

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

ELIZANDRA MAIARA DE OLIVEIRA

**SÍNTESE DE FILMES DE TiO_2 PUROS E DOPADOS COM BISMUTO
PARA A DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA E FOTOELETROQUÍMICA
DO CIPROFLOXACINO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO
2018

ELIZANDRA MAIARA DE OLIVEIRA

**SÍNTESE DE FILMES DE TiO_2 PUROS E DOPADOS COM BISMUTO
PARA A DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA E FOTOELETROQUÍMICA
DO CIPROFLOXACINO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Pato Branco, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr^a. Mariana de Souza Sikora
Co-orientador: Prof. Dr^a. Raquel Dalla Costa da Rocha

PATO BRANCO

2018

TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **Síntese de filmes de TiO₂ puros e dopados com bismuto para a degradação fotoquímica e fotoeletroquímica do ciprofloxacino** foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° 7.2.2018 de 2018.

Fizeram parte da banca os professores.

Mariana de Souza Sikora

Marcio Rodrigues Barreto

Rodrigo Brackmann

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a minha maior inspiração, minha mãe, por todo o suporte, carinho, amor, dedicação e confiança. A realização deste sonho não seria possível sem a sua presença.

A minha irmã e também melhor amiga, por me apoiar em todas as decisões tomadas no decorrer da graduação, além de me dar forças para continuar essa batalha todos os dias.

A minha orientadora, por todo o período de iniciação científica e TCC. Muito obrigada pela paciência, dedicação, apoio, suporte e principalmente por todos os ensinamentos, que me possibilitaram crescer pessoal e profissionalmente.

A minha co-orientadora Raquel, por toda a dedicação e paciência nesta etapa final da minha graduação. Sua participação foi essencial para o desenvolvimento deste trabalho.

E por fim, gostaria de agradecer a todos os amigos e professores que estiveram presentes durante toda essa jornada, contribuindo de diferentes maneiras para o final dessa etapa.

OLIVEIRA, E. M. de. **SÍNTESE DE FILMES DE TiO₂ PUROS E DOPADOS COM BISMUTO PARA A DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA E FOTOELETROQUÍMICA DO CIPROFLOXACINO**. 66p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2018.

O presente trabalho visa a síntese de filmes nanoestruturados de TiO₂ puros e dopados com Bismuto para a degradação do cloridrato de ciprofloxacino através de diferentes metodologias: fotólise, fotocatalise e a fotoeletrocatalise. Os filmes de TiO₂ nanoestruturados (TiO₂NT) foram sintetizados e dopados eletroquimicamente e estudou-se a influência da concentração do dopante no perfil eletroquímico, morfológico, microestrutural, bem como seu efeito na atividade fotocatalítica e fotoeletrocatalítica. Os resultados mostram que a concentração do dopante apresenta uma influência no perfil cronoamperométrico das curvas de crescimento dos filmes, sendo que a corrente de pico de nucleação dos nanotubos é inversamente proporcional a quantidade de dopante adicionada na solução eletrolítica. Analisou-se a constante de velocidade e eficiência de degradação do fármaco por espectrofotometria UV-vis. Dentre as técnicas estudadas para a degradação do fármaco, a maior eficiência de degradação foi obtida pela fotoeletrocatalise aplicando-se uma diferença de potencial de +5 V para todos os filmes sintetizados. Dentre os filmes sintetizados o filme crescido em solução eletrolítica com menor quantidade de dopante foi aquele que apresentou maior atividade fotocatalítica. Pela análise da morfologia é possível observar que o aumento da quantidade de dopante promove o crescimento de nanoestruturas instáveis que colapsam durante o tratamento térmico causando a diminuição da área superficial do fotocatalisador. Como estudo complementar, foram realizados ensaios de ecotoxicidade, utilizando sementes de *Lactuca sativa* L., a macrófita *Lemna minor* e o crustáceo *Artemia salina*. Nos testes com a semente foi possível observar diferenças entre as amostras e o medicamento, revelando que o medicamento in natura interfere na germinação da semente. No estudo com a macrófita as menores taxas de mortalidade foram observadas para os filmes com maior fotoatividade e o mesmo pode ser observado para a *A. salina*. Os resultados de ecotoxicidade comprovam que os materiais sintetizados são eficientes no processo de degradação do fármaco uma vez que há a diminuição de sua toxicidade à organismos vivos.

PALAVRAS-CHAVE: TiO₂NT, Dopagem, Fotocatalise, Fotoeletrocatalise, Cloridrato de Ciprofloxacino.

OLIVEIRA, E. M. de. **SYNTHESIS OF PURE AND DOPED WITH BISMUTH TiO₂ FILMS FOR THE PHOTOCHEMICAL AND PHOTOELECTROCHEMICAL DEGRADATION OF CIPROFLOXACIN.** 66p. Final Paper (Bachelor of Chemistry). University Technological Federal of Paraná.

The present work aims at the synthesis of nanostructured films of pure TiO₂ and doped with Bismuth for the degradation of ciprofloxacin hydrochloride through different methodologies: photolysis, photocatalysis and photoelectrocatalysis. Nanostructured TiO₂ films (TiO₂NT) were synthesized and electrochemically doped and the influence of the dopant concentration on the electrochemical, morphological and microstructural profile, as well as their effect on photocatalytic and photoelectrocatalytic activity, was studied. The results show that the concentration of the dopant has an influence on the chronoamperometric profile of the growth curves of the films, and the nucleation peak current of the nanotubes is inversely proportional to the amount of dopant added in the electrolytic solution. The rate constant and degradation efficiency of the drug were analyzed by UV-vis spectrophotometry. Among the techniques studied for the degradation of the drug, the highest degradation efficiency was obtained by photoelectrocatalysis applying a potential difference of +5 V for all the synthesized films. Among the films synthesized the film grown in electrolytic solution with less amount of dopant was the one that presented greater photocatalytic activity. By the analysis of the morphology it is possible to observe that the increase in the amount of dopant promotes the growth of unstable nanostructures that collapse during the heat treatment causing the reduction of the surface area of the photocatalyst. As a complementary study, ecotoxicity tests were performed using *Lactuca sativa L.* seeds, the *Lemna inor* macrophyte and the crustacean *Artemia salina*. In the tests with the seed it was possible to observe differences between the samples and the drug, revealing that the medicine in natura interferes in the germination of the seed. In the study with the macrophyte the lower mortality rates were observed for the films with greater photoactivity and the same can be observed for *A. salina*. The results of ecotoxicity prove that the synthesized materials are efficient in the degradation process of the drug since its toxicity to living organisms is reduced.

Key-words: TiO₂NT, Doping, Photocatalysis, Photoelectrocatalysis, Ciprofloxacin Hydrochloride.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Rotas de contaminação ambiental promovidas pela produção e uso de fármacos..... | 17 |
| Figura 2 - Fórmula estrutural do ciprofloxacino. | 18 |
| Figura 3 - Representação do processo de excitação que ocorre em um semicondutor. | 20 |
| Figura 4 – Esquema do mecanismo do processo fotoeletrocatalítico utilizando um fotocatalisador de TiO ₂ | 22 |
| Figura 5 - Estruturas cristalinas da anatase, rutilo e brookita respectivamente. | 25 |
| Figura 6 - Curva de anodização durante o crescimento de nanotubos de TiO ₂ para uma tensão de polarização de 25V, durante um intervalo de 90 minutos a temperatura ambiente (25-27 °C), utilizando como eletrólito uma solução composta de 90% v/v de etilenoglicol, 10% v/v de água e 0,75% m/m de NH ₄ F. | 28 |
| Figura 7 - Sistema para a síntese eletroquímica. | 29 |
| Figura 8 - Sistema para a realização dos ensaios de ecotoxicidade com a <i>Lactuca sativa</i> L. | 34 |
| Figura 9 - Metodologia para os ensaios de ecotoxicidade com a <i>Lemna minor</i> | 35 |
| Figura 10 - <i>Artemia salina</i> | 36 |
| Figura 11 - Metodologia para os ensaios de ecotoxicidade com a <i>Artemia salina</i> | 37 |
| Figura 12 - Curvas eletroquímicas referentes a (A) todos os filmes sintetizados seguido das suas (B) respectivas aproximações. | 39 |
| Figura 13 - MEV referente aos diferentes filmes sintetizados (A) NTDA (B) NTDB (C) NTDC (D) NTDD (E) NTP. | 42 |
| Figura 14 - MEV do filme NTDA analisado verticalmente. | 43 |
| Figura 15 - Difratoograma das amostras sintetizadas. (▲) TiO ₂ ; (■) Titânio metálico. Fichas Cristalográficas IDCS #01-075-1537; IDCS #00-001-1198; IDCS #01-089-3073; IDCS #01-089-4913; IDCS #01-089-3726 [68–70]. | 45 |
| Figura 16 - Degradação fotocatalítica e foto eletrocatalítica do cloridrato de ciprofloxacino com os filmes (A) NTP (B) NTDA (C) NTDB (D) NTDC (E) NTDD. Fotoeletrocatalise (PEC) | 48 |
| Figura 17 - Comportamento da: (a) eficiência e (b) constante cinética em função da | |

| | |
|--|----|
| corrente de pico para a técnica de fotoeletrocatalise positiva. | 52 |
| Figura 18 - Placas de poços de cultura utilizados para os ensaios com a Lemna minor. | 53 |
| Figura 19 - Sementes acomodadas sobre o algodão para os ensaios. | 56 |
| Figura 20 - Sétimo dia de germinação da semente. | 57 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Identificação dos filmes sintetizados | 30 |
| Tabela 2 - Corrente de pico dos diferentes filmes sintetizados | 40 |
| Tabela 3 - Média do diâmetro de poro dos filmes | 43 |
| Tabela 4 - Eficiência dos diferentes filmes sintetizados para todas as técnicas de degradação realizadas | 49 |
| Tabela 5 - Constante cinética dos filmes sintetizados, quando submetidos as diferentes técnicas de degradação..... | 50 |
| Tabela 6 - Ensaio de toxicidade para a avaliação do cultivo da Lemna minor | 53 |
| Tabela 7 - Ensaio de toxicidade realizados com a Artemia salina | 55 |
| Tabela 8 - Grau de germinação da Lactuca sativa..... | 57 |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 12 |
| 2 OBJETIVOS | 15 |
| 2.1 GERAL..... | 15 |
| 2.2 ESPECÍFICOS..... | 15 |
| 3 REFERENCIAL TEÓRICO | 16 |
| 3.1 POLUIÇÃO AMBIENTAL | 16 |
| 3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS..... | 18 |
| 3.3 FOTOCATALISE HETEROGÊNEA..... | 19 |
| 3.4 A FOTOELETROCATÁLISE..... | 21 |
| 3.5 A DOPAGEM..... | 22 |
| 3.6 O SEMICONDUTOR..... | 23 |
| 3.7 SINTESE ELETROQUÍMICA..... | 25 |
| 4 MATERIAL E MÉTODOS | 29 |
| 4.1 DOPAGEM ELETROQUÍMICA..... | 29 |
| 4.2 TRATAMENTO TÉRMICO..... | 30 |
| 4.3 AVALIAÇÃO FOTOCATALÍTICA | 30 |
| 4.4 FOTOELETROCATÁLISE..... | 31 |
| 4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS SINTETIZADOS | 32 |
| 4.5.1 MEV | 32 |
| 4.5.1.1 Determinação do diâmetro de poro | 32 |
| 4.5.2 DRX..... | 32 |
| 4.6 ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE..... | 33 |
| 4.6.1 Lactuca sativa L..... | 33 |
| 4.6.2 Lemna minor..... | 34 |
| 4.6.3 Artemia salina..... | 35 |
| 4.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA..... | 37 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 38 |
| 5.1 CRESCIMENTO ELETROQUÍMICO | 38 |
| 5.2 CARACTERIZAÇÃO DO SEMICODUTOR..... | 41 |
| 5.3 ATIVIDADE FOTOCATÁLITICA..... | 45 |
| 5.4 ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE | 52 |
| 5.4.1 Lemna Minor | 52 |

| | |
|-------------------------------------|-----------|
| 5.4.2 Artemia salina..... | 54 |
| 5.4.3 Lactuca sativa L. | 56 |
| 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS | 59 |
| REFERÊNCIAS..... | 61 |

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, vem ocorrendo um grande aumento na demanda de água em todo mundo, devido ao crescimento populacional e ao desenvolvimento industrial. Este elevado consumo pode ocasionar um tratamento inadequado ou ineficiente dos resíduos causando a contaminação de águas superficiais. Essas águas são as principais fontes de água potável no planeta, contudo sua qualidade e disponibilidade vem sendo corrompida pela atividade antrópica [1].

A atividade industrial é uma das principais responsáveis pela contaminação de mananciais e rios devido ao descarte inadequado de seus efluentes, que apresentam em sua composição poluentes químicos altamente prejudiciais ao meio. Além disso, o esgoto doméstico depois de tratado pode apresentar compostos perigosos, como fármacos, que não são completamente destruídos nas estações de tratamento.

Os fármacos abrangem uma ampla variedade de compostos que apresentam variações em sua estrutura, função, comportamento e atividade. Embora apresentem inúmeras variações eles são desenvolvidos para serem resistentes mantendo suas propriedades químicas e, quando são descartados causam sérios impactos em microrganismos e animais aquáticos. Dentre eles, os antibióticos acarretam maiores preocupações pois seu descarte inadequado pode contribuir para o desenvolvimento de organismos mutantes. A mutação de bactérias, por exemplo, é um sério problema, já que pode acarretar no desenvolvimento de bactérias bioresistentes ou “superbactérias” extremamente perigosas para a saúde humana [2]. Portanto, desenvolver e aperfeiçoar técnicas eficazes no tratamento de efluentes para a remoção desses compostos é de grande importância ambiental. Nestas circunstâncias, os processos oxidativos avançados podem ser uma opção adequada no tratamento de efluentes que contem compostos orgânicos.

Os processos oxidativos avançados são processos limpos e não seletivos, apresentam baixo custo operacional e possuem uma alta eficiência na degradação de inúmeros compostos. Se caracterizam pelo consumo e geração de espécies com alto poder oxidativo, como radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), para a eliminação dos compostos poluentes. Para a remoção de fármacos diversas metodologias já

foram estudadas, contudo o método que mais se destaca é a degradação de efluentes por fotocatalise [3–5].

A fotocatalise consiste em aumentar a velocidade de uma reação química, pode ser homogênea, quando reagente e catalisador estão na mesma fase, ou heterogênea. Neste último caso, geralmente o catalisador encontra-se na fase sólida. A fotocatalise heterogênea se destaca principalmente pela quantidade de materiais semicondutores que podem ser utilizados como fotocatalisadores. Os semicondutores, como o TiO_2 , apresentam boas propriedades fotocatalíticas por apresentarem estruturas eletrônicas formadas de uma banda de valência (BV) completamente preenchida e uma banda de condução (BC) vazia. Quando ocorre a absorção de fótons com energia igual ou maior que a energia de *bandgap* (E_{bg}) do semicondutor, um elétron é promovido da BV para a BC, gerando uma vacância (h^+) na banda de valência. Esses portadores de carga geram radicais reativos capazes de oxidar os compostos orgânicos. Contudo, esses portadores podem se recombinar, com a dissipação da energia anteriormente absorvida ou reagir com aceptores e doadores de elétrons, que estejam adsorvidos na superfície do semicondutor [6], o que pode promover um decréscimo na eficiência da atividade fotocatalítica.

Embora o TiO_2 possua uma ampla área de aplicação, ele ainda apresenta desvantagens quanto a sua aplicação em âmbito industrial, relacionadas a sua alta taxa de recombinação, e principalmente a seu baixo aproveitamento da luz visível. Isto ocorre devido ao fato de que seu elevado *bandgap* (3,2 eV), resulta na absorção efetiva apenas de luz ultravioleta (UV). Como a luz solar possui apenas 5-7% de luz UV em sua composição, sua utilização ocasiona uma baixa eficiência fotocatalítica [7,8]. Uma forma de amenizar estes problemas é com a incorporação de outras espécies, como metais de transição [9] ou elementos não metálicos [10], na estrutura do semicondutor, processo conhecido como dopagem. Outra maneira de minimizar o grau de recombinação dos portadores de carga é através da combinação de técnicas eletroquímicas e fotoquímicas, que resulta em uma técnica denominada fotoeletrocatalise [11].

O TiO_2 é o semicondutor mais utilizado em aplicações fotocatalíticas. Este óxido pode ser obtido por várias técnicas, dentre estas destaca-se a

eletroquímica, por meio da qual é possível se obter materiais nanoestruturados conhecidos como nanotubos. A obtenção de TiO_2 por anodização possui uma boa relação custo/benefício, sendo que o material preparado é altamente organizado e apresenta elevada área superficial. O método eletroquímico permite ainda o controle das propriedades morfológicas tais como, diâmetro e comprimento dos nanotubos.

Levando em conta as dificuldades em efetuar um bom tratamento para efluentes que contem em sua composição fármacos, o presente trabalho irá estudar a eficiência da degradação do fármaco ciprofloxacino quando submetidos a tratamentos fotocatalíticos e fotoeletrocatalítico, utilizando para isso filmes de TiO_2 puros e dopados com bismuto, sintetizados eletroquimicamente. A fim de averiguar se a toxicidade das soluções contendo o medicamento diminuiu após os tratamentos, será realizado um estudo da ecotoxicidade através do crescimento da *Lactuca sativa* L., da taxa de mortalidade da macrófita *Lemna minor* e do crustáceo *Artemia salina*.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

O presente trabalho teve como objetivo principal investigar a influência dos parâmetros da síntese eletroquímica de filmes de nanotubos de TiO_2 puros e dopados com bismuto na eficiência dos processos de degradação fotoquímica e fotoeletroquímica do Cloridrato de Ciprofloxacino.

