

## Fotocatálise heterogênea empregando TiO<sub>2</sub>/UV na degradação do microcontaminante amoxicilina

### Heterogeneous photocatalysis using TiO<sub>2</sub> / UV in the degradation of the microcontaminant amoxicillin

**Cesar Augusto Kappes**

[cesarkappes00@gmail.com](mailto:cesarkappes00@gmail.com)

Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR  
Medianeira, Paraná, Brasil.

**Kevin Augusto Ferreira**

[kevin.af.sh@gmail.com](mailto:kevin.af.sh@gmail.com)

Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR  
Medianeira, Paraná, Brasil.

**Ismael Laurindo Costa Junior**

[cesarkappes00@gmail.com](mailto:cesarkappes00@gmail.com)

Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR  
Medianeira, Paraná, Brasil.

#### RESUMO

Antibióticos residuais podem causar o fenômeno da resistência antimicrobiana, caracterizada pela capacidade das bactérias presentes no meio de serem tolerantes aos efeitos dos antibióticos. Com isso, a aplicação de métodos de degradação baseados em processos oxidativos avançados são atrativos. O objetivo dessa pesquisa foi avaliar a degradação da amoxicilina (AMX) nos processos Foto-TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e fotólise direta, por meio de delineamentos experimentais e do estudo cinético. As variáveis pH, concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e massa de TiO<sub>2</sub> foram previamente otimizadas empregando DCCR 2<sup>3</sup>, sendo as determinações analíticas realizadas em espectrofotômetro. A fim de obter as taxas de reação e o tempo de meia-vida, os dados experimentais foram ajustados a modelos cinéticos nas condições estudadas. A otimização indicou a concentração 62 mg L<sup>-1</sup> de peróxido de hidrogênio, 50 mg de TiO<sub>2</sub> e pH igual a 8, sendo estes utilizados em todas as etapas posteriores. Como resultado, observou-se uma maior degradação da AMX empregando o processo Foto-TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que foi capaz de degradar cerca de 64% da AMX, seguido dos processos TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e fotólise direta, com percentuais de 27% e 14%, respectivamente no tempo de 200 min. A cinética de degradação foi aplicada ao processo Foto-TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, nas condições estudadas, apresentando melhor ajuste ao modelo de primeira ordem com uma constante k igual a 0,006 min<sup>-1</sup> e um tempo de meia vida de 115 min. Tais resultados sugerem que a aplicação do processo Foto-TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para a degradação da Amoxicilina em soluções aquosas contaminadas é um método promissor, entretanto, estudos recentes indicam que é possível obter uma degradação de mais de 99%, indicando que as faixas aplicadas para as variáveis pH, massa de TiO<sub>2</sub> e concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> necessitam de mais investigação.

**PALAVRAS-CHAVE:** Fotocatálise Heterogênea, Poluentes Emergentes, Tratamento.

**Recebido:** 30 ago. 2018.

**Aprovado:** 04 out. 2018.

#### Direito autorial:

Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



#### ABSTRACT

Residual antibiotics can cause the phenomenon of antimicrobial resistance, characterized by the ability of the bacteria present in the environment to be tolerant to the effects of antibiotics. With this, the application of degradation methods based on advanced oxidative processes is attractive. The objective of this research was to evaluate the degradation of amoxicillin in the processes Photo-TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and direct photolysis, through experimental and kinetic studies. The pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration and TiO<sub>2</sub> mass were previously optimized using DCCR 2<sup>3</sup>, and the analytical determinations were performed in a spectrophotometer. To obtain the reaction rates and the half-life time, the experimental data were fitted to kinetic models under the conditions studied. The optimization indicated the concentration 62 mg L<sup>-1</sup> of hydrogen peroxide, 50 mg of TiO<sub>2</sub> and pH equal to 8, being used in all subsequent stages. As a result, it was observed a higher degradation of Amoxicillin using the Photo-TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process, which was able to degrade about 64% of AMX, followed by TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and direct photolysis, which were able to degrade 27% and 14%, respectively. The degradation kinetics were applied to the



Photo-TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process, under the conditions studied, showing a better fit to the first-order model with a constant  $k$  equal to 0.006 min<sup>-1</sup> and a half-life of 115 min. These results suggest that the application of the Photo-TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process to the degradation of Amoxicillin in contaminated aqueous solutions is a promising method, however, recent studies indicate that degradation of more than 99% can be obtained, indicating that the bands applied for the pH, mass of TiO<sub>2</sub> and concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> require further investigation.

