



UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA - CCT  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

**DISSERTAÇÃO**

**LEANDRO SANTOS DA SILVA**

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DA OXITETRACICLINA EM ÁGUA, USANDO  
FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COMBINADA COM ENERGIA SOLAR**

**Linha de Pesquisa: Tecnologias de Tratamento de Água e Resíduos.**

**Orientadora:** Prof. Dra. Geralda Gilvânia Cavalcante de Lima

**CAMPINA GRANDE**

**2023**

**LEANDRO SANTOS DA SILVA**

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DA OXITETRACICLINA EM ÁGUA, USANDO  
FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COMBINADA COM ENERGIA SOLAR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental - PPGCTA, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental, na linha de pesquisa: Tecnologias de Tratamento de Água e Resíduos.

**Orientadora:** Prof. Dra. Geralda Gilvânia Cavalcante de Lima

**CAMPINA GRANDE**

**2023**

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

S586a Silva, Leandro Santos da.

Avaliação da degradação da oxitetraciclina em água, usando fotocatalise heterogênea combinada com energia solar [manuscrito] / Leandro Santos da Silva. - 2023.

87 p. : il. colorido.

Digitado.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2023.

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

1. Processos químicos. 2. Fotocatálise. 3. Fármacos. 4. Radiação ultravioleta. I. Título

21. ed. CDD 615.19

## LEANDRO SANTOS DA SILVA

### AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DA OXITETRACICLINA EM ÁGUA, USANDO FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COMBINADA COM ENERGIA SOLAR

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental-PPGCTA, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental, na linha de pesquisa: Tecnologias de Tratamento de Água e Resíduos.

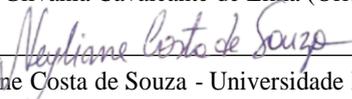
Aprovada em: 26/07/2023.

#### BANCA EXAMINADORA



---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Geralda Gilvânia Cavalcante de Lima (Orientadora) - Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



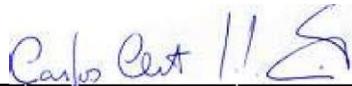
---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Neyliane Costa de Souza - Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



---

Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira - Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



---

Prof. Dr. Carlos Christiano dos Santos - Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

“Os que semeiam com lágrimas,  
ceifam em meio a canções. Vão  
andando e chorando ao levar a semente.  
Ao regressar, voltam cantando trazendo  
seus feixes” (Salmo 126, 5-6)

## **AGRADECIMENTOS**

Inicialmente dedico esse título de mestre a Deus que tem me direcionado, me corrigido e está presente nos momentos mais difíceis de minha vida “tudo é teu senhor”.

A minha avó, Maria Cristina de Medeiros que há 13 anos nos deixou, mas, está presente em minha memória, em meu ser (como um reflexo de um espelho). Agradeço à minha família (Silva), Luís Augusto, Maria da Luz, Luana Vilar, Adeilton Junior, Lara Maria, Álvaro Medeiros por me ajudar em todas às fases dessa importante conquista.

Meu muito obrigado à minha orientadora Geralda Gilvânia Cavalcante de Lima, por me direcionar pelos caminhos onde existe ciência gerada através de muito trabalho e dedicação. Serei eternamente grato por todos os ensinamentos que geraram a conquista desse título.

Obrigado a Carlos Christiano e Poliana por acreditar que poderiam conseguir e fortalecer os meus ideais para nunca pensar em desistir. Muito obrigado à Deyse (UEPB), por me ajudar nesse trabalho, guardo sentimento de gratidão.

Obrigado Aline, Deyse, Kethyla, Amanda pelo companheirismo, acolhimento no período prático passado no laboratório Lapeca - CCT, vocês também fazem parte dessa conquista.

Obrigado a todos os professores da UEPB–Campina Grande, que tive o privilégio de estudar, obrigado por me transmitir seus ensinamentos, serei eternamente grato.

Agradecer a Fapesq pelo suporte financeiro para desenvolvimento do trabalho.

## RESUMO

Os fármacos são classificados como contaminantes emergentes e quando lançados sem pré-tratamento (de forma direta), mesmo que em baixas concentrações, tendem trazer riscos à saúde humana, animal e ao meio ambiente. Entre os fármacos com alto risco potencial estão os antibióticos, dentre esses encontra-se a oxitetraciclina (OTC). A presença desse fármaco, em ambientes aquáticos, é uma grande preocupação, visto que apresentam um grande potencial que pode causar efeitos adversos a saúde humana e animal. Diante disso, se faz necessário a aplicação de métodos eficientes para remoção desse tipo de poluente em solução aquosa. Os processos oxidativos avançados (POAs) vem sendo muito utilizados na degradação desses compostos. Entre os POAs encontra-se os processos fotocatalíticos que, quando aplicados de forma correta podem degradar tais contaminantes. Sua aplicação, associada a semicondutores, acelera a degradação de estruturas complexas de contaminantes. O objetivo desse trabalho foi analisar a degradação de efluentes contendo oxitetraciclina (OTC), através de fotocátalise heterogênea, ativada por dióxido de titânio, assistida por radiação ultravioleta (UV) solar. O processo foi aplicado com e sem oxigenação. A quantificação da OTC, ocorreu durante e após o processo, através do método colorimétrico. Foram avaliados a influência do pH no meio reacional, carga do catalisador  $TiO_2$  e concentração inicial da OTC. No processo executado com oxigenação foi alcançada uma degradação da oxitetraciclina de 99% em 60 minutos. No entanto, sem oxigenação, a degradação foi de 84%, em um tempo de 90 minutos. Nos dois casos, com e sem oxigenação, os resultados demonstraram grande potencial para degradação da oxitetraciclina, contribuindo assim, como um tratamento viável para efluentes contendo tal contaminante.

**Palavras chaves:** Processos químicos; Fotocátalise; Fármacos; Radiação ultravioleta.

## ABSTRACT

Pharmaceuticals are classified as emerging contaminants and when released without pre-treatment (directly), even in low concentrations, they tend to pose risks to human and animal health and the environment. Among the drugs with a high potential risk are antibiotics, including oxytetracycline (OTC). The presence of this drug in aquatic environments is a major concern, as it has great potential to cause adverse effects on human and animal health. It is therefore necessary to apply efficient methods to remove this type of pollutant from aqueous solutions. Advanced Oxidative Processes (AOPs) have been widely used to degrade these compounds. Among the AOPs are photocatalytic processes which, when applied correctly, can degrade these contaminants. Their application, combined with semiconductors, accelerates the degradation of complex contaminant structures. The aim of this study was to analyze the degradation of effluents containing oxytetracycline (OTC) using heterogeneous photocatalysis activated by titanium dioxide and assisted by solar ultraviolet (UV) radiation. The process was applied with and without oxygenation. OTC was quantified during and after the process using the colorimetric method. The influence of pH in the reaction medium, TiO<sub>2</sub> catalyst loading, and initial OTC concentration were evaluated. In the process carried out with oxygenation, 99% degradation of oxytetracycline was achieved in 60 minutes. However, without oxygenation, degradation was 84% in 90 minutes. In both cases, with and without oxygenation, the results showed great potential for the degradation of oxytetracycline, thus contributing as a viable treatment for effluents containing this contaminant.

**Keywords:** Chemical processes; Photocatalysis; Drugs; Ultraviolet radiation.

## FIGURAS

<b>Figura 3.1-</b> Substâncias farmacêuticas detectadas em águas superficiais, subterrâneas e nas águas de consumo humano.....	19
<b>Figura 3.2</b> - Arranjos da estrutura química da oxitetraciclina.....	21
<b>Figura 3.3</b> - Espectros magnéticos da radiação .....	24
<b>Figura 3.4</b> - Radiação regular.....	24
<b>Figura 3.5</b> - Ilustra a radiação difusa.....	25
<b>Figura 3.6</b> - Foto ativação de um semicondutor.....	29
<b>Figura 3.7-</b> Estrutura polimórficas do TiO <sub>2</sub> , fase rutilo, brookite e anatase .....	31
<b>Figura 4.1</b> – Reator fotocatalítico com radiação UV natural .....	38
<b>Figura 4.2</b> – Protótipo reator fotocatalítico com radiação UV natural, etapa 1 .....	39
<b>Figura 4.3</b> – Agitador mecânico, etapa 1 .....	39
<b>Figura 4.4</b> – Protótipo reator fotocatalítico com radiação UV natural (sem Oxigenação), etapa 2 .....	40
<b>Figura 4.5</b> – Depósito do efluente, etapa 2.....	40
<b>Figura 4.6-</b> Curva padrão de calibração do efluente oxitetraciclina .....	44
<b>Figura 5.1</b> - Taxa da degradação (n%) da oxitetraciclina, etapa 1 .....	48
<b>Figura 5.2</b> - Diagrama de pareto da degradação da oxitetraciclina, etapa 1.....	49
<b>Figura 5.3-</b> Valores preditivos da degradação do efluente OTC, etapa1.....	51
<b>Figura 5.4</b> - Superfície de contorno do efluente OTC- Co, concentração do TiO <sub>2</sub> ,e pH - (ponto central) .....	52
<b>Figura 5.5</b> - Superfície de contorno do efluente OTC- Co, pH -ponto e concentração do TiO <sub>2</sub> (ponto central) .....	53
<b>Figura 5.6</b> – Superfície de contorno do efluente OTC, TiO <sub>2</sub> , pH e efluente OTC - Co (ponto central).....	53
<b>Figura 5.7</b> - Cinética de reação da etapa 1, experimento 1, tabela 5.4.....	55
<b>Figura 5.8</b> - Cinética de reação da etapa 1, experimento 10, tabela 5.4.....	55
<b>Figura 5.9</b> - Cinética de reação da etapa 1, experimento 4, tabela 5.4 .....	56
<b>Figura 5.10</b> - Taxa de degradação (n%) da oxitetraciclina, etapa 2 .....	58
<b>Figura 5.11</b> - Diagrama de pareto da degradação da oxitetraciclina, etapa 2.....	59

<b>Figura 5.12</b> - Valores preditivos da degradação do efluente OTC, etapa2.....	61
<b>Figura 5.13</b> - Superfície de contorno do efluente OTC- Co, concentração de TiO <sub>2</sub> , e pH- (ponto central).....	62
<b>Figura 5.14</b> - Superfície de contorno do efluente OTC- Co, pH-ponto e concentração do TiO <sub>2</sub> (ponto central).....	62
<b>Figura 5.15</b> - Superfície de contorno da concentração de TiO <sub>2</sub> , pH e efluente OTC -Co (ponto central).....	63
<b>Figura 5.16</b> - Ordem normal das medianas x resíduos das etapas 1 e 2.....	64
<b>Figura 5.17</b> - Cinética de reação da etapa 2, experimento 5, tabela 5.7.....	66
<b>Figura 5.18</b> - Cinética de reação da etapa 2, experimento 10, tabela 5.7.....	66
<b>Figura 5.19</b> - Cinética de reação da etapa 2, experimento 2, tabela 5.7.....	67
<b>Figura 5.20</b> - Radiação solar de ativação da etapa 1 .....	68
<b>Figura 5.21</b> - Radiação solar de ativação da etapa 2.....	68

## TABELAS

<b>Tabela 3.1</b> Valores do potencial padrão de redução ( $E^0$ ) de espécies oxidantes .....	26
<b>Tabela 3.2</b> Principais sistemas de processos oxidativos avançados (POA's).....	27
<b>Tabela 3.3</b> Processos ocorre em degradação fotocatalítica .....	27
<b>Tabela 3.4</b> Potenciais (eV), dos semicondutores binários .....	32
<b>Tabela 3.5</b> Classificação dos reatores aplicados nas reações .....	34
<b>Tabela 4.1</b> Níveis das variáveis independentes aplicadas na reação fotocatalítica heterogênea.....	44
<b>Tabela 4.2</b> Matriz codificados do planejamento fatorial da reação fotocatalise heterogênea, para degradar oxitetraciclina .....	45
<b>Tabela 5.1</b> Degradação do efluente oxitetraciclina etapa 1 .....	47
<b>Tabela 5.2</b> Valores codificados dos efeitos estimados e coeficientes para D%, etapa,1 .....	50
<b>Tabela 5.3</b> ANOVA dos dados de degradação da oxitetraciclina, etapa 1 .....	50
<b>Tabela 5.4</b> Estudos da cinética efluente final de oxitetraciclina, etapa 1 .....	54
<b>Tabela 5.5</b> Degradação do efluente oxitetraciclina, etapa 2.....	57
<b>Tabela 5.6</b> Valores codificados dos efeitos estimados e coeficientes para D%, etapa 2 .....	59
<b>Tabela 5.7</b> ANOVA da degradação de oxitetraciclina, etapa 2.....	60
<b>Tabela 5.8.</b> Resultados dos Test Tukey's da etapa 1 e etapa 2.....	64
<b>Tabela 5.9</b> Estudos da cinética do efluente final de oxitetraciclina, etapa 2.....	65

## QUADROS

<b>Quadro 3.1</b> Propriedade físico química da oxitetraciclina.....	21
<b>Quadros 4.1</b> Dados do fármaco oxitetraciclina veterinária.....	41
<b>Quadro 4.2</b> Concentração dos reagentes utilizados.....	42
<b>Quadro 4.3</b> Instrumentos utilizados para medir as variáveis dos fenômenos físico químicos.....	42
<b>Quadro 4.4</b> Caracterização do efluente, para obter a curva padrão (Em triplicata) do fármaco oxitetraciclina .....	43
<b>Quadro 4.5</b> Média da vazão na válvula de gaveta (por gravidade).....	46
<b>Quadro 4.6</b> Vazão média da bomba hidráulica (motor eletro eletrônico).....	46

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

<b>OTC</b>	Oxitetraciclina veterinária
<b>Eox</b>	Efluente oxitetraciclina em meios oxigenados
<b>Eso</b>	Efluente oxitetraciclina em meios sem oxigenação
<b>POA's</b>	Processos oxidativos avançados
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Dióxido de titânio
<b>Ct</b>	Efluente final da oxitetraciclina
<b>Co</b>	Efluente inicial da oxitetraciclina
<b>n%</b>	Taxa removida do efluente oxitetraciclina
<b>UV-Natural</b>	Energia ultra violeta solar
<b>pH</b>	Potencial hidrogeniônico
<b>X1</b>	Massa de TiO <sub>2</sub>
<b>X2</b>	pH do efluente oxitetraciclina
<b>X3</b>	Volume do efluente inicial
<b>ETA's</b>	Estações de tratamento de água
<b>ETE's</b>	Estações de tratamento de esgoto
<b>O<sub>2</sub></b>	Oxigênio

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	OBJETIVOS.....	17
2.1.	Objetivo geral.....	17
2.2.	Objetivos específicos.....	17
3.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
3.1	Contaminantes emergentes.....	17
3.1.1.	Fármacos no meio ambiente.....	18
3.2	Oxitetraciclina.....	20
3.3.	Radiação.....	23
3.4.	Fotólise (UV) .....	25
3.5.	Processos oxidativos avançados (POA's).....	26
3.6.	Fotocatálise .....	27
3.7.	Fotocatálise homogênea .....	28
3.8.	Fotocatálise heterogênea .....	28
3.9.	Fotocatalisadores.....	31
3.9 1.	Trabalhos empregando dióxido de titânio em processos fotocatalíticos.....	32
3.10.	Reatores fotocatalíticos .....	33
3.11.	Cinética do processo fotocatalítico .....	35
3.12.	Estado da arte .....	36
4	METODOLOGIA .....	37
4.1.	Localização dos experimentos .....	37
4.2.	Sistema experimental (Reator fotocatalítico).....	38

4.3. Parte experimental .....	41
4.3.1 Dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> ) .....	41
4.3.2 Solução estoque .....	41
4.3.3 Preparação dos reagentes aplicados nos ensaios .....	41
4.4 Caracterizações físico-químicas.....	42
4.5 Curva de calibração da oxitetraciclina (uso veterinário).....	43
4.6 Planejamento experimental .....	44
4.7 Procedimentos realizados nos ensaios aplicados na reação de fotocatalise heterogênea (TiO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /UV-natural) .....	45
4.8 Método de estimativa de vazão volumétrica do reator fotocatalítico .....	46
5 RESULTADOS E DISCURSSÃO.....	46
5.1 Ensaios experimentais de degradação .....	46
5.1.1 Etapa 1 .....	47
➤ Taxa de degradação da oxitetraciclina, etapa 1 .....	47
➤ Valores relativos ao grau de significância estatística da degradação da oxitetraciclina, etapa 1 .....	49
➤ Valores codificados dos efeitos estimados e coeficientes para D%, etapa 1.....	50
➤ ANOVA dos dados de remoção da oxitetraciclina, etapa 1 .....	50
➤ Valores preditivos da degradação do efluente oxitetraciclina, etapa 1.....	51
➤ Superfície de contorno do efluente oxitetraciclina, etapa 1 .....	52
➤ Estudos da cinética efluente final de oxitetraciclina, etapa 1 .....	54
5.1.2 Etapa 2.....	56
➤ Taxa de degradação da oxitetraciclina, etapa 2 .....	58
➤ Valores relativos ao grau de significância estatística da degradação da oxitetraciclina, etapa 2 .....	59
➤ Valores codificados dos efeitos estimados e coeficientes para D%, etapa 2.....	59

➤ ANOVA dos dados de remoção da oxitetraciclina, etapa 2.....	60
➤ Valores preditivos da degradação do efluente OTC,etapa 2 .....	61
➤ Superfície de contorno do efluente oxitetraciclina, etapa 2.....	62
➤ Test Tukey's dos resultados comparativos da degradação do efluente OTC etapas 1 e 2.....	64
➤ Ordem normal das medianas x Resíduos etapas 1 e 2.....	64
➤ Estudos da cinética efluente final de oxitetraciclina, etapa 2 .....	65
➤ Radiação solar que ativou a reação fotocatalítica, etapas 1 e 2.....	68
6 CONCLUSÕES.....	69
7 REFERÊNCIAS.....	70
ANEXO 1.....	81

## INTRODUÇÃO

Nós dias Atuais é preocupante a escassez dos recursos hídricos em todo o mundo e a contaminação destas águas contribui para esta realidade. Dentre os agentes poluidores, destacam-se os contaminantes emergentes, uma vez que esta ação, normalmente antropogénica, é causada pelo lançamento de poluentes, de forma direta e indireta, sem prévio tratamento, no meio ambiente. Estes agentes poluidores, em regra, são substâncias não degradáveis que apresentam estruturas complexas, difíceis de serem decompostas naturalmente. Algumas substâncias são denominadas de substâncias emergentes, que são definidas como quaisquer substâncias cuja sua acumulação, por menor que seja, traga desequilíbrio ao meio introduzido Wang *et al.*, (2021).

Entre estes contaminantes emergentes, temos os fármacos que vêm sendo exaustivamente estudados, devido a muitas vezes serem encontrados em águas de superfície, subterrânea, sedimentos, efluentes e água de abastecimento. Atualmente, devido à falta de legislações mais rígidas para o controle destes resíduos e ao seu grande consumo indiscriminado, em especial no Brasil, estes contaminantes passaram a representar um sério problema ambiental, evidenciado pelo grande número de registros de sua ocorrência e pela variedade desses ambientes naturais degradados. Dentro desse contexto é importante citar o preocupante fenômeno da automedicação da população que é potencializada, sobretudo, pela fragilidade das legislações pertinentes ao tema (Tong *et al.*, 2021; Voigt *et al.*, 2020).

Na União Europeia, aproximadamente 3.000 compostos farmacêuticos ativos são utilizados na medicina. Desse modo, fatores como crescimento populacional, ampliação do acesso aos produtos e serviços; promovem um aumento da produção destes produtos químicos; do seu consumo pela população mundial; e da conseqüente contaminação ambiental promovido pela falta de tratamento dos seus resíduos Azarpira *et al.* (2019). Os fármacos têm sido frequentemente encontrados em estações de tratamento de água (ETA) e esgotos (ETE) e em águas naturais mesmo em pequenas concentrações. No Brasil, a presença desse poluente é mais preocupante, devido a ausências das melhores práticas de gestão tanto dos recursos hídricos quanto dos resíduos descartados nestes corpos receptores Davis *et al.* (2020). Dentre os principais agentes contaminantes com potencial de risco à saúde humana e ao meio ambiente estão os antibióticos e, dentro desse grupo, as tetraciclinas compreendem o segundo subgrupo de antibióticos de maior consumo mundial, representando cerca de 20 kg do fármaco ao dia Azam *et al.*, (2020).

Dentre o subgrupo das tetraciclinas supracitadas, o antibiótico oxitetraciclina (OTC) é amplamente utilizado para a prevenção e o tratamento de uma variedade de infecções bacterianas,

tanto para humanos como na área veterinária. Ao entrar em contato com a rede de esgoto, ou com águas naturais, não são capazes de se degradar naturalmente devido às suas moléculas orgânicas complexas Zhang *et al.*, (2021).

A exposição a estes compostos, ainda que em baixas concentrações, dispostos no ambiente, pode ser o ponto de partida para o desenvolvimento de cepas resistentes de bactérias. Diante dessa preocupante situação é preciso desenvolver meios de tratamento dessas águas, aplicando os estudos relacionados às estratégias de reaproveitamento, atendendo às exigências das legislações vigentes e dos padrões mais adequados para a maior qualidade dessas águas. Muitas pesquisas vêm sendo aplicadas no desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento avançadas dessas substâncias em meio aquoso. Dentre estes estudos, destaca-se os processos oxidativos avançados, que se baseiam na geração de radicais hidroxilas como agente oxidante capazes de degradar substâncias orgânicas recalcitrantes, presentes em efluentes aquosos, mesmo em baixas concentrações. O uso desses processos necessita de uma fonte de energia ultravioleta para geração dos radicais hidroxilas Zammit *et al.*, (2019).

A fotocatalise heterogênea é um dos processos oxidativos avançados que tem como objetivo degradar um determinado composto através do auxílio de um fotocatalisador, no caso um semicondutor. Alguns semicondutores possuem a capacidade de converter luz em outro tipo de energia, e, neste caso, a energia da luz absorvida pelo semicondutor resulta na geração de pares elétrons/lacunas ( $e^- + h^+$ ) que irão produzir radicais reativos. Estes radicais são do tipo hidroxila e podem oxidar e mineralizar compostos orgânicos. Um grande número de substâncias pode ser usado como fotocatalisador nestes processos; onde um dos mais utilizados é o dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) Maffessoni *et al.*, (2021).

O processo fotocatalítico vem apresentando excelentes resultados possuem várias aplicações para destruição de poluentes em águas subterrâneas, esgotos industriais, solos contaminados, descoloração de efluentes, e emissões atmosféricas, entre outros. A degradação fotocatalítica apresenta vantagens, tais como: propiciar a implantação de pequenas unidades, tecnologia limpa e degradação de compostos refratáveis. Embora a consolidação dos processos POA's, e a fotocatalise heterogênea para contaminantes emergentes sejam amplamente divulgados, ainda existem lacunas no processo a serem explicadas Deng *et al.*, (2021).

