

Síntese e aplicação do Óxido misto de Zinco e Estanho (IV) na degradação fotocatalítica do Cloridrato de Ciprofloxacino

Synthesis and application of Mixed Zinc-Tin Oxide (IV) in the photocatalytic degradation of Ciprofloxacin Hydrochloride

DOI:10.34117/bjdv7n6-224

Recebimento dos originais: 10/05/2021

Aceitação para publicação: 10/06/2021

Sharon Ditzel Pompeu

Mestrado em Ciências Ambientais- Universidade Estadual do Oeste do Paraná/Toledo

Endereço: Rua Curitiba, 1689 Ciro Nardi Cascavel-Pr 85802-227

E-mail: sdpompeu@hotmail.com

Mauricio Ferreira da Rosa

Doutorado em Ciências – área de concentração Química Orgânica

PPG Ciências Ambientais- Universidade Estadual do Oeste do Paraná/ Toledo

Endereço: Rua da Faculdade, 645 Jdim Santa Maria Toledo- Pr 85.903-000

E-mail: mauricio.rosa@unioeste.br

RESUMO

A contaminação do ambiente por compostos orgânicos de origem antropogênica tem levado a severos desequilíbrios ecológicos. Este projeto objetiva desenvolver metodologias empregando-se uma fonte de energia de baixo custo, a luz artificial ou solar, associado ao emprego de compostos que possam atuar como catalisadores que levem a degradação destes contaminantes. No experimento foram sintetizados pelo método de coprecipitação dois óxidos de zinco dopados com estanho em duas proporções molares distintas Zn:Sn, 20:1 (Cat1) e 2:1 (Cat2). Os catalisadores preparados foram aplicados na degradação fotocatalítica do antibiótico cloridrato de ciprofloxacino (CIP) em solução aquosa, empregando-se um planejamento experimental 2^2 para se verificar a influência dos parâmetros concentração do catalisador (mg L^{-1}) e proporção molar Zn:Sn do catalisador no processo de degradação, tendo como parâmetro de resposta o percentual de redução da absorbância (%RedAbs) do CIP. Pelos resultados obtidos no planejamento experimental a condição que apresentou melhor eficiência na degradação foi o catalisador Cat2, na concentração de 25 mg L^{-1} , que apresentou %RedAbs de 57%. Os testes de caracterização comprovaram a eficiência da dopagem tornando este catalisador mais eficiente. Ainda como fim comparativo entre o ZnO, sintetizado e comercial, ambos apresentaram resultados bastante semelhantes mesmo tendo procedências diferentes. Este fato comprova a presença do produto final nos dois produtos. Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que o método desenvolvido para a degradação do antibiótico CIP em solução aquosa, com a utilização de ZnO/SnO₂ irradiação ultravioleta mostrou-se eficiente.

Palavras-Chave: Química Ambiental, Contaminantes Emergentes, Processos Oxidativos Avançados.

ABSTRACT

Contamination of the environment by organic compounds of anthropogenic origin has led to severe ecological imbalances. This project aims to develop methodologies using a low-

cost energy source, artificial or solar light, associated with the use of compounds that can act as catalysts that lead to the degradation of these contaminants. In the experiment two zinc oxides doped with tin in two different molar proportions Zn: Sn, 20: 1 (Cat1) and 2: 1 (Cat2) were synthesized by the co-precipitation method. The prepared catalysts were applied in the photocatalytic degradation of the antibiotic ciprofloxacin hydrochloride (CIP) in aqueous solution, using an experimental design 2^2 to verify the influence of the parameters catalyst concentration (mg L^{-1}) and Zn: Sn molar ratio of catalyst in the degradation process, with the CIP absorbance reduction percentage (% RedAbs) as the response parameter. Due to the results obtained in the experimental design, the condition that showed the best efficiency in degradation was the Cat2 catalyst, in the concentration of 25 mg L^{-1} , which presented %RedAbs of 57%. The characterization tests proved the doping efficiency making this catalyst more efficient. Still as a comparative end between ZnO, synthesized and commercial, both presented very similar results even though they had different origins. This fact proves the presence of the final product in both products. The results obtained in this work allow us to conclude that the method developed for the degradation of the CIP antibiotic in aqueous solution, with the use of ZnO / SnO₂ ultraviolet irradiation proved to be efficient.

Keywords: Environmental Chemistry, Emerging Contaminants, Advanced Oxidative Processes.

1 INTRODUÇÃO

A poluição ambiental é uma questão que tem estado em foco no cenário das pesquisas mundiais e apesar de muito se discutir sobre o impacto que o homem tem causado no meio ambiente, pouco se sabe sobre as consequências das interações entre as substâncias poluentes com o meio ambiente e com o organismo humano (RAMOS, 2013).

Felizmente nos últimos anos tem sido observada uma tendência de mudança. Uma série de estudos científicos e o próprio histórico dos passivos existentes são utilizados como uma importante ferramenta no desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento e mesmo na implantação de processos/ ações ambientalmente corretas. Além disso, conceitos baseados no desenvolvimento sustentável, mudanças na legislação, com medidas restritivas e início da própria conscientização ambiental, com programas educativos, tem melhorado o cenário como um todo (TEIXEIRA & JARDIM, 2004)

A preocupação quanto à preservação dos ecossistemas aquáticos e ao risco potencial de contaminação da água de abastecimento público tem incentivado estudos com o objetivo de identificar e quantificar esses resíduos para que se possa minimizar o descarte e desenvolver processos eficientes para removê-los (MELO, 2009).

O tratamento padrão das estações de tratamento não removem totalmente estes contaminantes da água utilizada nas residências, e assim estamos continuamente

ingerindo pequenas quantidades de fármacos sem necessidade. Fármacos de diferentes classes terapêuticas, utilizados tanto na medicina humana como veterinária, são excretados na sua forma original ou como metabólito (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

Muitos medicamentos utilizados para prevenir ou combater doenças em seres humanos ou animais, assim como compostos utilizados para promover crescimento acelerado de animais são apenas parcialmente metabolizados, sendo, desta forma, excretados, inalterados ou na forma de seus metabólitos, na rede de esgoto ou no ambiente. Estes resíduos podem contaminar o ambiente aquático caso não sejam naturalmente biodegradados, fotolisados ou eficientemente removidos nas estações de tratamento de esgoto.

Nas estações de tratamento de esgoto (ETE) os processos convencionais de tratamento, baseados em degradação biológica dos contaminantes, não são eficientes para a completa remoção dos fármacos residuais, devido à ação biocida de alguns destes, ou devido a estruturas complexas não passíveis de biodegradação (LAMBA, 2015). Isto significa que muitas vezes estamos recebendo em nossa casa água tratada livre de contaminação microbiológica, mas contendo quantidades residuais de fármacos que estão sendo ingeridos sem necessidade.