**KEYWORDS:** Heterogeneous Photocatalysis, Emerging Pollutants, Treatment.

## INTRODUÇÃO

O monitoramento de fármacos residuais no meio ambiente tem gerando um grande interesse, tendo em vista que muitos desses compostos são encontrados em efluentes de Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) e águas naturais (STUMPF, 1999). Após o consumo, parte dos fármacos é excretada no esgoto doméstico, e estudos mostram que parte dessas substâncias é persistente ou pseudo-persistente no meio ambiente e que as ETEs não são totalmente eficientes na sua remoção (BILA; DEZOTTI, 2003). A amoxicilina (AMX) é um antibiótico  $\beta$ -lactâmico utilizado no tratamento de infecções bacterianas (FERNANDES, 2007). Em sua estrutura apresenta grupos amina e carboxila, sendo estes dois sítios de ionização passíveis de sofrer protonação ou desprotonação (RUDOLPH et al., 2001).

No que diz respeito ao tratamento de efluentes, os POAs – processos oxidativos avançados – mostram-se eficientes e promissores a longo prazo (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Nestes processos ocorrem reações químicas com o intuito de remover elétrons de compostos tóxicos – aumentando seu estado de oxidação – gerando radicais altamente oxidantes, como o radical hidroxila ( $\bullet$ OH) (SANTOS, 2014). A fotocatalise heterogênea tem como princípio básico a excitação de um semicondutor – normalmente o óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) – produzindo sítios oxidativos e redutivos em sua superfície. No processo, o semicondutor absorve um fóton, promovendo um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando uma lacuna na BV. A lacuna cria os sítios capazes de catalisar reações químicas – os potenciais adquiridos são capazes de gerar radicais  $\bullet$ OH a partir de moléculas de água, que posteriormente oxidam o contaminante alvo (SILVA, 2007). Nesse sentido o objetivo dessa pesquisa foi avaliar a degradação da amoxicilina nos processos Foto- $\text{TiO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}_2$  e fotólise direta aplicando delineamentos experimentais e estudo cinético.

## METODOLOGIA

A amoxicilina foi adquirida na forma de padrão analítico para cromatografia com pureza de 99,98%. Foi preparada uma solução estoque na concentração de  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ . A concentração de trabalho adotada foi de  $25 \text{ mg.L}^{-1}$ . Para ajuste do pH das soluções, foram utilizadas soluções de ácido clorídrico (HCl, Vetec) e hidróxido de sódio (NaOH, Biotec)  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ , medidas em pHmêtro Hanna modelo pH 21. Nas reações de degradação foram utilizados óxido de titânio P.A. ( $\text{TiO}_2$ , Dinâmica) e peróxido de hidrogênio P.A. ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , Alpathec). O comprimento de onda máxima de absorção da amoxicilina, foi determinado através do Espectrofotômetro de absorção molecular UV-VIS de varredura com feixe duplo, marca PerkinElmer, modelo Lambda 45, realizando uma varredura ao longo da faixa espectral do visível (400 a 700 nm). A quantificação ocorreu por meio de curva de calibração gerada através da leitura da absorbância de soluções com concentrações conhecidas ( $1,0$  a  $30,0 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Para os experimentos como fonte de radiação artificial foi utilizado um reator em escala laboratorial, em sistema batelada. O reator foi posicionado no interior de uma caixa de madeira revestida por papel alumínio para aumentar a incidência da radiação UV na solução. A caixa foi equipada com uma fonte de

radiação UV fixada na parte superior, composta por uma lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio sem o bulbo (250 W), conforme com a Figura 01.