2.2 ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos do presente trabalho, tem-se:

- Sintetizar filmes de TiO_2 nanoestruturados puros;
- Sintetizar filmes de TiO_2 dopados com bismuto;
- Caracterizar morfologicamente (MEV) e microestruturalmente (DRX) os filmes sintetizados eletroquimicamente;
- Investigar a fotoatividade dos filmes na degradação do ciprofloxacino por fotocatalise e fotoeletrocatalise;
- Realizar ensaios de ecotoxicidade dos efluentes gerados para verificar a viabilidade dos tratamentos de degradação;
- Correlacionar os parâmetros de síntese com as propriedades fotocatalíticas dos materiais formados;

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 POLUIÇÃO AMBIENTAL

O mau uso e a contaminação de recursos hídricos por descarte inadequado de efluentes são apontados como as grandes complicações da sociedade moderna [12–14]. O crescimento populacional, o desenvolvimento tecnológico, industrial e agrícola tem acarretado sérios problemas ambientais referentes à contaminação de águas naturais, dada a grande quantidade de poluentes químicos descartados de maneira inadequada.

A expansão da indústria farmacêutica, por exemplo, resultou na produção e consumo desenfreado de medicamentos como antibióticos e hormônios. Estes compostos normalmente não são completamente aproveitados pelo organismo, sendo assim frequentemente encontrados em efluentes de Estações de tratamento de esgoto (ETE's), devido a ineficiência dos tratamentos empregados, que muitas vezes, degradam apenas parcialmente esses compostos [15–17]. No Brasil, por exemplo, vários tipos de medicamentos foram detectados em um estudo realizado por Stumpf et al. (1999) em efluentes de ETE's, em que a concentração média dos fármacos variou de 0,1 a 1,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$ [18].

O tratamento utilizado normalmente nas indústrias farmacêuticas consiste em um tratamento físico-químico seguido de um tratamento biológico. No tratamento físico-químico ocorre a remoção de sólidos em suspensão e materiais coloidais pelos processos de sedimentação, filtração, coagulação e floculação [14,19], enquanto que, no tratamento biológico ocorre a degradação da matéria orgânica por meio de microrganismos aeróbios e anaeróbios [19]. Contudo, tais tratamentos não são eficientes para a remoção de poluentes de origem farmacêutica, isso por que os fármacos apresentam moléculas persistentes e de grande complexidade [15], além de possuírem alta toxicidade e apresentarem uma biodegradabilidade reduzida [20].

O descarte dos resíduos farmacêuticos em aterros sanitários [15] e a excreção metabólica de pessoas submetidas a um tratamento médico [21] são apontados como os principais causadores de contaminação das águas. Porém,

existem outras rotas de contaminação por fármacos e seus resíduos, que estão dispostas de acordo com a **Figura 1**.

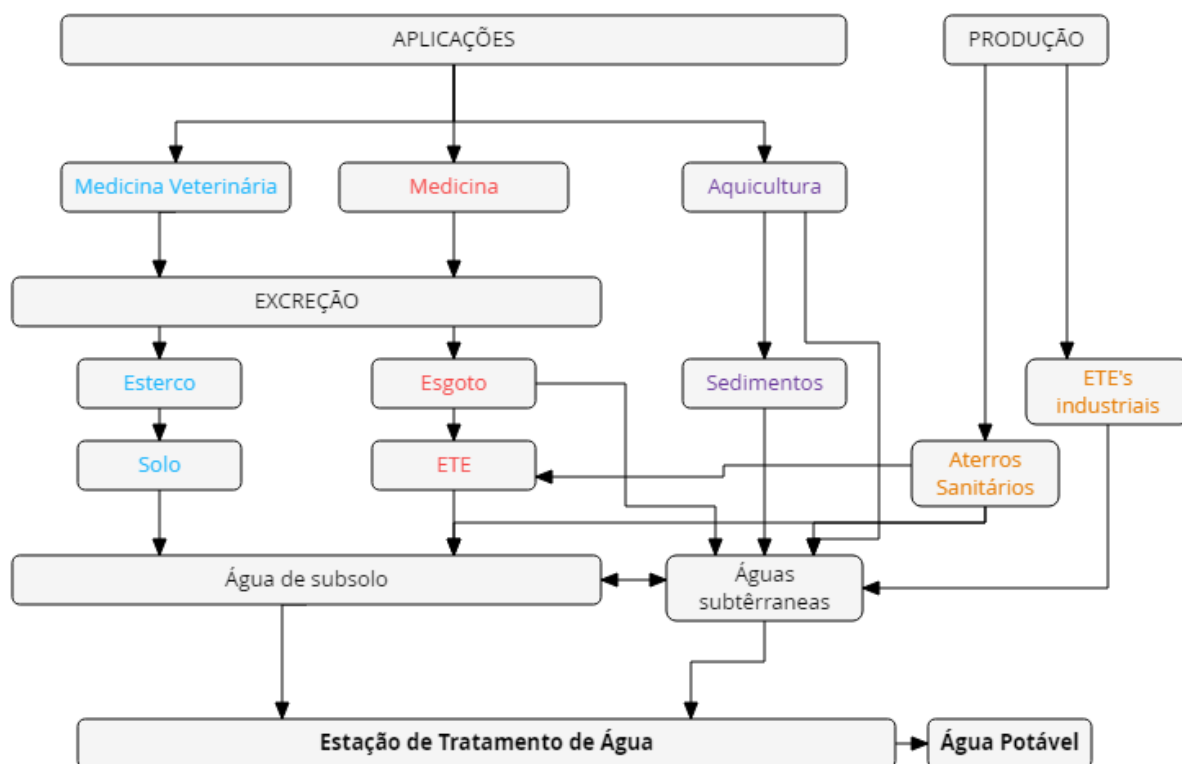


Figura 1 - Rotas de contaminação ambiental promovidas pela produção e uso de fármacos.

FONTE – Adaptado BILA, D. M.; DEZOTTI, M [15].

Entre os fármacos responsáveis pela poluição dos recursos hídricos, uma atenção especial deve ser dada à classe dos antibióticos. Esses compostos são empregados na inativação do crescimento bem como na promoção da morte de bactérias. Contudo, esses compostos podem causar o desenvolvimento de bactérias mutantes ou biorresistentes, já que mesmo em pequenas quantidades afetam o equilíbrio e a biodiversidade dos ecossistemas aquáticos [2,22]. Os antibióticos podem ser classificados em naturais, sintéticos ou semissintéticos, que apresentam subclasses com mecanismos de ação antibióticas distintas.

Dentre os antibióticos, o ciprofloxacino (**Figura 2**) apresenta grande importância devido ao seu amplo espectro, sendo assim, muito utilizado na medicina para uso em humanos e podendo ser encontrado também em medicamentos

destinados a animais. Devido a sua grande aplicabilidade, neste trabalho estudou-se os efeitos da degradação do cloridrato de ciprofloxacino, que é a forma solúvel do medicamento comercializado.

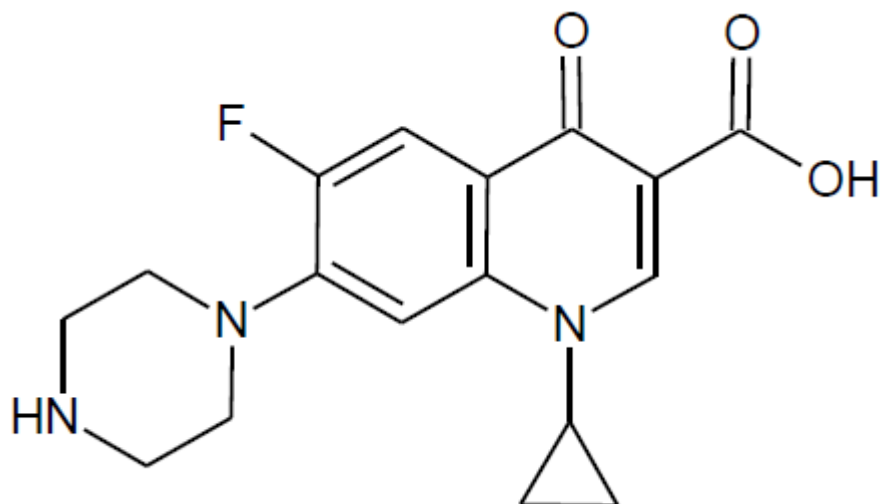


Figura 2 - Fórmula estrutural do ciprofloxacino.

FONTE - SOUZA et al. [23].

O ciprofloxacino (ácido 1-ciclopropil-6-fluoro-4-oxo-7-(piperazin-1-il)-1,4- dihidroquinolina-3-carboxílico) é um antibiótico sintético classificado quimicamente como uma quinolona de terceira geração, chamada de fluoroquinolona. O grupo das quinolonas são classificados em quatro gerações, sendo que, quanto maior for a geração maior a ação antimicrobiana, maior capacidade bactericida e maior diversidade de propriedades farmacológicas [19]. O ciprofloxacino é muito eficaz frente à bactérias gram-negativas, sendo empregado na quimioterapia da tuberculose e para o tratamento de infecções urinárias, respiratórias, a pele, ossos e articulações e DST's [24]. Devido a sua elevada aplicabilidade, desenvolver e aperfeiçoar meios para a sua remoção de esgotos domésticos e efluentes industriais tornam-se necessários. Para tanto, os processos oxidativos avançados (POA's) são opções adequadas para o tratamento desse tipo de contaminante principalmente devido a sua simplicidade de operação, sendo assim, são muito utilizados no processo de descontaminação de efluentes.

3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) são amplamente utilizados por apresentarem características favoráveis como o fato de possuírem baixo custo operacional, serem processos limpos e capazes de mineralizar contaminantes orgânicos em substâncias de nenhuma ou mais baixa toxicidade. Estas transformações ocorrem com o envolvimento de espécies oxidantes como os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que são altamente reativos ($E^{\circ} = 2,8 \text{ V}$) e capazes de reagir com uma grande quantidade de compostos devido a sua baixa seletividade [3], através de reações de adição eletrofílica, sequestro de hidrogênio ou transferência de elétrons, que geram outros agentes oxidantes com menor poder redutor [25]. Os POA's podem ser classificados em homogêneos ou heterogêneos de acordo com o número de fases presentes no sistema. A fotocatalise heterogênea se destaca pois é capaz de degradar compostos orgânicos e inorgânicos, além de possibilitar a utilização de luz solar como fonte de irradiação [26]. Neste trabalho, o estudo da degradação do ciprofloxacino foi realizado por meio da utilização da fotocatalise/fotoeletrocatalise heterogênea.

3.3 FOTOCATALISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise heterogênea é uma técnica muito importante devido a sua ampla possibilidade de aplicações, destacando-se a sua notoriedade na destruição de poluentes [3]. Este processo pode ocorrer a partir da reação direta entre o poluente e as vacâncias fotogeradas (fotocatalise direta) ou pela reação com radicais oxidantes (fotocatalise indireta). Contudo, devido a maior concentração de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor a fotocatalise indireta predomina sobre a direta [27]. A fotocatalise consiste na utilização de um material semicondutor, como TiO_2 , ZnO ou CdS que é ativado através da radiação ultravioleta ou visível para a decomposição do componente contaminante. Os semicondutores apresentam uma descontinuidade entre as bandas que possibilita a promoção de elétrons e promovem a formação de pares elétron/lacuna.

O material empregado como catalisador para a fotocatalise deve ser um sólido, com elevada área específica, com tamanho uniforme de partículas

esféricas, atóxico, insolúvel em água e com possibilidade de excitação fotoinduzida por luz [28]. Devido a estas características favoráveis o semiconductor mais empregado como catalisador é o TiO_2 . Os semicondutores são caracterizados por possuírem uma banda de valência (BV) completa e uma banda de condução (BC) vazia. Uma representação esquemática do que ocorre em um semiconductor é apresentada na **Figura 3**.

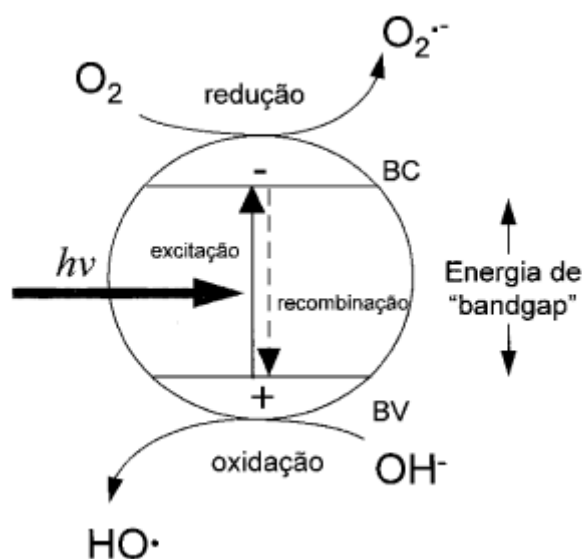


Figura 3 - Representação do processo de excitação que ocorre em um semiconductor.

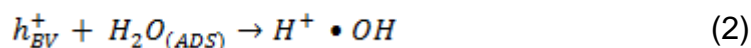
FONTE – NOGUEIRA et al. [3].

Quando os semicondutores são irradiados com energia igual ou superior à energia do *bandgap* (região entre as bandas) os elétrons são promovidos da BV para BC, causando a formação dos pares elétron-lacuna (e^-/h^+) [29]. O mecanismo citado é descrito pela Equação 1, representada abaixo:



Depois da formação de tais espécies, elas migram para a superfície do material semiconductor, os elétrons atuam como redutores de íons metálicos e as lacunas, devido ao seu potencial muito positivo são capazes de gerar radicais

hidroxila, causando a oxidação de moléculas orgânicas [3]. Estas etapas de oxidação e formação dos radicais, estão representadas pelas Equações 2 e 3 abaixo.



A eficiência do processo de degradação, quando se utiliza a fotocatalise heterogênea depende do grau de recombinação dos pares e^-/h^+ , que resulta na liberação de energia na forma de calor. A maneira mais simples de se evitar a recombinação das cargas é através da circulação de oxigênio no meio reacional, já que quando presente em solução atua como um trapeador de elétrons minimizando a recombinação. Outra alternativa para se reduzir a recombinação eletrônica é por meio da aplicação de uma diferença de potencial (fotoeletrocatalise) ou também pela incorporação de dopantes, que alteram as propriedades físico-químicas do material, redistribuindo as cargas, minimizando assim a recombinação [30].

Atualmente, a fotocatalise heterogênea apresenta limitações para atingir a escala de aplicação industrial. Contudo, esta metodologia continua a ser uma alternativa limpa e eficiente para a degradação de compostos orgânicos como fármacos, já que é capaz de degradar tais compostos em pequenos intervalos de tempo [31,32].

3.4 A FOTOELETROCATÁLISE

A fotocatalise, embora amplamente estudada, apresenta limitações quanto a sua aplicabilidade prática na degradação de poluentes devido a sua rápida taxa de recombinação das cargas fotogeradas [33]. Em vista destas dificuldades, encontrar meios de retardar essa recombinação tornam-se necessários, e para isso a junção de processos eletroquímicos e fotocatalíticos mostram-se favoráveis. A fotoeletrocatalise (PEC), que consiste na aplicação de um potencial através do fotocatalisador, vem recebendo uma grande atenção, não apenas pelo fato de melhorar a eficiência de degradação, mas por que é capaz de destruir compostos

orgânicos indesejáveis e também remover vestígios de espécies estáveis e de difícil remoção por métodos tradicionais de tratamento de água [34].

A **Figura 4** apresenta o mecanismo geral da fotoeletrocatalise, que consiste em aplicar um potencial de polarização, através de um fotoânodo no processo fotocatalítico. O oxigênio presente em solução atua como um aceptor de elétrons possibilitando a formação das espécies H_2O_2 (peróxido de hidrogênio) e $\bullet\text{OH}$. Contudo, os elétrons gerados neste sistema podem ser transferidos para o circuito externo em vez de para uma molécula de oxigênio, deixando lacunas na superfície do eletrodo de TiO_2 . Esta configuração limita a recombinação e permite uma separação mais efetiva dos pares elétron/lacuna, aumentando a sua vida útil e em consequência possibilita a melhoria da eficiência do processo de degradação [35]. Diversos fatores podem influenciar o desempenho desta técnica, tais como o potencial aplicado, intensidade do campo elétrico e características específicas do semicondutor [36].

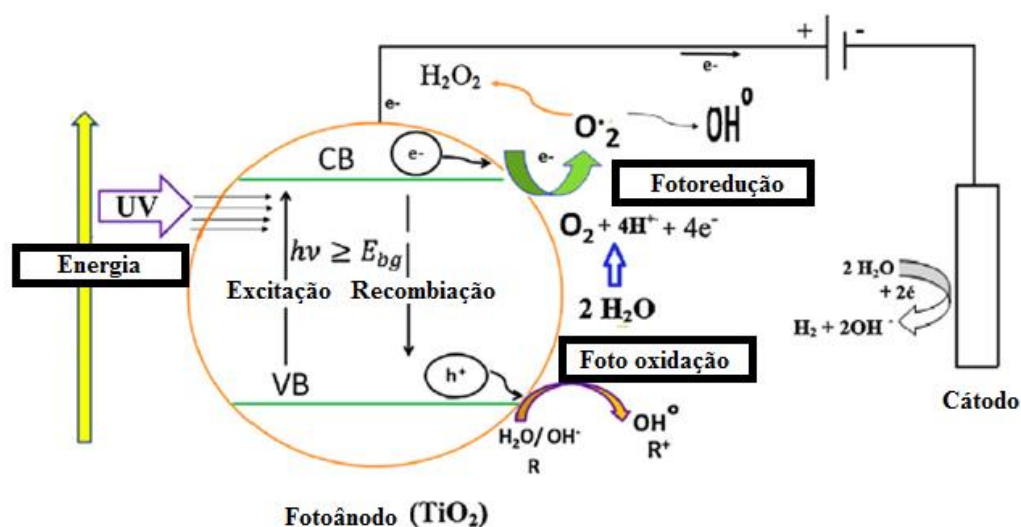


Figura 4 – Esquema do mecanismo do processo fotoeletrocatalítico utilizando um fotocatalisador de TiO_2 .