São encontrados, dentre outros, analgésicos, anti-inflamatórios, antibióticos, psicotrópicos, hormônios e beta-bloqueadores. Alguns efeitos citados na literatura, tais como, diminuição na eclosão de ovos de pássaros, peixes e tartarugas; feminilização de peixes machos; problemas no sistema reprodutivo em peixes, répteis, pássaros e mamíferos e, alterações no sistema imunológico de mamíferos marinhos, têm sido associadas à exposição de espécies de animais aos desreguladores endócrinos (SOLÉ et al., 2003). Em alguns casos esses efeitos podem conduzir ao declínio da população. Em seres humanos esses efeitos incluem a redução da quantidade de espermatozoides, o aumento da incidência de câncer de mama, de testículo e de próstata e a endometriose.

Os processos químicos vêm apresentando uma enorme aplicabilidade em sistemas de depuração ambiental. Porém, métodos como a precipitação e a incineração, apesar de amplamente utilizados, são bastante discutíveis, devido ao fato de o primeiro causar uma simples mudança de fase dos compostos sem eliminá-los, e do segundo possuir alto custo e possibilidade de formação de compostos mais tóxicos que o próprio efluente (FREIRE et al., 2000).

É observada uma grande necessidade de desenvolver procedimentos que apresentem maior eficiência no tratamento de efluentes. Dentre as novas tecnologias, se

destacam os Processos Oxidativos Avançados (POA), os quais se baseiam na utilização de espécies altamente oxidantes para promover uma degradação mais efetiva do poluente a ser tratado (BRITO & SILVA, 2012). Dentre os POA, a fotocatalise heterogênea, processo que envolve reações redox induzidas pela radiação que ocorrem na superfície de catalisadores semicondutores, vem sendo amplamente estudada (SILVA & LANSARIN, 2013).

Um dos processos estudados para a degradação total (mineralização) de contaminantes orgânicos em sistemas aquáticos é a fotocatalise heterogênea com óxidos metálicos semi-condutores. Por ser tratar de um semicondutor, isto é, em seu estado normal seus níveis de energia não são contínuos, impedindo que haja condução de eletricidade (VITORETI, 2018), um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) sendo a região entre elas chamada de band-gap.

A irradiação de um fotocatalisador, gera zonas oxidantes e redutoras capazes de catalisar reações químicas oxidando os compostos orgânicos a CO_2 , H_2O e subprodutos inorgânicos (BAYARRI et al, 2013).

Quando irradiado com fótons ($h\nu$) de energia igual ou superior à energia de band gap, ocorre a excitação eletrônica e um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron/lacuna (TEIXEIRA & JARDIM, 2004). Esse par pode sofrer recombinação interna ou migrar para a superfície do catalisador. Neste caso ele pode sofrer recombinação externa ou participar de reações de oxirredução, com absorção de espécies como H_2O , OH^- , O_2 e compostos orgânicos.

O ZnO tem sido utilizado extensivamente como fotocatalisador em pesquisas voltadas para a fotodegradação em efluentes industriais. As pesquisas relatadas até o momento mostram o comportamento fotocatalítico das diversas morfologias que esse semicondutor inorgânico exhibe (JIN-CHUNG SIN et al., 2013). É notável que o poder de oxidação esteja relacionado com as lacunas fotogeradas e que a recombinação das cargas deva ser evitada para que as reações de fotodegradação ocorram. Com isso, boa parte dos trabalhos relacionados nesta área se concentra no aumento da atividade fotocatalítica destes sistemas pela diminuição da recombinação ou também pela ampliação da banda de absorção do fotocatalisador para regiões do espectro de mais baixa energia. Aliada a estas estratégias descritas anteriormente, a utilização de fotocatalisadores nanoestruturados é importante para o aumento da fotoatividade dos materiais (MOURÃO et al., 2009). Nanoestruturas exibem propriedades eletrônicas e ópticas interessantes devido a sua baixa dimensionalidade.

O óxido de zinco é um dos materiais mais eficientes e promissores no sistema de gestão ambiental, tem como aplicação a purificação da água, tratamento de água, processo de autolimpeza, sínteses orgânicas e reações de desinfecção. Já para a aplicação em energia, o óxido de zinco serve como redução de CO₂ para combustíveis de hidrocarbonetos e energia renovável (SAMADI, 2016).

Em razão ao alto valor de band gap, o ZnO necessita da luz ultravioleta (UV) como fonte para iniciar a fotocatalise. Isso se torna o maior limitante do uso do ZnO como fotocatalisador, pois o espectro solar possui apenas uma pequena fração de luz UV, em torno de 4% (TAHAR, 1998).

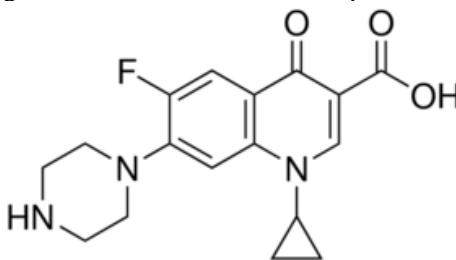
Para aumentar a eficiência de um fotocatalisador pode-se modificar a metodologia de síntese ou fazer a dopagem de metais no catalisador. A dopagem favorece a fotoatividade de ZnO devido ao surgimento de novos níveis de energia produzidos no band-gap do material. Esses níveis de energia são gerados pela dispersão das partículas do dopante na matriz do semicondutor e o elétron pode ser excitado da banda de valência para a banda de condução por energias menores (SANTOS, 2010).

A comprovação desta atividade fotocatalítica se dá devido à luminescência. Através dela a radiação eletromagnética emitida por um material luminescente ocorre na região do visível, caracterizada por uma ou mais cores, mas eventualmente esta pode ocorrer também em outras regiões do espectro eletromagnético, tais como ultravioleta (UV) e infravermelho (IR) (VIANA, 2005.).

O dióxido de estanho (SnO₂), também conhecido como cassiterita, quando cristal se apresenta na estrutura de rutilo. É um óxido anfótero, semicondutor do tipo n, que apresenta propriedades interessantes, tais como boa condutividade, alta transmitância óptica e alta estabilidade térmica, boa capacidade para agregar dopantes, o que aumenta a sensibilidade e/ou seletividade, permitindo o emprego em processos catalíticos. (VENUGOPAL et al., 2014)

O ciprofloxacino, de fórmula molecular: C₁₇H₁₈FN₃O₃ (Figura 2) (massa molar 331,347 g mol⁻¹) é o ativo farmacêutico mais amplamente utilizado da segunda geração de quinolonas. Ele é comercializado principalmente na forma de cloridrato de ciprofloxacino (CIP). Foi introduzido pela primeira vez em 1987, e em 2010, contabilizou mais de 20 milhões de prescrições, tornando-se o 35º medicamento genérico mais comumente prescrito e o quinto antibacteriano comumente usado nos Estados Unidos para infecções ósseas e articulares, infecções do trato urinário, irritações nos olhos, entre outros (SHRINIVAS & REVANASIDDAPPA, 2015).