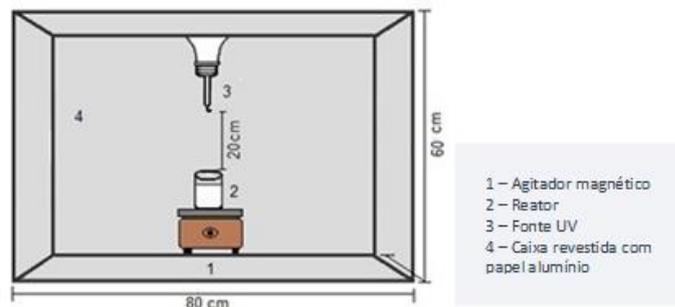


Figura 01. Sistema utilizado para fotólise artificial

O planejamento fatorial  $2^3$  com 3 repetições no ponto central foi utilizado como planejamento inicial. Para otimização o mesmo foi expandido para um DCCR  $2^3$ , totalizando 17 ensaios (Tabela 01) A variável resposta (dependente) a ser utilizada na análise estatística foi a porcentagem de remoção de AMX e seu ajuste ao modelo quadrático mediante a ANOVA de regressão ao nível de 95% de confiança.

Tabela 01. Valores codificados e reais do DCCR para o processo Foto-TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Fatores experimentais	AMX				
	Variáveis Codificadas				
	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
pH	2	4	7	10	12
Massa de TiO <sub>2</sub> (mg)	4	20	50	80	100
Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	8	25	50	75	92

$$\alpha = (2^N)^{1/4} = 1,68; N = \text{número de variáveis independentes.}$$

Após a otimização, foram testadas a degradação por fotólise, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> e foto-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. Os dados experimentais obtidos nos ensaios de degradação foram ajustados aos modelos de ordem zero, primeira ordem e segunda ordem, buscando avaliar seu decaimento ao longo do tempo de experimento, bem como para a determinação do tempo de meia-vida.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 02 apresenta os ensaios de degradação da AMX para a otimização das variáveis estudadas.

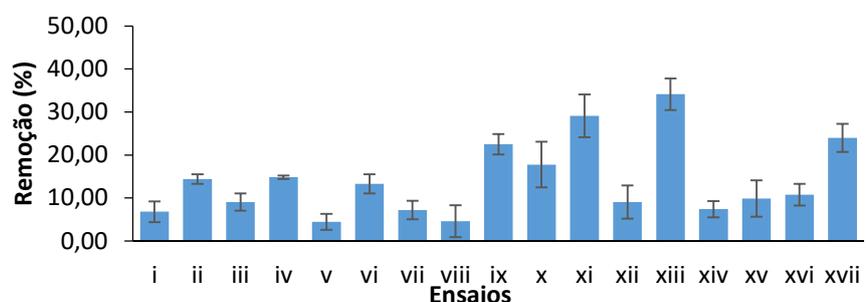


Figura 02. Percentual de remoção do AMX nos ensaios realizado para otimização empregando DCCR  $2^3$

Observou-se que a eficiência do processo de degradação nos ensaios i a viii foi influenciada pelo pH, o que implica em uma maior capacidade de degradação do processo fotocatalítico  $H_2O_2$ - $TiO_2$  em pH mais elevado. Contudo, o ensaio viii – o qual possuía dentre seus antecessores as maiores concentrações de peróxido e maior massa do catalizador – apresentou baixa degradação.

Com os resultados experimentais obtidos na degradação da AMX a partir do DCCR, obtiveram-se os valores dos efeitos estimados de cada parâmetro (Fatores) sobre a variável resposta e o modelo matemático de regressão quadrática (Tabela 02).