Diante do exposto, o presente trabalho aborda o uso da fotocatalise heterogênea com a utilização de radiação UV natural para degradação de oxitetraciclina, buscando a redução da ação deste fármaco nos corpos hídricos, mitigando seus efeitos no meio ambiente e na saúde coletiva.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Analisar a eficiência da degradação do fármaco oxitetraciclina, através de processo da fotocatalise heterogênea, utilizando o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) assistido por radiação ultravioleta natural.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Analise da influência do oxigênio ( $\text{O}_2$ ), na reação de fotocatalise heterogênea ( $\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$ -natural), em processos de degradação da oxitetraciclina veterinária.
- Avaliar a influência dos parâmetros: tempo de reação; intensidade de radiação; concentração do catalisador; pH do meio reacional na degradação do composto no processo fotocatalítico.
- Verificar se os dados experimentais se ajustam a algum modelo cinético existente.
- Propor um sistema de automação para o sistema experimental.

## 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 3.1 Contaminantes emergentes

São substâncias naturais ou sintéticas que comumente não são tratadas pelos órgãos ambientais, mas que possui um grande potencial para contaminar o meio ambiente, devido aos riscos de contaminação envolvidos, seus protocolos de uso e de descarte devem ser seguidos de forma criteriosa; pois, caso contrário, podem trazer grandes riscos à saúde humana, aos animais, a o solo, aos alimentos, ao habitat aquáticos, entre outros. Tem características de serem compostos de difícil remoção e degradação, onde muitas vezes o método convencional tem baixa eficiência no tratamento de efluentes contaminados por esses compostos (Martins *et al.*, 2022; Rivera *et al.*, 2013).

Segundo Norman (2018), mais de 1036 substâncias foram consideradas substâncias emergentes, como surfactantes, retardadores de chamas, resíduos de fármacos, disruptores endócrinos, aditivos de combustíveis, biocidas, pesticidas polares, aerossóis, pigmento, etc. O tratamento dessas composições precisa ser mais pesquisado.

Devido ao uso indiscriminado sem nenhuma mitigação para o uso e descarte correto, os

contaminantes emergentes, podem ser observados em quantidades expressivas de composições nos efluentes e afluentes pelo mundo, tanto em águas superficiais, quanto em lençóis freáticos subterrâneos. As estações de tratamento de esgotos, comumente tratam efluentes através de processos tradicionais (coagulação e flotação) muitas vezes, são ineficazes ao tratamento dos contaminantes emergentes (Pena-Álvarez; Castillo-Alanís, 2015; Rathi *et al.*, 2021).

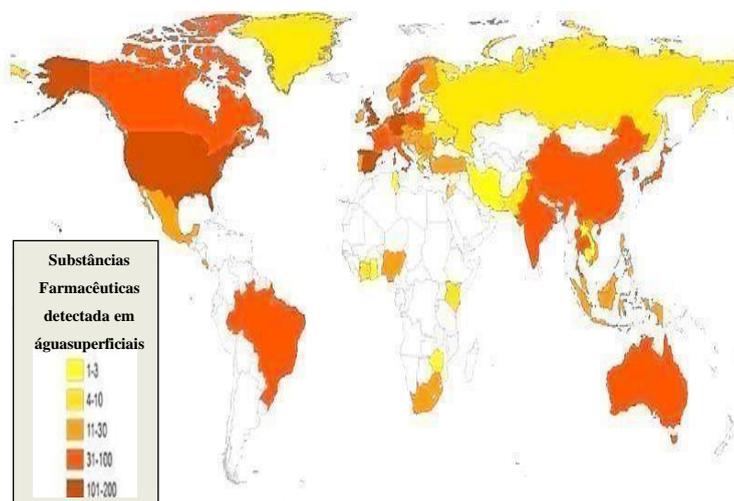
O tratamento de contaminantes emergentes é de extrema importância para evitar a acumulação de substâncias nocivas. Os processos oxidativos avançados são técnicas que tem obtido resultados expressivos providos de efetividade (Ahmed *et al.*, 2021; Saxena; Priyam, 2021).

### 3.1.1. Fármacos no meio ambiente

Segundo a Lei 11.445/10 é estabelecida a Política Nacional de saneamento básico, para tratamento de efluentes e manejo de resíduos, orientando-se através de quatro eixos: drenagem urbana, abastecimento de água, esgotamento sanitário, coleta e destinação. A Resolução nº 357 Conama (2005) também trata da classificação dos corpos hídricos, de suas diretrizes ambientais e de seu enquadramento, estabelecendo as condições dos padrões de lançamento de efluentes e a dinâmica do projeto. O uso de medicamento indiscriminado pode ser prejudicial, pois, esses compostos são parcialmente metabolizados e excretados através da urina ou das fezes, e subsequentemente entram nas estações de esgoto (ETE's), onde são tratados, juntamente com outros constituintes orgânicos e inorgânicos (De Lima *et al.*, 2020; Metzger *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2018).

Além disso, enquanto não for possível a criação de um gerenciamento eficaz de descarte de resíduos medicamentosos gerados, faz-se necessário orientar a população sobre as consequências do descarte indevido de medicamentos, através de programa sócio educativo ou campanhas de arrecadação de medicamentos em desuso, que poderiam ser reaproveitados dependendo das suas condições de apresentação ou encaminhados aos órgãos de saúde competentes (postos de saúde, hospitais, drogarias) para descarte adequado Saravanan *et al.* (2021). Esses resíduos de fármacos chegam a nosso meio (Aquático/ Terrestre) de forma direta (Buchberger, 2011). O número de fármacos já detectados em matrizes aquosas no mundo é muito preocupante. Observa-se que já foram detectados de 31 a 100 compostos fármacos no território brasileiro (Aus Derbeek *et al.*, 2016; Murgolo *et al.*, 2021; Karungamy, 2020; Skees *et al.*, 2018), como pode ser observado na figura 3.1.

**Figura 3.1-**Substâncias farmacêuticas detectadas em águas superficiais, subterrâneas e nas águas de consumo humano (água potável)



Fontes: Aus Derbeek *et al.*, (2016), com adaptações.

Enaime *et al.* (2020) afirma que em todo tratamento utilizando contaminantes emergentes deve-se estudar previamente parâmetros de qualidade, características do efluente, para mitigar a rota mais adequada na degradação das substâncias (poluentes) pertinentes, o resultado da pesquisa apresenta maior quantidade de remoção com a Nano filtração removeu 20 mg/l em 100 minutos, respectivamente a taxa de remoção variando de 95,5 % a 97,9%.

O estudo elaborado por Nippes *et al.* (2021), mapeou cepas do vírus da COVID-19, e expos o avanço da presença de substâncias farmacológicas em ambientes aquáticos sendo no Brasil detectado aproximadamente 10 -107ng/l, nós Estados Unidos aproximadamente 140 ng/l, na Itália 17ng/l, no Japão 160–260 ng/l. A pesquisa alerta para o crescimento desses contaminantes de estruturas complexas em ambientes aquáticos, e por vez, norteia aplicação do tratamento seguido através das matrizes.

Segundo Choi *et al.* (2020) as quantidades de contaminantes fármacos (amoxicilina e oxitetraciclina) detectadas em afluentes e efluentes utilizados na aquicultura em fluxo costeiro na Coreia, foi quantificado aproximadamente 90ng/l amoxilina e de oxitetraciclina 116ng/l esse estudo aplicado no período de 2 anos.

De acordo com Kim *et al.* (2020), o monitoramento de estações do efluente animal na Coreia do sul, foi detectado via processos de membranas, ultra filtração e flotação substâncias farmacológicas somando aproximadamente 90% de quantidade adsorvida, os resultados apresentados exibiram volumes de vários compostos considerados emergentes: como: 251,2g/l de sulfametazina, 230,8 g/l de sulfatiazol, 483,7 g/l de Clortetraciclina, 25,7 g/l de oxitetraciclina, o estudo foi aplicado em batelada durante 59 horas de tratamento.

Queiros *et al.* (2021) observou a ocorrência de medicamentos em corpos hídricos, sendo quantidades aproximadas de 687,0 µg l de ciclofosfamida e 250 µg l de cisplatina, esses contaminantes foram detectados em peixes do local, confirma alterações no sistema reprodutivo, afirma assim, a bioacumulação do meio.

### 3.2 Oxitetraciclina

Em 1948 o fármaco clortetraciclina foi descoberto por Benjamin Duggar marcando o princípio da origem das tetraciclina. Inicialmente chamada aureomicina, de cor amarela, imediatamente reconhecida por suas características de propriedade antibiótica, foi patenteado pela Cynamid segundo Singh *et al.* (2021). Anos após, em 1950, ACFinlay junto com Pfizer publicaram a descoberta de um antibiótico semelhante que bloqueia a síntese de proteínas em bactérias por união à subunidade ribossomo (Grossman, 2016).

As tetraciclina constituem um grande grupo de antibióticos, do espectro obtido por fermentação de bactérias streptomyces aureofaciens e streptomyces rimosus (tetraciclina, clortetraciclina e oxitetraciclina), processos semissintéticos de tetraciclina, metaciclina ou sintética (doxiciclina e minociclina), com baixo peso molecular, boa capacidade oral absorção e excreção hepática (Alvarenga; Nicoletti, 2010).

O fármaco oxitetraciclina (antibacteriano) é aplicado em tratamentos infecciosos grandes positivos e grandes negativos, mycoplasma pneumoniae, Escherichia coli, haemophilus influenzae, diplococos pneumoniae, agente antimicrobiano e anti-inflamatório. A oxitetraciclina, contida na fórmula comercial de terramicina, utilizado para fins de uso humano e veterinário, pode ser encontrada nas ETA's e ETE's provenientes de esgotos sanitários, efluentes agrícolas e efluentes industriais, também são facilmente detectados nas águas naturais, solos e sedimentos. Geralmente, estão presentes em concentrações relativamente baixas. O uso de excrementos de animais e lodo de esgoto como fertilizantes são as principais vias de disseminação desses compostos no meio ambiente Sivaranjane *et al.* (2021). De outra forma, a descoberta das vias de destinação dos antibióticos durante o tratamento de águas residuais é muito importante para prevenir e mitigar ações para aperfeiçoar a eficácia de remoção de resíduos antibióticos em águas (Dhaka *et al.*, 2019; Pickens; Tang, 2010).

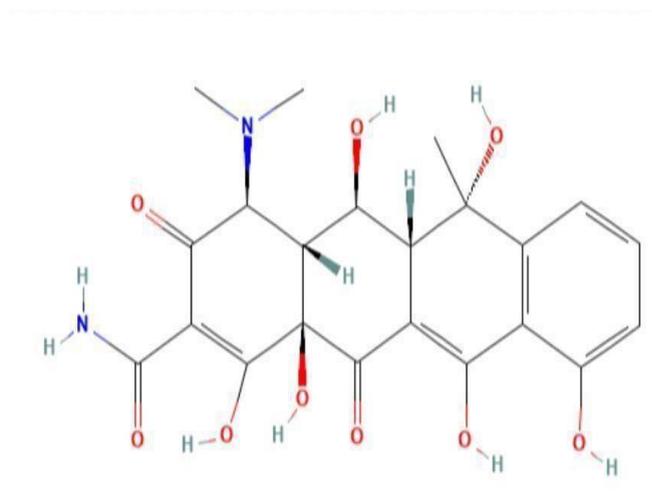
Segundo Nourigharajalar; Shahbazi, (2020) o fármaco oxitetraciclina é composto por várias propriedades físico – químico, tais como Quadro 3.1.

<b>Quadro 3.1</b> Propriedade físico química da oxitetraciclina
Peso molecular: 460,4 kg. kmol <sup>-1</sup>
Ponto de fusão: 184,5 °C e Ponto de ebulição 727,86 °C
Solubilidade: 313mg. L <sup>-1</sup> a 25 °C
Tempo de meia-vida: 10 meses.

Fonte: (Nourigharajalar; Shahbazi, 2020)

Na figura 3.2 pode ser observada à estrutura química da oxitetraciclina C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (Nourigharajalar; Shahbazi, 2020).

**Figura 3.2** Arranjos da estrutura química da oxitetraciclina



Fonte: (Vaz, 2016) com adaptações.

Segundo (Vaz, 2016) foram expostos baixos níveis de sorção em oxitetraciclina como contaminantes detectados em solos brasileiros, há baixa capacidade de sorção em diferentes tipos de solos, podendo os fármacos (antibiótico) percolar até os lençóis freáticos, chegando às águas subterrâneas. Os resultados obtidos apresentaram um modelo apropriado para a observação da sorção por meio da aplicação do método cromatográfico, confirmando que em pH 4,8 (efluente ácido), obteve-se melhor resultado. Já Zhang *et al.* (2021) estudos pesquisados exibem quantidades que foram detectadas de 10 a 200 mg/l classificadas como: compostos orgânicos, pigmentos, resíduos farmacológicos excretados, em efluentes reais de residências.

Segundo Maselli *et al.* (2015) concluiu que os efluentes gerados na produção dos medicamentos veterinários (antibióticos) são de alta toxicidade para organismos aquáticos. Os processos de tratamento empregado são parcialmente eficientes na remoção da toxicidade, onde

resultados de amostras com quantidades de efluentes tratados biologicamente apresentaram as afirmativas testes de D. Similis e A. Fischeri.

Sversut *et al.* (2020) foram elaborados métodos e analisados para definir a oxitetraciclina integrada ao diclofenaco sódico ou ao peroxidam em fármacos veterinários. Essa metodologia é adequada para estimar individualmente cada fármaco ao primeiro método, utilizando espectrofotometria, observou a faixa espectral do efluente de oxitetraciclina em  $\lambda = 360$  nm, junto ao diclofenaco sódico. A segunda dirige uma primeira derivada na faixa de  $\lambda = 339$  nm, aplicando um método de cruzamento para regular a quantidade de oxitetraciclina na junção com peroxidam, avaliados por espectrometria de primeira derivada na aplicação foi analisado em  $\lambda = 298,5$  nm em suas respectivas agregações. Todas as leituras observadas foram diluídas em acetonitrilo: água (50:50, v/v; pH 2,5) em temperatura ambiente ( $25 \pm 2^\circ$  C). Os métodos propostos foram aprovados e comprovaram serem lineares, sensíveis, robustos e seletivos. Além de consistir em simples rápidos e aplicáveis, não precisam de técnicas ou aparelhamentos sofisticados, são empregados nas indústrias farmacêuticas na rotina para o controle de qualidade.

Sotelo *et al.* (2021) estudou a degradação da oxitetraciclina em meio aquoso aplicando fotólise - UV natural, durante 40 dias de experimento, os resultados cromatográficos obtidos apontaram eficiência de 88.33% em concentrações em pH 7, e 90.90% de eficiência das diluições em pH 8 (alcalino).

Aguera *et al.* (2020) removeu 69% do fármaco tetraciclina, utilizando processo de tratamento com microalgas. As análises foram observadas via métodos cromatográficos, apresentando 378 nm de região espectral, promovendo uma resposta em 12 ensaios analisados.

Han *et al.* (2014) pesquisou a degradação da oxitetraciclina em comprimento de onda  $\lambda = 420$  nm, através de fotocatalise heterogênea com semicondutor  $\text{TiO}_2 / \text{Ag}$  (0,5 g/l), assistido por luz ultravioleta - visível, o resultado obtido mostrou ser mais eficiente em pH 5,8 (ácido) em 60 minutos obteve degradação total.

Jorge *et al.* (2022) apresentou resultados em efluente residuais de vinícola tratados por processos combinados como: coagulação, floculação, decantação, foto-fenton /adsorção, removendo 69,1 e 76,0% do contaminante, concomitantemente assistido por radiação UV-artificial e UV-natural, em condições ideais 0,5 g/L de polyvinylpolypyrrolidone, em pH 6,0, mistura rápida (rpm/min) = 150/3, lenta mix (rpm/min) = 20/20, decantação 12 h, o processo coagulação, floculação, decantação alcançou um carbono orgânico total de 46,9%. Já a aplicação de foto-fenton ( $[\text{Fe}^{2+}] = 2,5$  mM/ $[\text{H}_2\text{O}_2] = 225$  mM/ pH 3,0. Também processos de adsorção, adsorvendo 1,5 g/L de bentonita em pH 6,0, agitação = 350 rpm, em 2 horas de sedimentação, extraíndo 72,0 a 76,0%, do poluente simultaneamente.

### 3.3. Radiação

É a energia liberada pela matéria, através de fótons causa mudanças nas configurações das moléculas. Materiais como: sólidos, líquidos e gases emitem, absorvem ou transmitem radiação em diferentes graus, cada material assume uma característica sob incidência de radiação, pode ser considerada um efeito superficial para sólidos opacos a radiação térmica, segundo a lei de Stefan – Boltzmann a taxa máxima de radiação ( $Q_{emiss. Max}$ ) emitida a uma superfície, pode ser calculada a partir da equação.3.1.

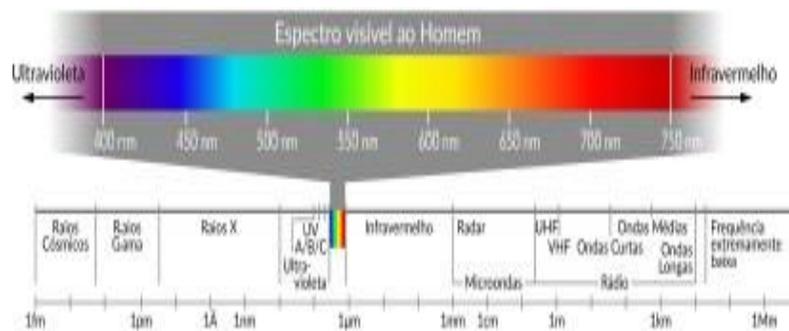
$$Q_{emiss. Max} = \sigma A_s T_s^4 \text{ (eq. 3.1)}$$

-  $\sigma = 5,670 \times 10^{-8} \text{ w/m}^2 \cdot \text{K}^4$  (constante de Stefan – Boltzmann);  $A_s$  = área da superfície;  $T_s$  = Temperatura da superfície.

As diversas formas de radiação são essenciais para a vida em nosso planeta, a radiação é um fenômeno indispensável, é fato, se a terra não fosse irradiada pelo sol não existiria vida habitável para sustentar a vida humana, de vegetais e animais necessitam de irradiação solar Chaves *et al.* (2018). Também a energia de radiação (artificial /natural) tem se mostrado muito eficientes nos tratamentos de processos fotocatalíticos como: fotólise, fotocatalise heterogênea ou homogênea, aplicado para degradar estruturas moleculares complexas poluindo gases, fluidos (efluentes) Colpini *et al.*, (2020).

Há muitas formas de expressar a energia emitida pelo sol, pode dizer que é a luz visível que incide sobre a terra, parte dessa energia pode ser absorvida pela atmosfera, esse efeito bloqueia parte dessa radiação incidida na terra, evitando o contato direto desses raios solares, que são prejudiciais à saúde. Essa energia, é emitida por partículas de fótons, com comprimentos de onda que se transformam em espectros eletromagnéticos, pode formar: raios cósmicos, raios gama, raios-x, ultravioleta, espectro visível, infravermelho, raio t, micro-onda, rádio esse efeito pode ser determinado por cores, como pode ser observado na figura 3.3.

**Figura 3.3** – Espectros magnéticos da radiação

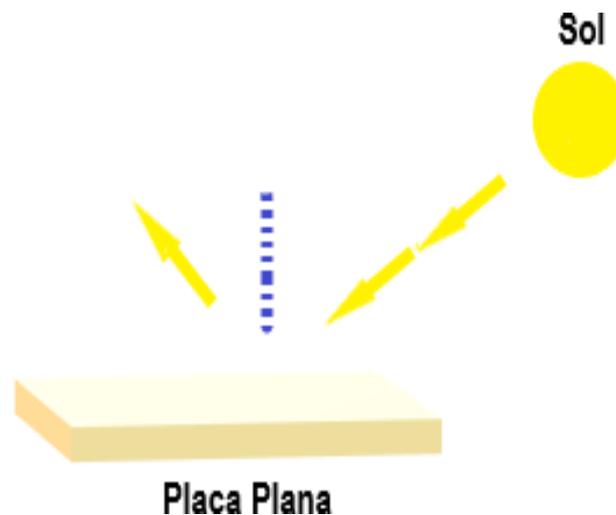


Fonte: Adaptado de Pereira *et al.*, (2017).

O fenômeno luminoso que ocorrer na reflexão da radiação térmica é classificado de duas formas:

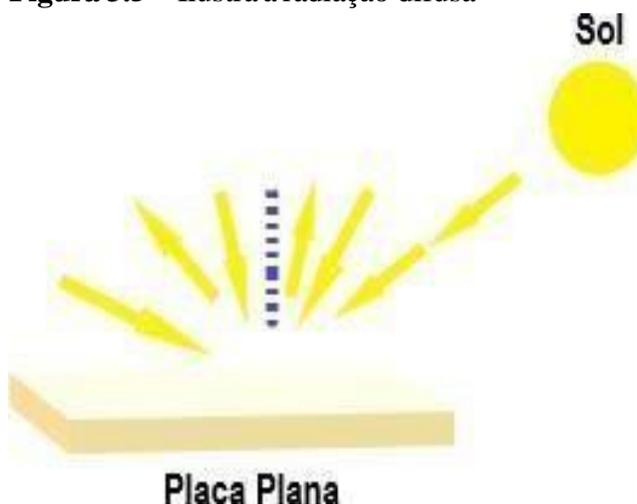
**Radiação regular** - O ângulo de reflexão da radiação é idêntico ao ângulo de incidência. Quanto mais lisa ou polida a superfície, maior será o efeito regular, na figura 3.4 pode ser observado esse efeito.

**Figura 3.4** - Radiação regular



Fonte: Adaptado de Xiao *et al.*, (2020).

**Radiação difusa** - Há várias distribuições de direções dos raios refletidos na superfície incidida. Porém quanto mais rugosa, áspera e fosca for à superfície, maior será o efeito difuso Menon *et al.*, (2020), na figura 3.5 pode ser observado esse efeito.

**Figura 3.5** – Ilustra a radiação difusa

**Fonte:** Adaptado de Xiao *et al.*, (2020).

Os raios solares podem ser medidos por vários instrumentos na superfície da terra, estão na faixa do espectro eletromagnético, entre o infravermelho com 750 nm e o ultravioleta com 400 nm, a incidência solar de um ponto fixo posicionado na terra depende de vários fatores como: clima da região, tempo do ponto fixo, rotação e translação do planeta, inclinação do eixo terrestre, céu limpo (sem nuvens), umidade relativa do ar. Estudo pelo mundo, que associam à radiação solar, como fenômeno essencial, para aplicação nos processos de degradação em contaminantes de estruturas complexas, em meios aquosos.

Yazdanbakhsh *et al.* (2019) na universidade de ciências médica do Iran estudando processos fotocatalíticos, assistido à energia ultravioleta natural, os melhores resultados foram observados no período de 10 h30 min as 13 h30 min, em pH = 7, conforme o material utilizado na confecção do reator solar, absorção de radiação, cada reator tem uma característica de transmissão de radiação, e as diferentes troca de calor na aplicação do processo, o pH tem fator significativo para efetivar à velocidade tanto da reação, quanto da degradação do efluente. Além de efeitos térmicos incididos no efluente alterarem suavemente pH e dificulta a precisão da análise, assim é necessário aguardar o tempo para o efluente atinja à temperatura ambiente e assim ser possível aplicar à leitura do nível de pH.

