próximas a 19440 uW/cm^2 , medidos na parte externa da parede do tubo. No caso do reator com o tubo maior, a intensidade da radiação na direção das extremidades do tubo tende a apresentar diminuição significativa de intensidade devido a maior distância a fonte luminosa e a extremidade do tubo de vidro, como mostra a figura 32.

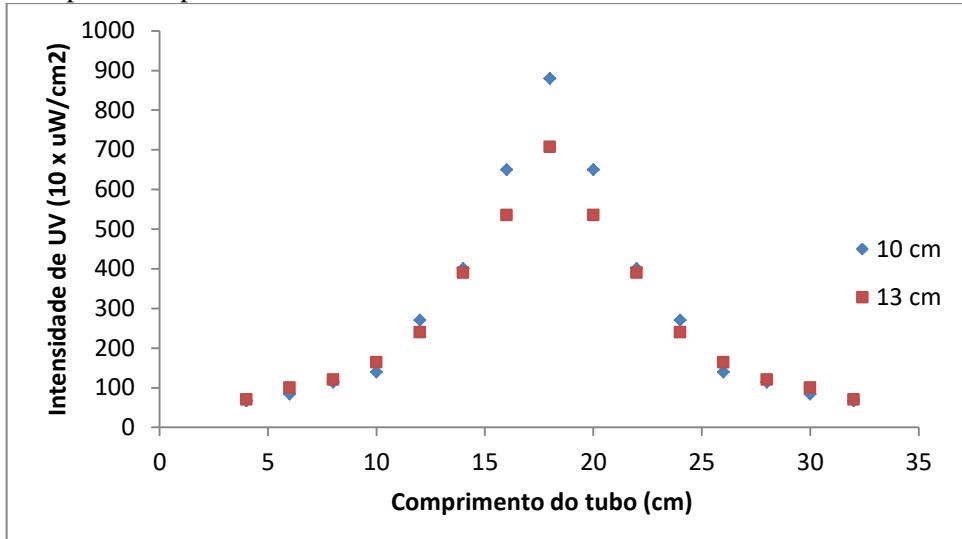
Figura 32– Representação esquemática do reator com tubo de vidro de 36 cm.



Fonte: O autor.

De acordo com a Figura 31, há um aumento significativo do caminho ao qual o raio de luz deve percorrer, da região central da lâmpada até a extremidade do tubo de vidro. Isto pode estar relacionado com a baixa elevação de eficiência de degradação observado no aumento de escala, pela representação esquemática apresentada na Figura 31, a maior distância a qual o raio de luz deverá percorrer para atingir a parede do reator seria cerca de 20,6 cm, 4,6 cm maior do que a distância necessária para um raio percorrer do centro da lâmpada ao centro do tubo. Isto, contando de um raio que sai da parte mais externa do diâmetro da lâmpada que tende a apresentar menor intensidade devido ao maior percurso da fonte geradora até o vidro externo da lâmpada. Na região central da lâmpada a diferença pode ser ainda maior. A Figura 33 apresenta a distribuição da intensidade de radiação UVA–UVB (290 – 390 nm), medidos no centro da seção circular do tubo, ao longo do comprimento, partindo-se do centro do tubo até a sua extremidade, para duas alturas diferentes da lâmpada em relação a parede do tubo de vidro.

Figura 33– Intensidade de radiação UVA-UVB incidente que ultrapassa a barreira imposta pela parede de vidro borossilicato do reator ao longo do comprimento para diferentes alturas da fonte luminosa.



Fonte: O autor

Nota-se que a intensidade da radiação, em ambos os casos, decai significativamente com o distanciamento do centro do tubo. Na região central, a intensidade é máxima. Entretanto, a elevação da lâmpada promove uma diminuição na intensidade de radiação incidente no centro da seção circular do tubo da ordem de 19,6%, esta diminuição é mais pronunciada no centro, mas é notada até cerca de 4 cm ao redor da região central, coincidindo com o diâmetro da seção circular da lâmpada. Com o afastamento da região central, a intensidade de radiação decai até atingir uma faixa de 92 e 90%, para os sistemas com altura de lâmpada de 10 e 13 cm, respectivamente. Assim, fica evidente que a utilização de tubos muito maiores que o diâmetro da seção circular da lâmpada desfavorece a eficiência da incidência de luz. Uma possível solução para este problema poderia ser a utilização de mais duas lâmpadas, resultando em uma cobertura total da superfície do tubo. Entretanto, isto acarretaria na elevação do custo do processo, por demandar de mais energia.

5 CONCLUSÕES

A análise dos resultados apresentados neste trabalho leva às conclusões apresentadas a seguir:

- A metodologia analítica utilizada para detecção do antibiótico cefuroxima sódica por espectrofotometria UV-Vis mostrou-se precisa, sensível, linear e exata na faixa de concentração de 1 a 30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, sendo adequado para a avaliação do decaimento da concentração. Os ensaios de validação estão de acordo com as recomendações internacionais e vigentes no país.
- A avaliação de estabilidade do antibiótico CXM em meio aquoso mostrou que para tempos superiores às 96h, o melhor local de armazenamento para recipientes contendo soluções com baixas concentrações é em meio refrigerado e ao abrigo da luz, pois nestas condições não foram observadas mudanças significativas na concentração das amostras.
- O estudo hidrodinâmico mostrou que vazões superiores a $2 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ não promovem melhora significativa no grau de dispersão do sistema, implicando em maior consumo energético e menores tempos de residência.
- A avaliação do recobrimento dos misturadores estáticos mostrou que quantidades sucessivas de recobrimento promovem maior adesão de TiO_2 na superfície, entretanto, quantidades superiores a 8 imersões promovem formação de filme instável, resultando em rachaduras que promovem fácil desprendimento do catalisador.
- Os misturadores estáticos recobertos com TiO_2 foram aplicados com sucesso como suporte na fotocatálise heterogênea do antibiótico CXM, apresentando cerca de 80% de degradação com 30 mg de TiO_2 por misturador, no conjunto de dois misturadores.
- O aumento da massa de TiO_2 foi favorável ao processo de degradação somente até 30 mg de TiO_2 por misturador, quantidades maiores não apresentaram melhora no processo, o que pode estar relacionado a maior quantidade de camadas sobrepostas, resultando em maior resistência difusional.
- A comparação do uso de placas planas como suporte, em relação a utilização de misturadores estáticos mostrou que no sistema com design de misturador há um aumento de cerca de 12,2 % no percentual de degradação em 540 minutos.