Tabela 02. Modelo matemático e coeficientes de determinação ( $R^2$ ) do modelo ajustados para remoção de AMX pelo DCCR 2<sup>3</sup>

Resposta	Modelo	$R^2$ (%)
Remoção AMX (%)	$-47,4(\pm 9,6) + 0,5(\pm 0,2)[H_2O_2] - 0,003(\pm 0,001)[H_2O_2]^2 + 10,0(\pm 1,4)TiO_2 - 0,8(\pm 0,1)TiO_2^2 + 7,7(\pm 1,6)pH - 0,37(\pm 0,1)pH^2$	86,6

De acordo com a figura 03, entre as variáveis estudadas, verificou-se que o pH foi a que apresentou maior influência no processo de degradação da AMX pela fotocatalise- $TiO_2$ - $H_2O_2$ . Os valores ótimos, considerando as condições experimentais testadas e indicados pela superfície de resposta foram 62 mg.L<sup>-1</sup> de peróxido de hidrogênio, 50 mg de  $TiO_2$  e pH igual a 8.

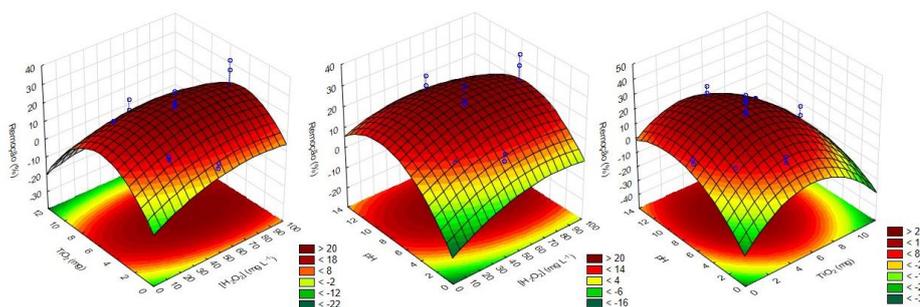


Figura 03. Superfície de resposta para eficiência de remoção (%) por fotocatalise empregando  $TiO_2$

A remoção da AMX nos processos testados, ao longo de 200 min indicou que o processo foto- $H_2O_2$ - $TiO_2$ , obteve a degradação de aproximadamente 64% do fármaco. O processo  $H_2O_2$ - $TiO_2$  apresentou valores de aproximadamente 27%. Já para o processo de fotólise, a degradação foi de cerca de 14% no intervalo de tempo considerado. Em estudo utilizando o processo foto- $H_2O_2$ - $TiO_2$ , Elmolla e Chaudhuri (2010), obtiveram uma degradação total para a AMX no período de 30 minutos, sendo este resultado superior ao observado nesta pesquisa. Isto pode ser atribuído a menor massa de  $TiO_2$  utilizada pelos autores, que foi de 1 g.L<sup>-1</sup>, evidenciando que valores superiores podem interferir na irradiação da solução. A quantidade de peróxido de hidrogênio também é outro fator que pode ter tido influência em tais resultados, pois os autores utilizaram uma maior concentração (100 mg L<sup>-1</sup>).

A fim de obter um melhor entendimento do processo de fotodegradação do antibiótico de interesse em meio aquoso, os dados experimentais do processo foto- $H_2O_2$ - $TiO_2$  foram ajustados aos modelos cinéticos por meio de regressão não



linear. Além do ajuste dos dados experimentais ao modelo ( $R^2$ ), o tempo de meia-vida e a constante cinética foram calculados (Tabela 03).