#### 3.4. Fotólise (UV)

A fotólise é a degradação de arranjos químicos aplicados pela luz ou através da radiação ultravioleta. As reações foto líticas abrangem radicais livres, a fissão homolítica (sem íons) na ligação química. A degradação dos materiais químicos ligada à luz natural ou artificial, como

processos fotoinduzidos (fotólise), classifica-se em fotólise direta e fotólise indireta. Na fotólise direta os compostos orgânicos absorvem à luz ultravioleta. Na fotólise indireta, a reação química que ocorre entre o composto orgânico e uma espécie reativa antecipadamente produzida por um processo fotoquímico Faccin *et al.*, (2018).

### 3.5. Processos oxidativos avançados (POA's)

Segundo Fioreze *et al.* (2014), os processos oxidativos avançados (POA's) são métodos que possui alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes. Esses processos são eficientes em reatores que funcionem em pressões e temperaturas ambientes, promovendo a geração de radicais hidroxilas (HO), em proporções ideais para purificação de águas. Esse processo é eficaz em oxidar compostos orgânicos e inorgânicos em meio aquoso, capazes de quebrar diversas composições orgânicas em uma reação espontânea a partir de diversos agentes oxidantes como: radiação ultravioleta (artificial / solar), dióxido de titânio, peróxido de hidrogênio, ozônio. Os processos oxidativos avançados tem mostrado grande eficiência em degradar compostos de alta resistência introduzidos no meio aquoso, também mostram grande eficiência para tratamento de efluentes contaminados por resíduos de fármacos (Barazesh *et al.*, 2015; Borges *et al.*, 2016; Ding *et al.*, 2020).

A produção do radical hidroxila pode ocorrer por aplicação da radiação ultravioleta ou utilização de agentes oxidantes fortes como ozônio (O<sub>3</sub>) e peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), bem como por diferentes possibilidades de combinações provenientes da radiação e desses agentes oxidantes. O radical hidroxila possui potencial padrão de redução (E<sup>o</sup>) superior aos das demais espécies oxidantes, como pode ser observado na tabela 3.1, podendo levar a mineralização de ampla faixa de espécies orgânicas em efluentes, e estar sujeito das condições operacionais.

**Tabela 3.1** - Valores do potencial padrão de redução (E<sup>o</sup>) de espécies oxidantes

Agente oxidante	Potencial de oxidação (V)
Radical Hidroxila (HO·)	+2,80
Ozônio, O <sub>3</sub>	+2,07
Peróxido de Hidrogênio	+1,77
Hipoclorito (ClO <sup>-</sup> )	+1,43
Radical Peridroil (HO <sub>2</sub> )	+1,42
Cloro (Cl <sub>2</sub> )	+1,36
Oxigênio (O <sub>2</sub> )	+1,23

Fonte: Liu *et al.*, (2020), adaptado.

Os POA's são divididos em dois grupos: Aqueles que envolvem reações homogêneas, tais como  $H_2O_2$ ,  $O_3$  e/ou ultravioleta; e aqueles que envolvem reações heterogêneas utilizando óxidos ou metais fotoativos Maffessoni *et al.*, (2021).

Na tabela 3.2 estão listados os principais processos oxidativos avançados (POA's), sistemas homogêneos e heterogêneos:

**Tabela 3.2-** Principais sistemas de processos oxidativos avançados (POA's)

Sistemas	Homogêneos	Heterogêneos
Com irradiação	$H_2O_2/UV$	
	$O_3/H_2O_2$	$TiO_2/H_2O_2/UV$
	Foto – Fenton	Eletroquímico
Sem irradiação	$O_3/UV$	
	$H_2O_2/Fe^{2+}$	Eletro- Fenton
	$O_3H_2O_2$	
Cavitação		

**Fonte:** Liu *et al.*, (2020), com adaptações.

### 3.6. Fotocatálise

O termo fotocatálise é empregue para descrever um método, onde a luz é empregue para ativar um fotocatalisador e promover catálise no processo químico Plotnikow (1936), Fujishima e Honda (1972), aplicou a fotólise empregando um eletro do semicondutor ( $TiO_2$ ) em uma célula foto eletroquímica. Basicamente, três processos, oxidação, injeção de elétrons e redução, ocorrem em degradação fotocatalítica. Essas três etapas estão descritas na tabela 3.3.

**Tabela 3.3** Processos ocorrem em degradação fotocatalítica

Oxidação	Este é o procedimento de degradação fotocatalítica de arranjos orgânicos.
Injeção de Elétrons	É um caso de sensibilização espectral, é notada de uma composição solar úmido célula.
Oxidação e redução	Uma parte aplica como o acceptor de elétrons que é comprimido, eliminando assim recombinação entre elétron e buraco positivo.

**Fonte:** Chen *et al.*, 2015; Guo *et al.*, 2014; Miseki.,*et al.*,2015, com adaptações.

### 3.7. Fotocatálise homogênea

Existem diversos métodos de aplicar a fotocatálise homogênea, porém, o método mais estudado é o que utiliza  $\text{H}_2\text{O}_2$  /ultravioleta. O peróxido de hidrogênio tem diversas aplicações quando utilizado na fotocatálise, podendo auxiliar na prevenção de odores, de sulfetos, de unidades de coleta e tratamento, na remoção de compostos orgânicos e inorgânicos. Porém, seu potencial de oxidação aumenta na presença de luz ultravioleta, formando radical hidroxila em excesso, gerando um processo de inibição. Além disso, pode existir à presença de "scavengers", que são espécies que podem prender os radicais hidroxila fotoquimicamente gerados Saleh *et al.*, (2020).

O peróxido de hidrogênio empregado no tratamento de água via processos oxidativos avançados, tem um grande potencial para tratar contaminantes emergentes. O método pode ser acelerado por catalisadores, onde o peróxido de hidrogênio pode ser ajustado a concentrações ideais, acelerando a ação do radical hidroxila Chen *et al.*, (2021).

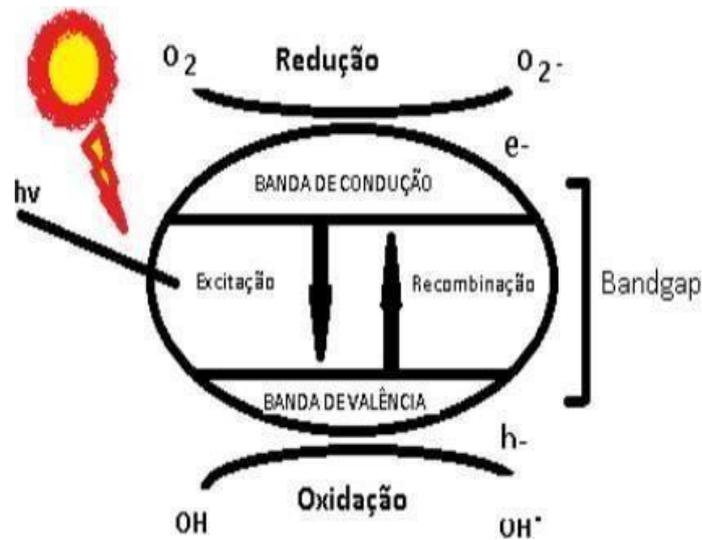
### 3.8. Fotocatálise heterogênea

É um dos processos oxidativos avançados, que tem como objetivo degradar um determinado composto pelo meio da ajuda do fotocatalisador. Alguns semicondutores possuem a habilidade de converter luz em outro tipo de energia, e neste caso a energia da luz concentrada pelo semicondutor resulta na origem de pares elétrons / lacunas ( $e^- + h^+$ ) que irão lançar radicais reativos. Estes radicais são do tipo hidroxila ( $^{\circ}\text{OH}$ ) e podem oxidar e mineralizar compostos orgânicos (Murgolo *et al.*, 2021; Talwar *et al.*, 2021)

Dentre os catalisadores que podem ser empregados, o  $\text{TiO}_2$  (dióxido de titânio) tem sido o mais aplicado nesses processos, pois tem a propriedade de atuar tanto como oxidante, como redutor (Prihod'ko; Soboleva, 2013).

As reações dos processos oxidativos acontecem em proporções ideais, onde utilizando um semicondutor associado à energia ultravioleta (artificial/natural), como mostra a figura 3.6.

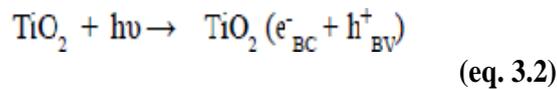
**Figura 3.6** Foto ativação de um semicondutor



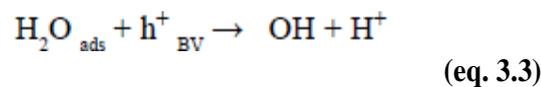
Fonte: Pandoli *et al.*, (2019), com adaptação.

As reações dos processos oxidativos acontecem em proporções ideais, utilizando um semicondutor associado à energia ultravioleta (artificial/natural), como mostra as reações expressas abaixo Ameta *et al.*, (2017):

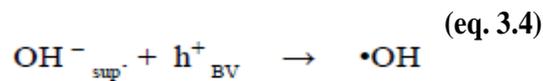
Foto ativação da partícula do semicondutor, equação.3.2;



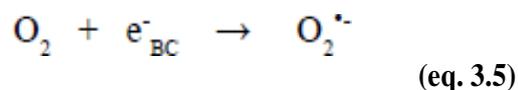
Entre a lacuna foto gerada e a água adsorvida, equação.3.3;



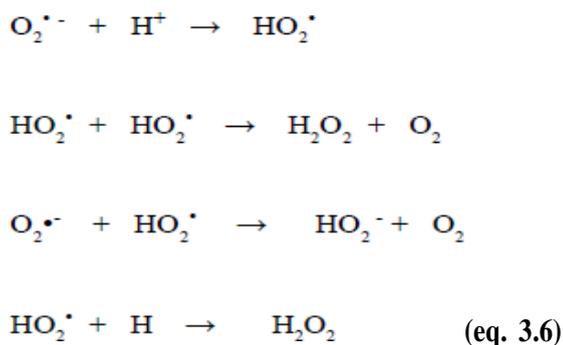
Entre a lacuna foto gerada e os grupos  $OH^-$  na superfície da partícula do  $TiO_2$ , equação.3.4;



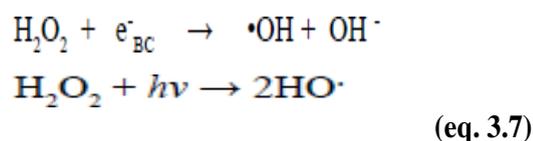
Formação de íon radical superóxido, equação. 3.5;



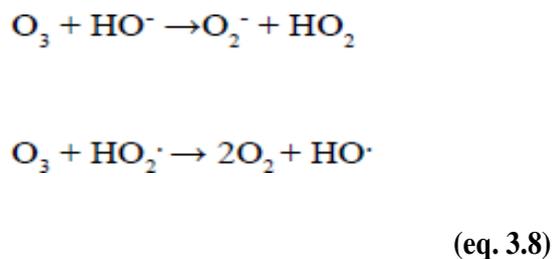
Formação de peróxido de hidrogênio, equação. 3.6;



Geração de radicais hidroxilas pela quebra de peróxido de hidrogênio, equação. 3.7;



Quebra da molécula de peróxido de hidrogênio sob irradiação (fotólise) com produção de radical hidroxila, equação. 3.8;

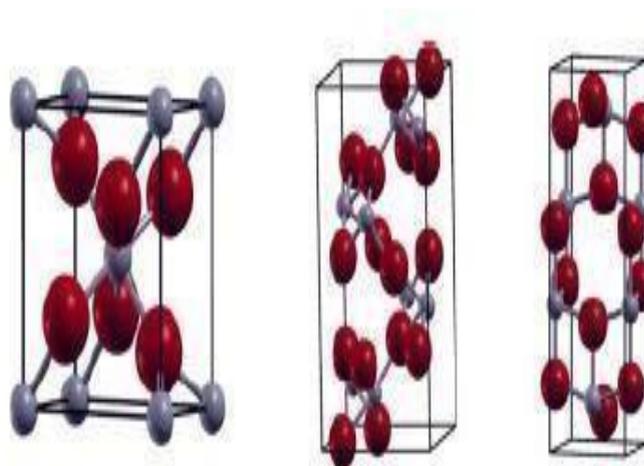


As vantagens mais significativas deste tipo de procedimento estão representadas pela grande eficiência na degradação de compostos orgânicos tóxicos em a necessidade de recorrer à utilização de outros oxidantes químicos, mais enérgicos e por si só poluentes Ouyang *et al.*, (2021).

### 3.9. Fotocatalisadores

Muitos materiais semicondutores têm sido utilizados como fotocatalisadores para aplicação no ar e na água, mineraliza poluidores orgânicos perigosos Rengel *et al.* (2012). Dentre os catalisadores que podem ser empregados, estão Cds, ZnO, WO<sub>3</sub>, ZnS, BiO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>. Por sua grande atividade fotocatalítica, o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) tem se transformado no catalisador comercial mais utilizado, graças a sua elevada atividade fotocatalítica como foto gerador de vacâncias altamente oxidantes e com foto geração de elétrons por redução suficiente para a produção de superóxido de dióxido de oxigênio. Outros fatores também reforçam suas vantagens, tais como baixo custo de aquisição, não toxicidade, a insolubilidade em água, a foto-estabilidade, a estabilidade química numa ampla faixa de pH, a possibilidade de imobilização sobre sólidos e a possibilidade de ativação por luz solar. O TiO<sub>2</sub> pode ser encontrado em três modificações cristalinas: rutilo, brookite e anatase como pode ser observado na figura 3.7 García- Garay *et al.*, (2020).

**Figura 3.7** Estrutura polimórficas do TiO<sub>2</sub>, respectivamente fase rutilo, fase brookite e fase anatase



**Fonte:** Nascimento *et al.*, (2018), com adaptações.

Atualmente é cada vez mais frequente pesquisa científicas que envolve os processos fotocatalíticos utilizando semicondutores (Chen *et al.*, 2015; Guo *et al.*, 2014). Nas tabelas 3.4, são apresentados os principais semicondutores (binários) e suas bandas de gab respectivas aplicado em reações fotocatalíticas.

**Tabela 3.4** Potenciais (eV), dos semicondutores binários

Foto catalisador	Band gap (eV)	Foto catalisador	Band gap (eV)
Wse <sub>2</sub>	1.40	WO <sub>3</sub>	2.50- 280
CdTe	1.49	ZnSe	2.70
CdSe	1.74	Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.90
Cu <sub>2</sub> O	1,90	TiO <sub>2</sub>	3.02-3.20
CuO	1,90	ZnO	3.20
ZnTe	2,25	GaN	3.44
GaP	2.26	SnO <sub>2</sub>	3.50
Cds	2.40	ZnS	3.70
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.70	MnO	3.60

**Fonte:** (Miseki *et al.*, 2015; Reshak *et al.*, 2014; Kumawat *et al.*, 2015).

### 3.9 1. Trabalhos empregando dióxido de titânio em processos fotocatalíticos

Foi estudada a degradação da dipirona em água ultrapura e água de rio, por Terra *et al.* (2019), através do processo de fotocatalise heterogênea com TiO<sub>2</sub> como catalisador, aeração de O<sub>2</sub> e radiação UV artificial e/ou solar. Em água ultrapura, o processo de TiO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/UV, sob radiação UV artificial, obteve degradação de 80% da dipirona sódica, após o período de 60 minutos e no processo TiO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/UV, sob radiação solar, foi degradado, aproximadamente, 70% do fármaco, no mesmo período. Quando empregado água de rio no estudo, foi obtida degradação de 80% e 54% da dipirona sob radiação UV artificial e solar, respectivamente. Ainda, foi analisado a degradação do fármaco empregando TiO<sub>2</sub>, UV artificial, UV solar e aeração isoladamente, com taxa de degradação de aproximadamente 1%, 40%, 24% e 1%. Estudaram a eficiência de esferas de TiO<sub>2</sub>/alumina sob radiação UV, com base na fotocatalise heterogênea, para a degradação do fármaco Ivermectina na água, onde obtido, que em amostras que continham as esferas sob radiação, a degradação foi de 72% para o tempo de 60 minutos, levando em consideração a influência do pH no aumento de radicais hidroxilas (OH<sup>\*</sup>) gerados no meio reacional. Em amostras com ausência de esferas, utilizando somente irradiação UV, o percentual de degradação do composto foi obtido valores acima de 35%, para todos os tempos estudados, mostrando a considerável eficiência das esferas de TiO<sub>2</sub>/alumina John *et al.*, (2021).

Para obter eficiência do efeito fotocatalítico na degradação de compostos, é essencial analisar as variáveis que controlam a reação como: matriz de água, tipo de catalisador, concentração aplicada do catalisador na reação, radiação emitida (natural/ artificial), tempo de reação, pH do concentrado, energia de gab Ghaly *et al.*, (2011).

Segundo Rodrigues *et al.* (2019), a hétero estrutura de óxido tipo fluorita é combinado e aplicado a uma reação fotocatalítica, utilizando  $\text{TiO}_2$  como catalisador, com intensidade da radiação (artificial) aproximado de 800 w, obtendo os melhores resultados em 2 horas de tratamento. Apresentou 97% de eficiência na degradação fotocatalítica de substâncias farmacológicas em 120 min de exposição à luz ultravioleta, os resultados mostraram que a combinação de diferentes materiais pode efetivar a degradação de poluentes ambientais.

Cabrera – Reina *et al.* (2019), verificou que  $\text{TiO}_2$  sendo aplicado na fotocatalise é muito eficiente na degradação de compostos em águas. As condições empregadas no seu trabalho, foi uma quantidade de  $\text{TiO}_2$  cerca de  $50 \text{ mg l}^{-1}$ . Os experimentos foram realizados em várias matrizes aquosas levam a conclusão, que o método pode ser aplicado a matrizes aquosas em reatores fotocatalíticos.

### 3.10. Reatores fotocatalíticos

Nas últimas duas décadas uma grande variedade de modelos e configurações de reatores fotoquímicos vem sendo estudadas e desenvolvidas para aplicações específicas de destruição de poluentes. Cada reator é produzido de acordo com vários parâmetros, como as características do efluente e da iluminação, e o tipo de utilização do catalisador, que pode ser aplicado em suspensão ou imobilizado.

No caso do fotocatalisador em suspensão, o mesmo é misturado com o efluente, no entanto no final do processo as partículas devem ser separadas da solução através de filtração, ou centrifugação o que representa uma etapa adicional ao processo. Quando se utiliza o fotocatalisador imobilizado, este é impregnado sobre as paredes do reator ou em outra matriz, como bolas de vidro, bastões de vidro. A tabela 3.5 expõem as classificações dos reatores.

**Tabela 3.5** Classificação dos reatores aplicados nas reações

Classificação dos reatores	
Reatores concentrados	São aqueles que utilizam somente irradiação UV direta.
Reatores não concentrados	Utilizam tanto a radiação difusa quanto direta e tem um potencial de baixo custo quando comparados com os concentrados. Existem vários tipos de reatores, com calha parabólica, labirinto, leito fluidizado, fluxo tubular ou do tipo tanque, entre outras variações, podendo ser utilizados com iluminação natural ou artificial Carrocci <i>et al.</i> , (2012).
Reator operando em batelada	O efluente é armazenado no tanque e continuamente recirculado para o reator até que a destruição do contaminante seja alcançada. Operação deste modo requer mais tanques de estoque, caso a quantidade de degradação do efluente não seja alcançada por dia. O sistema é operado no dia seguinte até o grau de destruição ser alcançada. Alternativamente pode - se tratar o efluente no próprio tanque aberto à radiação.
Reator operando em única passagem ou modo contínuo	Neste tipo à área do reator e a velocidade de fluxo são projetadas tais que a destruição desejada seja alcançada em uma simples passagem. A velocidade de fluxo neste caso é normalmente baixa. A insolação solar varia durante o dia, e, portanto, a velocidade de fluxo contínuo deve ser ajustada de acordo com a variação da incidência de radiação solar.

Os reatores fotocatalíticos são feitos de material transparente à radiação em certos comprimentos de onda (299 a 405 nm – radiação ultravioleta).

### 3.11. Cinética do processo fotocatalítico

O estudo da velocidade das reações químicas é designado por cinética das reações no processo fotocatalítico, objeto de estudo da cinética química. A velocidade de uma reação quantifica a rapidez com que a reação ocorre. Algumas reações demoram largos períodos de tempo, séculos ou mesmo milênios, como a formação de combustíveis fósseis, enquanto outras são muito rápidas, como as combustões explosivas. A velocidade de reação está relacionada com a frequência a que as moléculas de reagentes se combinam formando novos compostos químicos (Zare *et al.*, 2021; Zia *et al.*, 2020).

A teoria da colisão é responsável por interpretar as reações químicas, de modo que para uma reação ocorrer é necessário que as moléculas de reagentes colidam entre si. No entanto, estas colisões só são efetivas, com a formação de novos compostos, se as moléculas de reagentes estiverem orientadas de forma correta e se a energia das moléculas que colidem for igual ou superior à energia de ativação. A velocidade da reação está relacionada com as concentrações dos compostos químicos, o estado particular dos reagentes, a temperatura, a eletricidade, a luz, a pressão, a presença de catalisadores e dos produtos de reação, e a área de superfície de contato entre as diferentes fases, no caso de reações heterogêneas Zhang *et al.*, (2021).

A mistura da concentração pode diminuir a cinética de reação aplicada na degradação de contaminantes emergentes, e a tendência com o aumento da concentração acelera o processo de degradação do contaminante, até atingir um nível crítico, respectivamente, menores valores de degradação do contaminante.

Os processos de degradação fotocatalíticos, comumente seguem a expressão cinética de reação (k) segundo (Russo, 2021).

Sendo a reação entre  $K' = k \cdot [A]^y$  onde:

k = Variação de velocidade de degradação;

A Taxa de degradação do contaminante (mg/l).

Deste modo, a constante k pode ser calculada de acordo com a equação (3.9) Pascoal *et al.*, (2020):

$$K' = k \cdot [A]^y \text{ ou}$$

$$\ln [A] = \ln[A]_0 - k.t \quad \text{equação (3.9)}$$

Onde: .

**A** Taxa de degradação do contaminante (mg/l);

**K'** É a constante de velocidade de pseudo - primeira ordem;

**K** É a constante de velocidade de ordem zero  $k = v =$  variação de velocidade de degradação; **t** variação de tempo (minutos).

O ( $\eta$ ) representa à eficiência da degradação do efluente de oxitetraciclina, em um tempo de reação  $t$  (min) foi calculado da seguinte, equação (3.10):

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad \text{equação (3.10)}$$

Onde,  $C_0$  é a concentração inicial de oxitetraciclina (mg/l) e  $C_t$  é a concentração de oxitetraciclina final (mg/l) em um tempo de reação  $t$  (min).

### 3.12 Estado da arte

Ramirez *et al.* (2021) tratou efluentes de safranina T, diclofenoxiacético e sufacetamida através de fotocatalise heterogênea,  $\text{TiO}_2/\text{O}_2$  / UV (Natural), com melhores em níveis 0,1g/l de  $\text{TiO}_2$ , ativado por irradiação (Natural), degradando até 48,05% de safranina T, 11,64% de diclofenoxiacético e 6,98% de sufacetamida.