FONTE – DAGHRIR et al. [37].

3.5 A DOPAGEM

O TiO_2 é um semicondutor amplamente empregado nos POA's devido as suas características favoráveis, contudo, ele é ativo apenas sob irradiação UV

devido ao seu elevado *bandgap*, o que limita sua atividade fotocatalítica [7,8,38]. Uma alternativa para melhorar a sua eficiência é mudar sua absorção para a região do visível através da dopagem do semicondutor com íons metálicos e não-metálicos, permitindo que uma maior quantidade de fótons sejam absorvidos e em quantidades adequadas inibindo a recombinação dos pares elétron/ lacuna [38,39].

O processo de dopagem consiste em adicionar quantidades moderadas de um elemento de forma a substituir o íon Ti^{+4} na rede cristalina do óxido, promovendo uma valência induzida [40]. A presença de dopantes pode influenciar em fatores como: a capacidade de absorção da luz solar do fotocatalisador, a interação da superfície do semicondutor com as moléculas de substrato e na taxa de transferência de carga interfacial [38,40].

A dopagem de TiO_2 com bismuto vem sendo muito estudada [41–43], devido a sua estrutura química, sua natureza atóxica, sua alta estabilidade química [44] e a sua baixa energia de *bandgap* (1,8-2,4 eV), que resulta em uma forte resposta a luz visível [43,45]. O bismuto presente na superfície do TiO_2 atua como um sequestrador de elétrons, reduzindo assim a recombinação dos pares elétron/lacuna [46], aumentando a fotoatividade do material.

Fotocatalisadores sintetizados na presença de bismuto, quando irradiados com luz visível geram elétrons e lacunas, que interagem com a água presente formando radicais hidroxila, que atuam efetivamente na degradação de compostos recalcitrantes. Devido a estes fatores, o presente trabalho realizou a dopagem com bismuto, através da técnica de dopagem eletroquímica, na tentativa de aumentar a fotoatividade dos filmes de TiO_2 por meio da redução da recombinação das cargas, proporcionando um aumento na eficiência de degradação do fármaco usando diversas técnicas de degradação.

3.6 O SEMICONDUTOR

Existem duas classificações possíveis para os semicondutores dependendo da composição da sua estrutura. Os semicondutores intrínsecos, são aqueles encontrados na natureza na sua forma mais pura, enquanto que os

semicondutores extrínsecos apresentam algum composto ou impureza associado à sua estrutura (dopagem) [30]. Os semicondutores extrínsecos podem se dividir em duas classes, a primeira em que existe um excesso de lacunas na estrutura do semicondutor (tipo p) e outra em que esse excesso é referente aos elétrons (tipo n).

O TiO_2 é um semicondutor extrínseco do tipo n, que vem recebendo grande atenção devido as suas características favoráveis como o fato de não ser tóxico, ser biologicamente inerte, ser resistente a fotocorrosão, ter estabilidade química, possuir ótimas propriedades iônicas e eletrônicas, além de possuir um baixo custo [3,47,48]. Devido a tais características esse composto pode ser aplicado em diversas áreas como em revestimentos biomédicos [49], células solares [50], baterias de inserção de íons [51], fotocatalise [52] e em dispositivos eletrocromicos [53].

O TiO_2 pode ser encontrado na natureza em três formas cristalinas (**Figura 5**), que são anatase, rutilo e brookita, sendo as duas primeiras tetragonais enquanto a brookita apresenta um sistema ortorrômbico. Dentre todas as suas formas cristalinas o rutilo é a estrutura com maior estabilidade. Contudo, mesmo que este apresente uma maior absorção de luz que a fase anatase, ela é inativa na degradação de compostos orgânicos, enquanto que a anatase apresenta bons resultados em aplicações fotocatalíticas e eletrolíticas [3], devido a sua taxa de formação de radicais $\bullet\text{OH}$ mais elevada, quando comparada com as outras duas formas, que são incapazes de absorver o oxigênio promovendo uma alta taxa de recombinação elétron/lacuna [54].

A fase anatase é formada em temperaturas entre 450-700 °C [7], contudo a temperatura de conversão exata é influenciada por fatores como a presença de impurezas, o tamanho inicial das partículas, textura e a deformação da estrutura [53,55]. Sua energia de band gap é mais elevada, quando comparada com a fase rutilo, e por isso para aplicações fotocatalíticas a combinação de rutilo e anatase torna-se mais favorável, já que a presença de rutilo na estrutura do semicondutor possibilita um melhor aproveitamento da luz visível [7].

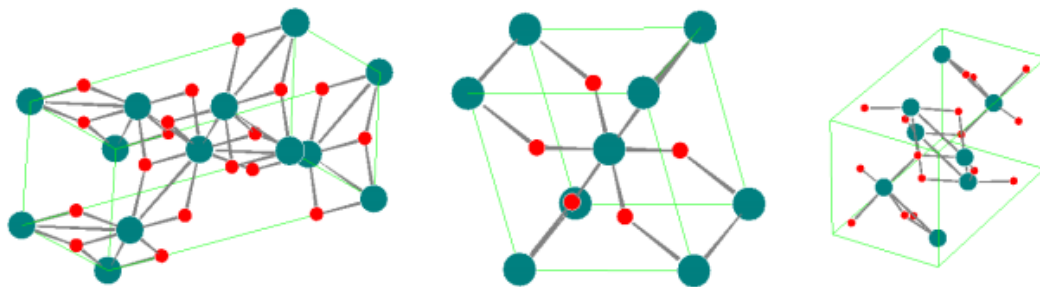


Figura 5 - Estruturas cristalinas da anatase, rutilo e brookita respectivamente.

FONTE – MONTOYA [56].

Além da fase cristalina presente, a obtenção de um fotocatalisador adequado depende muito do método utilizado para a sua formação. Dentre os diversos meios possíveis a anodização eletroquímica se destaca devido a sua simplicidade, baixo custo e boa organização do material sintetizado [48].

3.7 SÍNTESE ELETROQUÍMICA

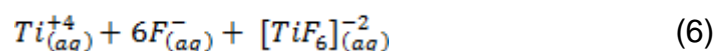
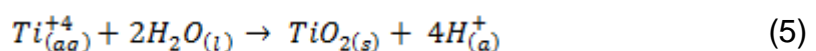
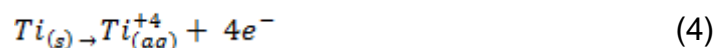
Uma morfologia adequada com camadas de nanotubos auto-organizados pode ser obtida pelo método eletroquímico. Por meio da técnica conhecida por anodização, é possível a síntese de filmes compactos, porosos, nanoporosos ou ainda nanotubulares.

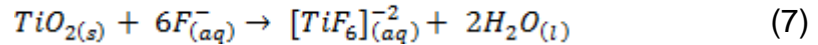
A anodização é um processo bastante utilizado devido a sua simplicidade e pode se dividir em anodização potencioestática ou galvanostática. A anodização galvanostática, realizada a corrente constante, é caracterizada por não apresentar uma estrutura ordenada de nanotubos e por apresentar um aumento do potencial durante o início do processo referente a formação do óxido. Enquanto que, na anodização potencioestática, potencial constante, a formação dos nanotubos ocorre de maneira organizada com um crescimento e comprimento do tubo bem definido. O uso da segunda metodologia é mais favorável, pois além de permitir o controle das características desejáveis é útil pois permite a formação de camadas de nanotubos de TiO_2 densas e organizadas em qualquer tipo de superfície [48].

O processo de anodização é realizado com a utilização de um eletrodo de trabalho (metal) e um contra-eletrodo (normalmente platina) submersos em uma solução eletrolítica e submetidos a aplicação de um potencial, gerando um par de reações de oxirredução. O eletrodo de trabalho será oxidado, enquanto que o contra-eletrodo atua como um aceptor de elétrons, reduzindo íons H^+ presentes na solução. Essas reações de oxirredução promovem a mobilidade eletrônica, permitindo a formação do óxido.

A obtenção de nanotubos utilizando a técnica de anodização é bastante complexa pois a sua boa estruturação depende de diversos fatores. Os principais fatores que podem influenciar na morfologia são o tempo de anodização, a composição da solução eletrolítica, o pH, a temperatura e também o potencial aplicado. Os tubos normalmente formados são amorfos, então precisam ser submetidos a um tratamento térmico para a obtenção da fase cristalina anatase ou uma combinação das fases anatase e rutilo [57].

A composição do eletrólito é o fator que apresenta maior influência na morfologia dos nanotubos. Em relação à composição do eletrólito, estruturas nanotubulares são facilmente obtidas quando se utilizam soluções eletrolíticas contendo íon fluoreto. A quantidade de íons fluoretos dissolvidos na solução influencia muito na morfologia pois eles são atraídos pelo campo elétrico presente na área de contato metal-óxido, causando a dissolução do óxido pela formação de Hexafluoreto de titânio $[TiF_6]^{-2}$. Essa dissolução aumenta a porosidade do óxido e potencializa o crescimento dos nanotubos, de acordo com a quantidade de água presente no eletrólito. Segundo Deen et al. (2014) [58], a formação e crescimento dos NTs em soluções de eletrólitos que contenham fluoreto podem ser descritas pelas reações abaixo:





Quando se utilizam eletrólitos orgânicos como etilenoglicol ou glicerol, os tubos apresentam grandes diâmetros, maiores comprimentos e paredes mais lisas quando comparados com eletrólitos aquosos, devido ao seu baixo teor de água [59,60]. O uso de eletrólitos envelhecidos também auxilia na melhor definição dos nanotubos, pois o teor de água se torna constante e ocorre o aumento do conteúdo do complexo $[TiF_6]^{-2}$ presente na solução [61]. Além destes fatores, o tempo de anodização também é muito importante para a obtenção de uma morfologia adequada. Em períodos de tempo muito longos de anodização, pode ocorrer a dissolução muito grande dos nanotubos, suavizando-os e deixando a sua superfície apenas porosa [62].

As características de crescimento dos tubos, quando se utiliza a anodização potencioestática podem ser analisadas através da construção de curvas de densidade de corrente vs Tempo. Uma curva de anodização realizada em um período de 90 minutos com um potencial aplicado de 25 V está representada na **Figura 6**. Assim como mostrado na figura, uma curva típica apresenta uma diminuição abrupta da corrente logo no início do processo que ocorre devido a formação de óxido na superfície do filme, esse declínio prossegue até que atinge um valor mínimo de corrente característico do início do processo de nucleação dos nanotubos. Em seguida, é possível observar um aumento na densidade até que atinge um valor máximo, referente à dissolução do óxido, ou seja, a estruturação dos nanotubos. Por fim, à medida que a anodização se estende é observada a diminuição da densidade de corrente de maneira progressiva, ocasionada pelo crescimento vertical dos nanotubos.

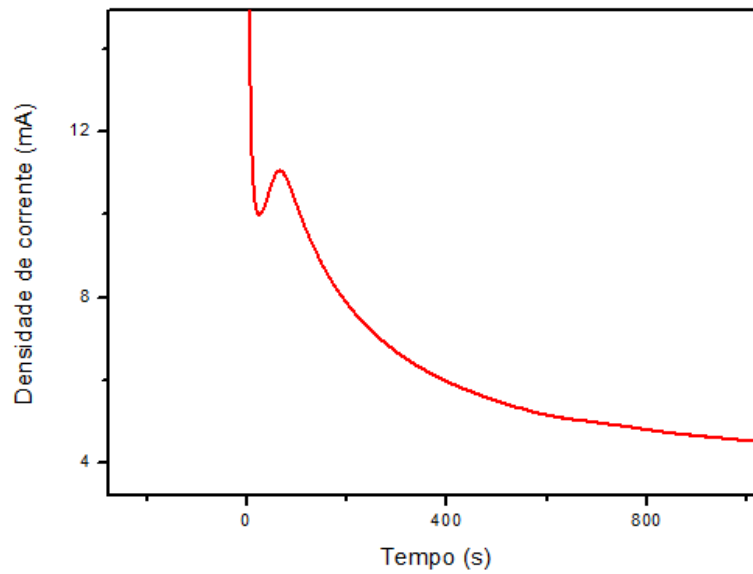


Figura 6 - Curva de anodização durante o crescimento de nanotubos de TiO_2 para uma tensão de polarização de 25V, durante um intervalo de 90 minutos a temperatura ambiente (25-27 °C), utilizando como eletrólito uma solução composta de 90% v/v de etilenoglicol, 10% v/v de água e 0,75% m/m de NH_4F .

FONTE – AUTOR.

4 MATERIAL E MÉTODOS

O preparo dos filmes foi realizado em uma célula eletroquímica composta de dois eletrodos. Como eletrodo de trabalho foi utilizada uma placa de titânio puro (10 mm x 15 mm), enquanto que como contra-eletrodo foram empregados dois eletrodos de platina dispostos paralelamente a uma distância equivalente do eletrodo de trabalho. Como solução eletrolítica utilizou-se um meio contendo etilenoglicol, 10% m/m de água e 0,75% m/m de NH_4F , mantidos a temperatura ambiente. A oxidação do metal ocorreu pela aplicação de um potencial de 25 V durante 90 minutos em aproximadamente 60 mL de solução eletrolítica. A corrente de resposta do sistema foi medida através de um multímetro, e os dados foram armazenados para posterior construção do cronoamperograma. Na **Figura 7** foi esquematizado o sistema que compõe o processo de síntese dos filmes.

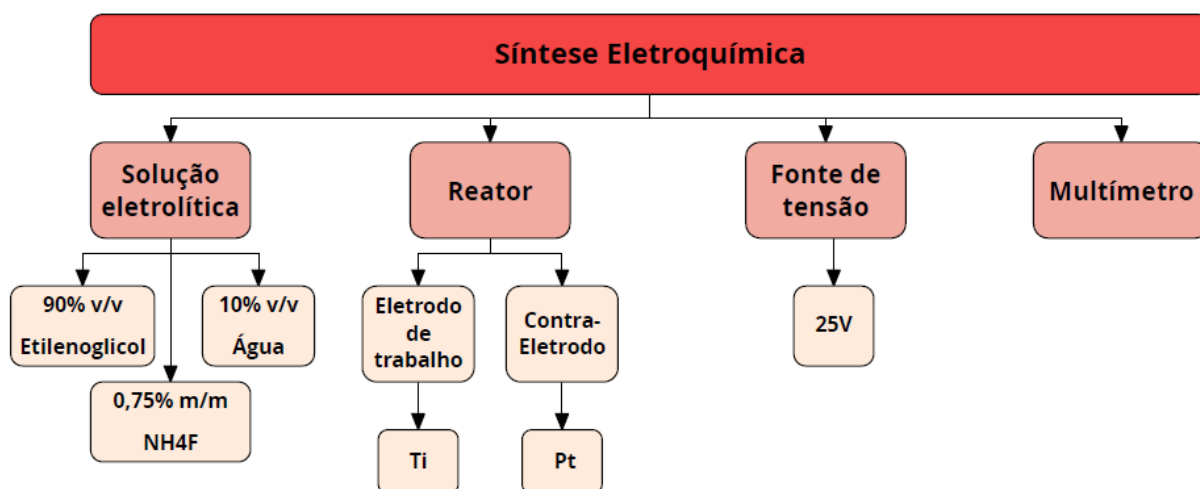


Figura 7 - Sistema para a síntese eletroquímica.

FORNE – AUTOR.

4.1 DOPAGEM ELETROQUÍMICA

O processo de síntese de filmes dopados foi realizado através de adaptação de metodologia proposta por Ali e colaboradores [41]. O diferencial desta

etapa foi a adição de diferentes concentrações de Nitrato de Bismuto ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) juntamente com a solução eletrolítica. Os conjuntos de filmes sintetizados foram nomeados de acordo com a concentração de bismuto adicionada, e estão apresentados na **Tabela 1**.

Tabela 1 - Identificação dos filmes sintetizados

| Filme | Concentração de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (mol L^{-1}) |
|-------------|--|
| NTP | 0 |
| NTDA | 0,005 |
| NTDB | 0,01 |
| NTDC | 0,03 |
| NTDD | 0,05 |

FORNE – AUTOR.

4.2 TRATAMENTO TÉRMICO

Após a síntese eletroquímica os filmes encontram-se amorfos e, portanto, para a obtenção da fase cristalina anatase eles foram submetidos a um tratamento térmico. Para isso, foi utilizado uma mufla (EDG, F-3000) com rampa de aquecimento de 2°Cmin^{-1} até que a temperatura de 450°C , ideal para a obtenção da fase anatase, foi atingida e mantida durante um período de 2 horas.