- O incremento da quantidade de misturadores de dois para seis aumentou o percentual de degradação que pode ser melhorado se for usada uma geometria mais uniforme na distribuição de radiação

Como sugestão para trabalhos futuros podem ser destacados os seguintes pontos:

- Avaliação do processo de degradação utilizando sistema com seis misturadores estáticos recobertos com TiO_2 ativado por luz solar natural, bem como, a utilização de mais de uma lâmpada *sunlight* a fim de comprovar a baixa contribuição dos seis misturadores avaliados neste trabalho foi devido a utilização de apenas uma lâmpada, que desfavoreceu a ativação do TiO_2 presente nas extremidades do tubo.
- Avaliação hidrodinâmica do reator com tubo de 36 cm, a fim de se obter a melhor vazão de trabalho em detrimento do grau de dispersão e de mistura no reator.
- Avaliação da influência do pH do meio no processo de fotocatálise.
- Avaliação do efeito da concentração inicial do poluente no processo de degradação, o que favoreceria a avaliação cinética do processo, sendo possível o ajuste dos dados em modelos mais complexos como o de Langmuir – Hinschewood.
- Implantar sistema de controle de temperatura no sistema reacional, a fim de possibilitar a obtenção de dados do efeito da temperatura da solução na degradação do antibiótico.
- Investigar o processo de degradação utilizando técnicas de análises quantitativas mais sensíveis como cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e/ou cromatografia líquida com espectrofotometria de massas (LCMS).
- Investigar o possível surgimento de novos compostos ao longo da reação para auxiliar na análise do mecanismo da reação.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, R.; AHMAD, Z.; KHAN, A.U.; MASTOI, N.R.; ASLAM, M.; KIM, J. Photocatalytic systems as an advanced environmental remediation: Recent developments, limitations and new avenues for applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p.4143-4164, 2016.
- ALFANO, O.M.; BAHNEMANN, D.; CASSANO, A.E.; DILLERT, R.; GOSLICH, R.; Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. **Catalysis Today**. v.58, n.2-3, p. 199-230, 2000.
- ALMEIDA, L.C.; ECHAVE, F.J.; SANZ, O.; CENTERO, M.A.; ARZAMENDI, G.; GANDÍA, L.M.; SOUZA-AGUIAR, E.F.; ODRIEZOLA, J.A.; MONTES, M. Fischer-Tropsch synthesis in microchannels. **Chemical Engineering journal**. V. 167, p. 536-544, 2011.
- ALMEIDA, L.C.; ECHAVE, F.J.; SANZ, O.; CENTENO, M.A.; ODRIEZOLA, J.A.; MONTES, M. Washcoating of metallic monoliths and microchannel reactors. **Studies in Surfaces Science and Catalysis**.V.175, p. 25-33, 2010.
- ALMEIDA, L.C.; GONZALEZ. O.; SANZ, O.; PAUL, A.; CENTENO, M.A.; ODRIEZOLA, J.A.; MONTES,M. Fisher Tropsch catalyst deposition on metallic structured supports. **Studies in surface Science and Catalysis**.v.167, p.79-84, 2007.
- BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K.A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**.v.2, p.557-572, 2014.
- BARROS, A. L.; DOMINGOS, A. A. Q.; FECHINE, P. B. A.; KEUKELEIRE, D.; NASCIMENTO, R. F. PET as a Support Material for TiO₂ in Advanced Oxidation Processes. **Journal of Applied Polymer Science**. V. 40175, p 1-9. 2013
- BEKKALI, C.; BOUYARMANE, M.; MASSE, S.; SAOIAKI, A.; CORADIN, T.; LAGHZIZIL, A. Zinc oxide-hydroxyapatite nanocomposite photocatalyst for the degradation of ciprofloxacin and ofloxacin antibiotics. **Colloids and Surfaces A**. v. 539, p.364-370, 2018.
- BERNARDES, A.A.; BULHOSA, M.C.S.; GONÇALVES, F.F.; D'OCA, M.G.G.; WOLKE, S.I. Materiais SiO₂-TiO₂ para a degradação photocatalítica de diurion. **Química Nova**, v. 34, n.8, p.1343-1348, 2011.
- BIZARRO, M. High photocatalytic activity of ZnO and ZnO:Al nanostructured films deposited by spray pyrolysis. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.97, p.198-203, 2010.
- BOLOBAJEV, J.; KATTEL, E.; VIISIMA, M.; GOI, A.; TRAPIDO, M.; TENNO, T..; DULOVA, N. Reuse of ferric sludge as an iron source for the Fenton-based process in wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**.v.255, p.8-13, 2014.
- BRATEK, W.; SWIATKOWSKI, A.; PAKULA, M.; BINIAK, S.; BYSTRZEJEWSKI, M.; SZMIGIELSKI, R. Characteristics of activated carbon prepared from waste PET by carbon dioxide. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 100, p. 192-198, 2013.

BRAUN, A.M.; MAURETTE, M.T.; OLIVEROS, E. *Photochemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., 3^oEd. 1991.

BRAUN, A.M.; JAKOB, L.; OLIVEROS, E.; NASCIMENTO, C.A.O. Up-scaling photochemical reactions. *Advances in Photochemistry*, v.18, Edited by Volman, D., Hammond, G.S. & Neckers, D.C., John Wiley & Sons Inc., p. 235 – 313,, 1993.

BRASIL. Ministério da Saúde. Anvisa. Resolução RE nº 398, de 12 de novembro de 2004. Determina a publicação do Guia para a Realização de Estudos de Estabilidade. DOU 16 de novembro de 2004.