Segundo (Kalash; Mustufa, 2022) utilizando radiação natural para ativar um litro de solução em reação de fotocatalise heterogênea degradando fármacos, obteve os melhores resultados em condições ideais com tempo de irradiação 5 h (processo contínuo), catalisador ( $\text{TiO}_2$ ) 0,6 g/l, vazão 1 L/min e pH 5, o tempo de degradação máxima do fármaco foi aproximado em 5 horas, e reduzindo fármaco 10% com 141,8 kJ/l aplicando energia solar.

Nouri; Shahbazi, (2020) estudos que relacionam a oxitetraciclina como contaminante de matrizes ambientais, tem se intensificado, muitas formas de degradação do fármaco vêm sendo aplicadas como: fotodegradação, foto – fenton, fotocatalise heterogênea, ozonização,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , assistido ou não por energia UV natural / artificial, esses processos são eficientes quando aplicados em efluentes e reagentes em concentrações ideais direcionadas a reação.

Maryjoseph *et al.* (2020) tratou efluente de paracetamol por chlorella sorokiniana, tetraciclina (100) chlamydomonas via processos fotocatalíticos e obteve 67% e 62% de anormalidades totais redução do contaminante respectivamente, em pH  $\frac{1}{4}$  7.5 \_ 0.5, temperatura: 30 C°, aplicando por 12 dias de ensaios.

Segundo Akel *et al.* (2020) os compósitos de Co-TiO<sub>2</sub> sintetizados por métodos de refluxo e hidrotérmicos efetiva a degradação de oxitetraciclina sob aplicações da reação fotocatalise heterogênea, com uma taxa inicial de 8,83 mg•l<sup>-1</sup>•min<sup>-1</sup>, TiO<sub>2</sub> Co – dopadas reage a irradiação UV/vis (natural).

Zang *et al.* (2021) Os efeitos da reação POA's eletro -fenton bipolar tratando efluente de quinolina, apresenta resultados ótimos, em parâmetros de fixos como: pH inicial 3,0, condutividade 15.800  $\mu$ S/cm, concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 71 mmol /l, densidade de corrente 30,5 mA/cm<sup>2</sup> e tensão aplicada 26,5 à 75,56% de eficiência para redução da densidade de corrente foi diminuída por oxidação indireta com eletro geração de radicais hidroxila (OH<sup>•</sup>) e espécies clóricas ativas em 20 minutos.

Segundo Guerra *et al.* (2019) estudo em Porto Rico, processos fotocatalíticos (fotocatálise heterogênea) com radiação solar, os resultados de degradação do efluente albendazol mais significativos, foram em 0,2g/l de TiO<sub>2</sub> (catalisador), processo sendo comparado com modelo Hilshenwood - cinética de degradação da lei Langmuir. Foi verificado que os parâmetros de intensidade solar e condições climáticas foram os mesmos durante todo período do experimento.

Slavik *et al.* (2021) através desse estudo direcionado à fotólise, foi observado que aplicando diretamente feixes de radiação solar com comprimentos de onda variando de 290 nm a 750 nm incidida em efluentes orgânicos, quebra estruturas moleculares em meio aquoso, também analisou que a radiação solar associado a um tratamento preliminar de coagulação apresenta melhores resultados.

Spasiano *et al.* (2015) o aumento de intensidade da irradiação (Luz solar), acelera a reação fotocatalítica no processo, pois há uma maior abundância de fótons atingindo à área da superfície do catalisador.

## 4 METODOLOGIA

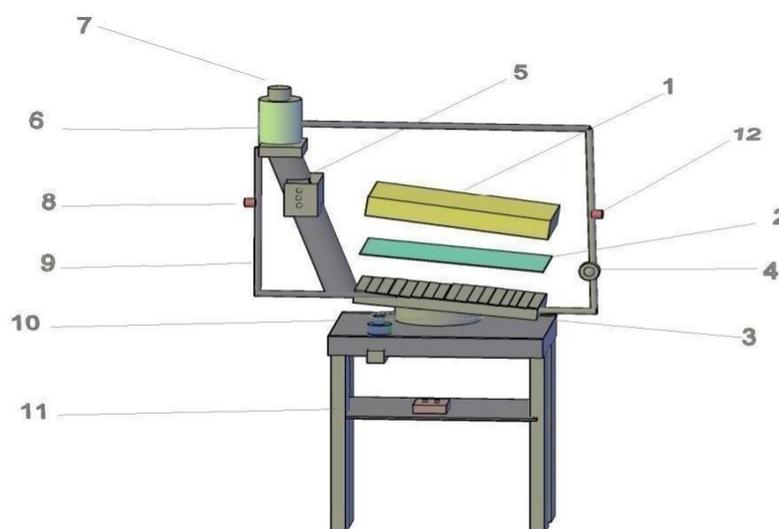
### 4.1. Localização dos experimentos

O trabalho foi realizado no Campus I da Universidade Estadual da Paraíba no Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais (LAPECA), Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande – Bodocongó, de coordenadas geométricas fixadas a -7.208590, -35.915245, apontado para leste, iniciou às 10 horas da manhã, e as etapas seguintes foram adotadas como metodologia de trabalho.

#### 4.2. Sistema experimental (reator fotocatalítico)

Foi construído um sistema operacional em escala semi-industrial como detalha as figuras 4.1, 4.2 e 4.3, para ser utilizado nos ensaios de degradação da oxitetraciclina em solução aquosa, operando com radiação ultravioleta natural. O Sistema operacional é composto, de tampa de vidro (2), chicanas de alumínio (3) fixado a uma plataforma giratória. O efluente é armazenado em um recipiente (6) com um agitador mecânico acoplado (7), que acionando a válvula de gaveta (8), libera o efluente no tubo (9) do sistema fotocatalítico. Uma bomba hidráulica (4) é utilizada para circulação do efluente. O Sistema de engrenagens (10) movimenta a plataforma giratória (3). Às alíquotas são coletadas na saída (12).

**Figura 4.1** – Reator fotocatalítico com radiação UV natural.



**Fonte:** Autoria Própria (2021).

O trabalho foi desenvolvido por duas etapas: A etapa 1, reação oxigenada ( $\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV-Natural}$ ) por aeração (mecânica) no efluente sintético. A etapa 2, sem o uso de aeração (mecânica). Em ambas etapas se trabalhou com fluxos hidráulicos em regime laminar. Na figura 4.4 e 4.5, o recipiente (6) onde é depositado o efluente foi acomodado dentro de uma caixa de papelão, com intuito de bloquear a irradiação solar.

**Figura 4.2** Protótipo reator fotocatalítico com radiação UV natural, etapa 1



**Figura 4.3** Agitador mecânico, etapa 1



**Figura 4.4** Protótipo reator fotocatalítico com radiação UV natural (sem oxigenação), etapa 2.



**Figura 4.5** Depósito do efluente, etapa 2



**Fonte:** Autoria Própria (2022).

A Unidade de controle (5) é composta por um microcontrolador, tipo arduino, instalado no sistema, para controlar os comandos necessários na aplicação dos experimentos.

### 4.3. Parte experimental

#### 4.3.1 Dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>)

A característica do semicondutor dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) aplicado na fotocatalise utilizado na pesquisa, segue as características conforme trabalhos anteriores de (Araújo *et al.*,2021; De Lima *et al.*,2020; Pascoal *et al.*,2020).

#### 4.3.2 Solução estoque

O efluente sintético foi preparado a partir de uma solução estoque de oxitetraciclina, com as características descritas abaixo no Quadro 4.1.

**Quadro 4.1** Dados do fármaco oxitetraciclina veterinária

Fármaco	Solução estoque (mg/l)	Fornecedor	Pureza (%)
Oxitetraciclina	1000mg/l	DESVET em pó solúvel (uso veterinário)	82,5g OTC a cada 100g

**Fonte:** Autoria Própria, 2022.

A solução estoque contendo 1000 mg/l da concentração do fármaco (oxitetraciclina veterinária) foi preparada e armazenada em frasco de vidro (âmbar) para desenvolvimento do trabalho.

#### 4.3.3. Preparação dos reagentes aplicados nos ensaios

Os reagentes utilizados para quantificar o efluente, estão listados no Quadro 4.2, com suas respectivas características.

**Quadro 4.2,** Concentração dos reagentes utilizados

Reagentes	Concentração (g/100ml)	Fornecedor	Pureza(%)
Cloramina Trihidratada	6	Dinâmica, química contemporânea Ltda.	99%
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> anidro PA ACS	1	Dinâmica química contemporânea Ltda.	99%

Fonte: Autoria Própria, 2022.

O método de quantificação da oxitetraciclina foi o método colorimétrico através do espectrofotômetro UV- VISÍVEL conforme Dos Santos *et al.*, (2011).

#### 4.4 Caracterizações físico-químicas

A caracterização físico-química foi feita antes, durante e após os experimentos, através dos seguintes parâmetros no Quadro 4.3 relacionados no estudo metodológico.

**Quadro 4.3** - Instrumentos utilizados para medir as variáveis dos fenômenos físicos - químico

pH	Medições realizadas através de método instrumental, utilizando um pH metro Tec-3MP – da TECNAL.
Concentração do efluente	Para estimas quantidades espectrofotômetro UV- VISÍVEL, por colorimétrico Dos Santos <i>et al.</i> , (2011)
Intensidade da radiação	Medida de um radiômetro Serie 9811- Cole- parmer Instrument Co Chicago, Ill ,60648.
Separação do TiO <sub>2</sub> / efluente oxitetraciclina	Centrífuga McDdm LAB CT-4000
Pesagem dos materiais	Balança eletrônica de precisão SHIMADZU AY220 MAX 220g d=0,1 mg.

Fonte: Autoria Própria, 2022.

#### 4.5 Curva de calibração da oxitetraciclina (uso veterinário)

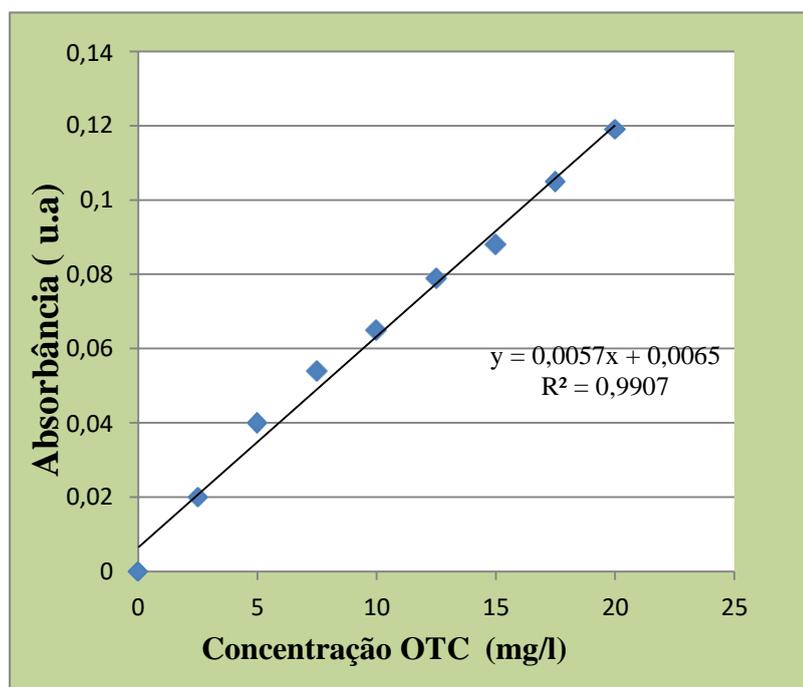
Para calcular a curva padrão da oxitetraciclina foram utilizadas 9 diluições, com quantidades máximas de 22,5 mg/l, e mínimas 2,5 mg/l da oxitetraciclina, partindo da solução estoque e fazendo as diluições necessárias. Foi feita uma varredura, encontrando como melhor comprimento de onda, 370 nm.

**Quadro 4.4** - Caracterização do efluente, para obter a curva padrão (em triplicata) do fármaco oxitetraciclina

Conc. OTC (mg/l)	Absorbância (370 nm)			Absorbância Média	Desvio Padrão
	1°	2°	3°		
2,5	0,011	0,023	0,033	0,022	0,008
5	0,028	0,035	0,052	0,040	0,010
7,5	0,037	0,051	0,073	0,054	0,015
10	0,054	0,062	0,081	0,065	0,012
12,5	0,062	0,086	0,090	0,079	0,012
15	0,071	0,092	0,103	0,088	0,013
17,5	0,089	0,110	0,115	0,105	0,011
20	0,110	0,122	0,125	0,119	0,006
22,5	0,120	0,124	0,127	0,123	0,003
<b>Média</b>					0,01

Fonte: Autoria Própria, 2022.

A curva de calibração da solução sintética contendo oxitetraciclina pode ser visto na figura 4.6, respectivamente,  $y = 0,0057 x + 0,0065$  e  $R^2 = 0,9907$ .

**Figura 4.6** - Curva padrão de calibração do efluente oxitetraciclina

**Fonte:** Autoria Própria (2021).

#### 4.6 Planejamento experimental

**Tabela 4.1** - Níveis das variáveis independentes aplicadas na reação fotocatalítica heterogênea

Variáveis independentes	Nível -1	Nível 0	Nível 1
pH (u.a)	5	7	9
Concentração de TiO <sub>2</sub> (g/l)	0,1	0,3	0,5
Efluente sintético oxitetraciclina (mg/l)	10	15	20

**Fonte:** Autoria Própria.

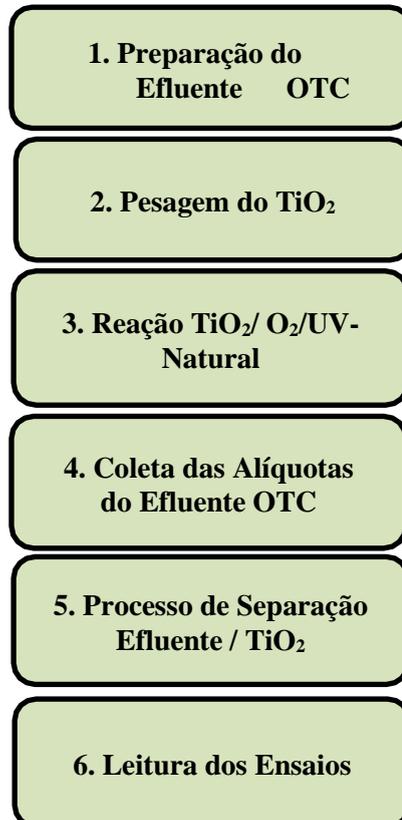
**Tabela 4.2** - Matriz codificados do planejamento fatorial para aplicação de reação fotocatalise heterogênea -  $\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$  natural, para degradar oxitetraciclina veterinária.

Nºde experimentos	Concentração $\text{TiO}_2$	pH	Efluente inicial-Co
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9 (C)	0	0	0
10 (C)	0	0	0
11 (C)	0	0	0

**Fonte:** Adaptado de Software Estatística 12.

Todo o planejamento utilizando as variáveis foi realizado por meio da matriz gerada tabela 4.2, buscando diminuir erros intrínsecos na realização dos experimentos.

4.7 Procedimentos realizados nos ensaios aplicados no processo de fotocatalise heterogênea ( $\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$ -natural)



#### 4.8 Método de estimativa de vazão volumétrica do sistema reator fotocatalítico

Esse procedimento mediu as vazões em diferentes pontos do reator: As vazões válvula de gaveta (8) e bomba hidráulica (4), foram medidas de forma prática seguindo o manual para sistemas de estimativas de vazão hidráulica em condutos (Ana, 2019; Silveira *et al.*, 2020). As medições foram feitas utilizando uma proveta de 1000 ml com o reator em funcionamento, onde foram coletados os volumes em intervalos de um minuto.

Para obter melhor aproximação da vazão real, o ensaio foi repetido dez vezes, e a partir da média ponderada das dez vazões volumétricas, foi aproximado um valor real das vazões na válvula de gaveta e na bomba hidráulica do reator fotocatalítico, conforme Quadro 4.5 e Quadro 4.6, onde as vazões médias obtidas foram de 328 ml /min e 351,5 ml /min.

**Quadro 4.5** - vazão média da válvula de gaveta (2) (por gravidade)

330 ml/m	335 ml/m	330 ml/m	320 ml/m	335 ml/m
310 ml/m	335 ml/m	335 ml/m	325 ml/m	325 ml/m

**Quadro 4.6** - vazão média da bomba hidráulica (8) (motor eletro eletrônico)

370 ml/m	360 ml/m	350 ml/m	350 ml/m	335 ml/m
360 ml/m	355 ml/m	335 ml/m	355 ml/m	345 ml/m

**Fonte:** Autoria Própria (2022).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Ensaios experimentais de degradação

Os passos seguidos para obtenção dos resultados das aplicações da fotocatalise heterogênea estão apresentados respectivamente como: etapa 1, processo fotocatalítico em meios oxigenados (TiO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/UV-Natural), e etapa 2, processo fotocatalítico sem oxigenação (TiO<sub>2</sub>/UV-Natural). Foram analisadas as variáveis: pH do meio reacional e concentração do semicondutor TiO<sub>2</sub> e concentração inicial da oxitetraciclina - Co.

## 5.1.1 Etapa 1

Os resultados da etapa 1 estão expostos na tabela 5.1

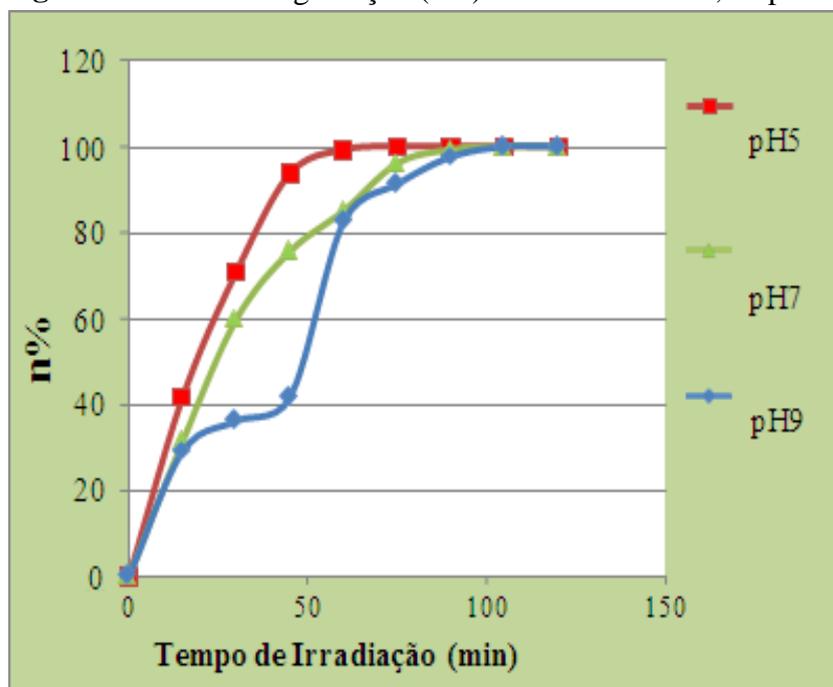
**Tabela 5.1** - Degradação da oxitetraciclina, etapa 1

Experimentos	pH	TiO <sub>2</sub> (g. l <sup>-1</sup> )	Efluente Co- mg/l	Efluente Ct -mg l <sup>-1</sup>	Taxa de remoção (n%)
1	5,00	0,1	10	0,16	99,21
2	9,00	0,5	10	3,01	85,01
3	5,00	0,1	10	3,51	82,71
4	9,00	0,5	10	1,76	91,33
5	5,00	0,1	20	3,21	88,81
6	9,00	0,5	20	0,80	92,01
7	5,00	0,1	20	0,80	92,01
8	9,00	0,5	20	0,48	95,20
9 (C)	7,00	0,3	15	0,64	96,88
10 (C)	7,00	0,3	15	0,85	95,78
11 (C)	7,00	0,3	15	0,73	96,25

(C) = Ponto Central; Tempo de tratamento = 90 minutos; Efluente OTC (Co-inicial) mg l<sup>-1</sup>.

A figura 5.1, apresenta a taxa de degradação (n%) da oxitetraciclina em meios oxigenados com concentração inicial de 20 mg l<sup>-1</sup>, em pH 5, 7 e 9.

**Figura 5.1** Taxa de degradação (n%) da oxitetraciclina, etapa 1



Através da tabela 5.1 e da figura 5.1 pode ser observado maiores percentuais de degradação da taxa de oxitetraciclina de 60 % do efluente em 30 minutos. Em 60 minutos alcançou 99,21% de degradação, concordando com os dados de Brahmi *et al.*, (2021), que aplicou processo fotocatalítico para degradação da OTC e obteve 86% de taxa de degradação em 75 minutos.

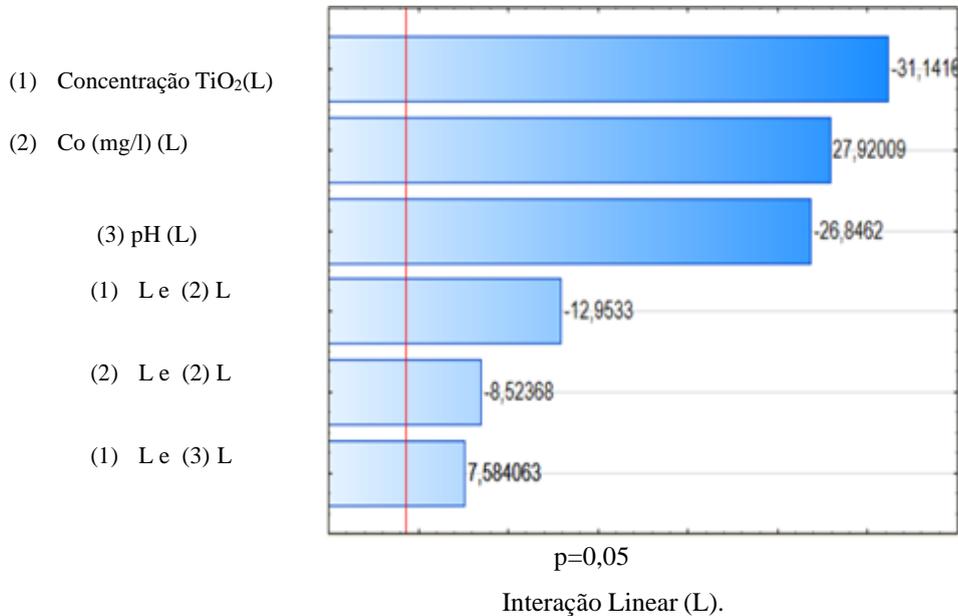
Na mesma figura, observa-se que em pH 7, apresentou uma degradação de 100% em 90 minutos. Segundo (Basbug *et al.* 2020; García-Garay *et al.* 2020), a efetividade dos processos fotocatalíticos dependem do nível de contaminação do poluente, quantidade de radiação e condições climáticas. Neste trabalho o processo fotocatalítico assistido por UV natural, mostrou eficiência na degradação de 20 mg/l de OTC em um tempo de 90 minutos.