Figura 2- Fórmula estrutural do Ciprofloxacino



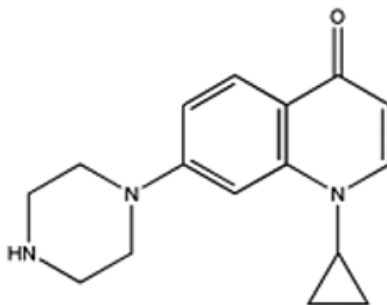
Fonte: Adaptado de Silva e colaboradores, 2014

Cerca de 50 a 90% dos antibióticos ingeridos são excretados em sua forma não metabolizadas no esgoto doméstico (KÜMPEL et al., 2001; HIRSCH et al., 1999; GOBEL et al., 2005; LE-MINH et al., 2010; HOMEM & SANTOS, 2011).

A remoção do CIP do meio ambiente se tornou uma questão obrigatória. Infelizmente, os processos de degradação convencionais não têm eficiência suficiente para sua remoção. Os processos de degradação fotocatalítica fornecem uma boa ferramenta para a transformação e degradação do CIP. No Brasil somente 20,2% dos municípios coletam e tratam o esgoto doméstico, 32% só dispõem do serviço de coleta e em 47,8% dos municípios o esgoto não é coletado, sendo lançado diretamente em águas superficiais. Na região Sudeste a situação é um pouco melhor, mas ainda assim, apenas 33,1% dos municípios têm serviço de coleta e tratamento do esgoto, 59,8% somente coletam e em 7,1% dos municípios não há sequer o serviço de coleta (IBGE, 2018).

Quando degradadas, as estruturas possíveis de serem formadas são propostas baseando-se na composição elementar dos fármacos e mecanismos de reações orgânicas apresentados na literatura. No entanto, de acordo com Albini e Monti (2003), não é esperado que as fluoroquinolonas sofram rearranjo em sua estrutura química durante a exposição à radiação UV. A principal modificação que deve ocorrer em sua estrutura é a perda do átomo de flúor (F), seguida da eliminação do grupo carboxila (COOH) conforme Figura 3.

Figura 3- Estrutura química básica das fluoroquinolonas após exposição a radiação UV.



Fonte: Mondal e colaboradores, 2017.

Entretanto, a oxidação incompleta pode resultar na formação de intermediários de degradação mais tóxicos do que o composto original. Por esse motivo, ensaios para o monitoramento da toxicidade são desejáveis, principalmente quando a total mineralização dos contaminantes não é atingida.

A degradação abiótica do ciprofloxacino é considerada a principal fonte de atenuação natural. A fotodegradação é um elemento vital do processo de eliminação da ciprofloxacina em sistemas aquáticos. No entanto, a sorção é a principal via de atenuação abiótica. Embora a sorção de ciprofloxacino em matrizes sólidas possa reduzir sua potência antimicrobiana, permanece biologicamente ativo no meio ambiente (GIRARDI et al., 2011). Portanto, a persistência do ciprofloxacino no meio ambiente pode aumentar quando é introduzido no solo, sedimentos ou lodo.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os catalisadores estudados foram preparados pela técnica de co-precipitação, adaptando-se a metodologia proposta por Hamrouni e colaboradores (2013), que em resumo consistiu em misturar, sob agitação vigorosa, soluções aquosas de $Zn(NO_3)_2$ ($3,360 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e $SnCl_4$ ($0,168 \text{ mol} \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), na menor proporção molar (20:1) (Cat1), ou $1,68 \text{ mol} \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ na maior proporção molar (2:1) (Cat2)), ajustando-se o pH do meio em 7 com a adição lenta de NH_4OH para promover a precipitação dos hidróxidos. A solução foi filtrada e o sólido obtido foi aquecido a 100°C para eliminação da água e em seguida a 600°C por 120 min para conversão dos hidróxidos nos respectivos óxidos.

Em seguida, 200 mL da solução aquosa de CIP, foi submetida à irradiação UV, em foto-reator equipado com uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W de potência, instalada a uma distância de 11 cm do topo da amostra e um agitador magnético para auxiliar na homogeneização da solução.

Após 120 min de irradiação retiraram-se alíquotas de 5 mL, e realizaram-se as leituras espectrais em espectrofotômetro Shimadzu 1800, utilizando uma cubeta de quartzo de 10 mm de passo óptico varrendo-se a região de 200 a 450 nm.

Para a otimização dos parâmetros reacionais foi elaborado um planejamento experimental de dois fatores e dois níveis (2^2) (LAMBA et al., 2015), tendo como fatores o tipo de catalisador utilizado e a concentração de catalisador empregada (em mg L^{-1}). O parâmetro de resposta avaliado é a percentagem de redução de absorvância (%RedAbs)

(Equação 1), monitorando-se os máximos de absorbância do CIP nos comprimentos de onda de 273 nm e 334 nm.

$$\%RedAbs = \left(1 - \frac{Abs_{120}}{Abs_0}\right) \times 100 \text{ (Equação 1)}$$

Na Equação 1 acima, Abs_0 é a absorção inicial da solução antes da irradiação e Abs_{120} é a absorção da solução após 120 minutos de irradiação, tempo este estabelecido por ensaios anteriores.

A Tabela 1 apresenta os níveis utilizados para cada parâmetro e a Tabela 2 a codificação do planejamento experimental empregado.

Tabela 1 – Níveis dos fatores empregados no planejamento experimental

Fatores	Nível (-)	Nível (+)
Catalisador	Cat1	Cat2
Concentração de catalisador (mg L ⁻¹)	5	25

Tabela 2 – Tabela codificada do planejamento experimental

Experimento	catalisador	Concentração do catalisador (mg L ⁻¹)
1	(-)	(-)
2	(-)	(+)
3	(+)	(-)
4	(+)	(+)

Fazendo associação com um experimento fatorial com ponto central, podem-se usar as medidas repetidas do ponto central para estimar o erro experimental.