BRILLAS, E.; Sires, I.; OTURAN, M. A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. **Chemical Reviews**, v.109, p.6570-6631, 2009.

CABRERA-REINA, A.; MARTINEZ-PIERNAS, A.B.; BERTAKIS, Y.; XEKOUKOULOTAKIS, N.P.; AGUERA, A.; PÉREZ, J.A.S. TiO₂ photocatalysis under natural solar radiation for the degradation of the carbapene antibiotics imipenem and meropenem in aqueous solutions at pilot plant scale. **Waterresearch**. V.166, p. 115037, 2019.

CABRITA, Tiago Miguel P. **Processos físico-químicos de tratamento de águas residuárias industriais: estado da arte e novas fronteiras**. Dissertação de Mestrado. Cidade do Porto, Portugal: FCT, 2013, 94.p

CRAIG, W.A.; ANDES D.R. cephalosporins. **Mandell, Douglas, and Bennett's principles and practice of infectious diseases**. 8^oed. Philadelphia: Elsevier 2015: 278-292p.

DAMODAR, R.A.; SWAMINATHAN, T. Performance evaluation of a continuous I flow immobilized rotating tube photocatalytic reactor (IRTPR) immobilized TiO₂ catalyst for azo dye degradation. **Chemical Engineering Journal**.V.144, p. 59-66, 2008.

DASH, P.; MANNA, A.; MISHRA, N.C.; VARMA, S. Synthesis and characterization of aligned ZnO nanorods for visible light photocatalysis. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**. v.107, p.38-46, 2019.

DIAS, Fernando Ferreira S. **Aplicação de processos oxidativos avançados em diferentes reatores no tratamento de efluente contaminado com corante remazol preto 5 otimização e análise de custos**. Dissertação de Mestrado. Recife, PE: UFPE, 2013, 165p.

DHAKA, S.; KUMAR, R.; LEE, S.H.; KURADE, M.B.; JEON, B.H. Degradation of ethyl paraben in aqueous medium using advanced oxidation processes: efficiency evaluation of UVC supported oxidants. **J. Clean. Prod.** v.180, p.505-513, 2018.

DÍEZ, A.M.; MOREIRA, F.C.; MARINHO, B.A.; ESPÍNDOLA, J.C.A.; PAULISTA, L.O.; SANTOMÁN, M.A.; PAZOS, M.; BOAVENTURA, R.A.R.; VILAR, V.J.P. A step forward in heterogeneous photocatalysis: Process intensification by using a static mixer as catalyst support. **Chemical Engineering Journal**. V. 343, p. 597-606, 2018.

DIMITRAKOPOLOU, D.; RETHEMIOTAKI, I.; FRONTISTIS, Z; XEKOUKOULATAKIS, N.P.; VENIERI, D.; MANTZAVINOS, D. Degradation ,

mineralization and antibiotic inactivation of amoxicillin by UV-A/TiO₂ photocatalysis. **Journal of Environmental Management**, 98, 168-174, 2012.

ELANDER, R.P. Industrial production of β -lactams antibiotics. **Appl. Microbial. Biotechnol.** v.61, p.385-392, 2003.

ELMOLLA, E.S.; CHAUDHURI, M. Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis. **Desalination**. V. 252, p. 46-52, 2010.

ESFANDIARI, A.; KAGHAZCHI, T.; SOLEIMANI, M. Preparation and evaluation of activated carbons obtained by physical activation of polyethylene terephthalate (PET) wastes. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 43, p. 631-637, 2012.

ESPÍNDOLA, J.C.; CRISTOVÃO, R.O.; MAYER, D.A.; BOAVENTURA, R.A.R.; DIAS, M.M.; LOPES, J.C.B.L.; VILAR, V.J.P. Overcoming limitations in photochemical UVC/H₂O₂ systems using a mili-photoreactor (NETmix): Oxytetracycline oxidation. **Science of the Total Environment**. v.660, p.982-992, 2019a.

ESPÍNDOLA, J.C; CRISTOVÃO, R.O.; SANTOS, S.G.S.; BOAVENTURA, R.A.R.; DIAS, M.M.; LOPES, J.C.B.; VILAR, V.J.P. Intensification of heterogeneous TiO₂ photocatalysis using the NETMIX mili-photoreactor under microscale illumination for oxytetracycline oxidation. **Science of Total Environment**. V. 681, p. 467-474, 2019b.

ESWAR, N.K.; SINGH, S.A.; MADRAS, G. Photoconductive network structured copper oxide for simultaneous photoelectrocatalytic degradation of antibiotic (tetracycline) and bacteria (E. coli). **Chemical Engineering Journal**. v.332, p.757-775, 2018.

FERREIRA, Ivete Vasconcelos F. **FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO₂ APLICADA AO TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO SECUNDÁRIO**. Tese de Doutorado. São Carlos, SP: UFSCar, 2005, 187p.

FOGLER, H.S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4^oed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

FOSTIER, A.H.; PEREIRA, M.S.S.; RATH, S.; GUIMARÃES, J.R. Arsenic removal from water employing heterogeneous photocatalysis with TiO₂ immobilized in PET bottles. **Chemosphere**. v.72, p.319-324, 2008.

GALAKTIONOV, O.S.; ANDERSON, P.D.; PETERS, G.W.M.; MEIJER, H.E.H. Analysis and optimization of Kenics Static Mixers. **International Polymer Processing XVIII**.v.2, p. 138-150, 2003.

GIRALDO, A.L.; PENUELA, G.A.; TORRES-PALMA, R.A.; PINO, N.J.; PALOMINOS, R.A.; MANSILLA, H.D. Degradation of the antibiotic oxolinic acid by photocatalysis with TiO₂ in suspension. **Water Research**.V.44(18), p. 5158-5167.

GOZLAN, I.; ROTSTEIN, A.; AVISAR, D. Amoxicillin degradation products formed under controlled environmental conditions: identification and determination in the aquatic environment. **Chemosphere**, v.91, p.985–992, 2013.