Os melhores resultados obtidos, de acordo com a figura 5.1, foram com concentração inicial de 10 mg/l, de OTC, 0,1 g/l de TiO<sub>2</sub> e pH 5, respectivamente.

Na análise estatística dos dados da tabela 5.1 foi avaliado a influência das variáveis independentes (pH, concentração do catalisador e concentração inicial do efluente) sobre a variável dependente, ou variável resposta, n% de remoção da OTC. De acordo com o diagrama de pareto, apresentado na figura 5.2, é possível verificar a influência para a taxa de remoção, quando utilizado o processo de fotocatalise heterogênea (TiO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/UV- natural) na degradação da OTC, onde (1), (2) e (3) correspondem as variáveis independentes, concentração do TiO<sub>2</sub> (L),

concentração inicial de oxitetraciclina – Co e pH (L), onde foi exibido parcelas lineares (L), de efeitos positivos e negativos.

**Figura 5.2** - Diagrama de pareto na degradação da oxitetraciclina veterinária, etapa 1.



**Fonte:** Autoria própria, 2022.

Os resultados expostos no diagrama pareto (figura 5.2), mostram interações lineares (1,2,3) com 95% de confiança e  $R^2 = 0,99$ . O efeito positivo mais significativo foi a variável (2), concentração - Co inicial (L), posteriormente as interações entre (1) L e (3) L. O efeito de interação negativa de mais significância é (1) concentração do TiO<sub>2</sub> (L), seguido de (3) (L), posteriormente das interações entre (1) L e (2) L seguido da interação entre (3) L e (2) L. Sotelo *et al.* (2021), aplicou fotodegradação durante 41 dias, degradou 92 % de OTC, em pH 8, os valores representaram estatisticamente 95% de confiança e  $R^2 = 0,99$ . Sendo considerado como um ótimo modelo. É possível observar que a variável Co foi mais importante no processo de degradação da oxitetraciclina, uma vez que se mostrou estatisticamente significativa ao modelo proposto em 95% confiança. Visto que o diagrama de pareto traz confiabilidade dos níveis estatísticos.

A tabela 5.2 apresenta os valores codificados da etapa 1.

**Tabela 5.2-** Valores codificados dos efeitos estimados e coeficientes para D%, etapa 1.

Fatores e Interações	Efeito	p-valor	Coefficiente
<b>Signific/Interação</b>	0,7401	0,0067	0,741
<b>X<sub>1</sub></b>	-2,321	0,001	-1,160
<b>X<sub>2</sub></b>	2,081	0,001	1,051
<b>X<sub>3</sub></b>	-2,001	0,001	-1,100
<b>X<sub>1</sub>*X<sub>2</sub></b>	0,565	0,01	0,282
<b>X<sub>1</sub>*X<sub>3</sub></b>	-0,965	0,005	-0,482
<b>X<sub>2</sub>*X<sub>3</sub></b>	-0,635	0,01	-0,317

Fonte: Autoria Própria, 2022.

A partir dos valores da estimativa dos efeitos de cada fator envolvido no processo TiO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/UV-Natural e suas interações (Tabela 5.2), foi possível determinar um modelo matemático linear, analisando os fatores significativos, como é apontado na equação 5.1. Os fatores significativos exibem um p-valor menor que o nível de significância ( $\alpha = 0,05$ ).

$$D\% = 0,740 - 1,16X_1 - 1,2X_3 - 0,317X_2X_3 \quad \text{equação (5.1).}$$

∴ Onde a variável X<sub>1</sub> representa a concentração do TiO<sub>2</sub> (L), X<sub>2</sub> representa concentração - Co inicial da OTC (L) e X<sub>3</sub> indica pH do meio reacional (L).

A avaliação do modelo também pode ser observada através da análise de variância (ANOVA), que está apresentada na tabela 5.3.

**Tabela 5.3 - ANOVA** dos dados de degradação da oxitetraciclina, etapa 1.

ANOVA							
Fonte de Variação	<i>SQ</i>	GL	<i>MQ</i>	<i>F cal</i>	<i>valor-P</i>	<i>F tab</i>	<i>R<sup>2</sup></i>
Regressão	36,92	10	3,69	93,80	0,0023	2,838	0,99
Erro Puro	0,02	2	0,01				
Total	36,94	12					

*SQ* = Soma de Quadrados; *GL* = Graus de Liberdade; *MQ* = Quadrado Médio.

Fonte: Autoria própria, 2022.

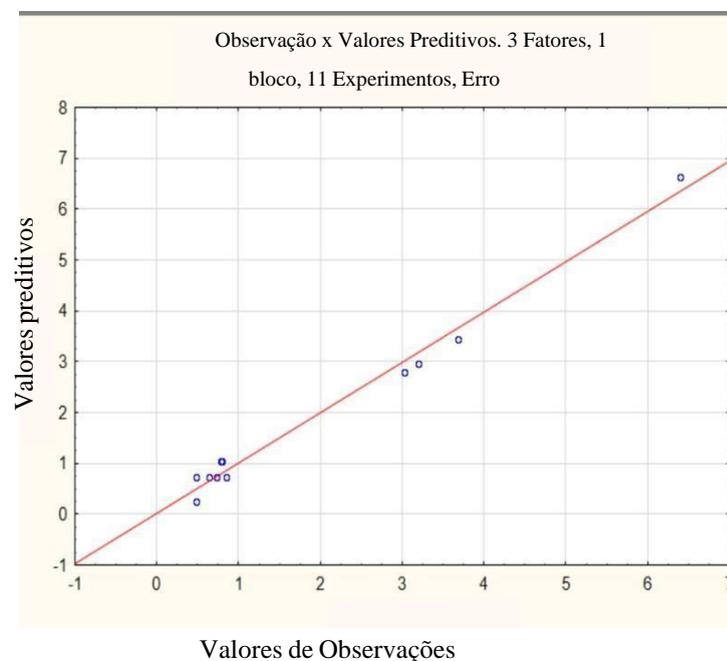
É possível verificar através do valor do teste F, que o modelo proposto, para a variável resposta D%, é estatisticamente significativo ( $F_{cal} > F_{tab}$ ) e ainda preditivo ( $F_{cal} > 10 \times F_{tab}$ ), conforme Xavier *et al.*, (2021), para um nível de confiança de 95%.

O processo fotocatalítico da oxitetraciclina foi efetivo, pois, a análise de variância (ANOVA), aplicada ao teste F e a observação do valor – p em relação ao valor de alfa ( $\alpha = 0,05$ ), foi estatisticamente similar aos resultados exibidos por Tetteh *et al.*, (2020).

Pode ser observado que um valor do coeficiente de determinação  $R^2$  de 0,99 e erro puro de 0,002, explica quanto a variável independente Ct responde ao processo dos níveis das variáveis dependentes,  $TiO_2$ , pH e Co. Segundo Azam *et al.*, (2020), o modelo é aceitável estatisticamente está dentro da área de significância.

A figura 5.3 apresenta os valores da observação e valores preditivos.

**Figura 5.3-** Valores preditivos da degradação do efluente oxitetraciclina, etapa 1.

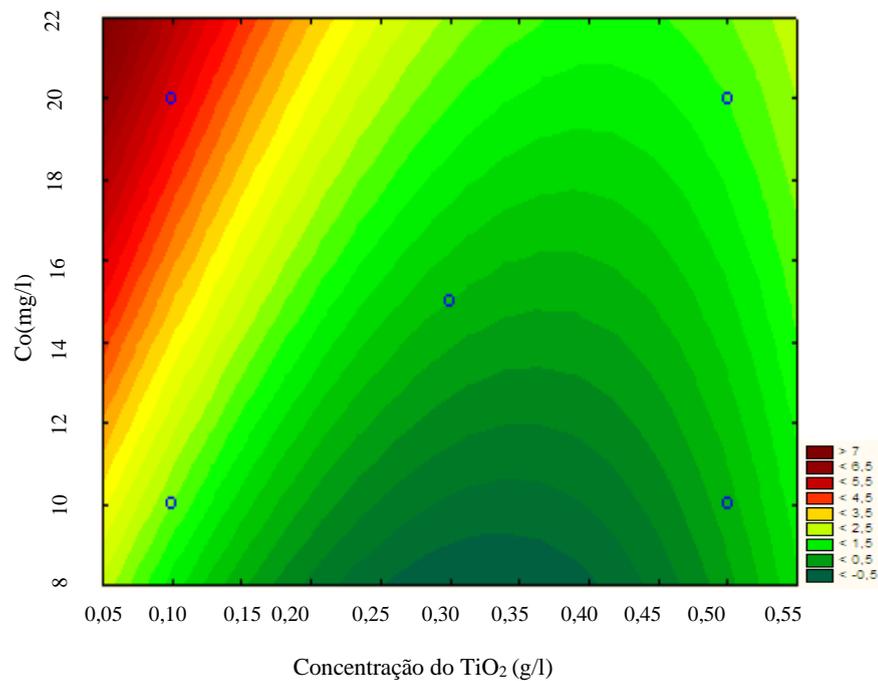


Os resultados expõem o quanto às observações das análises se aproximaram dos valores preditivos pelo modelo matemático, assumindo o erro puro. Os valores das variáveis aplicadas no processo são preditivos, e também foram observados pontos (de resíduos) que aproximam e tocam a reta do modelo (valores preditivos), demonstrando confiança de 95%. Essa afirmativa estatística assegura que os valores de degradação do contaminante apresentados se aproximam do modelo matemático proposto, concordando com resultados obtidos por (Ameri *et al.*, 2020; Sotelo *et al.*, 2021).

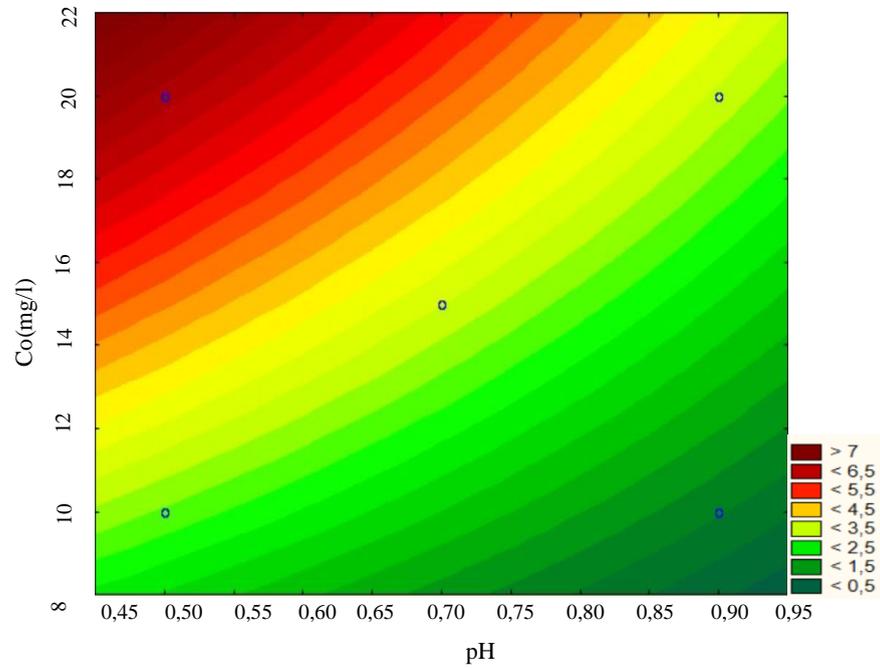
Os resultados expostos das interações norteiam a rota para escolha das superfícies de respostas mais representativas dos fenômenos ocorridos no processo, figura 5.4, 5.5, e 5.6.

A análise permite avaliar as curvas de contorno e propor a rota mais viável de degradação da OTC, sendo o processo melhorado com níveis menos elevados de pH e de concentração do contaminante OTC.

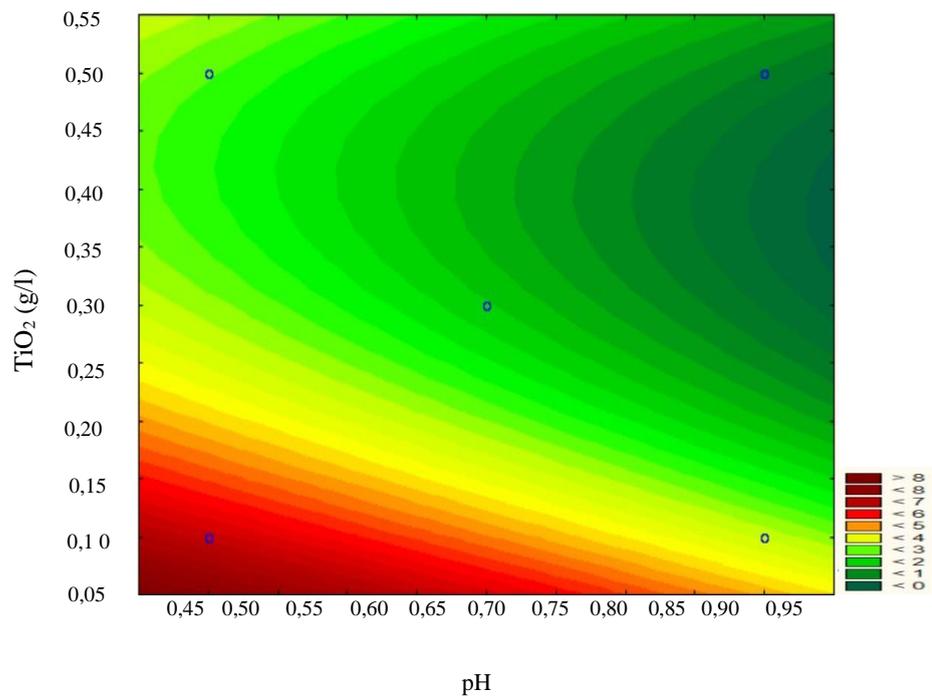
**Figura 5.4** – Superfície de contorno do efluente oxitetraciclina - Co, concentração do  $\text{TiO}_2$  e pH - (ponto central)



**Figura 5.5** – Superfície de contorno do efluente oxitetraciclina Co, pH - ponto e concentração do TiO<sub>2</sub> (ponto central).



**Figura 5.6** - Superfície de contorno da concentração do TiO<sub>2</sub>, pH e efluente oxitetraciclina Co (ponto central)



**Fonte:** Autoria própria, 2022.

Os efeitos da superfície de resposta expostos na figura 5.4 apresenta um modelo linear com interação moderada, curvatura de direção negativa. Também é possível observar resultados para concentração ideais de OTC de 20 mg/l (mais aproximado), e concentração de TiO<sub>2</sub> 0,05 g/l (mais aproximado).

A figura 5.5 expõem um modelo linear com interação moderada, curvatura em direção negativa, sendo também possível observar resultados mais aplicados em concentrações de OTC de 20 mg/l (concentração ideais), entre níveis de pH 4 (mais aproximado).

A figura 5.6 apresenta um modelo linear com interação moderada, expõe curvatura em direção positiva, e também é possível observar resultados mais aplicáveis em concentração de TiO<sub>2</sub> variando entre 0,05 g/l (mais aproximado), e entre níveis de pH 4 (mais aproximado).

Os três resultados expostos foram obtidos em até 90 minutos de experimento, exibindo melhores resultados que Sulaiman *et al.*, (2022).

A tabela 5.4, expõem os resultados dos valores das constantes cinéticas de degradação (k) de OTC em meios oxigenados, etapa 1.

**Tabela 5.4** – Estudos da cinética efluente final de oxitetraciclina, etapa 1.

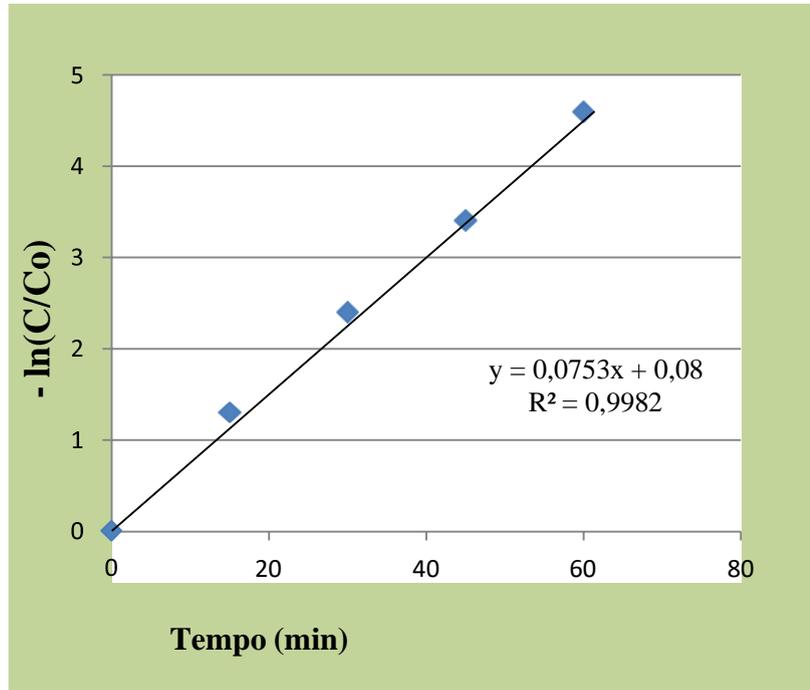
Experimentos	pH	TiO <sub>2</sub> (g l <sup>-1</sup> )	Co- mg/l	Const. Cinética(k)
1	5,00	0,1	10	0,07 min <sup>-1</sup>
2	9,00	0,5	10	0,02 min <sup>-1</sup>
3	5,00	0,1	10	0,06 min <sup>-1</sup>
4	9,00	0,5	10	0,04 min <sup>-1</sup>
5	5,00	0,1	20	0,02 min <sup>-1</sup>
6	9,00	0,5	20	0,05 min <sup>-1</sup>
7	5,00	0,1	20	0,03 min <sup>-1</sup>
8	9,00	0,5	20	0,02 min <sup>-1</sup>
9(C)	7,00	0,3	15	0,02 min <sup>-1</sup>
10(C)	7,00	0,3	15	0,05 min <sup>-1</sup>
11 (C)	7,00	0,3	15	0,03 min <sup>-1</sup>

Efluente oxitetraciclina Co-inicial (mg L<sup>-1</sup>); Tempo de tratamento = 90 minutos; (C) = Ponto central

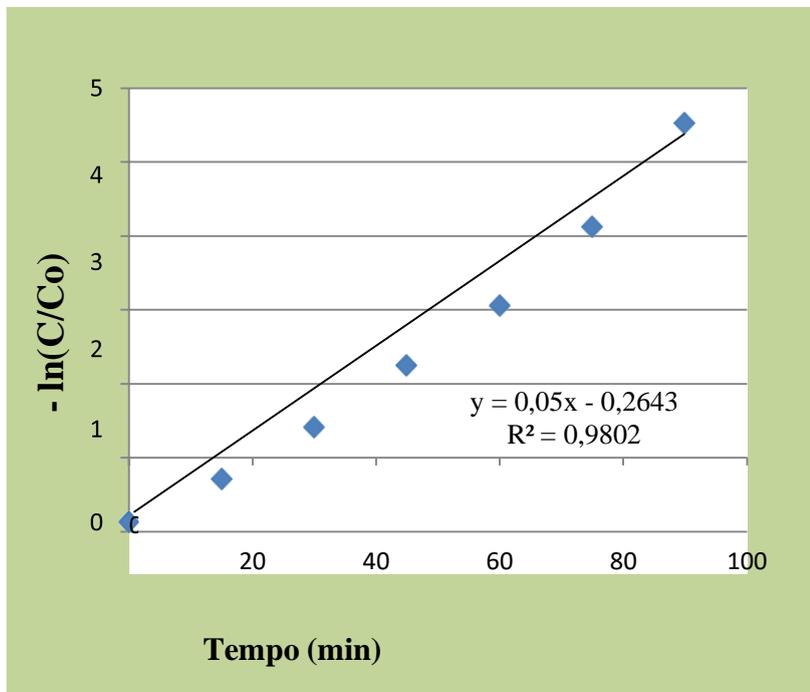
**Fonte:** Autoria própria, 2022.

A figura 5.7, 5.8, 5.9, apresenta os dados da cinética de reação do experimento 1, 10, 4, em pH 5, pH 7, pH 9 respectivamente

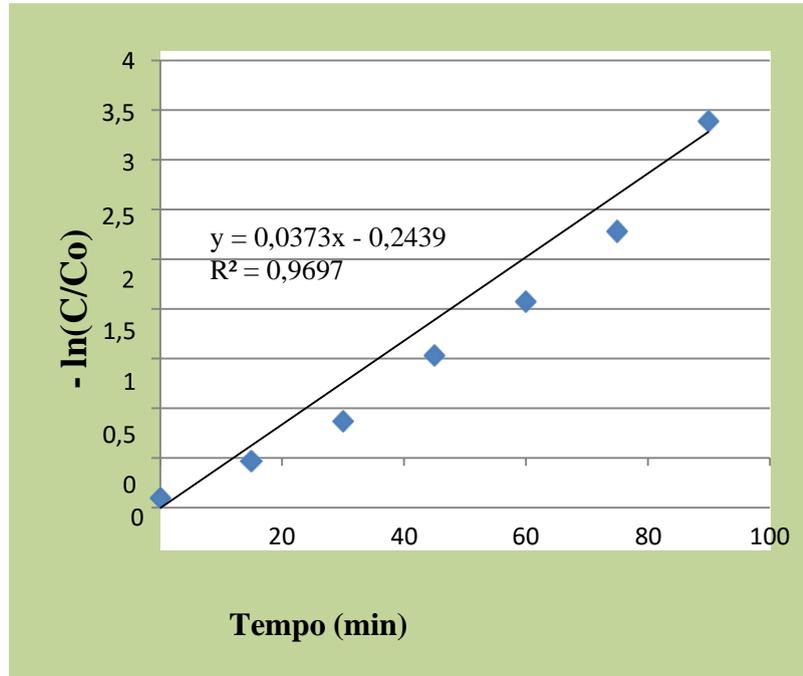
**Figura 5.7** Cinética de reação da etapa 1, experimento 1, tabela 5.4.



**Figura 5.8** Cinética de reação da etapa 1, experimento 10, tabela 5.4.



**Figura 5.9** Cinética de reação da etapa 1, experimento 4, tabela 5.4



**Fonte:** Autoria própria, 2022.

Foi explicado que em todos os resultados expostos de degradação da OTC iniciaram com 20 mg/l de concentração, e também foi observado que a degradação do efluente desacelerava quando havia interferências de radiação por mudanças climáticas.

Nas figuras 5.7, 5.8 e 5.9 é possível observar um comportamento linear, com resíduos que se ajustam aos modelos matemáticos cinéticos, com  $R^2$  iguais a 0,99; 0,98 e 0,97 respectivamente e equações lineares  $y = 0,0753x + 0,08$ ,  $y = 0,05x - 0,2643$  e  $y = 0,0373x - 0,2439$ . Esses resultados estão de acordo aos resultados encontrados por Bermúdez *et al.*, (2021).