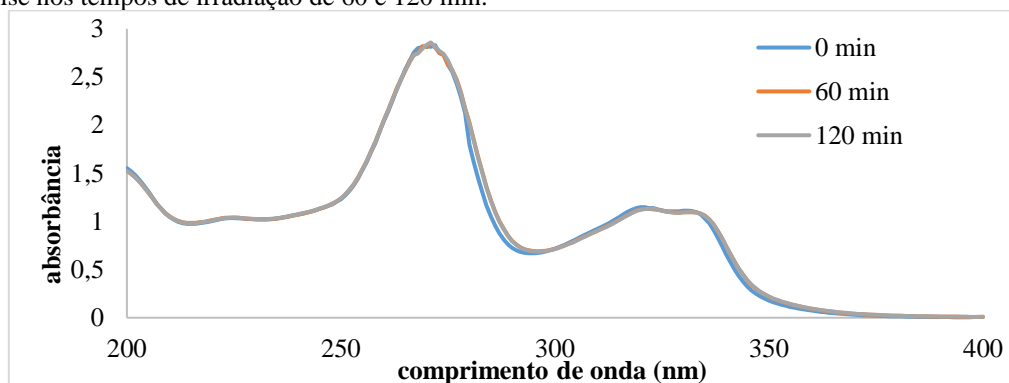
Com o objetivo de comparação foram realizados, previamente à realização dos ensaios com os catalisadores dopados com óxido de estanho, ensaios de fotólise (somente luz UV), fotocátalise com óxido de zinco comercial (cZnO) e fotocátalise empregando óxido de zinco sintetizado (sZnO) pelo método de precipitação análogo ao descrito para a obtenção dos óxidos dopados, porém sem a adição de Sn.

A caracterização dos fotocatalisadores sintetizados foram realizadas por meio de difração de raios-X (DRX), espectroscopia por infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Termogravimetria (TGA).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 4 apresenta os espectros de absorção do CIP em solução aquosa submetido à irradiação por 60 e 120 min. Observa-se claramente que a amostra não sofreu redução na sua absorbância no período analisado, indicando a fotoestabilidade do analito no período de tempo avaliado.

Figura 4 – Espectros de absorção do CIP em solução aquosa ($[CIP] = 5,43 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) no ensaio de fotólise nos tempos de irradiação de 60 e 120 min.



Os valores do %RedAbs para a banda em 273nm, após 60 e 120 min de irradiação foram 0,232% e 0,929%, respectivamente. Para a banda em 334nm, após os mesmos tempos (60 e 120 min), estes valores foram 0,607% e 0,557%, respectivamente.

Assim, observa-se experimentalmente que, independentemente do tempo de irradiação a qual foi submetida à amostra, a taxa de degradação, evidenciada pelo %RedAbs das bandas monitoradas, foi desprezível. Este comportamento nos indica uma possível fotoestabilidade do analito nas condições empregadas e no intervalo de tempo analisado.

Realizaram-se também experimentos de fotocatalise empregando cZnO e sZnO nas proporções de 5 mg L^{-1} e 25 mg L^{-1} , para fins de comparação. As Figuras 4 a 7 mostram os resultados espectrais obtidos nesses ensaios.

Figura 4 – Espectros de absorção do CIP em solução aquosa ($[CIP] = 5,43 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) no ensaio de fotocatalise na presença de 5 mg L^{-1} de cZnO nos tempos de irradiação de 60 e 120 min.

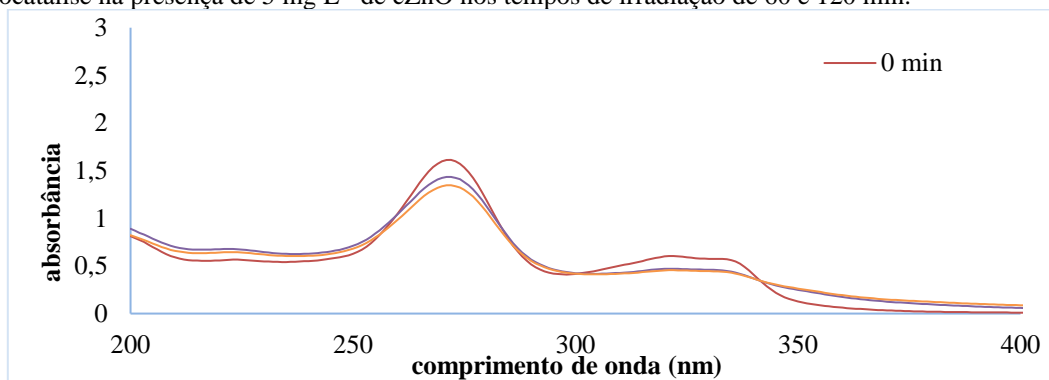


Figura 5 – Espectros de absorção do CIP em solução aquosa ($[CIP] = 5,43 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) no ensaio de fotocatalise na presença de 25 mg L^{-1} de cZnO nos tempos de irradiação de 60 e 120 min.

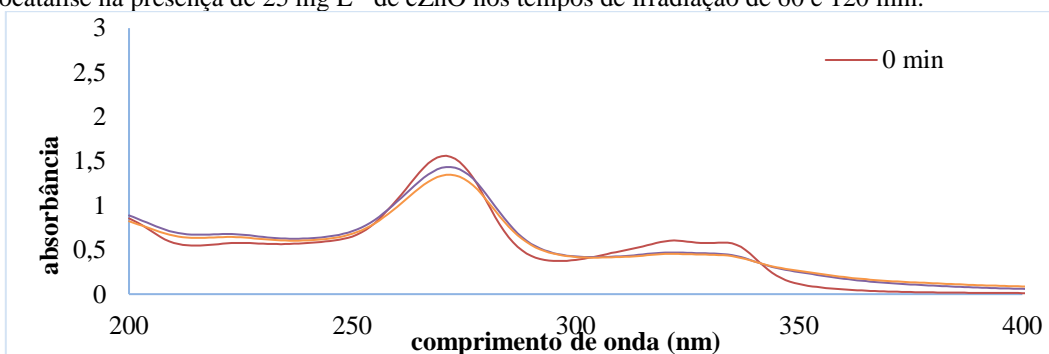


Figura 6 – Espectros de absorção do CIP em solução aquosa ($[CIP] = 5,43 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) no ensaio de fotocatalise na presença de 5 mg L^{-1} de sZnO nos tempos de irradiação de 60 e 120 min.