GHANEM, A.; LEMENAND, T.; VALLE, D.D.; PEERHOSSAINI, H. Static mixers: Mechanisms, applications, and characterization methods- A review. **Chemical Engineering Research and Design**.v.92, p.205-228, 2014.

GUO, X.; YAN, Z.; ZHANG, Y.; XU, W.; KONG, D.; SHAN, Z.; WANG, N. Behavior of antibiotic resistance genes under extremely high-level antibiotic selection pressures in pharmaceutical wastewater treatment plants. **Science of the Total Environmental**.v.612, p.119-128, 2018.

HIRSCHBERG, S.; KOUBEK, R.; MOSER, F.; SCHCK, J. An improvement of the Sulzer SMX static mixer significantly reducing the pressure drop. **Chemical Engineering Research and Design**.v.87, p.524-532, 2009.

HOU, J.; WANG, C.; MAO, D.; LUO, Y. The occurrence and fate of tetracyclines in two pharmaceutical wastewater treatment plants of Northern China. **Environ. Sci. Pollut. Res.** v.23, p.1722-1731, 2016.

HOUAS, A.; LACHHEB, H.; KSIBI, M.; ELALQUI, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. **Applied Catalysis B: Environmental** .v.31, n.2, p.145-57, 2001.

HRONEC, M.; FULAIJTÁROVÁ, K. Terephthalic acid from waste PET: An efficient and reusable catalyst for xylose conversion into furfural. **Catalysis Today**. v.324, p.27-32, 2019.

INMETRO- INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL, Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos – Revisão: 01 de março de 2003, Brasil.

INMETRO- INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL , Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos – Revisão: 05 de março de 2016, Brasil.

IOANNOU-TTOFA, L.; RAJ, S.; PRAKASH, H.; KASSINOS, D.F. Solar photo-Fenton oxidation for the removal of ampicillin, total cultivable and resistant *E. coli* and ecotoxicity from secondary-treated wastewater effluents. **Chemical Engineering Journal**.v.355, p.91-102, 2019.

JEGATHEESWARAN, S; EIN-MOZAFFARI, F.; Wu, J. Efficient mixing of yield-pseudoplastic fluids at low Reynolds numbers in the chaotic SMX static mixer. **Chemical Engineering Journal**.v.317, p.215-231, 2017.

JEGATHEESWARAN, S; EIN-MOZAFFARI, F.; Wu, J. Process intensification in chaotic SMX static mixer to achieve an energy-efficient mixing operation of non-newtonian fluids. **Chemical Engineering and Processing-Process Intensification**.v.124, p.1-10, 2018.

JUNG, Y.; PARK, J.Y.; KO, S.O.; KIM, Y.H. Stabilization of hydrogen peroxide using phthalic acids in the Fenton and Fenton-like oxidation. **Chemosphere**. v.90(2), p.812–819, 2013.

KLAMERTH, N.; MIRANDA, N.; MALATO, S.; AGÜERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; MALDONADO, M. I.; CORONADO, J. M.. Degradation of emerging contaminants at

low concentrations in MWTPs effluents with mild solar photo-Fenton and TiO₂. **Catalysis Today**, V.144(1-2), p.124-130, 2009.

LANÇAS, F. M. A Cromatografia Líquida Moderna e a Espectrometria de Massas: finalmente “compatíveis”? **Scientia chromatographica**, v.1, p.35-61, 2004.

LEE, S.; PARK, S. TiO₂ photocatalyst for water treatment applications. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**.V. 19, p. 1761-1769, 2013.

LEVENSPEL, O. Engenharia das reações químicas.3. Ed. São Paulo: Ed. Edgar Blucher, 2000.

LI, D.; XIONG, K.; YANG, Z.; LIU, C.; FENG, X.; LU, X. Process intensification of heterogeneous photocatalysis with static mixer: Enhanced mass transfer of reactive species. **Catalysis Today**. v. 175, p. 322-327, 2011.

LIMA, M.J.; SILVA, A.M.T.; SILVA, C.G.; FARIA, J.L.; LOPES, J.C.B.; DIAS, M.M. An innovative static mixer photoreactor: Proof of concept. **Chemical Engineering Journal**. v.287, p.419-424, 2016.

LIMA, M.J.; SILVA, G.C.; SILVA, A.M.T.; LOPES, J.C.B.; DIAS, M.M.; FARIA, J.L. Homogeneous and heterogeneous photo-Fenton degradation of antibiotics using an innovative static mixer photoreactor. **Chemical Engineering Journal**. v. 310, p. 342-351, 2017.

LOBRY, E.; THERON, F.; GOURDON, C.; SAUZE, N.; XUEREB, C.; LASUYE, T. Turbulent liquid-liquid dispersion in SMV static mixer at high dispersed phase concentration. **Chemical Engineering Science**.v.66, p.5762-5774. 2011.

MALINE, T.P.; SELVI, J.A.; ARTHANAREESWARI, M.; KAMARAJ, P. Photocatalytic degradation of organo phosphorus herbicide anilofos in aqueous solution using TiO₂ (Degussa P25) photocatalyst. **Materials Today Proceedings**.v.14, p.574-570, 2019.

MAO, Y.; LI, Y.; ZOU, Y.; SHEN, X.; ZHU, L.; LIAO, G. Solvothermal synthesis and photocatalytic properties of ZnO micro/nanostructures. **Ceramics International**.v.45(2), p.1724-1729, 2019.

MASEL, I.R. **Principles of adsorption and reaction on solid surfaces**, John Wiley & Sohns. Nova Iorque,1996.

MARANA, N.L.; SAMBRANO, J.R. Propriedades eletrônicas e constantes elásticas do ZnO. **Química Nova**. v.33, n.4, p.810-815,2010.

MARTINEZ, J.L. Environmental pollution by antibiotics and by antibiotic resistance determinants. **Environmental pollution**.v.157, p.2893-2902, 2009.

MEDEIROS, G. S. **Aperfeiçoamento no projeto de um protótipo de misturador-decantador à inversão de fases visando aplicação na indústria de petróleo**. Dissertação de Mestrado. Natal, RN: UFRN, 2008, 106.p

MICHAEL, I.; RIZZO, L.; McARDELL, C.S.; MANAIA, C.M.; MERLIN, C.; SCHWARTZ, T.; DAGOT, C.; FATTA-KASSINOS, D. Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in environment: A review. **Water Research**. v.47, p.957-995, 2013.