### 5.1.2 Etapa 2

Os resultados da etapa 2 estão expostos na tabela 5.5

**Tabela 5.5** - Degradação da oxitetraciclina, etapa 2

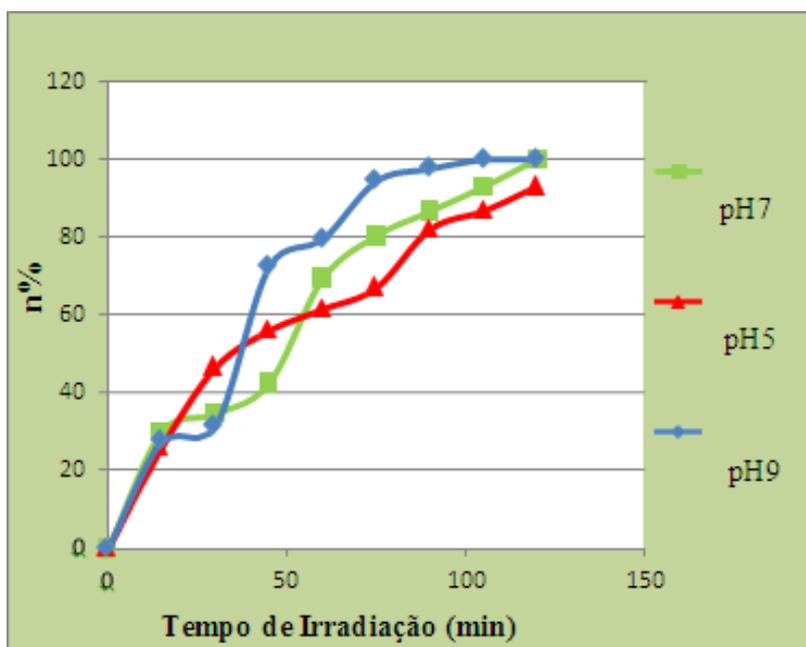
Experimentos	pH	TiO <sub>2</sub> (g l <sup>-1</sup> )	Efluente Co- mg/l	Efluente Ct-mg l <sup>-1</sup>	Taxa de remoção (n%)
1	5,00	0,1	10	6,24	69,30
2	9,00	0,5	10	7,83	61,40
3	5,00	0,1	10	4,16	79,52
4	9,00	0,5	10	5,61	72,44
5	5,00	0,1	20	0,80	92,31
6	9,00	0,5	20	3,68	64,61
7	5,00	0,1	20	2,72	73,84
8	9,00	0,5	20	3,20	69,23
9(C)	7,00	0,3	15	6,39	58,33
10(C)	7,00	0,3	15	5,61	63,54
11(C)	7,00	0,3	15	4,64	69,79

(C) = Ponto Central; Tempo de tratamento = 90 minutos; Efluente OTC, Co – inicial (mg l<sup>-1</sup>)

**Fonte:** Autoria própria, 2022.

A figura 5.10, apresenta a taxa de degradação (n%) da oxitetraciclina em meios sem oxigenação, em concentração inicial de 20 mg l<sup>-1</sup>, pH 5, 7 e 9.

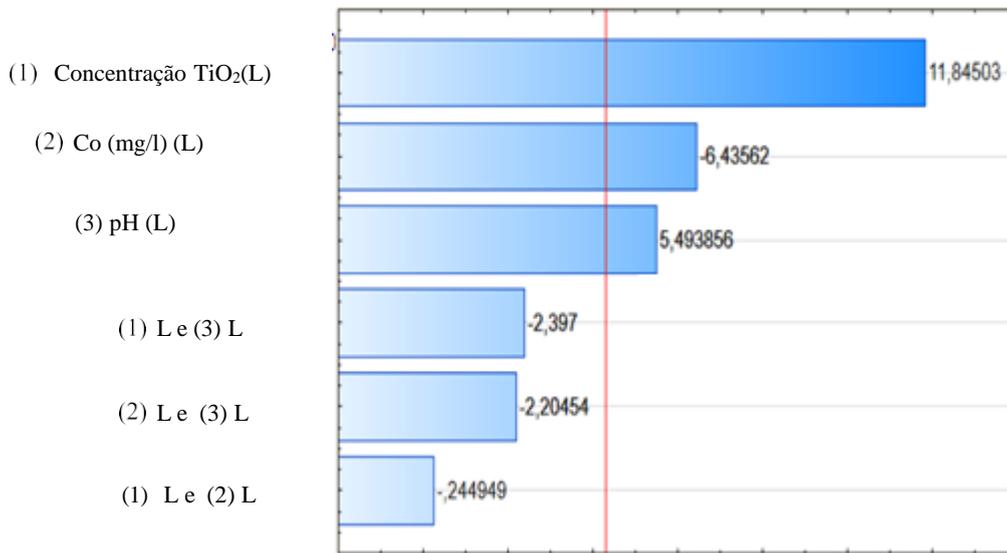
**Figura 5.10** - Taxa de degradação (n%) da oxitetraciclina, etapa 2



Através da tabela 5.5 e da figura 5.10 pode ser observado maiores percentuais de degradação a partir de 90 minutos, representando 84 % de efluente degradado. Observa-se para pH 9 e pH 7, foi alcançada uma degradação de 100% em 110 minutos, já em pH 5, a degradação máxima foi de 93% neste mesmo tempo. Exibindo valores de degradação mais eficiente que Sotelo *et al.*, (2021).

Os resultados da tabela 5.1 (etapa 1) e tabela 5.4 (etapa 2), mostra que o processo utilizado foi bastante eficaz para degradação de OTC, podendo contribuir para o tratamento de efluentes contaminados por esse antibiótico.

Na análise estatística dos dados da tabela 5.4 foi avaliado a influência das variáveis independentes (pH, concentração do catalisador e concentração inicial do efluente) sobre a variável dependente, ou variável resposta, n% de remoção da OTC. De acordo com o diagrama de pareto, apresentado na figura 5.11, é possível verificar a influência para a taxa de remoção, quando utilizado o processo de fotocatalise heterogênea (TiO<sub>2</sub>/UV-natural) na degradação da OTC, onde (1), (2) e (3) correspondem as variáveis independentes, (1) concentração do TiO<sub>2</sub> (L), (2) concentração inicial de oxitetraciclina – Co e (3) pH (L). Exibiu parcelas lineares (L).

**Figura 5.11** - Diagrama de pareto da degradação da oxitetraciclina, etapa 2.

p (0,05)

∴ Interação Linear (L).

Fonte: Autoria própria, 2022.

Os resultados expostos no diagrama pareto (figura 5.11), mostram interações lineares (1,2,3), com 95% de confiança e  $R^2 = 0,98$ . O efeito positivo mais significativo foi concentração TiO<sub>2</sub> (L), seguido do pH (L). O efeito de interação negativa mais significativo foi a concentração Co (mg/l) (L).

A tabela 5.6 apresenta os valores codificados da etapa 2.

**Tabela 5.6-** Valores codificados dos efeitos estimados e coeficientes para D%, etapa 2.

Fatores e Interações	Efeito	p-valor	Coefficiente
<b>Signific/Interação</b>	1,440	0,057	1,440
<b>X<sub>1</sub></b>	-2,321	0,028	-1,160
<b>X<sub>2</sub></b>	2,081	0,037	1,041
<b>X<sub>3</sub></b>	-2,001	0,042	-1,000
<b>X<sub>1</sub>*X<sub>2</sub></b>	0,565	0,404	0,282
<b>X<sub>1</sub>*X<sub>3</sub></b>	-0,965	0,197	-0,482
<b>X<sub>2</sub>*X<sub>3</sub></b>	-0,635	0,357	-0,317

Fonte: Autoria Própria, 2022.

A partir dos valores da estimativa dos efeitos de cada fator envolvido no processo TiO<sub>2</sub>/UV-Natural e suas interações (tabela 5.4), foi possível determinar um modelo matemático linear, analisando os fatores significativos, como é apontado na equação 5.2. Os fatores significativos exibem um p-valor menor que o nível de significância ( $\alpha = 0,05$ ).

$$D\% = 1,440 - 1,16X_1 - X_3 - 0,317X_2X_3 \quad \text{equação (5.2)}$$

∴ Onde a variável  $X_1$  representa a concentração do TiO<sub>2</sub> (L),  $X_2$  representa concentração - Co inicial (L) e  $X_3$  indica pH do meio reacional (L).

A avaliação do modelo também pode ser observada através da análise de variância (ANOVA), que está apresentada na tabela 5.7.

**Tabela 5.7** - ANOVA da degradação de oxitetraciclina, etapa 2.

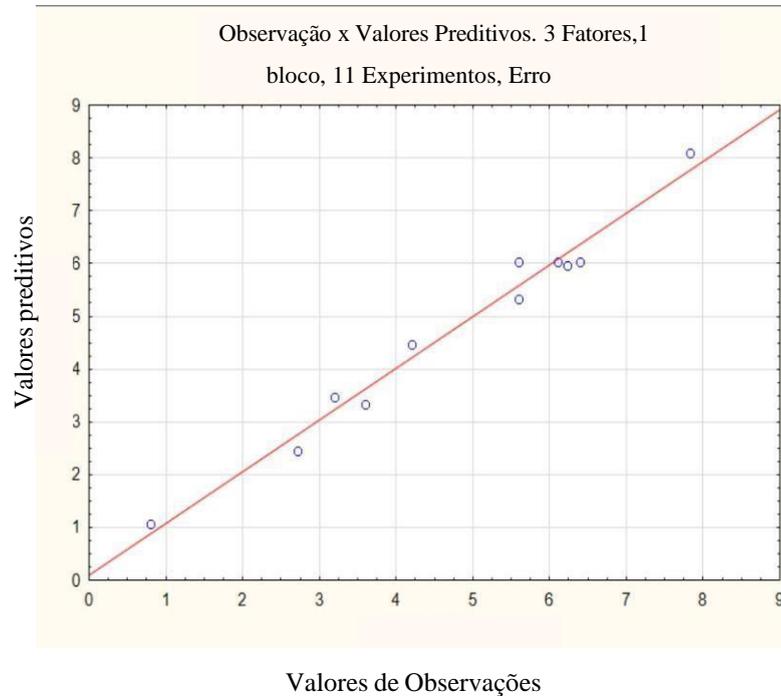
ANOVA							
Fonte de Variação	<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>MQ</i>	<i>Fcal</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>	<i>R<sup>2</sup></i>
Regressão	41,42	10	4,142	3,44	0,204	2,838	0,98
Erro Puro	0,327	2	0,163				
Total	41,75	12					

*SQ* = Soma de Quadrados; *GL* = Graus de Liberdade; *MQ* = Quadrado Médio.

É possível verificar através do valor do teste F, que o modelo proposto, para a variável resposta D%, não é estatisticamente significativo ( $F_{cal} > F_{tab}$ ) e não preditivo (pois o valor de  $F_{cal}$  é muito próximo de  $F_{tab}$ ). Os resultados p-valor não estão dentro da área de significância para o valor de alfa ( $\alpha = 0,05$ ).

A figura 5.12 apresenta os valores da observação e valores preditivos.

**Figura 5.12** - Valores preditivos da degradação do efluente oxitetraciclina, etapa 2.

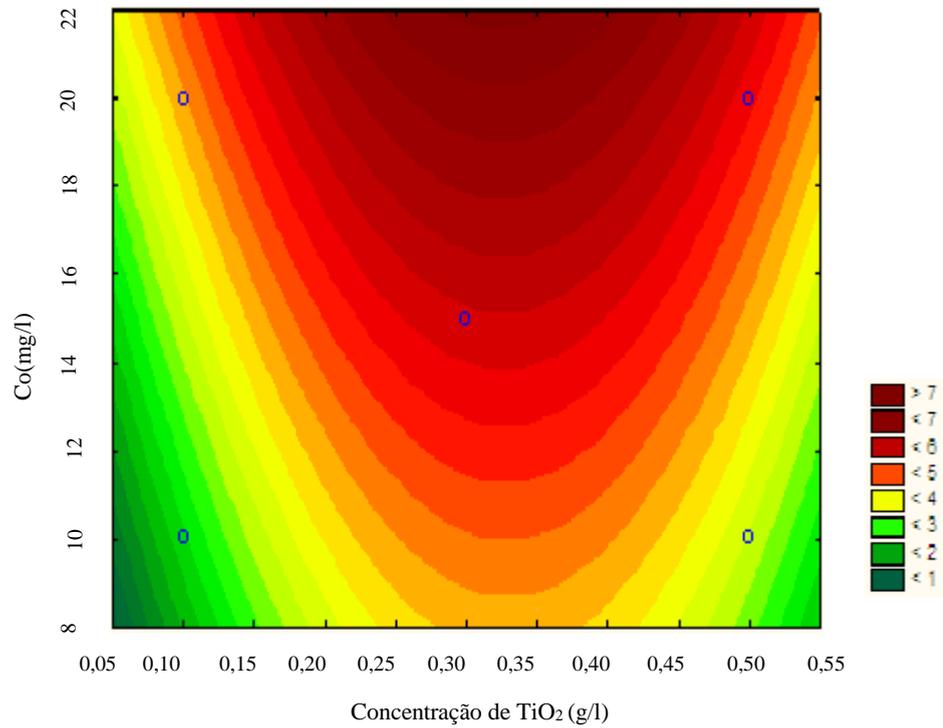


Pelo modelo matemático, os resultados expõem o quanto as observações das análises se aproximaram dos valores preditivos, assumindo o erro puro. Os valores das variáveis aplicadas no processo são preditivos, e também foram observados pontos (de resíduos) que aproximam e tocam a reta do modelo (valores preditivos), demonstrando confiança de 95%. Essa afirmativa estatística assegura que os valores de degradação do contaminante apresentados se aproximam do modelo matemático proposto. Concordando com resultados obtidos por (Brahmi *et al.*, 2021; Sotelo *et al.*, 2021).

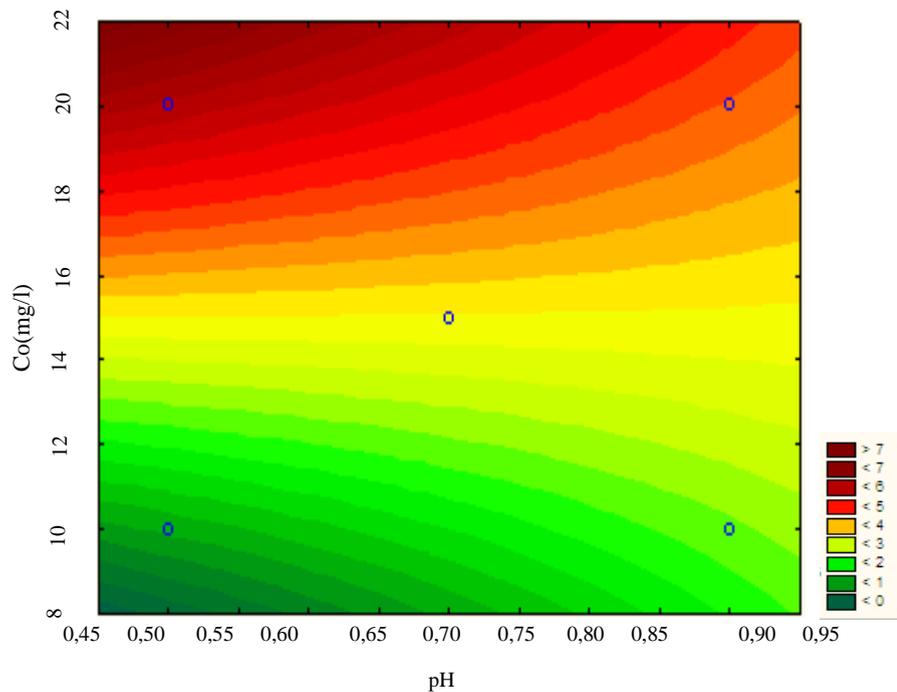
Os resultados expostos das interações norteiam a rota para escolha das superfícies de respostas mais representativas dos fenômenos ocorridos no processo, figura 5.13, 5.14 e 5.15.

A análise permite avaliar as curvas de contorno e propor a rota mais viável de degradação da OTC, sendo o processo melhorado com níveis mais elevado de pH e de concentração do contaminante. Essa característica também foi observada por Pascoal *et al.*, (2020), aplicando fotocatalise homogênea  $H_2O_2$ , ativada por UV-Artificial degradando OTC em 90 minutos de reação.

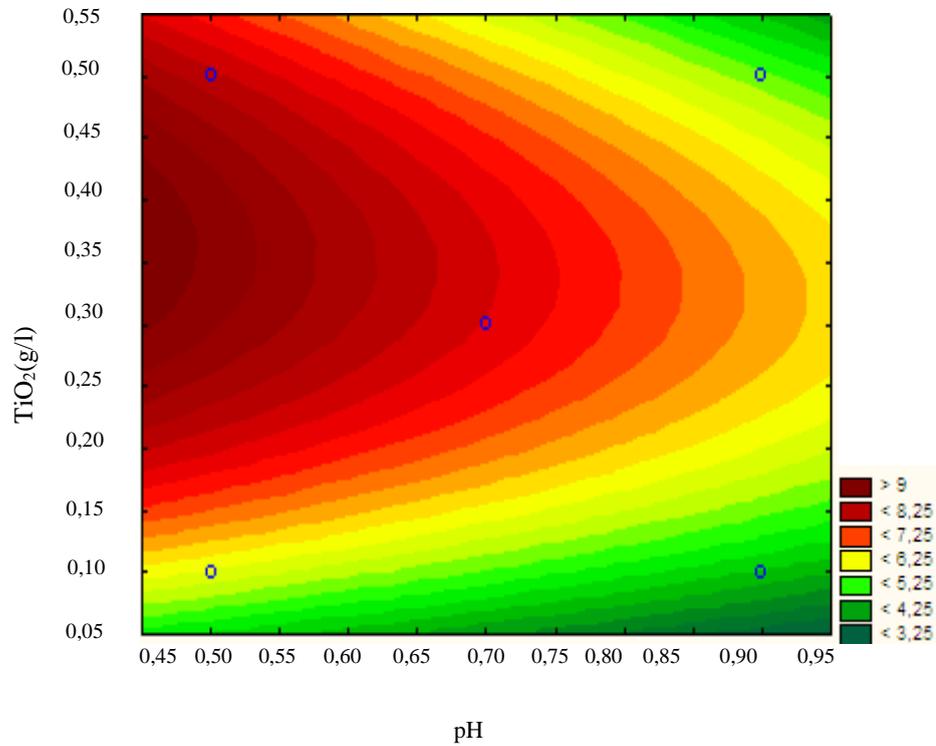
**Figura 5.13** – Superfície de contorno do efluente oxitetraciclina - Co, concentração de  $\text{TiO}_2$ , e pH- (ponto central).



**Figura 5.14** – Superfície de contorno do efluente oxitetraciclina Co, pH-ponto e concentração do  $\text{TiO}_2$  (ponto central).



**Figura 5.15** - Superfície de contorno da concentração do  $\text{TiO}_2$ , pH e efluente oxitetraciclina - Co (ponto central)



Os efeitos da superfície de resposta expostos na figura 5.13 apresenta um modelo linear com interação moderada, também é possível observar resultados para concentração ideais de OTC de 20 mg/l (mais aproximado), e concentração de  $\text{TiO}_2$  0,2 g/l (mais aproximado).

A figura 5.14 expõem um modelo de interação moderada, também é possível observar resultados mais aplicáveis em concentração de OTC entre 20 mg/l (mais aproximado), entre níveis de pH 9 (mais aproximado).

A figura 5.15 apresenta um modelo linear, expõe curvatura em direção positiva, também é possível observar resultados mais aplicáveis em concentrações de  $\text{TiO}_2$  variando entre 0,05 g/l (mais aproximado) e entre níveis de pH 9 (mais aproximado).

Os três resultados expostos foram obtidos em até 90 minutos de experimentos, exibindo melhores resultados que Nippes *et al.*, (2021).

A tabela 5.8, expõem os resultados do Test Tukey dos valores das etapas 1 e 2.

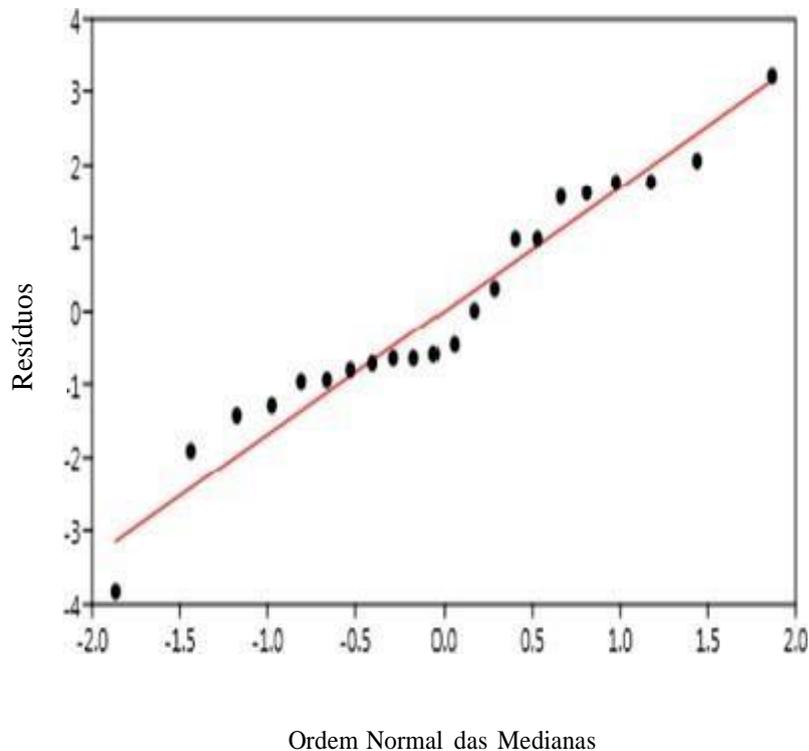
**Tabela 5.8** - Resultados dos Test Tukey das etapas 1 e etapa 2

Abaixo da diagonal, p (igual) acima da diagonal as comparações significativas são rosa.

	A	B
A		0,0002068
B	6,398	

O teste de Tukey exibido na tabela 5.8, confirma diferenças entre as médias dos resultados das etapas 1 e 2. Os valores comparados (em cor rosa) exibe um valor de 0,0002068 para o tratamento. Assim comparando a eficiência de degradação do efluente para as duas etapas, é possível observar na etapa 1, 100% da degradação da OTC em 60 minutos e na etapa 2, 92 % em 90 minutos. Concluindo, que a etapa 1 obteve melhores resultados práticos e estatísticos, podendo ser aplicado como um modelo de substituição tecnológica.

A figura 5.16 apresenta os valores de ordem normal das medianas e resíduos dos valores que representam as concentrações finais - Ct, das etapas 1 e 2.

**Figura 5.16** - Ordem normal das medianas x resíduos das etapas 1 e 2.

A figura 5.16, confirma um bom modelo de aproximação das medianas dos resíduos ao modelo matemático. Obtendo resultados aproximados dos apresentados por Molino *et al.*, (2020).

A tabela 5.9, expõem os resultados dos valores das constantes cinéticas de degradação (k) de OTC em meios sem oxigenação, etapa 2.