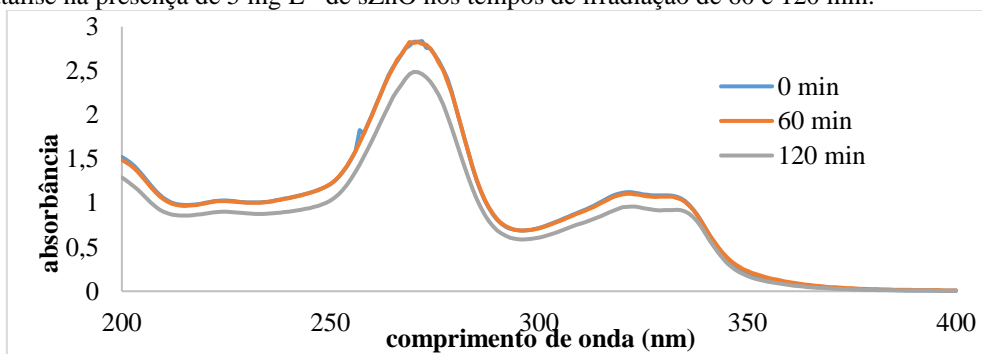
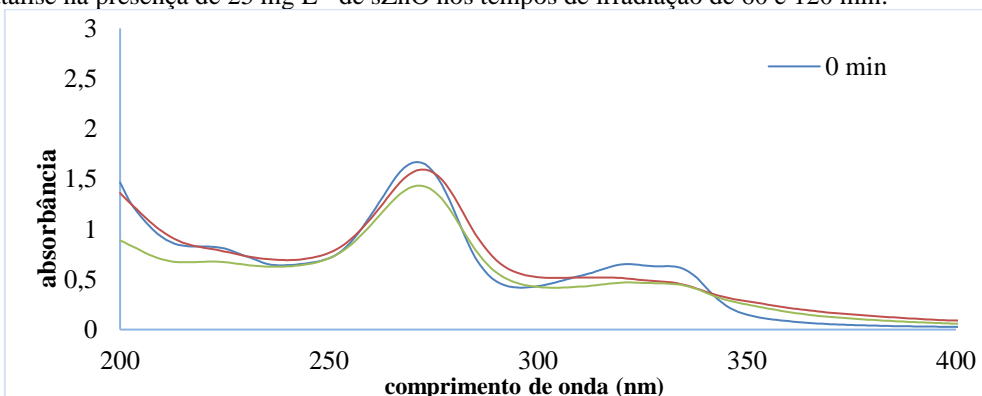


Figura 7 – Espectros de absorção do CIP em solução aquosa ($[CIP] = 5,43 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) no ensaio de fotocatalise na presença de 25 mg L^{-1} de sZnO nos tempos de irradiação de 60 e 120 min.



Analisando os espectros de absorção dos ensaios de fotocatalise, com cZnO e sZnO, observa-se em todos os casos que a redução da absorbância da solução aquosa de CIP só foi mais visível no tempo de 120 min, logo, concluiu-se que o tempo não poderia ser um parâmetro do planejamento experimental, visto que ele apresentava o resultado esperado, ou seja, quanto maior o tempo de irradiação maior a %RedAbs. Assim estipulou-se para os ensaios do planejamento experimental o tempo de 120 min de irradiação.

A Tabela 3 abaixo apresenta os resultados de %RedAbs dos ensaios de fotólise e fotocatalise obtidos após 120 min de irradiação.

Tabela 3 – Resultados de %RedAbs de uma solução aquosa de CIP ($[CIP] = 5,43 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) para os experimentos de fotólise e fotocatalise com cZnO e sZnO, nas concentrações de 5 mg L^{-1} e 25 mg L^{-1} , após 120 min de irradiação.

	%RedAbs				
	fotólise	cZnO		sZnO	
		5 mg L^{-1}	25 mg L^{-1}	5 mg L^{-1}	25 mg L^{-1}
273 nm	0,93	16,30	12,30	1,61	3,19
334 nm	0,56	23,72	24,99	18,46	26,08

Pelo planejamento experimental 2^2 são gerados quatro experimentos, como descritos na Tabela 2. A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos em termos de %RedAbs para esses experimentos.

Tabela 4 – %RedAbs do CIP ($5,44 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) nos comprimentos de onda 273 nm e 334 nm para todos os experimentos do planejamento experimental após 120 min de irradiação.

Experimento	%RedAbs	
	273 nm	334 nm
1	9,27	26,10
2	57,50	57,34
3	14,41	34,74
4	32,26	28,15

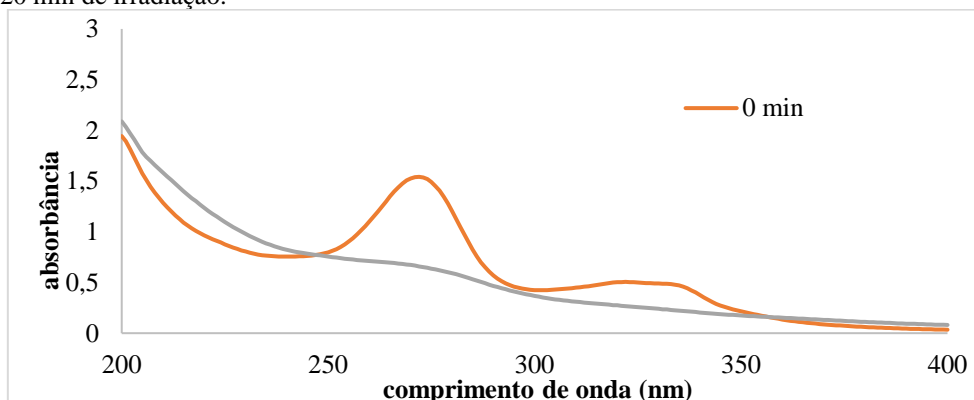
Destes quatro experimentos, cujos resultados são apresentados na Tabela 4 destaca-se o experimento 2 como sendo aquele que resultou no maior valor de %RedAbs (57,49% e 57,34% para os comprimentos de onda 273 e 334 nm, respectivamente). O experimento 2 possuía no meio reacional a maior concentração (25 mg L^{-1}) do catalisador Cat2, correspondendo respectivamente aos níveis (+) da concentração e (-) da proporção molar no planejamento experimental.

No que tange a concentração do catalisador no meio, este comportamento intuitivo, maior concentração do catalisador maior %RedAbs, também é observado, uma vez que os melhores resultados foram obtidos na maior quantidade adicionada ao meio reacional.

Já no item proporção molar Zn:Sn do catalisador, os melhores resultados foram obtidos com o catalisador de menor dopagem de Sn (Cat2).

A Figura 8 apresenta os espectros de absorção na região do UV-Vis (200 a 400 nm) do experimento 2. Nestes observa-se claramente que as bandas sofrem redução em toda a faixa analisada e não somente em uma banda, e observa-se ainda a ausência do aparecimento de uma nova banda, que indicaria que uma espécie química estaria se convertendo em outra. Assim podemos deduzir que está ocorrendo a degradação da amostra.

Figura 8– Espectros de absorção do CIP em solução aquosa ($[CIP] = 5,43 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) no ensaio de fotocatalise na presença de 25 mg L^{-1} de Cat1, condições do experimento 2 do planejamento experimental, após 120 min de irradiação.