4.3 AVALIAÇÃO FOTOCATALÍTICA

Todos os testes para a determinação da atividade fotocatalítica dos filmes foram realizados em um reator encamisado convencional com irradiação interna proporcionada por uma lâmpada de luz ultravioleta UV-A de 365 nm, com potência de 9,0 Watts e recoberta por um bulbo de quartzo. Ao reator foram adicionados 150 mL de uma solução de cloridrato de ciprofloxacino com uma concentração de 20 mg L^{-1} . A temperatura do reator foi mantida constante por meio

do uso de um fluxo constante de água, a homogeneização do sistema foi realizada através de agitação magnética e para alimentação do sistema com gás trapeador de elétrons utilizou-se o próprio ar. Previamente a coleta de alíquotas, a solução foi mantida por 30 minutos na ausência de luz para a adsorção do fármaco aos filmes de TiO₂. Todos os processos de degradação ocorreram em um período de 120 minutos com a retirada das alíquotas (2 mL) em intervalos de 20 minutos. O estudo da degradação do fármaco ocorreu a partir da análise de todas as alíquotas pela técnica de espectroscopia Ultravioleta-visível (THERMO FISHER CIENTIFIC – EVOLUTION 60S) a partir de uma varredura em um intervalo de comprimento de onda (λ) de 200 a 400nm, e todos os ensaios foram realizados em duplicata. Para a quantificação da concentração do fármaco utilizou-se o comprimento de onda de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}= 272$ nm). Após a aquisição dos dados, os resultados foram quantificados em relação à constante de velocidade considerando uma cinética de primeira ordem, ou seja, considerando que velocidade é diretamente proporcional a concentração do fármaco, de acordo com a Equação 8:

$$\ln[Abs] = \ln[Abs]_0 - kt \quad (8)$$

Onde [Abs] é a absorbância máxima da solução de ciprofloxacino ($\lambda_{\text{máx}}= 272$ nm), [Abs]₀ é a absorbância inicial do ciprofloxacino antes do início do processo de degradação, k é a constante de velocidade e t é o tempo de degradação em minutos. A eficiência de degradação de cada filme também foi quantificada a partir da Equação 9:

$$Eficiência = \frac{[Abs]_0 - [Abs]}{[Abs]_0} \times 100 \quad (9)$$

4.4 FOTOELETROCATÁLISE

No processo de degradação fotoeletrocatalítico um contra-eletrodo de platina foi inserido no sistema para atuar como cátodo da reação redox e uma fonte de tensão (Instruterm DC Power Supply FA-3003) foi empregada para a aplicação do

potencial anódico (+5 V) e catódico (-5 V). Como a condutividade da solução afeta a eficiência da intensidade da corrente, a tensão e o consumo de energia elétrica foi adicionado juntamente à solução de fármaco, o sal sulfato de sódio (Na_2SO_4) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na tentativa de aumentar a força iônica e a condutividade da solução. A coleta das alíquotas, bem como as análises ocorreram de acordo com o mesmo procedimento seguido para a avaliação da atividade fotocatalítica.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS SUBSTRATOS SINTETIZADOS

4.5.1 MEV

As propriedades apresentadas pelos materiais após a síntese, dopagem e tratamento térmico, foram caracterizadas por técnicas instrumentais. A análise da morfologia foi realizada com o auxílio de microscópio SEM-FEG ENV (FEI Quanta) do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) presente no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM).

4.5.1.1 Determinação do diâmetro de poro

Utilizando o software ImageJ, primeiramente foi necessário ajustar o tamanho real da imagem, dada pela equação 10:

$$L_r = \frac{L_v}{\text{aumento}} \quad (10)$$

Onde L_v corresponde ao tamanho da imagem obtida através do software de imagem, o aumento é aquele usado na captura da imagem e L_r é o tamanho real da imagem. No menu “Analyze” o valor de L_r foi inserido na opção “Set Scale”. Após o ajuste, um total de 15 poros foi medido em relação ao seu diâmetro e a sua média foi calculada. Em seguida, este valor médio, dado em μm^2 , é transformado em nm.

4.5.2 DRX

Para a análise de estrutura cristalina da composição dos filmes puros e dopados, foi utilizada a técnica de DRX (Rigaku, MiniFlex 600) operando dentre os ângulos 20° a 80° (2 Theta) com velocidade de 2° por minuto e potência de 40 kV.

4.6 ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE

Durante o processo de degradação fotocatalítica pode haver a formação de subprodutos que podem ou não ser tóxicos. Portanto, faz-se necessário o desenvolvimento de testes de ecotoxicidade como um estudo complementar para a obtenção de maiores informações acerca dos produtos obtidos em cada atividade de degradação, no sentido de averiguar se o efluente final apresenta ou não uma toxicidade quando comparado ao medicamento original e desta forma comprovar o resultado final da análise.

4.6.1 *Lactuca sativa* L.

Os ensaios com as sementes de alface foram realizados com a utilização de 10 sementes para cada teste. A montagem dos testes consistiu em acomodar as sementes em algodão sob uma placa de Petri e, adicionar em cada uma delas 1 ml da solução final do fármaco tratado. Após esta etapa, as placas foram alocadas em um local fechado e mantidas a temperatura ambiente (25-27°C) com fotoperíodos de 16 horas e, logo em seguida as sementes eram mantidas durante 8 horas na ausência de luz, visando simular as condições naturais diárias do seu desenvolvimento. A água foi utilizada como um controle positivo e, como controle negativo utilizou-se uma solução de cloridrato de ciprofloxacino na concentração de trabalho, para a germinação das sementes. Após um período de 7 dias (168 horas). A quantificação e análise dos resultados foi baseada na quantidade de sementes germinadas. A **Figura 8**, apresenta de forma esquemática o desenvolvimento deste ensaio.

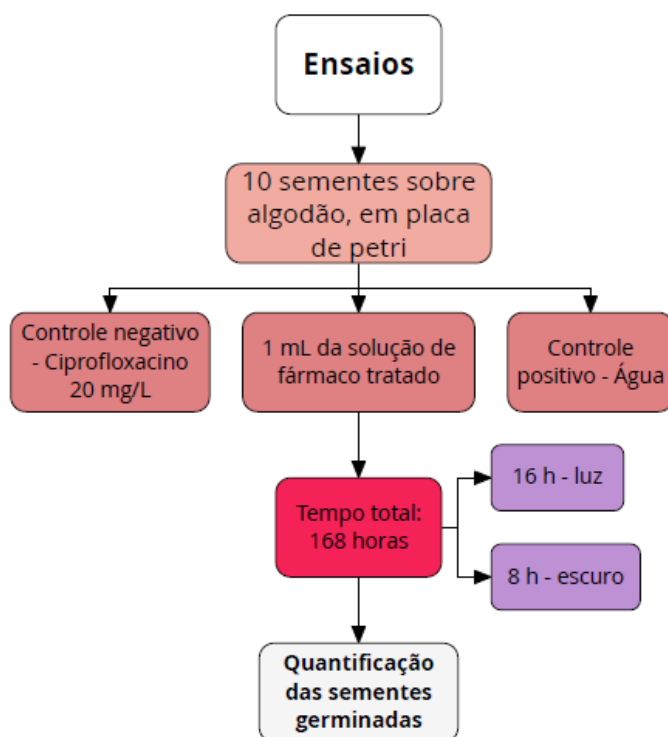


Figura 8 - Sistema para a realização dos ensaios de ecotoxicidade com a *Lactuca sativa L.*

FONTE - AUTOR

4.6.2 *Lemna minor*

Os testes realizados com a macrófita, também conhecida como lentilha d'água, ocorreram com a disposição de 4 indivíduos (totalizando 10 frondes) em cada poço da placa de cultura (esterilizada com luz UV por 30 minutos). Em cada um dos poços foi adicionado 10 ml da solução do fármaco na concentração de trabalho e as soluções tratadas. Depois de um período de 5 dias (120 horas) mantido sob incidência de luz constante foi avaliada a taxa de mortalidade. A água foi utilizada como um controle positivo e, como controle negativo empregou-se uma solução de cloridrato de ciprofloxacino nas condições de trabalho. Um esquema das etapas necessárias para este ensaio está representado na **Figura 9**. Todos os ensaios foram realizados em triplicata e apresentados como média \pm desvio padrão.

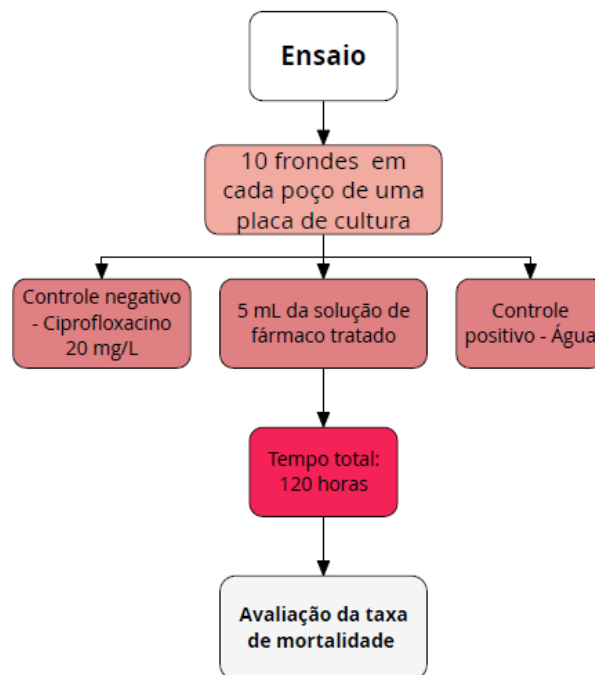


Figura 9 - Metodologia para os ensaios de ecotoxicidade com a *Lemna minor*
 FONTE – AUTOR.

4.6.3 *Artemia salina*

A *Artemia salina* (**Figura 10**) é um tipo de crustáceo de água salgada, que devido a sua composição rica em nutrientes, proteínas e sais minerais servem de alimento aos peixes. Os ensaios de ecotoxicidade com estes crustáceos foram realizados seguindo uma metodologia proposta por Meyer et al (1982) [63] com algumas adaptações. Para o desenvolvimento do teste foi utilizada uma solução salina composta da mistura dos seguintes sais: 23 g de NaCl, 11 g de MgCl₂.6H₂O, 4 g de Na₂SO₄, 1,3 g de CaCl₂.H₂O e 0,7 g de KCl, em que o volume foi completado para 1 L com água destilada e o pH ajustado para 9 utilizando uma solução de Na₂CO₃, que é o pH necessário para a eclosão dos ovos de *A. salina* e para o preparo das diluições.



Figura 10 - *Artemia salina*.
FONTE – DUMITRASCU [64].

A eclosão foi realizada a temperatura de 28°C em um béquer contendo a solução salina sob aeração e iluminação constante por um período de 48 horas. Subsequente a eclosão dos cistos, cinco náuplios de *A. salina* foram transferidos para poços contendo o fármaco tratado em diferentes). Os testes ocorreram a temperatura ambiente com iluminação artificial constante durante 48 horas. Ao término da exposição foi realizada a contagem do número de larvas mortas ou imobilizadas e o cálculo do valor médio de mortalidade para cada efluente da degradação fotocatalítica. A água salina foi utilizada como um controle positivo e, como controle negativo utilizou-se uma solução de cloridrato de ciprofloxacino na concentração de trabalho para os efluentes da fotocatalise e para os efluentes da fotoeletrocatalise utilizou-se a solução de fármaco e Na₂SO₄ empregada nos processos de degradação. Um esquema apresentando todas as etapas dos ensaios com a *A. salina* está representado na **Figura 11**. Todos os testes foram realizados em triplicata e apresentados como média ± desvio padrão.

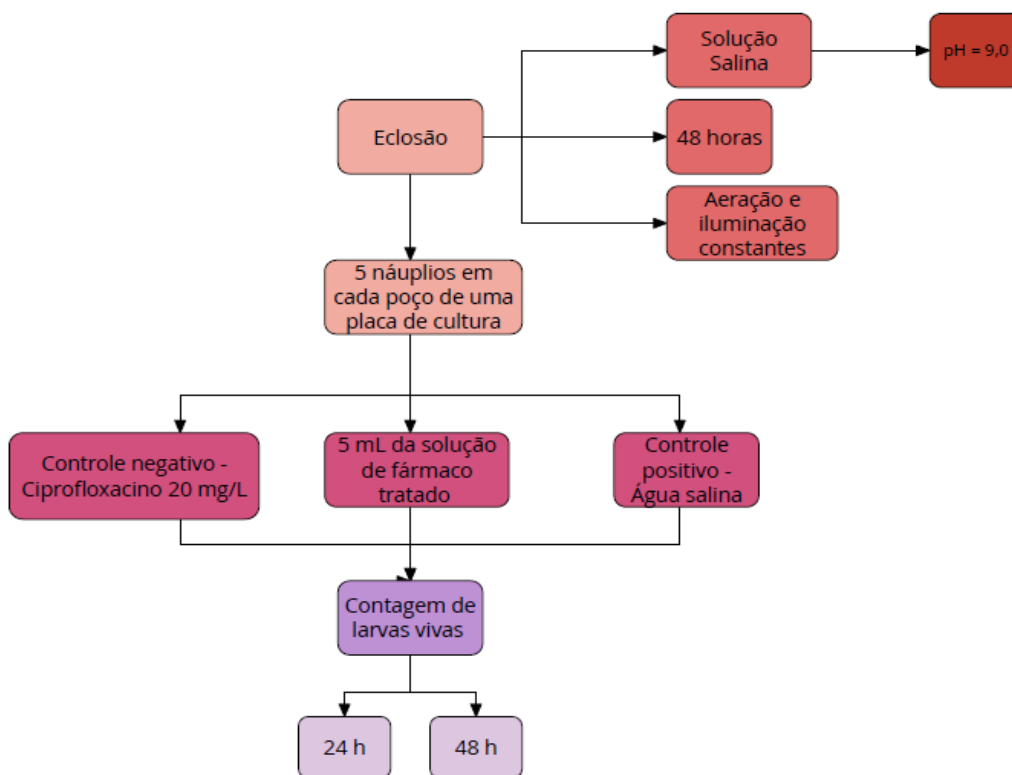


Figura 11 - Metodologia para os ensaios de ecotoxicidade com a *Artemia salina*.

FONTES – AUTOR.

4.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Todos os dados foram apresentados como média \pm desvio padrão (SD). A análise estatística foi realizada usando a Análise de Variância One-way (ANOVA) com análise posterior de Tukey HSD com o objetivo de verificar o efeito da adição do dopante na fotoatividade dos filmes. Valores de $p < 0.05$ foram considerados para indicar a significância estatística.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CRESCIMENTO ELETROQUÍMICO

Para a obtenção de filmes nanoestruturados os substratos foram induzidos à anodização potencioestática. A oxidação eletroquímica de metais passivantes, como o titânio, pode ser visualizada através de curvas cronoamperométricas (**Figura 12**), que mostram o comportamento da densidade de corrente elétrica (mA cm^{-2}) em função do tempo (s) de anodização. A partir das curvas obtidas foi possível determinar o parâmetro corrente de pico, para cada um dos filmes, apresentados Na **Tabela 2**.

Como todos os parametros de sintese foram mantidos fixos em todas as condições, exceto a concentração de dopante adicionada, isso sugere sua influência sobre o crescimento e desenvolvimento do óxido sobre os filmes de TiO_2 , possibilitando o estudo sobre a formação dos nanotubos e do comportamento eletroquímico do substrato frente a dopagem.

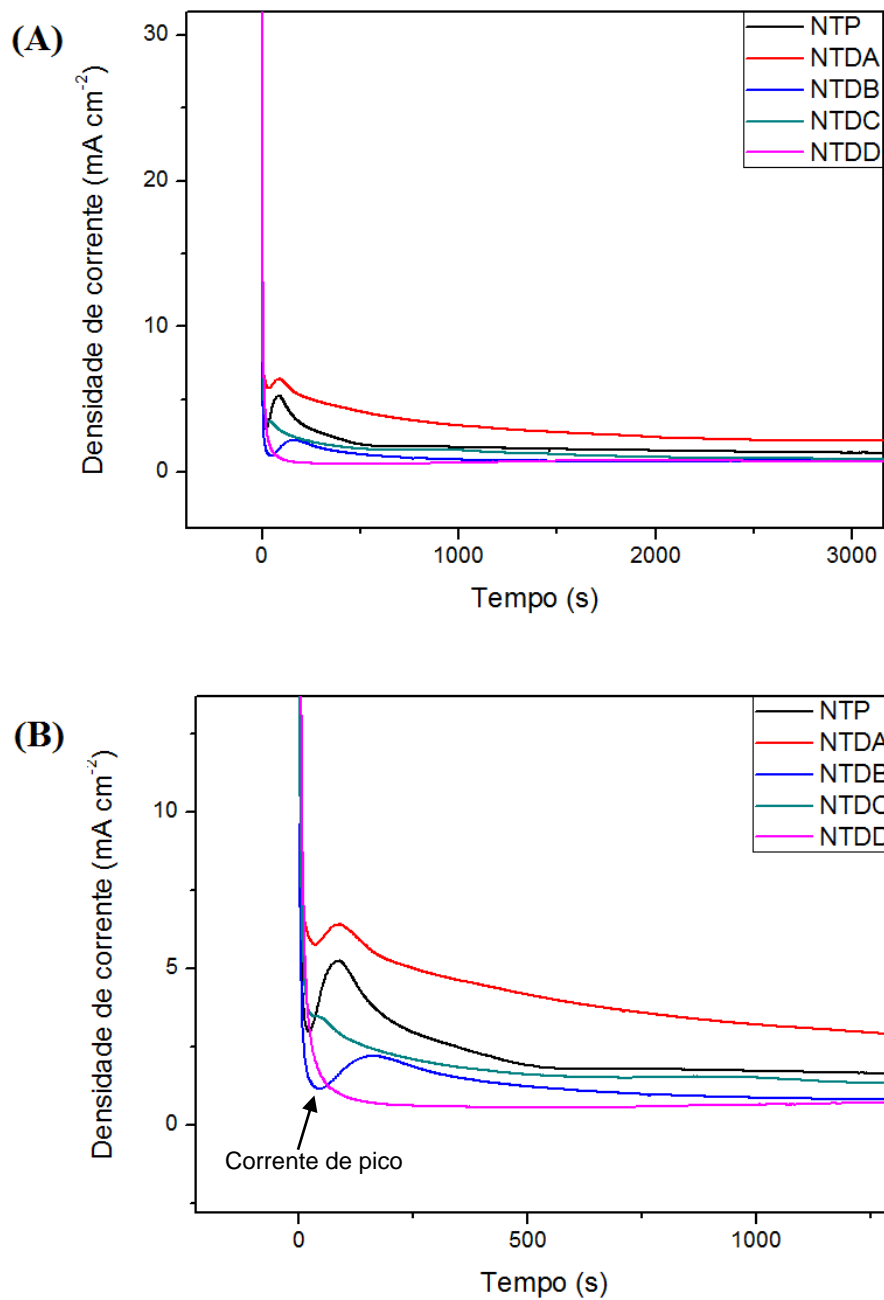


Figura 12 - Curvas eletroquímicas referentes a (A) todos os filmes sintetizados seguido das suas (B) respectivas aproximações.