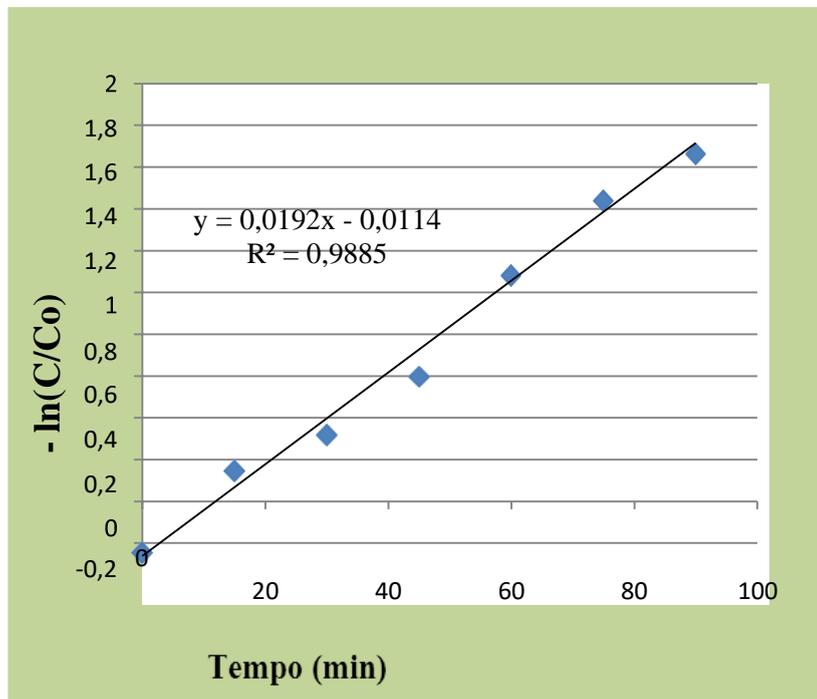
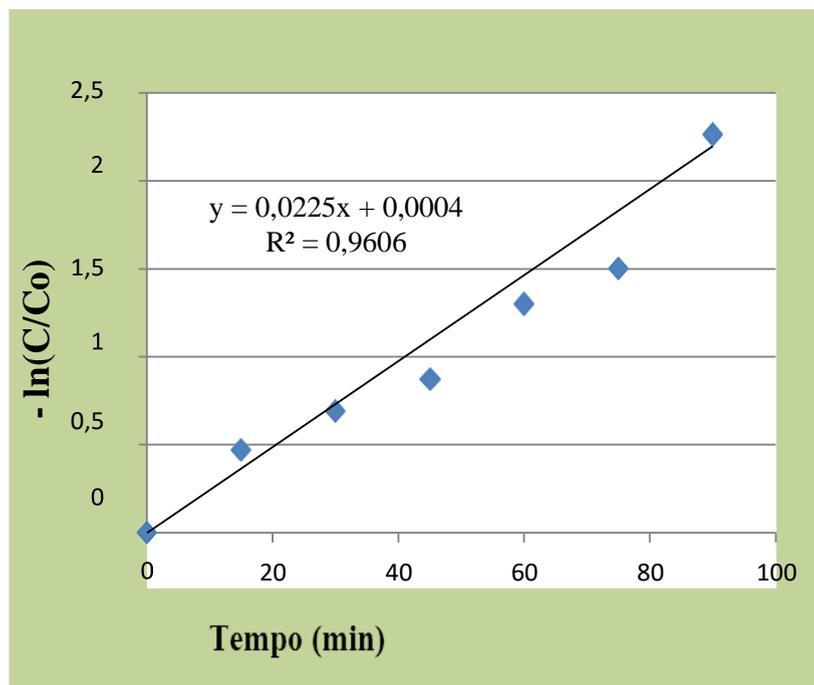
**Tabela 5.9** – Estudos da cinética do efluente final de oxitetraciclina, etapa 2

Experimentos	pH	TiO <sub>2</sub> (g L <sup>-1</sup> )	Co- mg/l	Const. Cinética(k)
1	5,00	0,1	10	0,02 min <sup>-1</sup>
2	9,00	0,5	10	0,02 min <sup>-1</sup>
3	5,00	0,1	10	0,01 min <sup>-1</sup>
4	9,00	0,5	10	0,05 min <sup>-1</sup>
5	5,00	0,1	20	0,04 min <sup>-1</sup>
6	9,00	0,5	20	0,02 min <sup>-1</sup>
7	5,00	0,1	20	0,03 min <sup>-1</sup>
8	9,00	0,5	20	0,05 min <sup>-1</sup>
9 (C)	7,00	0,3	15	0,01 min <sup>-1</sup>
10 (C)	7,00	0,3	15	0,06 min <sup>-1</sup>
11 (C)	7,00	0,3	15	0,02 min <sup>-1</sup>

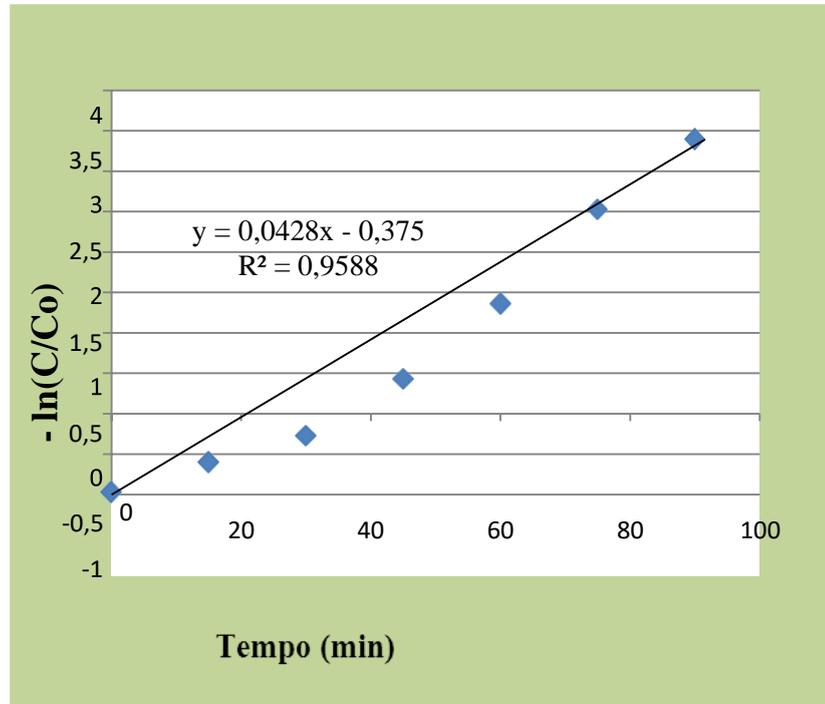
(C) = Ponto Central; Tempo de tratamento = 90 minutos; Efluente OTC (Co – inicial) mg l<sup>-1</sup>

**Fonte:** Aatoria própria, 2022.

A figura 5.17, 5.18, 5.19, apresenta os dados da cinética de reação do experimento 5, 10, 2, em pH 5, pH 7, pH 9 respectivamente

**Figura 5.17** - Cinética de reação da etapa 2, experimento 5, tabela 5.7**Figura 5. 18** - Cinética de reação da etapa 2, experimento 10, tabela 5.7

**Figura 5.19** - Cinética de reação da etapa 2, experimento 2, tabela 5.7

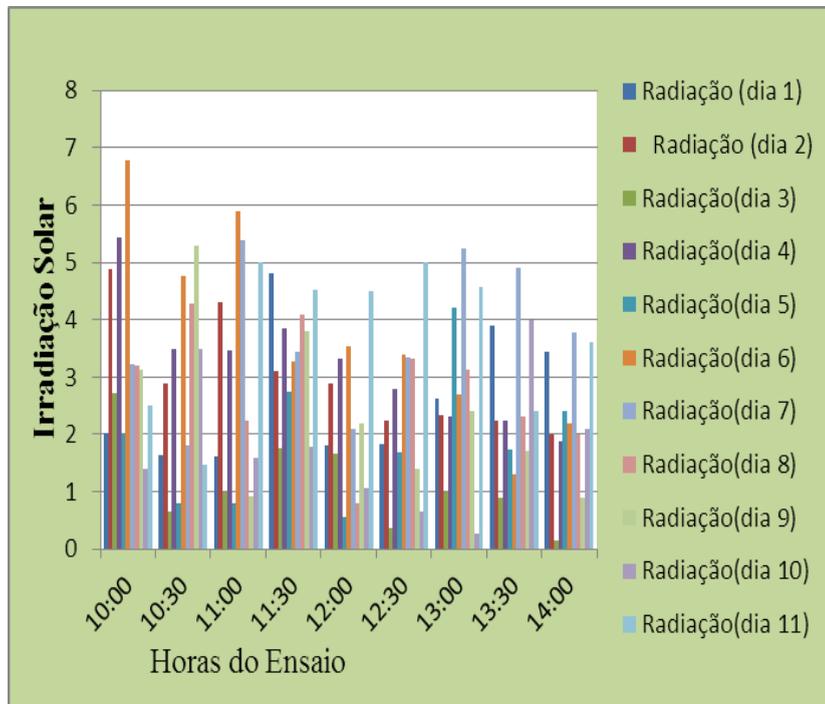


**Fonte:** Autoria própria, 2022.

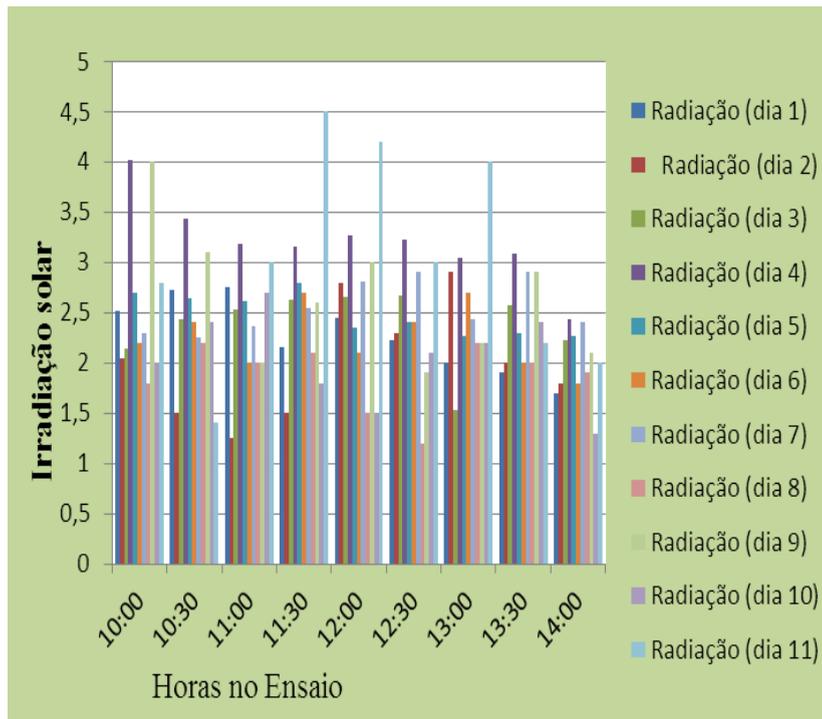
Nas figuras 5.17, 5.18 e 5.19 é possível observar um comportamento linear, com resíduos que se ajustam aos modelos matemáticos cinéticos, com  $R^2$  iguais a 0,98; 0,96 e 0,96 respectivamente e equações lineares  $y = 0,0192x - 0,0114$ ,  $y = 0,0225x + 0,0004$  e  $y = 0,0428x - 0,375$ . Esses resultados estão de acordo aos resultados encontrados por Bermúdez *et al.*, (2021).

Os valores de radiação solar registrados nas etapas 1 e 2, com unidade de intensidade de radiação medida em  $\mu\text{Sv/hr}$  também representada por  $\mu\text{ j/kg/ hr}$ , estão apresentados nas figuras 5.20 e 5.21.

**Figura 5.20** Radiação solar de ativação da etapa 1.



**Figura 5.21** Radiação solar de ativação da etapa 2.



**Fonte:** Autoria Própria.

Todos os resultados de intensidade de radiação medidos nos dias de experimentos das etapas 1 e 2 foram suficientes para ativar o processo fotocatalítico. A efetividade da reação assistida por irradiação solar depende de condições climáticas favoráveis. As características temporais também foram confirmadas em trabalhos de (Guerra *et al.*, 2019; Yazdanbakhsh *et al.*, 2019; Junior *et al.*, 2020; Nardes *et al.*, 2021; Porfirio *et al.*, 2020).

## 6 CONCLUSÕES

- O processo da fotocatalise heterogênea com aeração ( $\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV-natural}$ ) mostrou ser mais eficiente.
- Os parâmetros tempo de reação, intensidade de radiação, concentração do catalisador, pH do meio reacional na degradação da oxitetraciclina nos processos fotocatalíticos aplicados, apresentaram influências lineares, nos modelos matemáticos estatísticos.
- O estudo da cinética de reação verificou que todos os dados experimentais se ajustaram com o modelo cinético de ordem 1, confirmada pela tendência linear dos valores de  $R^2$  significativos.
- O sistema de aeração junto a agitação aplicada no processo fotocatalítico, estabiliza o pH para 7 (neutro), e os processos apresentam tendências comportamentais positivas, conseqüentemente maior remoção do contaminante oxitetraciclina, em condições climáticas favoráveis.
- Dessa forma é possível utilizar a fotocatalise heterogênea para tratamento de efluentes contendo o antibiótico oxitetraciclina.

## REFERÊNCIA

AUS DER BEEK T. *et al.* Pharmaceuticals in the environment-Global occurrences and perspectives: Pharmaceuticals in the global environment. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Estados Unidos, v. 35, n. 4, p. 823–835, Apr, 2016.

AGUERA A. P. *et al.* **Removal of Contaminants of Emerging Concern by Microalgae- Based Wastewater Treatments and Related Analytical Techniques. Em Current Developments in Biotechnology and Bioengineering.** Espanha: Elsevier, 6 de dezembro, 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128195949000206>. Acesso em: 23 Apr. 2022.

AL-MAMUM, Md.R. *et al.* Solar-TiO<sub>2</sub> Immobilized Photocatalytic Reactors Performance Assessment in the Degradation of Methyl Orange Dye in Aqueous Solution. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, Bangladesh, v. 16 p. 100514. Dec de 2021.

ALVARENGA, L. S. V.; NICOLETTI, M. A. Descarte doméstico de medicamentos e algumas considerações sobre o impacto ambiental decorrente. **Revista Saúde UNG**, São Paulo, v. 4, n. 3, 2010.

ALMEIDA, R. **Ponte H com bootstrap para acionamento de motores DC.** Embarcados. Disponível em: <<https://www.embarcados.com.br/ponte-h-bootstrap-acionamento-motores=dc/>> . Acesso em: 11 Sept. 2022.

AMETA, R.; AMETA, S.C. **Photocatalysis: Principles and Applications.** Ed. CRC Press, Flórida, EUA, 2017.

AMERI, A. *et al.* Degradation of Diclofenac Sodium Using UV/Biogenic Selenium Nanoparticles/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Optimization of Process Parameters. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Iran, v. 392, p. 112382, Apr, 2020.

AHMED, S.F. *et al.* Recent Developments in Physical, Biological, Chemical, and Hybrid Treatment Techniques for Removing Emerging Contaminants from Wastewater, **Journal of Hazardous Materials**, Bangladesh, p. 416: 125912, 14 Apr, 2021.

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

AKEL, S. *et al.* UV/Vis Light Induced Degradation of Oxytetracycline Hydrochloride Mediated by Co-TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. **Molecules, Germany**, v. 25, n. 2, p. 249, 7 jan, 2020.

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

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

BRASIL. **Resolução n.º 358, de 29 de abril de 2005**. Dispõe sobre o tratamento e a disposição final dos resíduos dos serviços de saúde e dá outras providências. (Conama). Brasília, D: Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, 4 de may. 2005.

BRASIL. **Lei n.º 11.445/10 de 5 de janeiro de 2007**. Estabelece as diretrizes nacionais para o saneamento básico e para política federal de saneamento básico.Art.2 .Disponível em:<[https://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2007-2010/2007/lei/11445.htm](https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2007/lei/11445.htm)>. Acesso em: 29 jul. 2022.

BRAHMI, C, *et al.* Performance Improvement of the Photocatalytic Process for the Degradation of Pharmaceutical Compounds Using New POM/Polymer Photocatalysts. **Journal of Environmental Chemical Engineering,France**, vol.9,nº5,p. 106015. Oct. 2021.

BERMÚDEZ, L. A. *et al.* Effectiveness of Advanced Oxidation Processes in Wastewater Treatment: State of the Art. , Espanha, vol. 13, nº 15, p. 2094., july. 2021.

BORGES, S. S. *et al.* Photocatalysis Heterogeneous In use Dioxide (TiO<sub>2</sub>) Different Support Materials to Immobilized Titanium. **Química Nova, Minas Gerais**, V. 39, No. 7,p. 836-844. July. 2016.

BUCHBERGER, W. W. Current approaches to trace analysis of pharmaceuticals and personal care products in the environment. **Journal Of Chromatography A, Austria**, v. 1218, p. 603-618. oct, 2011.

CABRERA-REINA, A. *et al.* TiO<sub>2</sub> photocatalysis under natural solar radiation for the degradation of the carbapenem antibiotics imipenem and meropenem in aqueous solutions at pilot plant scale. **Water Research, Chile**, v. 166, p. 115037, dec. 2019.

CARROCCI, J. S. *et al.* Application of Heterogenous Catalysis with TiO<sub>2</sub> PhotoIrradiated by Sunlight and Latter Activated Sludge System for the Reduction of Vinasse Organic Load. **Engineering, , Guaratinguetá, Brasil**, v. 04, n. 11, p. 746–760, oct.2012.

COLPINI, L.M.S. *et al.* Discoloration of methylene blue dye using Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/UV and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/solar systems Descoloração do corante azul de metileno utilizando sistemas Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/UV e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/solar, **Brazilian Journal of Development Braz. J. of Develop**, Curitiba, v. 6, n. 5, p.30859-30880, may. 2020.

CHAVES, A.P. **Radiação, efeitos, riscos e benefícios**, editora- Câmara brasileira do Livro – Cubatão- São Paulo 2018.

CHEN, O. J., J. *et al.* The photovoltaic properties of novel narrow band gaps Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> films prepared by spray pyrolysis method. **RSC Advances**. China, v. 5(37): p28885–28891, Mar. 2015.

CHEN, SHANSHAN *et al.* Preparation of MIL-100(Fe) and Multi-Walled Carbon Nanotubes Nanocomposite with High Adsorption Capacity towards Oxytetracycline from Solution, **Journal of Environmental Chemical Engineering**. China, v. 9(2): 104780, Nov. 2021.

CHOI, S, *et al.* Antibiotics in Coastal Aquaculture Waters: Occurrence and Elimination Efficiency in Oxidative Water Treatment Processes. **Journal of Hazardous Materials, Korea**, vol. 396, p. 122585, Sept. 2020

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

DE LIMA, C. A. P. *et al.* Advanced oxidative process by heterogeneous photocatalysis for chemical laboratories effluents treatment. **Desalination and Water Treatment**, Brasil, Campina Grande, v. 174, p. 248– 257, Jan. 2020.

DE SA. HRYSYK, *et al.* Photocatalytic Degradation of Simvastatin, Amoxicillin and Fluoxetine Using TiO<sub>2</sub> Immobilized in Cellulose Acetate. **Revista Virtual de Química**, vol. 9, nº 6, p. 2332–50, Oct. 2017.

DENG, F. *et al.* Engineering Paths of Sustainable and Green Photocatalytic Degradation Technology for Pharmaceuticals and Organic Contaminants of Emerging Concern. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, China, vol. 29, p. 100465. 2021.

DING, H. *et al.* Characterization of antibiotic resistance genes and bacterial community in selected municipal and industrial sewage treatment plants beside Poyang Lake. **Water Research**, China, v. 174, p. 115603, May. 2020.

DOS SANTOS, *et al.* Otimização e Validação de Método Multirresíduo para Determinação de Sulfonamidas em Camarão Cultivado por Cromatografia Líquida de Alta Eficácia Com Detecção por UV, **Quim. Nova**, Brasil, Vol. 34, No. 7, 1265-1270, Abr. 2011.

DHAKA, S. *et al.* Metal – organic frameworks (MOFs) for the removal of emerging contaminants from aquatic environments. **Coordination Chemistry Reviews**, India, v. 380, p. 330– 352, Oct. 2019.

ELGOHARY, E. A., *et al.* A Review of the Use of Semiconductors as Catalysts in the Photocatalytic Inactivation of Microorganisms. **Catalysts**, Egito, vol. 11, nº 12, p. 1498. Dezembro. 2021.

ELETROGATE, **Mini bomba de água motor 12V DC – RS – 385**. Disponível em: <<https://www.eletrogate.com/mini-bomba-de-agua-motor-dc-rs-385>> Acesso em 17/11/2022.

ENAIME *et al.* Biochar for Wastewater Treatment — Conversion Technologies and Applications”. **Applied Sciences**, Gemany, v. 10(10), p. 3492, May.2020.

FACCIN DA SILVA, H. *et al.* Preparação e Caracterização de Filmes Finos Automontados de PAH/PAA/TiO<sub>2</sub> Fotossensibilizados com Clorofilina Cúprica para a Fotodegradação de Paracetamol. **Scientia cum Indústria**, México, v. 6, n. 2, p. 31–38, 5 out. 2018.

FILIPEFLOP. **Driver motor ponte H L298n**. Disponível em: <<https://www.filipeflop.com/produto/driver-motor-ponte-h-l298n/>> Acesso em 13/11/2022.

FIGLIARO, M. *et al.* Processos Oxidativos Avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, Santa Maria, v.18, n.1, p. 79-91, abr. 2014.

GARCÍA-GARAY, J. *et al.* Wildmicroorganism and plankton decay in ballast water treatments by solar disinfection (SODIS) and advanced oxidation processes. **Marine Pollution Bulletin**, Colombia, v. 154, p. 111060, maio, 2020.

GHALY *et al.* Treatment of highly polluted paper mill wastewater by solar photocatalytic oxidation with synthesized nano TiO<sub>2</sub>. **Chemical Engineering Journal**. Egypt, V. 168, p. 446-454, Jan. 2011.

GUO, Z., B. *et al.* Band gap engineering in huge gap semiconductor SrZrO<sub>3</sub> for visible light photocatalysis. **Int. J. Hydrogen Energy**. China, v .39(5): p. 2042–2048, Dec. 2014.

GROSSMAN, T. H. Tetracycline Antibiotics and Resistance. **Cold Spring Harbor Perspectives in Medicine**, Massachusetts, v. 6, n. 4, p. a025387, abr. 2016.

GUERRA, M.M. *et al.* Modeling of a Solar Heterogeneous Photocatalytic Reactor with TiO<sub>2</sub> for Treatment of Wastewater Contaminated By Albendazole Universidad de Cartagena, Universidad de Puerto Rico, **Departamento de Ingeniería Química**, Puerto Rico, 2019.

HAN, L.-H. *et al.* **Developments and Advanced Applications of Concrete-Filled Steel Tubular (CFST) Structures: Members.** Química Nova, China, v. 100, p.211- 228, 2014. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.jcsr.2014.04.016>> Acesso em 10/9/2022.

**Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística- IBGE**, Dados Geográficos da região de Campina Grande–Paraíba,2021.Disponível em:<<https://ibge.gov.br/cidades-e-estados/pb/campina-grande.html>>. Acesso em: 07/09/2022.

JORGE, N. *et al.* **Application of Combined Coagulation–Flocculation– Decantation/Photo-Fenton/Adsorption Process for Winery Wastewater Treatment.** Em ECP 2022, MDPI, 22. Spain. Disponível em : <<https://www.mdpi.com/2673-4591/19/1/22>>, Acesso em: 7 May. 2022.

JOHN, D. *et al.* Integration of heterogeneous photocatalysis and persulfate based oxidation using TiO<sub>2</sub>-reduced graphene oxide for water decontamination and disinfection. **Heliyon**, India. v. 7, n. 7, p. e07451, jul. 2021.

JÚNIOR, J, M, L *et al.* Freguência e Probabilidade de Ocorrência de Transmitância Atmosférica Global para a Região de Maceió Alagoas/ Frequency and Probability of Occurrence of Clearness Index For the Region of Maceió Alagoas. **Journal of Development**, Brazilian vol. 7, nº 2, p. 14685–700. Jan. 2021.

KALASH, K.R; MUSTUFA, H.F. Advanced Oxidation of Antibiotics Polluted Water Using Titanium Dioxide in Solar Photocatalysis Reactor - Petroleum and Environmental Engineering, University of Baghdad, **Chemical**, Iraq, v. 2, p. 26, Fer, 2022.

KARUNGAMY; PETRO N. Methods Used for Removal of Pharmaceuticals from Wastewater: **A Review.** Tanzania, v. 6 nº4, p. 12-428, Dec. 2020.

KIM, J, *et al.* Occurrence and Removal of Veterinary Antibiotics in Livestock wastewater Treatment Plants, South Korea. **Processes**, Korea, vol. 8, nº 6, , p. 720. July. 2020.

KUMAWAT, P., M. JOHI, R. AMETA, S. C. Ameta. Photocatalytic degradation of basic fuchsim over quaternary oxide iron zinc cuprate (FeZn<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.5</sub>).**Advances in Applied Science Research.** India, v. 6(7): p.209–215, 2015.

LIU, H. *et al.* Photocatalytic Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Recent Advances and Perspective. **Chemistry – An Asian Journal**, China, vol. 15, nº 20, p. 3239–53. Oct. 2020.

MAFFESSIONI, D. *et al.* Heterogeneous photocatalysis of moxifloxacin at a pilot solar compound parabolic collector: Elimination of the genotoxicity. **Journal of Environmental Management**, Brasil, v. 297, p. 113296, July. 2021.

Manual orientativo para sistemas de medição de vazão de água em condutos forçados / **Agência Nacional de Águas. – Brasília: ANA, 2019.** Disponível em: <[http://www.aeapcuritiba.com.br/admin/arquivos/Livro\\_0396384\\_manual\\_orientativo\\_ANA.pdf](http://www.aeapcuritiba.com.br/admin/arquivos/Livro_0396384_manual_orientativo_ANA.pdf)> Acesso em: 12 jul. 2022.

MARTINS, RITA BELTRÃO *et al.* Food By-Product Valorization by Using Plant-Based Coagulants Combined with AOPs for Agro-Industrial Wastewater Treatment, **International Journal of Environmental Research and Public Health**. Portugal, v. 19(7):p. 4134, Mar. 2022.

MARYJOSEPH *et al.* Microalgae Based Wastewater Treatment for the Removal of Emerging Contaminants: A Review of Challenges and Opportunities. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**. v.2: p.100046, Set. 2020.

MASELLI, B. DE S. *et al.* Ecotoxicity of raw and treated effluents generated by a veterinary pharmaceutical company: a comparison of the sensitivities of different standardized tests. **Ecotoxicology**, New York, v. 24, n. 4, p. 795–804, Feb, 2015.

MARTINAZZO, CLAUDOMIR ANTONIO, *et al.* **Arduino: Uma Tecnologia no Ensino de Física**, Curso de Ciências da Computação, Disponível em: <<https://docplayer.com.br/8888884-Arduino-uma-tecnologia-no-ensino-de-fisica.html>> . Acesso em :13/ 05/2022.

METZGER, J.P. *et al.* **Porque o Brasil precisa de suas Reservas Legais**. Perspectives in Ecology and Conservation, Brasil, v. 17, n. 3, p. 104–116, jul. 2019.

MISEKI, Y. O. *et al.* Photocatalytic water oxidation over PbCrO<sub>4</sub> with 2.3 eV band gap in IO<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> redox mediator under visible light. **RSC Adv**. Japan, v.5(2): p.1452–1455, Nov. 2015.

MONK, S. **Programação com Arduino: começando com sketches**. Bookman. 2. Ed. p. 200. 2017. ISBN 9788582604472. Disponível em : <programacao-com-arduino-p989899> Acesso em : 12/ 06/21.

MURGOLO, S. *et al.* Novel TiO<sub>2</sub>-Based Catalysts Employed in Photocatalysis and Photoelectrocatalysis for Effective Degradation of Pharmaceuticals (PhACs) in Water: A Short Review. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, Italy, v. 30, p. 100473, May. 2021.

NARDES, *et al.* Energia Solar e sua Viabilização. **Revista Ibero - Americanade Humanidades, Ciências e Educação**, Brasil, vol. 7, nº 10, p. 2535–42. Nov. 2021.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* E-book. **Processos Oxidativos Avançados. Fundamentose aplicações em matrizesambientais.** Fortaleza. Disponível em: <file:///C:/Users/Win/Downloads/2017\_liv\_rfnascimento.pdf> , Acesso em: 2017.

NIPPES, R. P. *et al.* A Critical Review on Environmental Presence of Pharmaceutical Drugs Tested for the Covid-19 Treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, Brasil, vol. 152, p. 568–82. agosto de 2021.

NOURI GHARAJALAR, S; SHAHBAZI, P. Distribution of oxytetracycline resistance genes in E. coli isolated from pigeon faecal samples. **Journal of Exotic Pet Medicine**, Iran, v. 33, p. 14–17, abr. 2020.

NORMAN NETWORK OF REFERENCE LABORATORIES, **research centres and related organisations formonitoring of emerging environmental substances.** Disponível em : <www.norman- network.net> Acesso em : , 14/012022.

OUYANG, K, *et al.* Synthesis of Novel Ternary Ag/BiVO<sub>4</sub>/GO Photocatalyst for Degradation of Oxytetracycline Hydrochloride under Visible Light. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, vol. 625, p. 126978. Sept. 202.

OLIVEIRA, E. **Como usar com Arduino – módulo relé 5V 1 canal.** 2018. Disponível em: <https://blogmasterwalkershop.com.br/arduino/como-usar-com-arduino-modulo-rele-5v-1-canal> Acesso em: 17/11/2022.

PANDOLI, O. *et al.* Prototyping of photocatalytic micro reactor and testing of photo degradation of organic dye, **Quim. Nova**, Brasil, Vol. 38, No. 6, p.859-863, June. 2015.

PASCOAL, S. A. *et al.* Treatment by TiO<sub>2</sub>/UV of wastewater generated in polymeric membranes production, **Sanitary and Environmental Engineering Department, State University of Paraíba**, Campina Grande, v.207 , p. 30–42, Dec. 2020.

PEREIRA.E.B; MARTINS.F.R; GONÇALVES.A.R; COSTAS.R.S; LIMA.F.J.L.RUTHER.R;TIEPOLO.G.M; PEREIRA.S.V; SOUZA.J.G. **Atlas Brasileiro de Energia Solar**, ed-São Jose dos Campos: INPE ,2017.Disponível em: <http://labren.ccst.inpe.br/atlas\_2017.html. Acesso em 10/05/2022.

PEÑA-ÁLVAREZ, A.;CASTILLO-ALANÍS, A. Identificación y cuantificación de contaminantes emergentes en aguas residuales por microextracción en fase sólida- cromatografía de gases-

espectrometría de massas (MEFS-CG-EM). **TIP**, México, v. 18, n. 1, p. 29–42, June. 2015.

PICKENS, L. B.;TANG,Y. Oxytetracycline Biosynthesis. **Journal of biological chemistry**, California, v. 285, n. 36, p. 27509–27515, set. 2010.

PORFIRIO, A. C. S. *et al.* **Obtenção de Regimes de Irradiação Solar Global Sobre o Nordeste do Brasil a Partir de Dados do Modelo Satelital gl.** Brasil, v 1.2. Disponível em : < <https://anaiscbens.emnuvens.com.br/cbens/article/view/750/750>> Acesso em: June. 2020.

PRIHOD'KO, R.V.;SOBOLEVA, N.M. Photocatalysis: Oxidative Processes in Water Treatment. **Journal of Chemistry**, Ukrainev, p. 1–8, May. 2013.

QUEIRÓS, V. *et al.* The Antineoplastic Drugs Cyclophosphamide and Cisplatin in the Aquatic Environment – Review. **Journal of Hazardous Materials**. Portugal, vol. 412 p. 125028. Jan. 2021.

RAFIEENIA; RAZIEH. Integration of Microbial Electrochemical Systems and Photocatalysis for Sustainable Treatment of Organic Recalcitrant Wastewaters: Main Mechanisms, Recent Advances, and Present Prospects. **Science of The Total Environment**, Egypt, v.824, p. 153923. June. 2022.

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

RAMIREZ.F.G. *et al.* **Radiation collector systems comparison in Contaminants of Emerging Concern degradation by solar heterogeneous photocatalysis**, Antioquia, June,2021. Disponível em: < <https://www.researchsquare.com/article/rs-585905/v1>> Acesso em : 12/05/2022.

RENGEL, V. C., S. V. Khedkar, and N. K. J. Photocatalytic oxidation and reactors– A review. **Int. J. Adv. Eng. Technol.** Brasil, Vol. 36, No. 04, p. 1561 - 1570,Dec. 2019.

RESHAK, A. H., K. *et al.* Structural, electronic and optical properties in earth- abundant photovoltaic absorber of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> from DFT calculations. **Int. J. Electrochem.** India, Sci. v.9: p. 955–974, Dec. 2014.

RIVERA-UTRILLA, J. *et al.* Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. **A review. Chemosphere.** Spain, v. 93, n. 7, p. 1268–1287, out. 2013.

ROBOBUILDERS. **Módulo ponte H dupla (2 canais) L298n pic**. 2021. Disponível em: <<https://www.robobuilders.com.br/modulo-ponte-h-2-canais-l298n-pic>> Acesso em: 15/11/2022.

RODRIGUES, L. P. *et al.* Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO<sub>2</sub> concentrations. **Journal of Hazardous Materials**. Spain, v. 211–212, p. 131-137, 2019.

RUSSO, D. Kinetic Modeling of Advanced Oxidation Processes Using Microreactors: Challenges and Opportunities for Scale-Up. **Applied Sciences**. Italy, vol. 11, n° 3, p. 1042, Jan. 2021.

SALEH IMAN *et al.* Removal of Pesticides from Water and Wastewater: Chemical, Physical and Biological Treatment Approaches. **Environmental Technology & Innovation**. Qatar. v.19: p.101026, June. 2020.

SARAVANAN, A. *et al.* Effective Water/Wastewater Treatment Methodologies for Toxic Pollutants Removal: **Processes and Applications towards Sustainable Development**. **Chemosphere**. India, v. 280: p.130595, April. 2021.

SAXENA, PRIYAM. *et al.* Profiling of Emerging Contaminants and Antibiotic Resistance in Sewage Treatment Plants: An Indian Perspective, **Journal of Hazardous Materials**, India, v.408: p.124877, Dec. 2021.

SILVEIRA *et al.* Monitoramento de Lagoa Anaeróbia e Potencial de Produção de Biogás no Tratamento de Efluente Avícola, **Revista em agronegócio e meio ambiente**, Brasil , v.13 (3), p.1145-1161, 2020.

SILVEIRA, A. L. M. **Arduino, internet das coisas e computação vestível**. 2018. Disponível em: <<https://www.um.pro.br/arduino/index.php?c=ArduinoUno>>. Acesso em 10/11/2022.

SINGH. V. M. *et al.* Chemically Modified Biochar Derived from Effluent Treatment Plant Sludge of a Distillery for the Removal of an Emerging Pollutant, Tetracycline, from Aqueous Solution, **Biomass Conversion and Biorefinery**. India, v.11(6): p.2735–46, Mar. 2021.

SIVARANJANEE, R. *et al.* A Review on Remedial Measures for Effective Separation of Emerging Contaminants from Wastewater. **Environmental Technology & Innovation**, India, v.23: p.101741, June. 2021.

SOTELO, K. G. *et al.* Efecto de la fotólisis y pH en la degradación de la oxitetraciclina en sedimento y agua marina. **TIP Revista Especializada en Ciências Químico-Biológicas**, México, v. 24, p.23, Dec. 2021.

SULAIMAN, F. *et al.* Ability of Response Surface Methodology to Optimize Photocatalytic Degradation of Amoxicillin from Aqueous Solutions Using Immobilized TiO<sub>2</sub>/Sand. **Journal of Ecological Engineering**. Iraq, vol. 23, n° 5, p. 293–304, May. 2022.

SLAVIKI, I. *et al.* Effect of solar radiation on natural organic matter composition in surface waters and resulting impact on drinking water, **Environmental Technology**, Germany, v. 44, n° 11, p. 1549–1565, Nov. 2021.

SPASIANO, D. *et al.* Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. **A comprehensive approach. Applied Catalysis B: Environmental**, Italy, p. 90-123, Oct. 2015.

SUTISNA, *et al.* Novel Solar Photocatalytic Reactor for Wastewater Treatment. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, Indonesia. v. 214, p. 012010. June. 2017.

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

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

SMARTKITS. **Motor de passo Nema 23 JK57HS56 – 2804**. 2022. Disponível em: <<https://www.smartkits.com.br/motor-de-passo-nema-23-jk57hs56-2804-12-6kgf>> Acesso em: 13/11/2022.

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

TETTEH, E. K. *et al.* Photocatalytic Degradation of Oily Waste and Phenol from a Local South Africa Oil Refinery Wastewater Using Response Methodology. **Scientific Reports**, Africa, vol. 10, n° 1, p. 8850, June. 2020.

TERRA, S.D.V. *et al.* Fotodegradação de dipirona por catálise heterogênea empregando TiO<sub>2</sub>/UV. **Research, Society and Development**, Brasil, v. 9, n.1, Oct. 2019.

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

VAZ, S. Sorption behavior of the oxytetracycline antibiotic to two Brazilian soils. **Chemical and Biological Technologies in Agriculture**, Brasil, v. 3, n. 1, p. 6, dez. 2016.

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

WANG, J.; WANG, S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. **Chemical Engineering Journal**, China, v. 334, p. 1502–1517, fev. 2018.

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

YAZDANBAKHSI, A. *et al.* Solar photodegradation of carbamazepine from aqueous solutions using a compound parabolic concentrator equipped. **Research Article**, Iran, p. 477–484, Jan. 2019.

XAVIER, *et al.* Secagem e avaliação do bagaço de cana de açúcar como adsorvente de corantes têxteis presentes em soluções aquosas. **Matéria (Rio de Janeiro)**, Brasil, vol. 26, n° 1, p. e12937. June. 2021.

XIAO, M, *et al.* Evaluation and Estimation of Daily Global Solar Radiation from the Estimated Direct and Diffuse Solar Radiation. **Theoretical and Applied Climatology**. China, vol. 140, n° 3–4, p. 983–92. Feb.2020.

ZAMMIT, I. *et al.* Immobilized Cerium-Doped Zinc Oxide as a Photocatalyst for the Degradation of Antibiotics and the Inactivation of Antibiotic-Resistant Bacteria. **Catalysts**, Italy, v. 9, n. 3, p. 222, 1 mar. 2019.

ZARE, E. N. *et al.* An Overview on Non-Spherical Semiconductors for Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants. **Chemosphere**, Iran, vol.280, p.130907. Oct. 2021.

ZIA, J. *et al.* Microwave-Assisted Degradation of Paracetamol Drug Using Polythiophene-Sensitized Ag–Ag<sub>2</sub>O Heterogeneous Photocatalyst Derived from Plant Extract. **ACS Omega**, Thailand, vol.5,n°27p.16386–94, June. 2020.

ZHANG, C. *et al.* The transportation, transformation and (bio) accumulation of pharmaceuticals in the terrestrial ecosystem. **Science of The Total Environment**, China, v. 781, p. 146684, ago. 2021.

ZHANG, L. *et al.* A review of issues, characteristics, and management for wastewater due to hydraulic fracturing in the U.S. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, USA, v. 202, p. 108536, Jul. 2021.

## ANEXO 1

a) Arduino UNO: É uma das placas (microcontrolador) de maior aplicabilidade nos dias de hoje, tendo como característica principal automatização de funções, (Monk, 2017). Na Tabela 1 pode ser observado os aspectos técnicos da placa Arduino UNO representada na figura 1.

**Tabela 1** - Especificações técnicas do Arduino UNO (ATmega328)

	Características
Microcontrolador	ATmega328
Tensão de operação	5 V
Tensão de alimentação (recomendada)	7 – 12 V
Tensão de alimentação (limite)	6 – 20 V
Entradas e saídas digitais	14 (6 PWM)
Entradas analógicas	6
Corrente contínua por pino de I/O	40 mA
Corrente contínua para o pino 3,3 V	50 mA
Memória Flash	32 Kb
Memória SRAM	2 Kb
EEPROM	1 Kb
Velocidade do Clock	16 MHz
Dimensões	68,58 mm x 53,34 mm
Peso	50 g

**Fonte:** (Martinazzo;Betrão,2014).



**Figura 2** - Visão geral da Ponte H dupla L298n



**Fonte:** (Robobuilders, 2021).

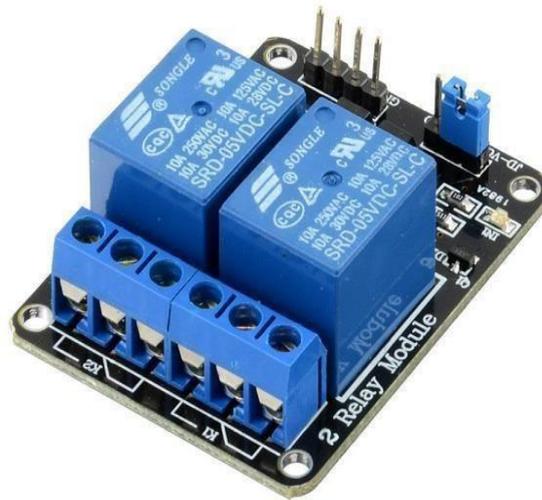
c) Módulo Relé 5 V de 2 canais: Componente eletromecânico controlar circuitos externos de elevadas correntes através da placa Arduino (Oliveira,2020). Na tabela 3 exibe as especificações do módulo relé de 2 canais, figura3.

**Tabela 3** - Especificações técnicas do Módulo Relé 5 V 2 canais

	Características
Tensão de operação	5 V DC
Controle de cargas	Até 220 V AC
Corrente nominal	71,4 mA
Pinagem	Normal aberto, Normal fechado e comum
Tensão de saída	28 V DC a 10 A ou 250 V AC a 10 A
Tempo de resposta	5 a 10 ms
Canais	2

**Fonte:** (Oliveira, 2020).

**Figura 3** - Visão geral do Módulo Relé 5 V de 2 canais



**Fonte:** (Silveira,2018).

d) Bomba de recirculação: Uma minibomba de água modelo RS385 de 12 V que possui aplicação voltada para projetos que envolve bombeamento de fluidos (Gasosos/ Aquosos) (Eletrogate, 2021). Na tabela 4 estar às especificações da minibomba, figura 4.

**Tabela 4** - Principais especificações técnicas da minibomba RS385

	Características
Vazão por hora	90 – 120 L
Tensão de funcionamento	DC 12 V
Voltagem adequada	DC 9 a 15 V
Corrente sem carga	0,6 A
Corrente em máxima eficiência	2 A
Corrente de trabalho	0,5 – 0,7 A
Diâmetro de saída	Interno 6 mm e externo 9 mm
Trânsito	1,5 – 2 L, sucção máxima de 2 metros
Lift	Vertical até 3 metros
Vida útil	Até 2500 horas
Temperatura da água	Até 80 °C

**Fonte:** (Eletrogate, 2021).

**Figura 44** - Visão geral da mini bomba RS385



**Fonte:** (Eletrogate,2021).

- e) Motor DC 3-6V com caixa de redução e eixo duplo: O motor ideal para ser utilizado em projetos com microcontroladores. O conjunto possui um eixo de saída de 9 mm. (Filipeflop, 2021). Na tabela 5 Motor DC 3-6V com caixa de redução e eixo duplo, figura 5.

**Tabela 5** - Motor DC 3-6V com caixa de redução e eixo duplo

	Características
Faixa de alimentação de energia	4,5 a 5,5 V
Corrente em aberto	190mA
Corrente com máxima carga	250 mA
Corrente de Stall	1.2A @ 6V(0.6A@3V)
Relação da caixa de redução	48:1
Velocidade	140rpm @4,5V sem carga
Torque	800 gf,cm

**Fonte:** (Filipeflop, 2022).

**Figura 5** - Motor DC 3-6V com caixa de redução e eixo duplo



**Fonte:** (Filipeflop, 2021).

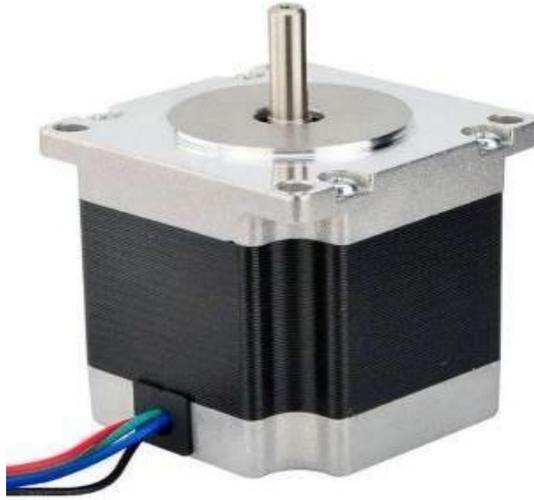
- f) Motor de passo Nema 23 JK57HS56 – 2804 12,6 kgf: O motor é ideal para ser utilizado em projetos com micro controladores. Tem objetivo de posicionar o objeto em posição programada com precisão é necessário utilizar o driver ativar a função de passos (Smartkits, 2022). Na tabela 6 motor de passo Nema 23 JK57HS56 – 2804 12,6 kgf, figura 6.

**Tabela 6** - Especificações técnicas motor de passo Nema 23 JK57HS56 – 2804

	Características
Ângulo do passo	1,8° 5%
Corrente	2,8A
Diâmetro do eixo	20,6 mm
Dimensões	57 x 57 x 56 mm
Esforço axial	15 N max
Esforço radial	75 N max
Potência	6,6W
Torque	1,26 Nm
Tensão por fase	3VDC
Temperatura ambiente	-20 à 50 C
Temperatura max	80 C

**Fonte:** (Smartkits, 2022).

**Figura 6** – Motor de passo Nema 23 JK57HS56 – 2804 12,6 kgf



**Fonte:** (Smartkits, 2022).