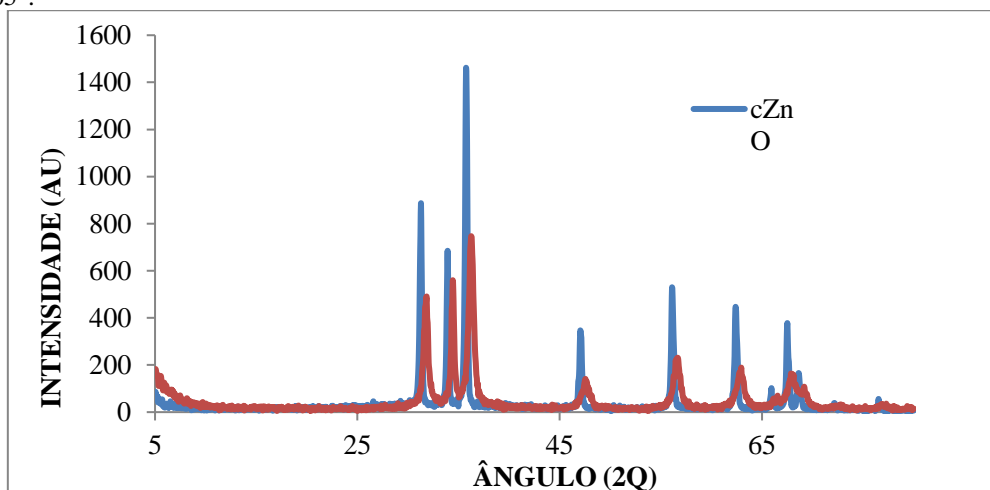


Comparando os resultados de Harmouni e colaboradores (2013), onde a calcinação também foi de 600°C e irradiação de 120 min, sua eficiência máxima foi apresentada em proporção molar de Zn:Sn 20:1 (Cat1), no percentual de 57%. Já Lamba e colaboradores (2015), demonstram padrões diferenciados. Sua metodologia baseou-se na temperatura de aquecimento de 200°C e tempo de 6 horas para irradiação e então encontrar a melhor eficiência para o catalisador Zn:Sn em proporção molar de 2:1 (Cat2). Porém esses autores citam que suas análises são feitas em diferentes valores de pH e ao compararmos com o pH mais próximo ao 7, atinge uma %RedAbs de 62%.

As análises de caracterização do catalisador só foram realizadas para o catalisador que apresentou melhor resultado, no caso Cat2.

Nas análises de DRX o difratograma mostra picos localizados a 31, 33 e 35°, seguidos de novos picos a 47, 56, 62 e 67°, que correspondem ao plano de reflexões da estrutura de ZnO hexagonal. Observa-se que os picos identificados para o ZnO sintetizado correspondem ao ZnO, conforme a base de dados. A intensidade e largura dos picos na amostra sintetizada mudou em comparação ao cZnO, isto pode ser um indício da diminuição do tamanho do cristal (formação de nanocristais). Sendo assim, há evidências de que a síntese foi bem sucedida, com formação de estruturas cristalinas menores, quando comparadas ao cZnO. Os resultados da análise por DRX são apresentados na Figura 9.

Figura 9: DRX para as amostras de sZnO e cZnO varrendo-se no ângulo (2θ) de 5 a 80° com incremento de 0,05°.



Visto que o fator de maior relevância é visualizado no catalisador que demonstrou maior eficiência, dentro do período de 120 min.

Nesta amostra de ZnO/SnO₂ na proporção 20:1 (Cat1), o maior pico ocorre alcançando intensidade de 744 AU em 23°.

Em comparação ao estudo feito por Erhardt (2018), onde caracteriza óxido de zinco dopado com bismuto, a autora cita que o aumento da dopagem com bismuto diminui a intensidade dos picos característicos do óxido de zinco. A amostra BzO₃ que possui 3% de dopagem de bismuto que obteve os picos mais característicos quanto a dopagem. Os picos adicionais, aparecem juntamente com a fase do ZnO para 3 e 6% em peso de bismuto dopado nas amostras, um pico fraco torna-se mais evidente com o aumento do bismuto que poderia ser atribuído ao óxido de bismuto polimorfo (Bi₂O₃).

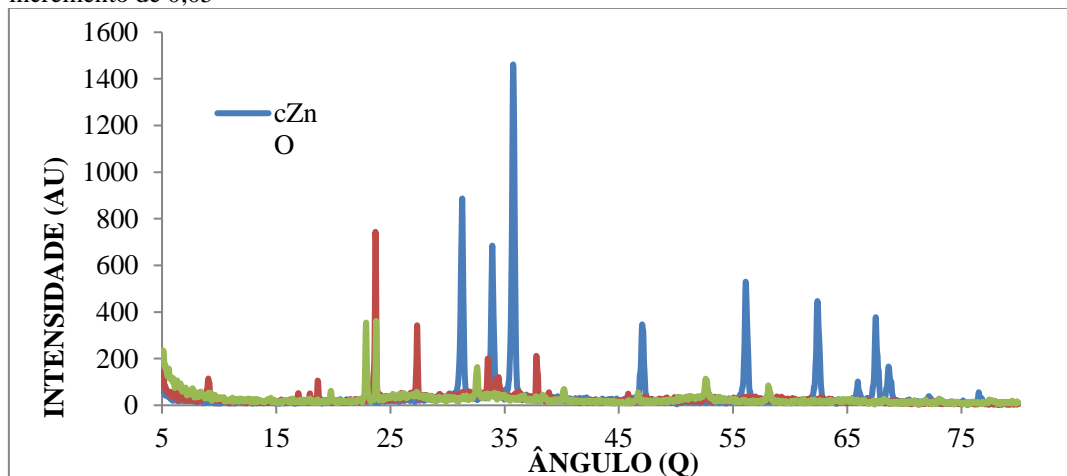
Al-Hamdi e colaboradores (2015) também caracterizaram seu material dopado com SnO₂ e verificou que o padrão de DRX mostrou que os ângulos de difração em θ

26,3, 33,6, 51,5 e 65° que pode ser atribuídos aos planos (110), (101), (211) e (112) dos SnO₂, correspondendo ao arquivo DRX padrão da fase ruflica do SnO₂. Tamanhos de cristalito de SnO₂, considerando o pico mais intenso (110) seguem a tendência de redução do tamanho de cristalitos ao dopar.

Na Figura 10, pode-se perceber que alguns picos desaparecem no Cat2, na presença da dopagem como os ângulos em 19, 27 e 36°. Em estudo de Araujo (2012) os picos indexados seguem o mesmo parâmetro apresentado, aproximando –se em 24,5° e estrutura cristalina tetragonal.