FONTE – AUTOR.

O comportamento observado para a curva de anodização do filme NTP, o qual foi obtido em solução eletrolítica sem adição de dopante, segue o encontrado na literatura, em que logo após o início da anodização há uma queda abrupta da

corrente, devido a resistencia oferecida pela camada de óxido compacto á passagem dos elétrons, originados na oxidação induzida dos filmes de TiO₂. As reações de oxidação prosseguem até que os íons fluoreto presentes na solução eletrolitica ataquem o óxido causando a sua ruptura, levado a sua solubilização parcial pela formação do complexo [TiF₆]⁻² e gerando caminhos de resistência nula para a passagem dos elétrons. Neste ponto, ocorre a nucleação de estruturas que variam de poros à NTs, provocando um leve aumento da densidade de corrente, detectada em função da exposição do metal ou de regiões onde o óxido possui menor espessura [65]. E por fim, o crescimento dos nanotubos prossegue até atingir um regime de crescimento estacionário entre os processos de dissolução e neoformação do óxido.

De acordo com a **Tabela 2**, é possível observar o efeito da adição do dopante na densidade de corrente de nucleação dos nanotubos. A adição do dopante altera as curvas eletroquímicas, uma vez que o bismuto presente em solução sequestra os íons fluoretos (F⁻) necessário para o processo de nucleação, como é possível observar para o filme NTDA, que apresentou a corrente de pico mais elevada quando comparada com os demais filmes, ou seja, a etapa de nucleação ocorreu antecipadamente, indicando a síntese de filmes com maior área superficial, com elevada densidade de nanotubos.

Tabela 2 - Corrente de pico dos diferentes filmes sintetizados

| Amostra | Corrente de pico (mA cm⁻²) |
|----------------|--|
| NTDA | 5,599 ± 0,67 ^A |
| NTDC | 3,284 ± 0,65 ^B |
| NTP | 1,818 ± 0,34 ^C |
| NTDB | 1,1275 ± 0,096 ^C |
| NTDD | 1,016 ± 0,21 ^C |

FORTE – AUTOR

No caso do filme NTDC, embora a sua corrente de pico apresente um valor elevado, a partir da análise da **Figura 12** é possível verificar que a curva referente a nucleação é quase inexistente. Outro comportamento observado é que o filme NTDD apresentou a menor corrente de pico juntamente com a ausência do aumento da corrente elétrica, característico do início da formação dos nanotubos, indicando que a alta concentração de bismuto pode ter interferido no processo de nucleação.

O efeito da adição do íon Bi^{3+} na densidade de corrente de nucleação dos filmes sintetizados também pode ser explicado pela formação dos compostos de BiF_3 (fluoreto de Bismuto III), BiF_5 (Fluoreto de Bismuto V) e BIFO (oxifluoreto de bismuto). Tais compostos são insolúveis e promovem a retirada de íons fluoreto da solução eletrolítica. Como a nucleação nos nanotubos é dependente da concentração de fluoreto, a adição de maiores quantidades de Bismuto promove a diminuição da solubilidade do óxido na solução eletrolítica, favorecendo o crescimento de óxidos compactos.

5. 2 CARACTERIZAÇÃO DO SEMICODUTOR

As técnicas de MEV e DRX foram realizadas para avaliar a morfologia e a estrutura dos substratos e óxidos superficiais, permitindo o estudo das respostas morfológicas e estruturais frente a dopagem dos filmes. A **Figura 13** mostra as micrografias referentes aos filmes obtidos nas diferentes condições de síntese estudadas.

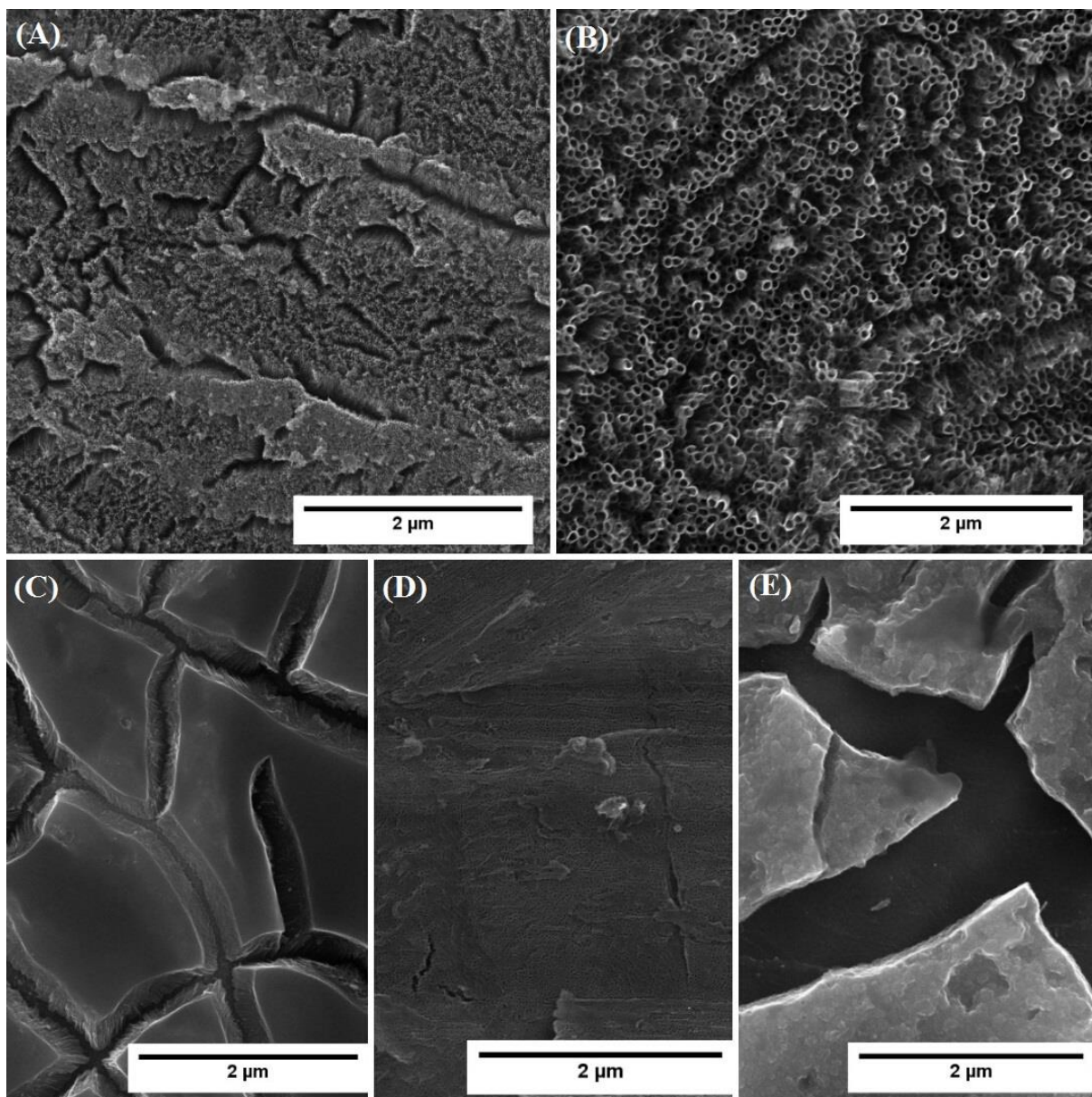


Figura 13 - MEV referente aos diferentes filmes sintetizados (A) NTDA (B) NTDB (C) NTDC (D) NTDD (E) NTP.

FONTE – AUTOR.

Através das micrografias apresentadas acima, foi possível quantificar os diâmetros de poros de cada filme que apresentou a estrutura nanotubular, conforme apresentado na **Tabela 3**.

Tabela 3 - Média do diâmetro de poro dos filmes

| Amostra | Diâmetro do poro (nm) |
|---------|-----------------------|
| NTDA | 14 |
| NTDB | 69 |

FONTE – AUTOR

Para o filme NTDA, nas **Figura 13(A)** e **Figura 14**, é possível observar nitidamente a formação de nanotubos de pequeno diâmetro e perpendiculares ao substrato, distribuídos de forma homogênea e organizada sobre a superfície metálica. Estas estruturas homogêneas se formam devido ao fato de que as condições de dopagem não afetaram o desenvolvimento do óxido, permitindo a formação e evolução de nanotubos auto-organizados e homoganeamente estruturados, relacionados com a alta corrente de pico observada, que proporcionou o aumento da área superficial, devido a quantidade de nanotubos formados. O mesmo ocorre para o filme NTDB, **Figura 13(B)**, em que a formação de nanotubos é visível, contudo devido à sua menor corrente de pico ele apresentou nanotubos com maior diâmetro de poros e menor área superficial.

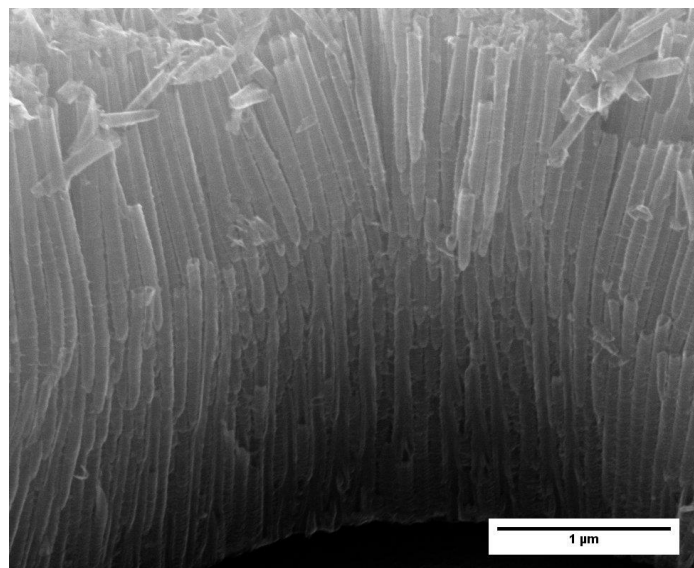


Figura 14 - MEV do filme NTDA analisado verticalmente.

FONTE – AUTOR.

Pode-se observar que nenhuma partícula é encontrada na parede dos nanotubos, indicando que o bismuto possivelmente foi inserido na estrutura cristalina do TiO_2 . Contudo, os filmes sintetizados com a maior concentração de bismuto (**Figura 10 (C) e (D)**), favoreceram o colapso das nanoestruturas com o tratamento térmico, mostrando que quantidades excessivas de bismuto restringem a formação de nanotubos na superfície do metal, hipótese já levantada pelas curvas de anodização.

O estudo da estrutura cristalina dos filmes sintetizados com TiO_2 e Bi-TiO_2 foram realizados por DRX e os resultados obtidos são apresentados na **Figura 15**. É possível observar a presença da fase cristalina anatase para todos os filmes sintetizados, com exceção do filme NTDD, devido à ausência do processo de nucleação, isso comprova que o tratamento térmico a $450\text{ }^\circ\text{C}$ foi efetivo para a obtenção da fase cristalina desejada. Nenhum pico adicional foi detectado, isso implica que a quantidade de dopante empregado na síntese não estava em excesso, uma vez que não houve a segregação de nenhuma fase cristalina contendo bismuto. Outros trabalhos já obtiveram resultados semelhantes [66,67], mostrando que o DRX não é sensível o suficiente para detectar as pequenas alterações causadas pela adição de bismuto ao TiO_2 .

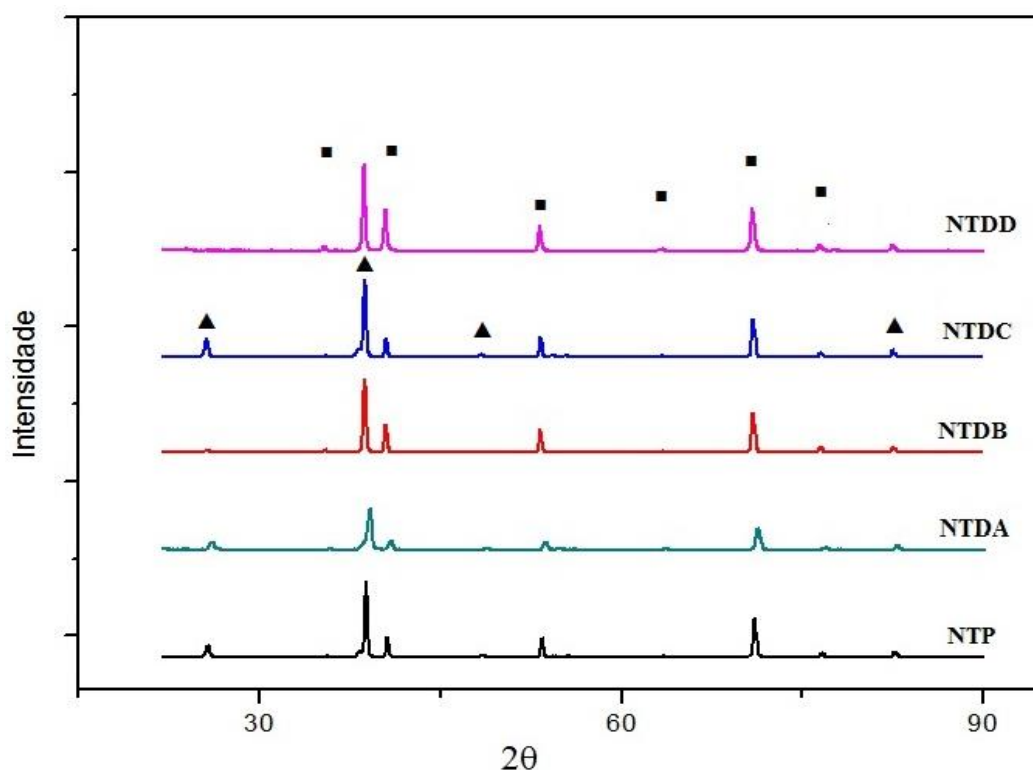


Figura 15 - Difratoograma das amostras sintetizadas. (▲) TiO₂; (■) Titânio metálico. Fichas Cristalográficas IDCS #01-075-1537; IDCS #00-001-1198; IDCS #01-089-3073; IDCS #01-089-4913; IDCS #01-089-3726 [68–70].

FONTE – AUTOR.

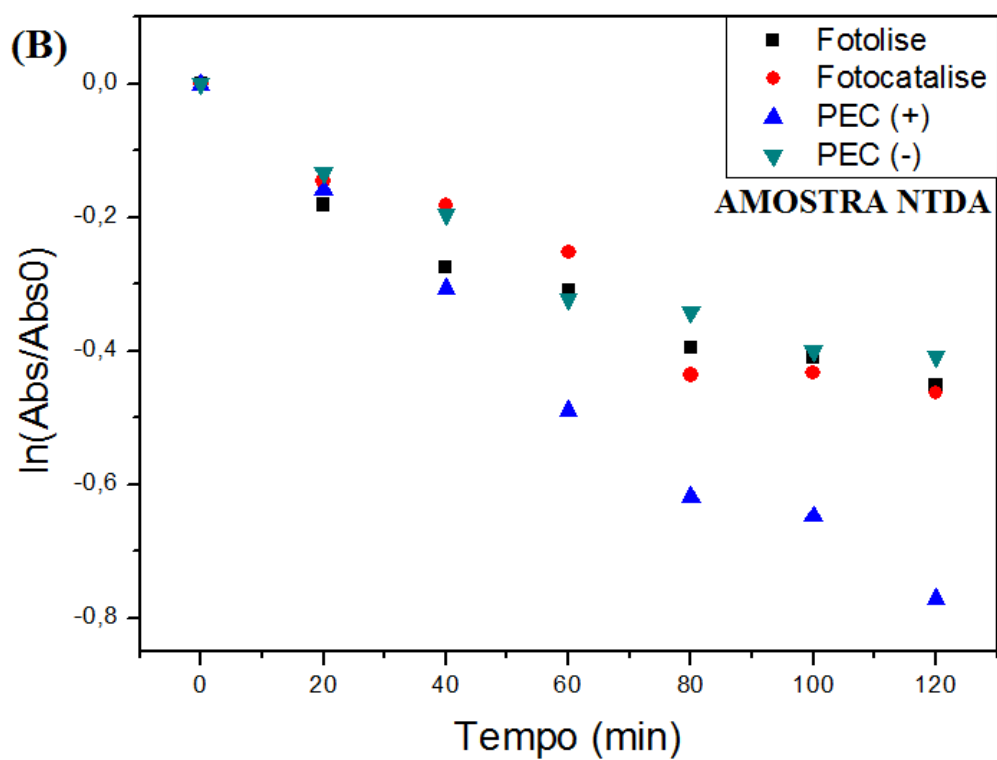
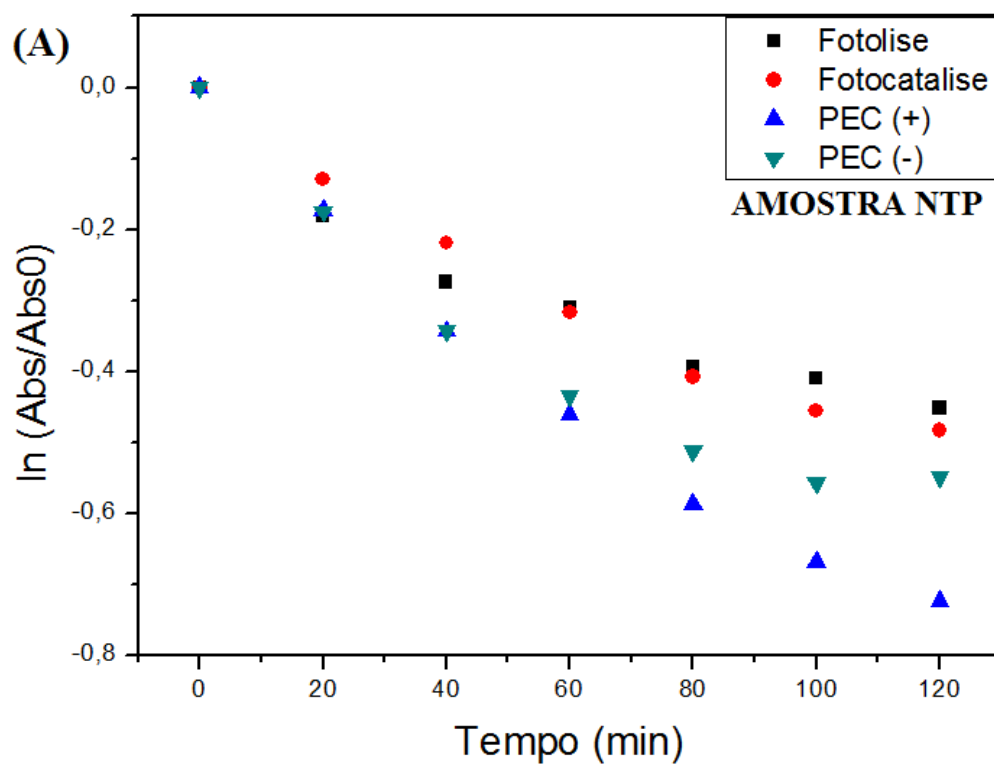
5.3 ATIVIDADE FOTOCATÁLITICA