Tabela 03. Dados cinéticos para processo Foto- $H_2O_2$ - $TiO_2$  da AMX  $[AMX]_0=28 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $pH=8,2$ ,  $H_2O_2=62 \text{ mg L}^{-1}$  e  $TiO_2=50 \text{ mg}$

Ordem-Zero			Primeira-Ordem			Segunda-Ordem		
$K_0 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$t_{1/2} \text{ (min)}$	$R^2$	$K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$t_{1/2} \text{ (min)}$	$R^2$	$K_2 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$t_{1/2} \text{ (min)}$	$R^2$
0,009	135,00	90	0,006	115	99	0,0004	96	96

Houve melhor ajuste dos dados experimentais ao modelo de primeira ordem, pois os valores de  $R^2$  foram de 99, sendo, portanto, superiores aos do modelo de ordem zero e segunda ordem, indicando que o comportamento cinético da AMX empregando foto- $TiO_2$ - $H_2O_2$  segue este modelo. Existem na literatura estudos preliminares que empregam a degradação da AMX em meio aquoso, que também obtiveram uma cinética de primeira ordem constantes ( $k$ ) de 0,007 e 0,0057  $\text{min}^{-1}$  e tempos de meia vida de 99 e 122 min, respectivamente, valores concordantes com este estudo (ELMOLLA; CHAUDHURI, 2010; ÖZKAL; MERIC, 2018).

## CONCLUSÕES

Esta pesquisa buscou aplicar os processos oxidativos avançados de fotólise direta e Foto- $TiO_2$ - $H_2O_2$  e  $TiO_2$ - $H_2O_2$  para a degradação do antibiótico amoxicilina em soluções aquosas contendo o microcontaminante (AMX), no domínio das condições experimentais estudadas. Verificou-se que ocorreu maior degradação no processo Foto- $TiO_2$ - $H_2O_2$ . O planejamento experimental empregado permitiu avaliar as diferentes condições experimentais, em termos de massa de  $TiO_2$ , concentração de  $H_2O_2$  e pH do meio.

A cinética de degradação observada foi condizente com o modelo de primeira ordem para o tratamento de Foto- $TiO_2$ - $H_2O_2$ , e a determinação do tempo de meia vida do fármaco apresentou semelhança com alguns estudos pioneiros já realizados, apesar da dificuldade de comparação devido a variabilidade das condições experimentais.

## REFERÊNCIAS

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, Rio de Janeiro, Vol. 26, No. 4, p. 523-530, jul./ago. 2003.

ELMOLLA, E. S., CHAUDHURI, M. Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/ $TiO_2$  and UV/ $H_2O_2$ / $TiO_2$  photocatalysis. **Desalination**, Vol. 252, No. 1, p. 46-52, Mar. 2010.



FERNANDES, E. G. de P. Produção e controlo da amoxicilina cápsula em Cabo-Verde. Monografia (Licenciatura em biologia) – Instituto Superior de Educação, Praia, 2007.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, Campinas, Vol. 21, No. 1, p. 69-72, 1998.

ÖZKAL, C. B.; MERİÇ, S. A Comparative Heterogeneous Photocatalytic Removal Study on Amoxicillin and Clarithromycin Antibiotics in Aqueous Solutions. **Journal of Water Technology and Treatment Methods**. Vol. 1, No. 4, p. 1-5, June 15, 2018.

RUDOLPH, E. S. J.; ZOMERDIJK, M.; OTTENS, M.; VAN DER WIELEN, L. A. M. Solubilities and partition coefficients of semi-synthetic antibiotics in water + 1-butanol systems. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 40, p. 398–406, 2001.

SANTOS, L C dos. Avaliação de parâmetros operacionais na cinética de degradação do antibiótico ciprofloxacino pelo processo foto-fenton. Tese (Mestrado em química analítica e ambiental) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

SILVA, L. P. Modificação e imobilização de TiO<sub>2</sub> visando a degradação de compostos orgânicos poluentes via o processo de fotocatalise heterogênea. Tese (Mestrado em química analítica) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

STUMPF, M.; TERNES, T. A.; WILKEN, R.; RODRIGUES, S. V.; BAUMANN, W.; Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. **The Science of the Total Environment**. Amsterdam, Vol. 225, No. 1-2, p. 135-141, 12 de jan. 1999.

#### AGRADECIMENTOS

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) campus Medianeira pelo espaço e equipamentos cedidos. À UTFPR campus Apucarana pela promoção do evento Sichte XXIII.