MORAIS, D.F.S.; BOAVENTURA, R.A.R.; MOREIRA, F.C.; VILAR, V.J.P. Advances in bromate reduction by heterogeneous photocatalysis: The use of a static mixer as photocatalyst support. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.249, p. 322-332, 2019.

NETO, J.S.G. **Investigação do mecanismo de degradação e da participação de agentes sequestrantes na fotocatálise com TiO₂/UV do corante índigo carmina**. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro: COPPE, RJ, 2018, 99p.

NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIN, W.F. A fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v.21(1), p.69-72, 1998.

NOGUEIRA, R.; OLIVEIRA, M.; PATERLINI, W. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v.66, n.1, p.86 – 91, 2005.

NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; SILVA, R.A.; VILLA, R.D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**. v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

OLIVEIRA, A.R.M.; ZARBIN, A.J.G. Um procedimento simples e barato para a construção de um equipamento “dip-coating” para deposição de filmes em laboratório. **Quim. Nova**. V. 28, p.141-144, 2005.

OPPENLÄNDER, T. Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts, 2003.

PARK, S.; BEAK, S.; KIM, D.W.; LEE, S. Oxygen vacancy modified brookite TiO₂ nanorods as visible light responsive photocatalysis. **Materials Letters**.v.232, p.146-149, 2018.

POURAN, S.R.; AZIZ, A.R.A.; DAUD, W.M.A.W. Review on the advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant waste water. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**.v.21, p.53-69, 2014.

PRADO, Tatiana. **Avaliação da eficiência de um sistema de tratamento de efluente hospitalar por processo anaeróbio na remoção de coliformes, Pseudomonas aeruginosa, Klebsiella pneumoniae resistentes a antibióticos e Vírus da Hepatite A**. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro, RJ: FIOCRUZ, 2007, 113.p

QUIAO, X.; BISWAS, S.; WU, W.; ZHU, F.; TUNG, C.H.; WANG, Y. Selective end peroxide formation by heterogeneous TiO₂ photocatalysis with dioxygen. **Tetrahedron**.v.74, p.2421-2427, 2018.

RAGEH, A.H.; EL-SHABOURY, S.R.; SALEH, G.A.; MOHAMED, F.A. Spectrophotometric method for determination of certain cephalosporins using 4-chloro-7-nitrobenzo-2-oxa-1, 3-diazole (NBD-Cl). **Natural Science**, v.2, n.8, p.828-840, 2010.

RAMBLA-ALEGRE, M.; ESTEVE-ROMERO, J.; CARDÀ-BROCH, S. Is it really necessary to validate an analytical method or not? That is the question. **Journal of Chromatography A**, v. 1232, p.101– 109, 2012.

- RAMSAY, J.; SIMMONS, M.J.H.; INGRAM, A.; STITT, E.H. Mixing performance of viscoelastic fluids in a Kenics KM in-line static mixer. **Chemical Engineering Research and Design**. v.115, p.310-324. 2016.
- RIBEIRO, L.N.; FONSECA, A.C.S.; SILVA, E.F.M.; OLIVEIRA, E.D.C.; RIBEIRO, A.T.S.; MARANHÃO, L.C.A.; PACHECO, J.G.A.; MACHADO, G.; ALMEIDA, L.C. Residue-based TiO₂/PET photocatalytic films for the degradation of textile dyes: A step in the development of green monolith reactors. **Chemical Engineering and Processing-Process Intensification**. v.147, p.107792, 2020.
- RICHARDSON, S.D.; TERNES, T.A. Water analysis: emerging contaminants and current issues. **Analytical Chemistry**. v.86(6), p.2813–2848, 2014.
- RIZZO, L.; LOFRANO, G.; GAGO, C.; BREDNEVA, T.; LANNECE, P.; PAZOS, M.; KRASNOGORSKAYA, N.; CAROTENUTO, M. Antibiotic contaminated water treated by photo driven advanced oxidation processes: Ultraviolet/H₂O₂ vs ultraviolet/peraceticacid. **Journal of Cleaner Production**. v. 205, p. 67-75, 2018.
- ROCHA, R.S.; BEATI, A.A.G.F.; OLIVEIRA, J.G.; LANZA, M.R.V. Avaliação e degradação do diclofenaco sódico utilizando H₂O₂/Fenton em reator eletroquímico. **Química Nova**, v.32, n.2, p.354-358, 2009.
- SANTOS, S.G.S.; PAULISTA, L.O.; SILVA, T.F.C.V.; DIAS, M.M.; LOPES, J.C.B.; BOAVENTURA, R.A.R.; VILAR, V.J.P.; Intensifying heterogeneous TiO₂ photocatalysis for bromate reduction using the NETmix photoreactor. **Science of the Total Environment**. v.664, p.805-816, 2019.
- SALEH, G.A.; EL-SHABOURY, S.R.; MOHAMED, F.A.; RAGEH, A.H. Kinetic spectrophotometric determination of certain cephalosporins using oxidized quercentin reagent. **Spectrochimica Acta Part A**. v.73, p.946 – 954, 2009.
- SHAN, A.Y.; GHAZI, T.I.M.; RASHID, S.A. "Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review." **Applied Catalysis A: General**, v. 389(1–2), p.1–8, 2010.
- SHARMA, D.K.; TRIPATHI, S.M. Splicing of silica-based MOF and standard SMF: Loss evaluation using an enhanced field model. **Optical Fiber Technology**, v.10, p.102030, 2019.
- SHIH, Y.J.; LIN, C.P.; HUANG, Y.H. Application of Fered-Fenton and chemical precipitation process for the treatment of electroless nickel plating wastewater. **Separation and Purification Technology**, v.104, p.100-105, 2013.
- SHIN, S.; YOON, H.; JANG, J. Polymer-encapsulated iron oxide nanoparticles as highly efficient Fenton catalysts. **Catalysis Communications**, v.10, p.178-182, 2008.
- SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. Princípios de análise instrumental. 5. ed. Porto Alegre: Bookman Editora, 2002.
- SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. Fundamentos de química analítica. 8. ed. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.