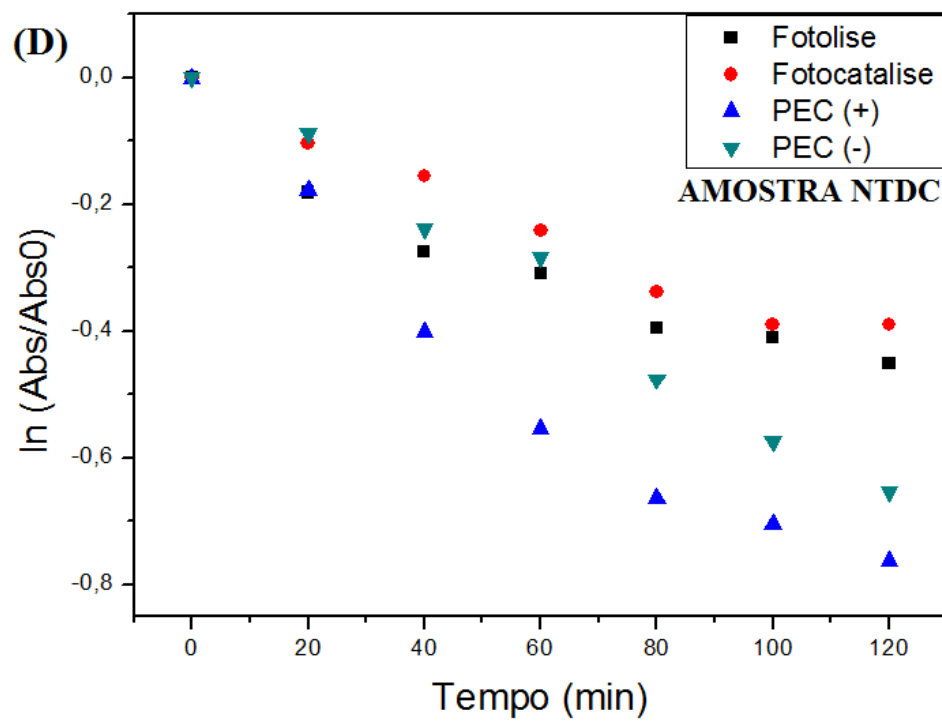
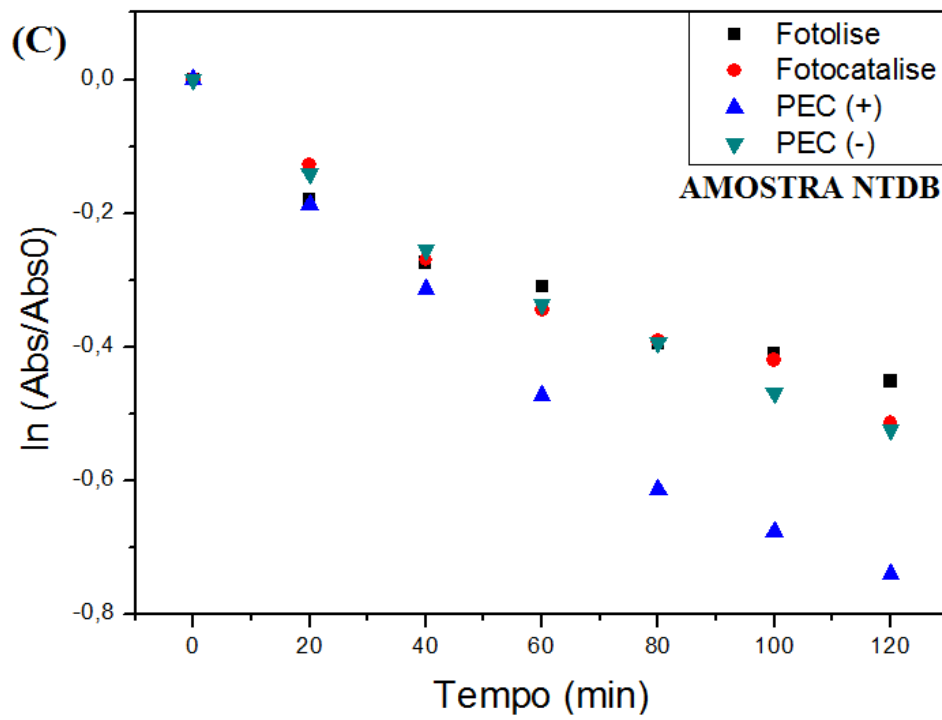
Após a caracterização dos filmes de TiO₂ sintetizados, eles seguiram para a avaliação da fotoatividade, em que foram realizados ensaios fotoquímicos e fotoeletroquímicos utilizando como solução de trabalho o medicamento cloridrato de ciprofloxacino, onde sua degradação foi verificada através do decaimento da absorbância máxima, localizada em $\lambda = 272$ nm, em função do tempo do processo.

De acordo com estudos realizados a análise da degradação fotocatalítica de compostos orgânicos normalmente respeitam uma cinética de primeira ordem [3]. Portanto, o decaimento da absorbância máxima do fármaco em função do tempo foi investigado considerado a lei de velocidade integrada e os resultados obtidos para cada um dos filmes são apresentados na **Figura 16** (A), 10 (B), 10 (C), 10 (D) e 10 (E), cujas curvas foram linearizadas de acordo com a equação (8):

$$\ln[Abs] = \ln[Abs]_0 - kt \quad (8)$$

A partir da análise dos gráficos é possível verificar que para todos os filmes a técnica de fotoeletrocatalise quando comparada a fotocatalise foi a mais eficiente na decomposição do ciprofloxacino. Isto se deve ao fato da recombinação dos pares elétron/lacuna ocorrer rapidamente durante a fotocatalise, reduzindo a eficiência quântica do processo fotoquímico [71], já que cada recombinação equivale a perda de uma lacuna que poderia ter promovido a reação de degradação.





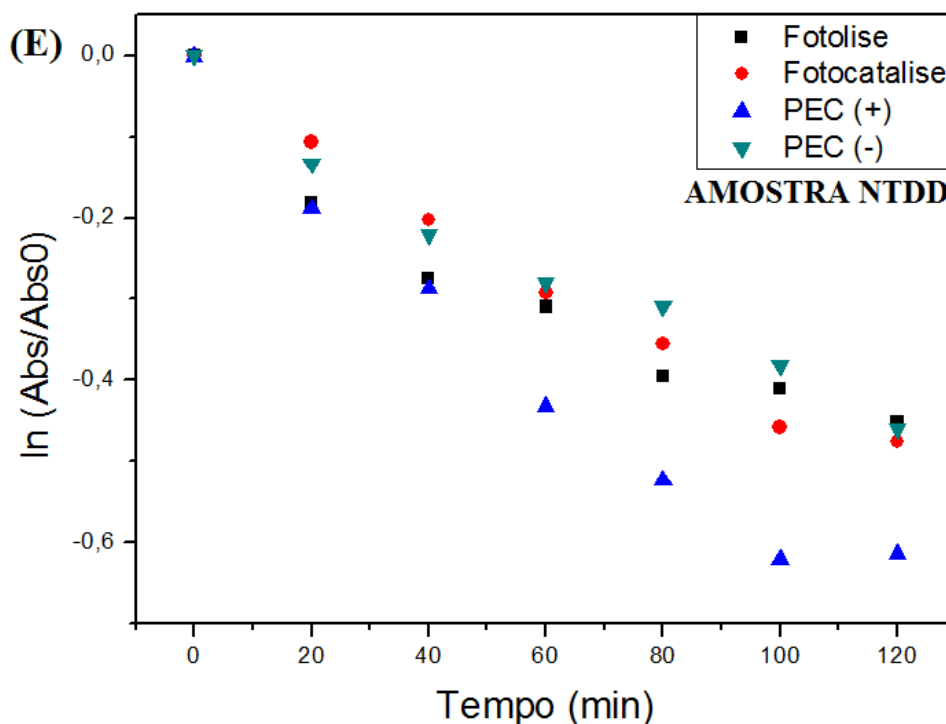


Figura 16 - Degradação fotocatalítica e fotoeletrocatalítica do cloridrato de ciprofloxacino com os filmes (A) NTP (B) NTDA (C) NTDB (D) NTDC (E) NTDD. Fotoeletrocatalise (PEC)

FONTE – AUTOR.

No caso da fotoeletrocatalise, diversos fatores podem influenciar na constante de degradação, como o contra-eletrodo utilizado, a composição da solução eletrolítica [72], as características do semiconductor empregado, o potencial aplicado, a intensidade de corrente [73] e a intensidade luminosa empregada [36]. Dentre os potenciais aplicados a fotoeletrocatalise com tensão positiva se mostrou o método mais eficiente, isso por que o potencial positivo permite um gradiente de potencial no interior do semiconductor, em que os elétrons gerados podem ser transferidos para o circuito externo, isso altera as suas propriedades físico-químicas, aumentando dessa forma o tempo de vida das lacunas formadas e a separação das cargas fotogeradas (par e^-/h^+). A aplicação de uma diferença de potencial positiva geralmente promove uma diminuição da recombinação do par e^-/h^+ , deixando livre um grande número de vacâncias disponíveis para o processo de fotodegradação, aumentando dessa forma a eficiência do processo [11,74].

Para todas os processos investigados realizou-se o cálculo da constante de velocidade e da eficiência a partir das equações (8) e (9), respectivamente. A significância estatística dos resultados foi determinada por análise de variâncias (ANOVA One-way) considerando $P < 0,05$ como significativo. Após a ANOVA realizou-se a análise post-hoc conhecida como Teste de Tukey, os resultados obtidos para as técnicas fotocatalise, fotoeletrocatalise positiva e negativa comparando a eficiência e a constante de velocidade de cada filme sintetizado estão apresentados nas **Tabelas 4 e 5**, respectivamente (valores que compartilham a mesma letra não apresentam diferença estatística).

Tabela 4 - Eficiência dos diferentes filmes sintetizados para todas as técnicas de degradação realizadas

| | Eficiência (%) |
|-----------------------|------------------------------|
| NTDA - PEC (+) | 53,740 ± 0,53 ^a |
| NTDC - PEC (+) | 53,300 ± 0,42 ^a |
| NTDB - PEC (+) | 52,300 ± 0,92 ^a |
| NTP - PEC (+) | 51,370 ± 3,91 ^{ab} |
| NTDD - PEC (+) | 45,700 ± 6,08 ^{abc} |
| NTDC - PEC (-) | 44,850 ± 1,63 ^{abc} |
| NTDB - PEC (-) | 42,200 ± 0,85 ^{abc} |
| NTDB - FOT | 40,205 ± 0,57 ^{abc} |
| NTDD - FOT | 38,330 ± 2,22 ^{bc} |
| NTP-FOT | 38,310 ± 1,92 ^{abc} |
| NTP - PEC (-) | 38,050 ± 2,33 ^{bc} |
| NTDA-FOT | 37,020 ± 1,53 ^c |
| Fotólise | 36,240 ± 5,23 ^{ac} |
| NTDD - PEC (-) | 34,900 ± 2,97 ^c |
| NTDA - PEC (-) | 33,250 ± 8,17 ^c |
| NTDC - FOT | 32,170 ± 3,58 ^c |

PEC (+) e PEC (-) indicam as técnicas fotoeletrocatalise positiva e negativa, respectivamente.

FOT indica a técnica fotocatalise.

FONTE - AUTOR

Os filmes foram submetidos ao processo de dopagem na busca de melhorar a atividade fotocatalítica dos mesmos, pois esse processo permite um melhor aproveitamento da luz visível (pouco aproveitada nos filmes de TiO₂ puros devido ao seu alto *bandgap* (3-3,2 eV) permitindo que mais fótons sejam absorvidos e atuem na decomposição do poluente [38]. Além de que, durante a dopagem o bismuto irá atuar ocupando posições substitucionais da rede cristalina, ou seja, os íons Ti⁴⁺ serão substituídos por íons Bi³⁺, isso deveria resultar em um excesso de elétrons na rede, que atuariam na diminuição da recombinação dos pares e⁻/h⁺ e assim melhorar a fotoatividade do semicondutor.

A partir da análise das eficiências pode-se confirmar que a fotoeletrocatalise anódica se destacou entre as demais técnicas realizadas, e que dentre os filmes sintetizados somente o NTDD, sintetizado com uma maior concentração de bismuto, se mostrou menos efetivo na degradação do fármaco quando comparado ao filme NTP, na ausência do dopante.

Tabela 5 - Constante cinética dos filmes sintetizados, quando submetidos as diferentes técnicas de degradação

| | Constante cinética (min⁻¹) |
|-----------------------|--|
| NTDA - PEC (+) | 0,006435 ± 1,06x10 ⁻⁴ a |
| NTDC - PEC (+) | 0,006430 ± 3,25x10 ⁻⁴ a |
| NTDB - PEC (+) | 0,006250 ± 4,38x10 ⁻⁴ a |
| NTP - PEC (+) | 0,006070 ± 5,37x10 ⁻⁴ ab |
| NTDC - PEC (-) | 0,005300 ± 5,08x10 ⁻⁴ abc |
| NTDD - PEC (+) | 0,004760 ± 7,21x10 ⁻⁴ abc |
| NTP - PEC (-) | 0,004615 ± 7,14x10 ⁻⁴ abc |
| NTDB - PEC (-) | 0,004230 ± 9,88x10 ⁻⁵ bc |
| NTP -FOT | 0,004085 ± 2,89x10 ⁻⁴ c |
| NTDD -FOT | 0,004075 ± 3,04x10 ⁻⁴ c |
| NTDB -FOT | 0,004020 ± 1,97x10 ⁻⁴ c |
| NTDA -FOT | 0,003995 ± 6,01x10 ⁻⁴ c |
| NTDD - PEC (-) | 0,003765 ± 3,60x10 ⁻⁴ c |
| Fotólise | 0,003455 ± 3,23x10 ⁻⁴ c |
| NTDC -FOT | 0,003435±4,94x10 ⁻⁵ c |

| | |
|----------------|--|
| NTDA - PEC (-) | $0,003395 \pm 9,97 \times 10^{-4} \text{ c}$ |
|----------------|--|

FONTE – AUTOR

O bismuto apresenta um raio iônico maior que o titânio, portanto quando ele assume uma posição substitucional, ele gera uma diminuição da simetria ou desordem para conseguir se alocar na rede do TiO_2 [75]. Essa desordem pode influenciar positiva ou negativamente a fotoatividade do filme sintetizado. A partir da análise das constantes cinéticas é possível observar que a técnica que degradou o fármaco mais rapidamente foi a fotoeletrocatalise anódica, e que novamente o filme NTDD mostrou um desempenho inferior ao filme NTP. Essa diminuição da fotoatividade dos filmes quando submetidos a uma maior concentração de dopagem pode ser um resultado da diminuição da simetria devido à maior quantidade de íons substituídos, à diminuição da área superficial promovida pelo colapso das estruturas nanotubulares ou ainda pelo sequestro dos íons fluoreto do eletrólito de síntese. Além de que, a maior quantidade de dopante inibiu o desenvolvimento da fase anatase no filme NTDD, como mostrado na **Figura 15**. Provavelmente este fato está associado à uma menor quantidade de óxido formado no processo de anodização, devido a captura de íons fluoreto da solução eletrolítica.

A partir da análise das **Tabelas 4 e 5** é possível observar, para o caso da fotoeletrocatalise anódica, que o filme com maior fotoatividade e cinética de degradação foi o NTDA. Isto pode ser explicado, devido ao fato de que esse filme apresentou uma estruturação nanotubular altamente organizada, **Figura 13(A)**, devido a sua elevada corrente de pico, que possibilitou um início do processo de nucleação antecipado, gerando um filme com elevada área superficial (diâmetro de poro pequeno). Estas condições permitem que uma maior quantidade do medicamento seja adsorvida sobre o fotocatalisador o que facilita o ataque da radical hidroxila que também é formado na superfície do óxido, conseqüentemente há um aumento da fotoatividade do semiconductor.