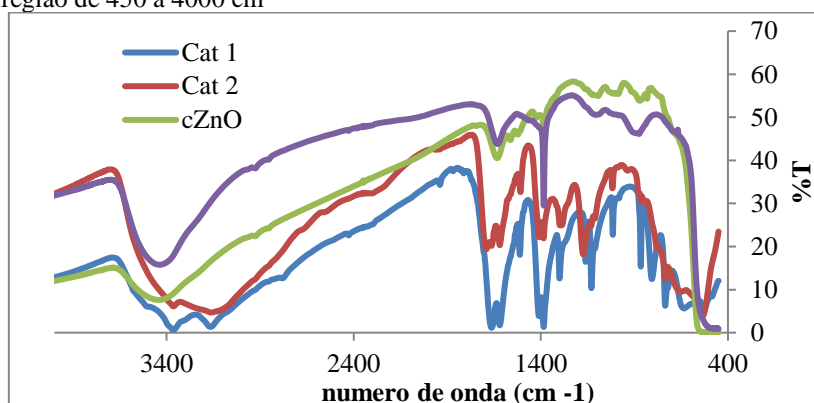
O mesmo ocorre em Pryia e Ramamurthi (2016), em seu processo de síntese de SnO₂, produziram fracos e amplos picos de DRX, que demonstram tal fato devido a diminuição da cristalinidade à 100°C. Ainda ao sintetizar nanopartículas de SnO₂ à 300 °C, os picos de DRX diminuíram e se tornaram ainda mais amplos.

Figura 10: DRX da amostra do catalisador, cZnO, Cat1 e Cat2 varrendo-se no ângulo (2θ) de 5 a 80° com incremento de 0,05°



As diferentes formas do experimento foram caracterizadas por FTIR, onde os valores obtidos no espectro nas amostras com a dopagem e sem a dopagem do SnO₂, (Figura 11) demonstram que ocorrem variações nos picos quando o ZnO recebeu o tratamento com a dopagem de SnO₂.

Figura 11: Espectros de FTIR, obtidos na forma de discos de KBr, das amostras cZnO, sZnO, Cat1 e Cat2 varrendo-se a região de 450 a 4000 cm^{-1}



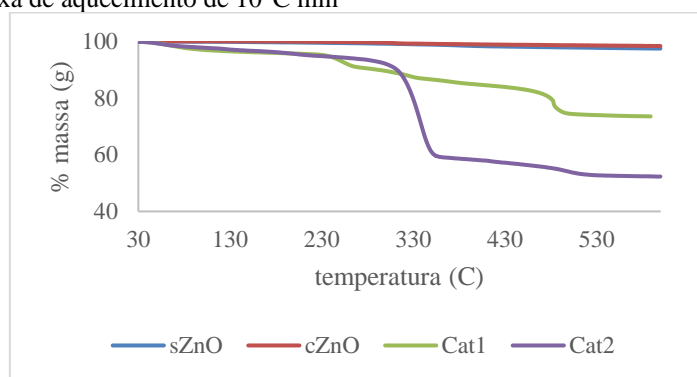
No espectro de Cat1 observa-se claramente uma banda na forma de dublete na região de 3400-3200 cm^{-1} , característica do estiramento da ligação N-H. Para Cat2 observa-se na mesma região uma banda semelhante, porém com bandas menos expressivas. Isso pode ser devido a presença da amônia utilizada no processo de síntese dos óxidos que, estranhamente, não foi removida no processo de lavagem e calcinação do produto.

Vainsha e colaboradores (2017) demonstraram em seu estudo de síntese verde de óxido de zinco, resultados para FTIR, é possível visualizar que o gráfico se assemelha aos catalisadores sem dopagem, formando bandas aos 1652 cm^{-1} .

Para observar a ação do SnO_2 nas análises, foi feito comparativo com Farruhk e colaboradores (2010), que calcinou sua amostra a 400 $^{\circ}\text{C}$ por 4h e obteve picos do padrão do FTIR cerca de 3300-3430 e 1635-1619 cm^{-1} foram devidos a vibrações de alongamento de moléculas de água ou grupos de hidróxido absorvidos na superfície do óxido de estanho. Estas vibrações assemelham-se as amostras denominadas Cat1 e Cat2, que apresentam a dopagem do óxido de zinco ao SnO_2 .

A Figura 12 apresenta os perfis TGA obtidos para as amostras calcinadas. A análise dos perfis TGA para as amostras de ZnO mostra ligeira perda e subsequente ganho de massa, o que pode estar relacionado à desidratação e à oxidação das mesmas, ou ainda devido entradas/saídas de alguns gases adsorvidos na superfície dos pós, decorrente da reorganização estrutural dos cristais, constante, com o aumento da temperatura. Esta característica foi relatada por Coelho e colaboradores (2015) ao comparar amostras de Fe/TiO₂.

Figura 12: TGA das amostras de cZnO, sZnO, Cat1 e Cat2, varrendo-se a temperatura de 30°C a 600°C em atmosfera de O₂, taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹



As outras amostras possuem características diferentes, apresentando gradual perda de massa. Em relação as inúmeras aplicações da termogravimetria, destaca-se a corrosão de materiais em várias atmosferas, curvas de adsorção e dessorção, decomposição de materiais explosivos, degradação térmica oxidativa de substancias poliméricas, decomposição térmica ou pirolise de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos, estudo da cinética das reações envolvendo espécies voláteis, etc. (MOTHE & AZEVEDO, 2002). Essa perda de massa se deve a reação de produtos ou decomposição.

4 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que o método desenvolvido para a degradação do antibiótico CIP em solução aquosa, com a utilização de catalisador ZnO/SnO₂ e irradiação ultravioleta mostrou-se eficiente.

Por meio de um planejamento experimental 2² verificou-se que o processo de fotocatalise que apresentou os melhores resultados foi aquele que empregou o catalisador com a menor proporção molar Zn:Sn (20:1) e a maior concentração do catalisador (25 mg L⁻¹).

Nos estudos de degradação em escala de bancada foi possível verificar uma elevada eficiência de degradação dos processos fotocatalíticos fundamentados no uso de Zn:Sn, em geral permitindo remoções da ordem de 57% em 120min de tratamento.

Quando comparado ao cZnO as características são bastante semelhantes ao sZnO, não apresentando distinção no processo gradual de degradação ao ser adicionado por diferentes proporções. Porém quando temos os produtos providos de dopagem por SnO₂, sua degradação é eficiente.

Os testes de caracterização comprovaram a eficiência da dopagem tornando este catalisador mais eficiente. Ainda como fim comparativo entre o ZnO, sintetizado e

comercial, ambos apresentaram resultados bastante semelhantes mesmo tendo procedências diferentes. Este fato comprova a presença do produto final nos dois produtos.

REFERÊNCIAS

ALBINI, A.; MONTI, S. Photophysics and photochemistry of fluoroquinolones. *Chemistry Society Reviews*, 2003. vol. 32, p. 238 - 250.

ANVISA. AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Disponível em http://www.anvisa.gov.br/datavisa/fila_bula/frmVisualizarBula.asp?pNuTransacao=7475622014&pIdAnexo=2199608. Acesso em 25 jul 2019.