SOMNUK, K.; SOYSUWAN, N.; PRATEEPCHAIKUL, G. Continuous process for biodiesel production from palm fatty acid distillate (PFAD) using helical static mixers as reactor. **Renewableenergy**. v.131, p.100-110, 2019.

SOUZA, C.R.L. Degradação de corantes reativos e remediação de corantes têxteis por processos avançados envolvendo ferro metálico. **Dissertação de Mestrado** em Química Analítica. Setor de ciências exatas. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

SURYAWANSI, P.L.; GUMFEKAR, S.P.; BHANVASE, B.A.; SONAWANE, S.H.; PIMPLAPURE, M.S. A review on microreactors: Reactor fabrication, design, and cutting-edge applications. **Chemical Engineering Science**, v.189, p.431-448, 2018.

SUHADOLNIK, L.; KRIVEC, M.; ZAGAR, K.; DRAZIC, G.; CEH, M.A TiO₂-nanotubes-based coil-type microreactor for highly efficient photoelectrocatalytic degradation of organic compounds. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**.V.47, p.384-390, 2017.

TAVARES, W. Antibióticos e quimioterápicos para uso clínico. 3º Edição. São Paulo. Editora Atheneu. 2015.

TOPALOV, A.; MOLNÁR-GÁBOR, D.; CSANÁDI, J. Photocatalytic oxidation of the fungicide metalaxyl dissolved in water over TiO₂. **Water Research**, v.33, n.6, p.1371-1376, 1999.

THAKUR, R.K.; VIAL, C.; NIGAM, D.P.; NAUMAN, E.B.; DJELVEH, G. Static Mixers in the process industries-A review. **Trans. IChemE**. v. 81, p. 787-826, 2003.

TIMM, A.; BOROWSKA, E.; MAJESWSKY, M.; MEREL, S.; BRASE, S.; HORN, H. photolysis of four β -lactams antibiotics under simulated environmental conditions : Degradation, transformation products and antibacterial activity. **Science of the Total Environment**.v.651, p.1605-1612, 2019.

TROGUER, R.; KLOCKNER, P.; AHRENS, L.; WIBERG, K. Micropollutants in drinking water from source to tap-Method development and application of a multi residue screening method. **Science of the Total Environment**, v.627, p.1404–1432, 2018.

TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA; R. F. P.; AGÜERA, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. R.; SIRTORI, C.; MALATO, S. Degradation of sulfamethoxazole in water by solar photo-Fenton. Chemical and toxicological evaluation. **Water Research**,v.43(16), p.3922-3931, 2009.

VADAS, E.B. Stability of pharmaceutical products. In: Remington. **The science and practice of pharmacy**.20^a edição. Philadelphia, Lippincott Williams & Wilkins, pp. 986-994, 2000.

VAZQUEZ, Julia C. **Evaluación analítica y optimización de procesos de oxidación avanzada en planta piloto solar**. Tese de Doutorado, Espanha: Universidad de Almería, 2002, 368.p

VERNA, M.; HARITASH, A.K. Degradation of amoxicillin by Fenton and Fenton-integrated hybrid oxidation processes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v.7, p.102886, 2019.

VON SPERLING, M. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias – Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos, V.01. Minas Gerais: ABES, 1995.

WANG, K.; HSIEH, Y.; CHOU, M.; CHANG, C. Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.21, n.1, p.1-9, 1999.

WANG, W.; LIU, X.; QIAO, Y.; LI, K. Photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde by polyvinyl chloride gauze immobilized TiO_2 /Tourmaline composites. Destech transactions on materials science and engineering. p.151-155, 2017.

XU, L.; SRINIVASAKANNAN, C.; PENG, J.; ZHANG, L.; ZHANG, D. Synthesis of $\text{Cu}-\text{CuO}$ nanocomposite in microreactor and its application to photocatalytic degradation. **Journal of Alloys and Compounds**.v.695, p.265-269, 2017.

YIN, F.; DONG, H.; JI, C.; TAO, X.; CHEN, Y. Effects of anaerobic digestion on chlortetracycline and oxytetracycline degradation efficiency for swine manure. **Waste Management**.v.56, p.540-546, 2016.

ZAIDAN, L.E.M.C. **Análise de fenol e seus derivados via cromatografia líquida de alta eficiência e tratamento de poluente orgânico empregando processos oxidativos avançados**. Tese de doutorado, UFPE, Recife, 2015.

ZAPATA, A.; OLLER, I.; BIZANI, E.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A.; MALDONADO, M. I.; MALATO, S. Evaluation of operational parameters involved in solar photo-Fenton degradation of a commercial pesticide mixture. **Catalysis Today**, v.144(1-2), p. 94-99, 2009.

ZHA, S.; CHENG, Y.; GAO, Y.; CHEN, Z.; MEGHARAJ, M.; NAIDU, R. Nanoscale zero-valent iron as a catalyst for heterogeneous Fenton oxidation of amoxicillin. **Chemical Engineering Journal**.v.255, p.141-148, 2014.

ZHANG, Q.Q.; YING, G.G.; PAN, C.G.; LIU, Y.S.; ZHAO, J.L. A comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in river basins of China: Source analysis, multimedia modelling, and linkage to bacterial resistance. **Environmental Science Technology**.v.49(11), 6772-6782, 2015.

ZHENG, W.; ZHANG, Z.; LIU, R.; LEI, Z. Removal of veterinary antibiotics from anaerobically digested swine wastewater using an intermittently aerated sequencing batch reactor. **Journal of Environmental Sciences**.v.65, p.8-17, 2018.

ZHENG, X.; XU, S.; WANG, Y.; SUN, X.; GAO, Y.; GAO, B. Enhanced degradation of ciprofloxacin by graphitized mesoporous carbon (GMC)- TiO_2 nanocomposite: Strong synergy of adsorption-photocatalysis and antibiotics degradation mechanism. **Journal of Colloid and Interface Science**.v.527, p.202-213, 2018.