Com os dados obtidos para a corrente de pico, foi possível verificar graficamente a sua relação com o comportamento da eficiência e da constante cinética, **Figura 17(A)** e (B), respectivamente, utilizando para isso os dados obtidos

na fotoeletrocatalise positiva, devido aos seus melhores resultados na degradação do fármaco.

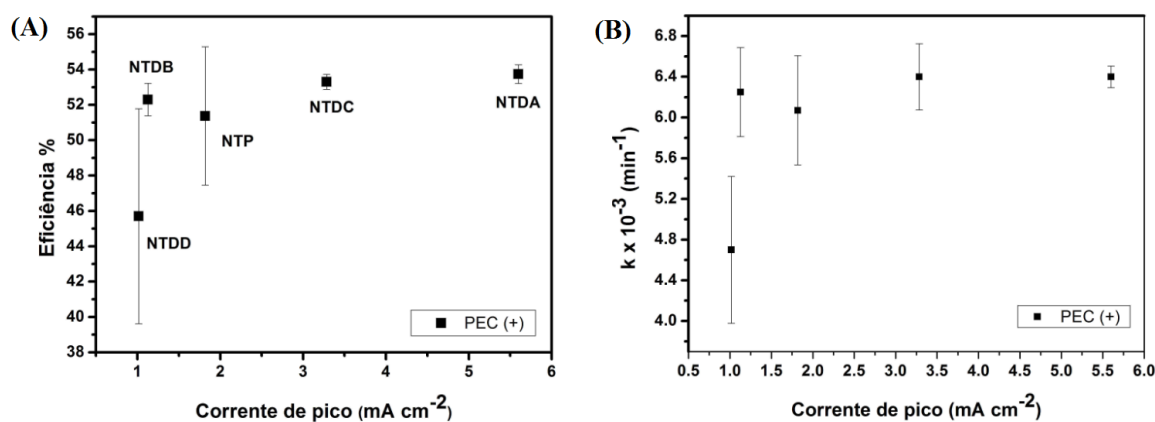


Figura 17 - Comportamento da: (a) eficiência e (b) constante cinética em função da corrente de pico para a técnica de fotoeletrocatalise positiva.

FONTE – AUTOR.

Os filmes com maiores valores de constantes cinéticas e de eficiências apresentaram corrente de pico maiores, o que indica que filmes de menores diâmetros de poro (elevada área superficial) apresentam maior fotoatividade. A partir da análise dos gráficos um valor mínimo de corrente de pico é encontrado para o filme NTDD, que apresentou a menor constante cinética e, logo após este ponto ocorre um aumento expressivo nas constantes, para os demais filmes sintetizados. Os gráficos demonstram que o comportamento fotocatalítico dos filmes tem relação com a corrente de pico, em que maiores constantes de pico proporcionaram melhores respostas fotocatalíticas.

5.4 ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE

Os testes de toxicidade foram realizados como um estudo complementar, com o intuito de obter maiores informações e verificar se os efluentes gerados após os tratamentos apresentavam menor toxicidade quando comparados ao medicamento.

5.4.1 Lemna Minor

Os ensaios com a macrófita foram realizados em poços de placas de cultura como apresentado na **Figura 18**. Como a quantidade de frondes adicionadas não foram as mesmas para todos os poços de cultura, para cada ensaio foi calculada a média inicial e final de folhas vivas, após as 120 horas de ensaio, como apresentado na **Tabela 6**. O teste de Tukey ($< 0,5$) foi realizado para verificar a similaridade dos resultados.

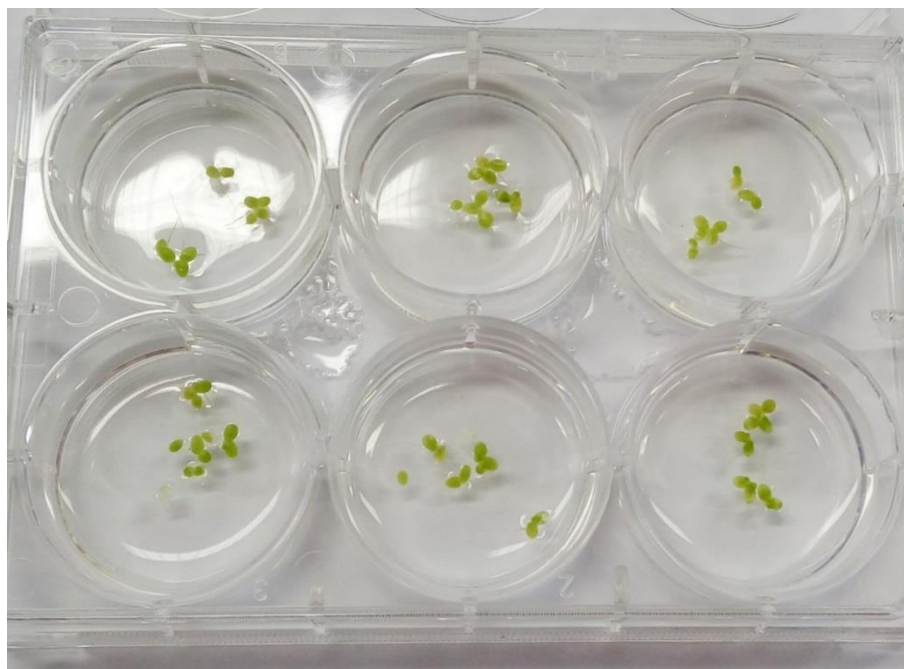


Figura 18 - Placas de poços de cultura utilizados para os ensaios com a *Lemna minor*.

FONTE – AUTOR.

Tabela 6 - Ensaio de toxicidade para a avaliação do cultivo da *Lemna minor*

| Amostra | Lemnas vivas |
|--------------------------|---------------------|
| Controle positivo | $9,7 \pm 0,5^a$ |
| Controle negativo | $4,7 \pm 3,4^b$ |
| Fotólise | $8,0 \pm 1,6^{ab}$ |
| NTP - PEC (-) | $0,0 \pm 0,0^c$ |
| NTDB - PEC (-) | $0,0 \pm 0,0^c$ |
| NTDA - PEC (-) | $0,0 \pm 0,0^c$ |
| NTDC - PEC (-) | $0,0 \pm 0,0^c$ |
| NTDD - PEC (-) | $0,0 \pm 0,0^c$ |

| | |
|--|-------------------------|
| NTDB - FOT | 10,0 ± 0,0 ^a |
| NTDC - FOT | 9,0 ± 0,8 ^a |
| NTDA - FOT | 9,3 ± 0,9 ^a |
| NTDD - FOT | 8,3 ± 0,5 ^{ab} |
| NTDA - PEC (+) | 0,0 ± 0,0 ^c |
| NTDD- PEC (+) | 0,0 ± 0,0 ^c |
| NTDB - PEC (+) | 0,0 ± 0,0 ^c |
| NTDC - PEC (+) | 0,0 ± 0,0 ^c |
| NTP - FOT | 5,7 ± 4,0 ^{ab} |
| Controle (-) Na₂SO₄ | 0,0 ± 0,0 ^c |
| NTP - PEC (+) | 0,0 ± 0,0 ^c |

FONTES – AUTORES

Por meio do Teste de Tukey foi possível observar diferenças para as respostas obtidas entre a água e os dois controles negativos testados. Existe uma diferença entre os processos quando o sal é adicionado, e para os casos de fotocatalise. Isso pode ser observado devido a diferença estatisticamente significativa encontrada entre os dois controles negativos, em que o controle que possui Na₂SO₄ na sua composição apresentou uma taxa de mortalidade de 100%, ou seja a solução se tornou mais tóxica. Para a técnica de fotocatalise, as amostras NTDA, NTDB E NTDC se mostraram semelhantes ao controle positivo, indicando sua menor toxicidade quando comparadas ao controle negativo. Enquanto que, a fotocatalise e as amostras NTDD e NTP apresentaram um comportamento distinto, situado entre o controle positivo e negativo. Os efluentes gerados apresentam menor toxicidade do que a solução do medicamento original e, conseqüentemente, há uma redução da taxa de mortalidade das *Lemnas*.

5.4.2 *Artemia salina*

Os ensaios com o crustáceo foram realizados, em triplicata, em poços de placa de cultura, onde em cada um dos poços foram adicionadas 5 artemias e sua taxa de mortalidade foi averiguada em 24 e 48 horas, como apresentado na

Tabela 7. O teste de Tukey foi realizado para averiguar similaridades entre os resultados.

Tabela 7 - Ensaio de toxicidade realizados com a Artemia salina

| | ECOTOXICIDADE DA ARTEMIA SALINA - VIVAS | |
|-----------------------|--|-------------------------|
| | 24h | 48h |
| CONTROLE (+) | 5,0 ± 0,0 ^a | 5,0 ± 0,0 ^a |
| CONTROLE (-) | 0,0 ± 0,0 ^b | 0,0 ± 0,0 ^b |
| FOTÓLISE | 0,0 ± 0,0 ^b | 0,0 ± 0,0 ^b |
| NTP - FOT | 0,0 ± 0,0 ^b | 0,0 ± 0,0 ^b |
| NTDA - FOT | 3,7 ± 1,2 ^{cd} | 1,3 ± 0,9 ^{cd} |
| NTDB - FOT | 2,3 ± 0,5 ^d | 1,0 ± 0,8 ^{cd} |
| NTDC - FOT | 3,7 ± 0,5 ^c | 1,7 ± 0,5 ^c |
| NTDD - FOT | 3,7 ± 0,5 ^c | 0,3 ± 0,5 ^d |
| NTP - PEC (+) | 0,0 ± 0,0 ^b | 0,0 ± 0,0 ^b |
| NTDA- PEC (+) | 0,0 ± 0,0 ^b | 0,0 ± 0,0 ^b |
| NTDB- PEC (+) | 0,0 ± 0,0 ^b | 0,0 ± 0,0 ^b |
| NTDB- PEC (+) | 0,0 ± 0,0 ^b | 0,0 ± 0,0 ^b |
| NTDC- PEC (+) | 0,0 ± 0,0 ^b | 0,0 ± 0,0 ^b |
| NTDD- PEC (+) | 0,0 ± 0,0 ^b | 0,0 ± 0,0 ^b |
| NTP- PEC (-) | 0,0 ± 0,0 ^b | 0,0 ± 0,0 ^b |
| NTDA- PEC (-) | 0,0 ± 0,0 ^b | 0,0 ± 0,0 ^b |
| NTDB- PEC (-) | 0,0 ± 0,0 ^b | 0,0 ± 0,0 ^b |
| NTDC - PEC (-) | 0,0 ± 0,0 ^b | 0,0 ± 0,0 ^b |
| NTDD- PEC (-) | 0,0 ± 0,0 ^b | 0,0 ± 0,0 ^b |

FONTE – AUTOR

A partir do Teste de Tukey, foi possível verificar diferenças entre o controle positivo e o controle negativo. Os testes realizados com os efluentes provenientes da fotoeletrocatalise apresentaram comportamento semelhante ao controle negativo, ou seja, ao medicamento na sua concentração de trabalho. Isto se

deve ao fato de que embora a *A. salina* só se desenvolva em ambientes salinos, a grande quantidade de sal adicionada para promover uma alta intensidade de campo elétrico acabou saturando a solução e provocando a morte dos crustáceos. Para os efluentes provenientes da fotocatalise, todos os filmes, exceto o NTP, tiveram um destaque positivo no teste uma vez que não apresentaram similaridade com o controle negativo, proporcionando que uma maior quantidade de *A. salina* sobrevivessem ao teste.

Apesar de todos os ensaios apresentarem taxas de mortalidade, alguns apresentaram uma taxa maior quando comparados com a água e menor que o medicamento puro, devido à similaridade de cada resultado obtido com os controles.

5.4.3 *Lactuca sativa* L.

Para os testes com a *Lactuca sativa* L., dez sementes foram acomodadas em algodões sobre uma placa de Petri, como ilustrado na **Figura 19**. Em cada uma das placas as sementes foram irrigadas com 1 mL de soluções tratadas nas diferentes técnicas estudadas, água para o controle positivo ou com o medicamento na concentração de trabalho para o controle negativo.

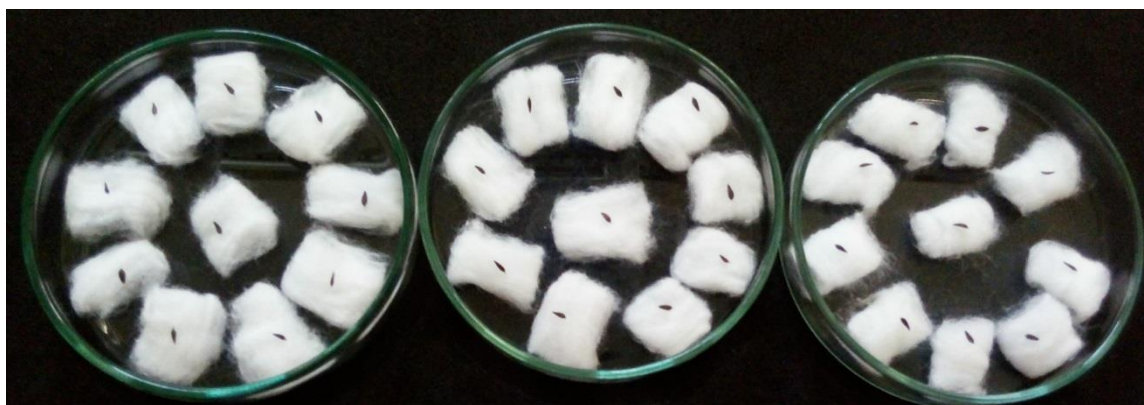


Figura 19 - Sementes acomodadas sobre o algodão para os ensaios.

FONTE – AUTOR.

Durante o período de teste, foi possível verificar que as sementes começaram a germinar, já no segundo dia e, nos momentos finais de germinação apresentavam uma boa taxa de crescimento (**Figura 20**), para algumas das soluções estudadas.

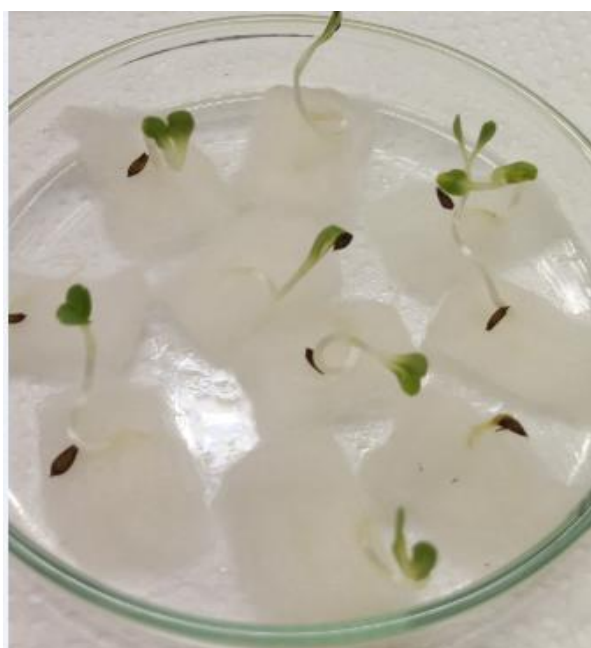


Figura 20 - Sétimo dia de germinação da semente.

FONTE – AUTOR.

Os resultados da germinação das sementes estão apresentados na **Tabela 8**. Em que é possível observar que soluções contendo sal em sua composição inibiram a germinação e crescimento das sementes. Enquanto que para as demais soluções todas as amostras, com exceção da NTP, apresentaram um grau de germinação semelhante ao da água, indicando sua baixa toxicidade e interferência para a germinação das sementes. Estes resultados podem indicar que a adição de bismuto aos filmes foi favorável para promover a diminuição da sua toxicidade.

Tabela 8 - Grau de germinação da *Lactuca sativa*

| Amostra | Germinação (%) |
|--------------------------|-----------------------|
| Controle positivo | 90 |
| Controle negativo | 60 |
| Fotólise | 60 |
| NTP - PEC (-) | 0 |
| NTDA - PEC (-) | 0 |

| | |
|-----------------------|-----|
| NTDB - PEC (-) | 0 |
| NTDC - PEC (-) | 0 |
| NTDD - PEC (-) | 0 |
| NTDA - FOT | 100 |
| NTDB - FOT | 90 |
| NTDC - FOT | 100 |
| NTDD - FOT | 100 |
| NTP - FOT | 60 |
| NTP - PEC (+) | 0 |
| NTDA - PEC (+) | 0 |
| NTDB - PEC (+) | 0 |
| NTDC - PEC (+) | 0 |
| NTDD - PEC (+) | 0 |

FONTE - AUTOR

Outro fator a ser avaliado é que durante a realização do estudo da degradação fotocatalítica a lixiviação de quantidades traço de bismuto, presentes na superfície do semicondutor, pode ter ocorrido. A sua presença na solução pode ter favorecido a germinação das sementes, através da sua atuação como micronutriente. Está é uma possível explicação para o por que a solução proveniente da utilização do semicondutor, na ausência do dopante, apresentou um comportamento próximo ao do controle negativo, enquanto que nos filmes dopados o grau de germinação foi semelhante ao da água.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho correlacionou a influência dos parâmetros de síntese eletroquímica e as respostas de degradação fotocatalítica de um fármaco com as propriedades microestruturais e morfológica dos filmes de TiO₂. Através do parâmetro corrente de pico e morfologia foi possível observar uma correlação entre as constantes cinéticas e a eficiência de degradação do fármaco. Observou-se que para maiores valores do parâmetro corrente de pico, os filmes apresentaram maiores eficiências e constantes cinéticas, ou seja, uma maior fotoatividade.