BRITO, N. N. de; SILVA, V. B. M. Processos Oxidativos Avançados e sua aplicação ambiental. *Revista Eletrônica de Engenharia Civil*, 2012. vol.1, p. 36 – 47.

COELHO, A. L. S.; ALMEIDA NETO, A. F.; JORGE, L. M. M.; SANTOS, O. A. A. Síntese e caracterização de partículas a base de titânia e zinco dopadas com ferro. XXXVII ENEMP. Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados. São Carlos: 2015.

ERHARDT, C. S.; BERGAMANN, C. P.; RODRIGUEZ, A. A. L. Síntese hidrotermal assistida por microondas do óxido de zinco dopado com bismuto e sua caracterização. *Tecno-Lógica*, 2018. vol. 22, p. 207 – 212.

FARRUHK, M.A. HENG, B, ADNAN, R. Surfactant- controlled aqueous synthesis of SnO₂ nanoparticles via the hydrothermal and conventional heating methods. *Turkish journal of Chemistry*, 2010. Vol. 34, p. 537-550.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas técnicas para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Química Nova*, 2000. vol. 23, p. 504 – 511.

GOBEL, A.; ATHOMSEN, A.; MCADELL, C. S.; JOSS, A.; GIGER, W. Occurrence and sorption behavior of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in activated sludge treatment. *Environmental Science Technology*, 2005. vol. 39, p. 3981-3989.

HAMROUNI, A.; LACHEBB, H.; HOUAS, H. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of ZnO-SnO₂ nanocomposites. *Materials Science and Engineering B*, 2013. vol. 178. p. 1371 – 1379.

HIRSCH, R.; TERNES, T.; HABERER, K.; KRATZ, K. L. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Science of the Total Environment*, 1999. vol. 225, p. 109 - 118.

HOMEM, V.; SANTOS, L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices - A review. *Journal of Environmental Management*, 2011. vol. 92, p. 2304 - 2347.

IBGE. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Disponível em <https://ww2.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/27032002pnsb.shtm>. Acesso em 21 maio 2018.

JIN - CHUNG, S.; SZE MUN L.; KEAT - TEONG, L.; ABDUL R. M.; Preparation of rare Earth-doped ZnO hierarchical micro/nanospheres and their enhanced photocatalytic

activity under visible light irradiation. *Ceramics International*, 2013. vol 40, p.5431 - 5440.

KÜMPEL, T., ALEXY, R., KÜMMERER, K.,. What do we know about antibiotics in the environment? *Pharmaceuticals in the Environment*, 2001. Cap. 17, Editora Springer.

LAMBA, R.; UMAR, A.; MEHTA, S. K.; KANSAL, S. K. ZnO doped SnO₂ nanoparticles heterojunction photo-catalyst for environmental remediation. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015. vol. 653, p. 327 - 333.

LE-MINH, N.; KHAN, S. J.; DREWES, J. E.; STUETZ, R. M. Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes. *Water Science & Technology*, 2010. vol. 44, p. 4295 - 4323.

MAYRINCK, C.; RAPHAEL, E.; FERRARI, J. L.; SCHIAVON, M. A. (2014). Síntese, Propriedades e Aplicações de Óxido de Zinco Nanoestruturado. *Revista Virtual de Química*, 2014. vol. 6, p. 1185 - 1204. Disponível em <http://www.uff.br/rvq>. Acesso em 19 set 2018.

MELO, S. A. S; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R; NOGUEIRA, R. F. P Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados *Química Nova*, São Paulo, 2009. vol. 32. n.1. p.188 - 197.

MOTHÉ, C.G.; AZEVEDO, A.D. *Análise térmica de materiais*. 324p. São Paulo: Editora Artliber, 2002.

MOURÃO, A. J. L. H; MENDONÇA, V. R. de; MALAGUTTI, A. R; RIBEIRO, C. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. *Química Nova*, 2009. vol. 32, p. 2181 - 2190.

RAMOS, T. D. Avaliação da exposição ambiental ao manganês na população residente no entorno de um estaleiro no município de Angra dos Reis. 107 p. Dissertação. Mestrado em Ciências na área de Saúde Pública. Fundação Oswaldo Cruz, 2013.

SAMADI, M.; ZIRAK, M.; NASERI, A.; KHORASHADIZADE, E.; MOSHFEGH, A. Z. Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis. *Thin Solid Films*, 2016. Supplement C. p. 2 – 19.

SANTOS, M. C.; OEHNINGER, I. M.; WILLIG, J. C. M.; ROSA, M. F.. Utilização de fotocatalise heterogênea para a degradação de contaminantes emergentes: cloridrato de norfloxacin. *Revista de Química Industrial*, 2017. v.758. p. 25 - 34.

SHRINIVAS, S; REVANASIDDAPPA, M. Analytical Stability Indicative Method Development and Validation by High Pressure Liquid Chromatography for Assay in Ciprofloxacin hydrochloride Drug. *Substances American Journal of Analytical Chemistry*, 2015. vol. 6. n. 09. P. 719 - 730.

SILVA, W. L; LANSARIN, M. A. Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO₂ dopados com metais. *Química nova*, 2013. vol. 36, n. 3, p. 382 - 386.

SOLÉ, M.; RALDUA, D.; PIFERRER, F.; BARCELÓ, D.; PORTE, C. Feminization of wild carpa, *Cyprinus carpio*, in a polluted environment: plasma steroids hormones, gonadal morphology and xenobiotic metabolizing system. *Comparative Biochemistry Physiology C*, 2003. vol.136. p. 145 - 156.

TAHAR, R. B.; BAN, T; OHYA, Y; TAKAHASHI, Y. Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties. *Journal of Applied Physics*, 1998.v. 83 p. 2631. Disponível em <https://doi.org/10.1063/1.367025>. Acesso em 20 set 2018.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. *Processos Oxidativos Avançados - Conceitos Teóricos*. Unicamp, Campinas, 2004.

VENUGOPAL, B.; NANDAN, B.; AYYACHAMY, A.; BALAJI, V.; AMIRTHAPANDIAN, S.; PANIGRAHI, B.; PARAMASIVAM, T. Influence of manganese ions in the band gap of tin oxide nanoparticles: structure, microstructure and optical studies. *RSC Advances*, 2014. vol. 4, p. 6141 - 6150.

VIANA, C. C. B. *Fotoluminescência de filmes de alumina dopados com cério depositados por spray- pirólise*. 131 p. Tese de Doutorado. Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2005.

VITORETI, A. B. F.; VAZ, R.; PENA, A. L.; RAPHAEL, E.; FERRARI, J. L.; SCHIAVON, M. A. Aplicação de Dióxido de Titânio em Células Solares. *Revista Virtual Química*, 2017, vol. 9, p. 1481 - 1510. Disponível em <http://rvq.s bq.org.br>. Acesso em 20 set 2019.