APÊNDICE A - TABELA 1A – RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DE ESTABILIDADE DO ANTIBIÓTICO CXM EM 24 HORAS

24 horas											
Experimento	Absorbância	Concentração (mg·L ⁻¹)	Redução (%)	Experimento	Absorbância	Concentração (mg·L ⁻¹)	Redução (%)	Experimento	Absorbância	Concentração (mg·L ⁻¹)	Redução (%)
ACV1010	0,3993	10,0	0,0	SQV1010	0,3966	9,9	0,6	GEV1010	0,3991	10,0	0,0
ACV3010	1,1946	30,2	0,0	SQV3010	1,1743	29,6	1,7	GEV3010	1,1943	30,1	0,0
ACV5010	1,9511	49,3	1,9	SQV5010	1,9449	49,2	2,3	GEV5010	1,9888	50,0	0,0
ACA1010	0,3992	10,0	0,0	SQA1010	0,3985	10,0	0,1	GEA1010	0,3979	10,0	0,3
ACA3010	1,1754	29,7	1,6	SQA3010	1,1708	29,5	2,0	GEA3010	1,1931	30,1	0,1
ACA5010	1,9887	50,0	0,0	SQA5010	1,9495	49,3	2,0	GEA5010	1,9815	50,0	0,0
ACV1050	0,3991	10,0	0,0	SQV1050	0,3889	9,7	2,6	GEV1050	0,3978	9,9	0,3
ACV3050	1,1688	29,5	2,2	SQV3050	1,1666	29,4	2,4	GEV3050	1,1802	29,8	1,2
ACV5050	1,9727	49,9	0,9	SQV5050	1,9404	49,1	2,5	GEV5050	1,9572	49,5	1,6
ACA1050	0,3989	10,0	0,0	SQA1050	0,3927	9,8	1,6	GEA1050	0,3954	9,9	1,0
ACA3050	1,1846	29,9	0,8	SQA3050	1,1705	29,5	2,0	GEA3050	1,1932	30,1	0,1
ACA5050	1,9657	49,7	1,2	SQA5050	1,9523	49,4	1,9	GEA5050	1,9858	50,2	0,2
ACV10250	0,3974	9,9	0,4	SQV10250	0,3902	9,8	2,3	GEV10250	0,3975	9,9	0,4
ACV30250	1,1946	30,2	0,0	SQV30250	1,1744	29,6	1,7	GEV30250	1,1938	30,1	0,1
ACV50250	1,9897	50,3	0,0	SQV50250	1,9498	49,3	2,0	GEV50250	1,9785	50,0	0,6
ACA10250	0,3991	10,0	0,0	SQA10250	0,3888	9,7	2,6	GEA10250	0,3925	9,8	1,7
ACA30250	1,1544	29,1	3,4	SQA30250	1,1713	29,6	2,0	GEA30250	1,1926	30,1	0,2
ACA50250	1,9809	50,1	0,4	SQA50250	1,9493	49,3	2,0	GEA50250	1,9845	50,2	0,3

APÊNDICE B - TABELA 2A – RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DE ESTABILIDADE DO ANTIBIÓTICO CXM EM 48 HORAS

48 horas											
Experimento	Absorbância	Concentração (mg·L ⁻¹)	Redução (%)	Experimento	Absorbância	Concentração (mg·L ⁻¹)	Redução (%)	Experimento	Absorbância	Concentração (mg·L ⁻¹)	Redução (%)
ACV1010	0,3949	9,9	1,1	SQV1010	0,3855	9,6	3,4	GEV1010	0,3990	10,0	0,0
ACV3010	1,1923	30,1	0,2	SQV3010	1,1625	29,3	2,7	GEV3010	1,1950	30,2	0,0
ACV5010	1,9267	48,7	3,2	SQV5010	1,9208	48,6	3,5	GEV5010	1,9892	50,3	0,0
ACA1010	0,3969	9,9	0,5	SQA1010	0,3981	10,0	0,3	GEA1010	0,3972	9,9	0,5
ACA3010	1,1593	29,3	3,0	SQA3010	1,1509	29,0	3,7	GEA3010	1,1843	29,9	0,9
ACA5010	1,9897	50,3	0,0	SQA5010	1,9201	48,5	3,5	GEA5010	1,9775	50,0	0,6
ACV1050	0,3819	9,5	4,4	SQV1050	0,3809	9,5	4,6	GEV1050	0,3977	9,9	0,4
ACV3050	1,1499	29,0	3,8	SQV3050	1,1530	29,1	3,5	GEV3050	1,1776	29,7	1,4
ACV5050	1,9369	49,0	2,7	SQV5050	1,9222	48,6	3,4	GEV5050	1,9537	49,4	1,8
ACA1050	0,3991	10,0	0,0	SQA1050	0,3851	9,6	3,6	GEA1050	0,3991	10,0	0,0
ACA3050	1,1830	29,9	1,0	SQA3050	1,1504	29,0	3,7	GEA3050	1,1902	30,0	0,4
ACA5050	1,9597	49,5	1,5	SQA5050	1,9218	48,6	3,4	GEA5050	1,9831	50,1	0,3
ACV10250	0,3973	9,9	0,5	SQV10250	0,3876	9,7	2,9	GEV10250	0,3959	9,9	0,8
ACV30250	1,1647	29,4	2,5	SQV30250	1,1553	29,2	3,3	GEV30250	1,1807	29,8	1,2
ACV50250	1,9374	49,0	2,6	SQV50250	1,9235	48,6	3,3	GEV50250	1,9750	49,9	0,7
ACA10250	0,3991	10,0	0,0	SQA10250	0,3802	9,5	4,8	GEA10250	0,3916	9,8	1,9
ACA30250	1,1462	28,9	4,1	SQA30250	1,1528	29,1	3,5	GEA30250	1,1914	30,1	0,3
ACA50250	1,9699	49,8	1,0	SQA50250	1,9216	48,6	3,4	GEA50250	1,9837	50,2	0,3