Dentre os processos estudados a fotoeletrocatalise com potencial positivo apresentou maior eficiência e velocidade de degradação do fármaco, devido a diminuição da recombinação e ao aumento do tempo de vida dos pares elétron/lacunas gerados, que atuam na degradação do poluente. No estudo da dopagem dos filmes com bismuto, o semiconductor que apresentou maior atividade fotocatalítica foi o NTDA, sintetizado com as menores concentrações de dopante, que apresentou uma elevada área superficial com o crescimento ordenado dos seus nanotubos. Indicando que concentrações muito elevadas de dopagem podem interferir na formação e crescimento dos nanotubos, reduzindo assim a fotoatividade do semiconductor.

Nos testes de ecotoxicidade foram utilizadas a macrófita *Lemna minor*, a semente *Lactuca sativa* e o crustáceo *Artemia salina*. Do estudo com a *Lemna Minor*, foi verificado uma taxa de mortalidade em todos os testes, porém algumas amostras se mostraram melhores que o medicamento *in natura* e do que a fotólise. No caso dos testes com a semente, foi possível verificar que o medicamento na sua forma *in natura* prejudica o desenvolvimento da semente, impedindo o seu crescimento. Através da análise do grau de germinação, todas as amostras que possibilitaram a germinação da semente, exceto a NTP, apresentaram menor grau de toxicidade. Para a *Artemia salina*, as amostras referentes a técnica de fotocatalise, apresentaram resultados estatisticamente distintos se comparados aos controles positivo e negativo. Para todos os testes realizados os efluentes provenientes das técnicas fotoeletrocatalise positiva e negativa, resultaram na completa destruição dos três níveis tróficos.

A partir da análise fotocatalítica e da ecotoxicidade das amostras é

possível concluir que o filme mais eficiente foi o NTDA, já que possibilitou um elevado grau de germinação da *Lactuca sativa* e uma baixa taxa de mortalidade para a *Lemna minor* e para a *Artemia salina*.

Através dos resultados obtidos, foi possível observar que a variável de síntese eletroquímica estudada, dopagem, influencia as respostas obtidas nos testes realizados. E por fim, ressalta-se a importância do estudo de metodologias eficientes utilizando processos limpos, como os POA's, para a degradação de compostos como o ciprofloxacino, para a futura aplicação de tais metodologias em âmbito industrial.

REFERÊNCIAS

- [1] BELTRAME, L. T. C. **Caracterização de Efluente Têxtil e Proposta de Tratamento**. 2000. 159 f. Uiversidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Qupimica. 2000.
- [2] BOWER, C. K.; DAESCHEL, M. A. **Resistance responses of microorganisms in food environments**. International journal of food microbiology, v. 50, n. 1–2, p. 33–44, 15 set. 1999.
- [3] NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. **A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA E SUA APLICAÇÃO AMBIENTAL**. Química Nova, v. 2, n. 1, p. 69–72, 1998.
- [4] KUNZ, A. et al. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis**. Química Nova, v. 25, n. 1, p. 78–82, fev. 2002.
- [5] PELIZZETTI, E. et al. **Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides**. Environmental Science & Technology, v. 24, n. 10, p. 1559–1565, out. 1990.
- [6] HOFFMANN, M. R. et al. **Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis**. Chemical Reviews, v. 95, n. 1, p. 69–96, jan. 1995.
- [7] PARAMASIVAM, I. et al. **A review of photocatalysis using self-organized TiO₂nanotubes and other ordered oxide nanostructures**. Small, v. 8, n. 20, p. 3073–3103, 2012.
- [8] ZIELÍ NSKA-JUREK, A.; HUPKA, J. **Preparation and characterization of Pt/Pd-modified titanium dioxide nanoparticles for visible light irradiation**. Catalysis Today, v. 230, p. 181–187, 2014.
- [9] HENG, C. L. et al. **Strong enhancement of ultra-violet emission by CE doping of ZnO sputtered films**. Materials Letters, v. 162, p. 53–55, 2016.
- [10] ASAHI, R. et al. **Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides**. Science (New York, N.Y.), v. 293, n. 5528, p. 269–71, 13 jul. 2001.
- [11] ZANONI, M. V. B.; SENE, J. J.; ANDERSON, M. A. **Photoelectrocatalytic degradation of Remazol Brilliant Orange 3R on titanium dioxide thin-film electrodes**. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 157, n. 1, p. 55–63, 2003.
- [12] CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H. DE. **ESTUDO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA SOBRE Ti/TiO₂ NA DESCOLORAÇÃO DE CORANTES SINTÉTICOS**. Química Nova, v. 32, n. 9, p. 2423–2428, 2009.
- [13] TUNDISI, J. G. **Recursos hídricos no futuro: problemas e soluções**. Estudos Avançados, 2008.
- [14] BRITO, C. R. DE; MELO, I. P. DE;; NETO, J. **Tratabilidade Química E**

Biológica De Efluente Farmacêutico Contendo Ciprofloxacino. Revista de estudos ambientais, v. 14, n. 3, p. 6–16, 2012.

[15] BILA, D. M.; DEZOTTI, M. **Fármacos no meio ambiente.** Química Nova, v. 26, n. 4, p. 523–530, ago. 2003.

[16] DRILLIA, P. et al. **On the occasional biodegradation of pharmaceuticals in the activated sludge process: The example of the antibiotic sulfamethoxazole.** Journal of Hazardous Materials, v. 122, n. 3, p. 259–265, 15 jul. 2005.

[17] JOSS, A. et al. **Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme.** Water Research, v. 40, n. 8, p. 1686–1696, maio 2006.

[18] STUMPF, M. et al. **Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil.** The Science of the total environment, v. 225, n. 1–2, p. 135–41, 12 jan. 1999.

[19] BAPTISTUCCI, C. B. **Degradação do antibiótico ciprofloxacina em solução aquosa por meio de processos oxidativos avançado baseado em ozônio.** p. 113, 2012.

[20] KÜMMERER, K.; AL-AHMAD, A.; MERSCH-SUNDERMANN, V. **Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test.** Chemosphere, v. 40, n. 7, p. 701–10, abr. 2000.

[21] HEBERER, T. **Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data.** Toxicology letters, v. 131, p. 5–17, 2002.

[22] TORRES, N. H. et al. **Farmacos no ambiente - Revisão.** Revista de estudos ambientais, v. 14, n. 4, p. 67–75, 2012.

[23] SOUZA, M. V. N. DE et al. **Ciprofloxacina, uma importante fluorquinolona no combate ao antraz.** Rev. Bras. Farm. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <http://rbfarma.org.br/files/pag_13a18.pdf>. Acesso em: 31 out. 2018.

[24] PATRICK, G. L. **An Introduction to Medicinal Chemistry.** New York: [s.n.]. Disponível em: <<http://www.upseducation.in/download/books/an-introduction-to-medicinal-chemistry-by-graham-l-patrick.pdf>>. Acesso em: 31 out. 2018.

[25] ANDREOZZI, R. et al. **Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery.** Catalysis Today, v. 53, n. 1, p. 51–59, 15 out. 1999.

[26] PELIZZETTI, E. et al. **Sunlight photocatalytic degradation of organic pollutants in aquatic systems.** Waste Management, v. 10, n. 1, p. 65–71, jan. 1990.

[27] POZZO, R. L.; BALTANFIS, M. A.; CASSANO, A. E. **Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art.** Catalysis Today. [s.l.:

s.n.]. Disponível em: <https://ac.els-cdn.com/S092058619700103X/1-s2.0-S092058619700103X-main.pdf?_tid=95a5e7e5-eccf-4257-9f43-aa9c23636d60&acdnat=1541068863_c7ff64fcbe525a56ee5d6d95197ef6a5>. Acesso em: 1 nov. 2018.

[28] HERRMANN, J.-M. et al. **Photocatalytic degradation of aqueous hydroxybutandioic acid (malic acid) in contact with powdered and supported titania in water.** *Catalysis Today*, v. 54, n. 1, p. 131–141, nov. 1999.

[29] SANTOS, E. DE B. **SINERGISMO DE PROPRIEDADES EM SEMICONDUTORES COM ESTRUTURA HIERÁRQUICA.** 2008. 18 f. Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2008.

[30] NAKAMURA, L. **ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE FILMES NANOESTRUTURADOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO INCORPORADOS COM NANOPARTÍCULAS DE METAIS NOBRES.** 2012. 276 f. Universidade de São Paulo. 2012.

[31] BANSAL, P. et al. **Investigations on the Degradation of an Antibiotic Cephalexin using Suspended and Supported TiO₂: Mineralization and Durability Studies.** v. 94, n. JULY, p. 1269–1276, 2016.

[32] CRUZ, L. H. DA et al. **DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE SULFAMETOXAZOL, TRIMETOPRIMA E DICLOFENACO EM SOLUÇÃO AQUOSA.** *Quim. Nova*, v. 33, n. 6, p. 1270–1274, 2010.

[33] EGERTON, T. A. **Does photoelectrocatalysis by TiO₂ work?** *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 86, n. 8, p. 1024–1031, ago. 2011.

[34] FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. **Titanium dioxide photocatalysis.** *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 1, n. 1, p. 1–21, 29 jun. 2000.

[35] GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. **A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions.** *Advances in Environmental Research*, v. 8, n. 3–4, p. 501–551, 1 mar. 2004.

[36] SELCUK, H.; SENE, J. J.; ANDERSON, M. A. **Photoelectrocatalytic humic acid degradation kinetics and effect of pH, applied potential and inorganic ions.** *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 78, n. 9, p. 979–984, 1 set. 2003.

[37] DAGHRIR, R.; DROGUI, P.; ROBERT, D. **Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 238, p. 41–52, 2012.

[38] LIU, S.; GUO, E.; YIN, L. **Tailored visible-light driven anatase TiO₂ photocatalysts based on controllable metal ion doping and ordered mesoporous structure.** *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, n. 11, p. 5031–5041, 2012.

- [39] CHOI, W.; TERMIN, A.; HOFFMANN, M. R. **The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics.** *The Journal of Physical Chemistry*, v. 98, n. 51, p. 13669–13679, dez. 1994.
- [40] SILVA, W. L. **Síntese Caracterização e Atividade Fotocatalítica de Catalizadores Nanoestruturados de TiO₂ Dopados com Metais.** Dissertação de Mestrado. 2012.
- [41] ALI, I. et al. **Anodization of bismuth doped TiO₂nanotubes composite for photocatalytic degradation of phenol in visible light.** *Catalysis Today*, v. 282, p. 31–37, 2017.
- [42] LI, H. et al. **Preparation of Bi-doped TiO₂nanoparticles and their visible light photocatalytic performance.** *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, v. 35, n. 9, p. 1578–1589, 2014.
- [43] MURCIA-LÓPEZ, S.; HIDALGO, M. C.; NAVÍO, J. A. **Synthesis, characterization and photocatalytic activity of Bi-doped TiO₂photocatalysts under simulated solar irradiation.** *Applied Catalysis A: General*, v. 404, n. 1–2, p. 59–67, 2011.
- [44] LI, J.; YU, Y.; ZHANG, L. **Bismuth oxyhalide nanomaterials: layered structures meet photocatalysis.** *Nanoscale*, v. 6, n. 15, p. 8473–8488, 11 jul. 2014.
- [45] XI ZHANG et al. **Generalized One-Pot Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of Hierarchical BiOX (X = Cl, Br, I) Nanoplate Microspheres.** 2008.
- [46] NATARAJAN, T. S. et al. **Enhanced photocatalytic activity of bismuth-doped TiO₂ nanotubes under direct sunlight irradiation for degradation of Rhodamine B dye.** *Journal of Nanoparticle Research*, v. 15, n. 5, p. 1669, 28 maio 2013.
- [47] NOORJAHAN, M. et al. **Photocatalytic degradation of H-acid over a novel TiO₂ thin film fixed bed reactor and in aqueous suspensions.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 156, n. 1–3, p. 179–187, 20 mar. 2003.
- [48] ROY, P.; BERGER, S.; SCHMUKI, P. **TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications Angewandte.** p. 2904–2939, 2011.
- [49] BAUER, S. et al. **Engineering biocompatible implant surfaces: Part I: Materials and surfaces.** *Progress in Materials Science*, v. 58, n. 3, p. 261–326, 1 abr. 2013.
- [50] ROY, P. et al. **TiO₂ nanotubes and their application in dye-sensitized solar cells.** *Nanoscale*, v. 2, n. 1, p. 45–59, 8 jan. 2010.
- [51] FANG, D. et al. **Electrochemical properties of ordered TiO₂ nanotube loaded with Ag nano-particles for lithium anode material.** *Journal of Alloys and*

Compounds, v. 464, n. 1–2, p. L5–L9, 22 set. 2008.

[52] OCHIAI, T.; FUJISHIMA, A. **Photoelectrochemical properties of TiO₂ photocatalyst and its applications for environmental purification.** Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, v. 13, n. 4, p. 247–262, 1 dez. 2012.

[53] GHICOV, A. et al. **TiO₂ nanotubes: H⁺insertion and strong electrochromic effects.** Electrochemistry Communications, v. 8, n. 4, p. 528–532, 1 abr. 2006.

[54] RIVERA, A. P.; TANAKA, K.; HISANAGA, T. **Photocatalytic degradation of pollutant over TiO₂ in different crystal structures.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 3, n. 1, p. 37–44, 15 dez. 1993.

[55] TANG, H. et al. **Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin fi.** Journal of Applied Physics, v. 75, n. 4, p. 2042–2047, 15 fev. 1994.

[56] MONTOYA, A. C. Á. **Produção de Filmes de Dióxido de Titânio para Aplicações Fotovoltaicas.** 2014. 96 f. UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ. 2014.

[57] ALBU, S. P. et al. **Formation of double-walled TiO₂ nanotubes and robust anatase membranes.** Advanced Materials, p. NA-NA, 29 set. 2008.

[58] DEEN, K. M. et al. **Effect of electrolyte composition on TiO₂ nanotubular structure formation and its electrochemical evaluation.** Electrochimica Acta, v. 117, p. 329–335, 20 jan. 2014.

[59] MACAK, J. M. et al. **Smooth Anodic TiO₂ Nanotubes.** Angewandte Chemie International Edition, v. 44, n. 45, p. 7463–7465, 18 nov. 2005.

[60] ALBU, S. P.; SCHMUKI, P. **TiO₂ nanotubes grown in different organic electrolytes: Two-size self-organization, single vs. double-walled tubes, and giant diameters.** physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters, v. 4, n. 8–9, p. 215–217, set. 2010.

[61] LEE, K. et al. **Effect of Electrolyte Conductivity on the Formation of a Nanotubular TiO₂ Photoanode for a Dye-Sensitized Solar Cell.** Journal of the Korean Physical Society, v. 54, n. 3, p. 1027–1031, 14 mar. 2009.

[62] JAROENWORALUCK, A. et al. **A microscopy study of the effect of heat treatment on the structure and properties of anodised TiO₂ nanotubes.** Applied Surface Science, v. 256, n. 9, p. 2672–2679, 15 fev. 2010.

[63] MEYER, B. et al. **Brine Shrimp: A Convenient General Bioassay for Active Plant Constituents.** Planta Medica, v. 45, n. 05, p. 31–34, 1982.

[64] DUMITRASCU, M. **Artemia salina.** Balneo-Research Journal, v. 2, n. 4, 2011.

[65] REGONINI, D. et al. **A review of growth mechanism, structure and**

crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes. Materials Science and Engineering: R: Reports, v. 74, n. 12, p. 377–406, 1 dez. 2013.

[66] XU, X. H. et al. **Preparation and characterization of Bi-doped TiO₂ photocatalyst.** Journal of Materials Science Letters, v. 21, n. 21, p. 1655–1656, 2002.

[67] RENGARAJ, S. et al. **Photocatalytic degradation of methylparathion - An endocrine disruptor by Bi³⁺-doped TiO₂.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 247, n. 1–2, p. 36–43, 2006.

[68] HANAWALT, J. D.; RINN, H. W.; FREVEL, L. K. **Chemical Analysis by X-Ray Diffraction.** Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition, v. 10, n. 9, p. 457–512, set. 1938.

[69] AKIMOTO, J. et al. **Topotactic Oxidation of Ramsdellite-Type Li_{0.5}TiO₂, a New Polymorph of Titanium Dioxide: TiO₂(R).** Journal of Solid State Chemistry, v. 113, n. 1, p. 27–36, 1 nov. 1994.

[70] SPREADBOROUGH, J.; CHRISTIAN, J. W. **The Measurement of the Lattice Expansions and Debye Temperatures of Titanium and Silver by X-ray Methods.** Proceedings of the Physical Society, v. 74, n. 5, p. 609–615, 1 nov. 1959.

[71] DING, Y. et al. **Photoelectrochemical activity of liquid phase deposited TiO₂ film for degradation of benzotriazole.** Journal of Hazardous Materials, v. 175, p. 96–103, 2010.

[72] WANG, N. et al. **Evaluation of bias potential enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with TiO₂ nanotube fabricated by anodic oxidation method.** Chemical Engineering Journal, v. 146, n. 1, p. 30–35, 15 jan. 2009.

[73] DAGHRIR, R. et al. **Photoelectrocatalytic degradation of chlortetracycline using Ti/TiO₂ nanostructured electrodes deposited by means of a Pulsed Laser Deposition process.** Journal of hazardous materials, v. 199–200, p. 15–24, 15 jan. 2012.

[74] FINKLEA, H. O. **Semiconductor electrodes.** Amsterdam New York Elsevier: Elsevier, 1988.

[75] KUBACKA, A.; COLÓN, G.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M. **Cationic (V, Mo, Nb, W) doping of TiO₂-anatase: A real alternative for visible light-driven photocatalysts.** Catalysis Today, v. 143, n. 3–4, p. 286–292, 2009.