APÊNDICE C - TABELA 3A – RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DE ESTABILIDADE DO ANTIBIÓTICO CXM EM 72 HORAS

72 horas											
Experimento	Absorbância	Concentração (mg·L ⁻¹)	Redução (%)	Experimento	Absorbância	Concentração (mg·L ⁻¹)	Redução (%)	Experimento	Absorbância	Concentração (mg·L ⁻¹)	Redução (%)
ACV1010	0,3873	9,7	3,0	SQV1010	0,3841	9,6	3,8	GEV1010	0,3991	10,0	0,0
ACV3010	1,1916	30,1	0,3	SQV3010	1,1602	29,3	2,9	GEV3010	1,1946	30,2	0,0
ACV5010	1,9018	48,1	4,4	SQV5010	1,9121	48,3	3,9	GEV5010	1,9897	50,3	0,0
ACA1010	0,3961	9,9	0,8	SQA1010	0,3962	9,9	0,7	GEA1010	0,3968	9,9	0,6
ACA3010	1,1464	28,9	4,1	SQA3010	1,1405	28,8	4,6	GEA3010	1,1730	29,6	1,8
ACA5010	1,9897	50,3	0,0	SQA5010	1,9114	48,3	3,9	GEA5010	1,9477	49,2	2,1
ACV1050	0,3799	9,5	4,9	SQV1050	0,3802	9,5	4,8	GEV1050	0,3991	10,0	0,0
ACV3050	1,1368	28,7	4,9	SQV3050	1,1517	29,1	3,6	GEV3050	1,1903	30,0	0,4
ACV5050	1,9187	48,5	3,6	SQV5050	1,9222	48,6	3,4	GEV5050	1,9649	49,7	1,3
ACA1050	0,3991	10,0	0,0	SQA1050	0,3824	9,6	4,3	GEA1050	0,3986	10,0	0,1
ACA3050	1,1809	29,8	1,2	SQA3050	1,1457	28,9	4,1	GEA3050	1,1903	30,0	0,4
ACA5050	1,9570	49,5	1,6	SQA5050	1,9106	48,3	4,0	GEA5050	1,9887	50,3	0,0
ACV10250	0,3981	10,0	0,3	SQV10250	0,3857	9,6	3,4	GEV10250	0,3931	9,8	1,5
ACV30250	1,1613	29,3	2,8	SQV30250	1,1493	29,0	3,8	GEV30250	1,1746	29,6	1,7
ACV50250	1,9193	48,5	3,5	SQV50250	1,9177	48,5	3,6	GEV50250	1,9747	49,9	0,8
ACA10250	0,3991	10,0	0,0	SQA10250	0,3793	9,5	5,0	GEA10250	0,3898	9,7	2,4
ACA30250	1,1395	28,8	4,6	SQA30250	1,1583	29,2	3,1	GEA30250	1,1916	30,1	0,3
ACA50250	1,9653	49,7	1,2	SQA50250	1,9158	48,4	3,7	GEA50250	1,9836	50,2	0,3

APÊNDICE D - TABELA 4A – RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DE ESTABILIDADE DO ANTIBIÓTICO CXM EM 96 HORAS

96 horas											
Experimento	Absorbância	Concentração (mg·L ⁻¹)	Redução (%)	Experimento	Absorbância	Concentração (mg·L ⁻¹)	Redução (%)	Experimento	Absorbância	Concentração (mg·L ⁻¹)	Redução (%)
ACV1010	0,3785	9,5	5,2	SQV1010	0,3810	9,5	4,6	GEV1010	0,3991	10,0	0,0
ACV3010	1,1911	30,1	0,3	SQV3010	1,1315	28,6	5,3	GEV3010	1,1946	30,2	0,0
ACV5010	1,8852	47,7	5,3	SQV5010	1,9043	48,1	4,3	GEV5010	1,9889	50,3	0,0
ACA1010	0,3816	9,5	4,4	SQA1010	0,3735	9,3	6,5	GEA1010	0,3955	9,9	0,9
ACA3010	1,1140	28,1	6,8	SQA3010	1,1028	27,8	7,7	GEA3010	1,1726	29,6	1,9
ACA5010	1,9897	50,3	0,0	SQA5010	1,8713	47,3	6,0	GEA5010	1,9352	48,9	2,7
ACV1050	0,3668	9,2	8,2	SQV1050	0,3667	9,2	8,2	GEV1050	0,3967	9,9	0,6
ACV3050	1,1141	28,1	6,8	SQV3050	1,1344	28,6	5,1	GEV3050	1,1740	29,6	1,7
ACV5050	1,9007	48,1	4,5	SQV5050	1,8950	47,9	4,8	GEV5050	1,9530	49,4	1,9
ACA1050	0,3991	10,0	0,0	SQA1050	0,3578	8,9	10,5	GEA1050	0,3930	9,8	1,5
ACA3050	1,1779	29,7	1,4	SQA3050	1,1183	28,2	6,4	GEA3050	1,1884	30,0	0,5
ACA5050	1,9506	49,3	2,0	SQA5050	1,8739	47,4	5,8	GEA5050	1,9733	49,9	0,8
ACV10250	0,3976	9,9	0,4	SQV10250	0,3665	9,2	8,3	GEV10250	0,3889	9,7	2,6
ACV30250	1,1300	28,5	5,4	SQV30250	1,1252	28,4	5,8	GEV30250	1,1732	29,6	1,8
ACV50250	1,8898	47,8	5,0	SQV50250	1,8834	47,6	5,4	GEV50250	1,9728	49,9	0,9
ACA10250	0,3991	10,0	0,0	SQA10250	0,3597	9,0	10,0	GEA10250	0,3834	9,6	4,0
ACA30250	1,1293	28,5	5,5	SQA30250	1,1203	28,3	6,2	GEA30250	1,1765	29,7	1,5
ACA50250	1,9369	49,0	2,7	SQA50250	1,8736	47,4	5,9	GEA50250	1,9697	49,8	1,0